

90-120



СООБЩЕНИЯ
ОБЪЕДИНЕННОГО
ИНСТИТУТА
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

К 17

P3-90-120

С.Д.Калчев, А.В.Стрелков, Г.И.Терехов*

ИССЛЕДОВАНИЕ НАГРЕТЫХ УЛЬТРАХОЛОДНЫХ
НЕЙТРОНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ

*Научно-исследовательский институт атомных
реакторов им.В.И.Ленина, г.Димитровград

1990

ВВЕДЕНИЕ

За последние два десятилетия наблюдается все возрастающий интерес к проблеме взаимодействия водорода с поверхностью, что обусловлено практическим значением этой проблемы, выходящей в настоящее время на одно из первых мест среди задач современного материаловедения.

Растворенный водород изменяет многие физические свойства твердого тела /объем, хрупкость, электропроводимость и др./. В некоторых случаях /технология изготовления электронных микросхем, измерение времени жизни свободного нейтрона с помощью ультрахолодных нейтронов /УХН/, создание сосудов для осуществления управляемого термоядерного синтеза, поиски возможности для осуществления холодного ядерного синтеза, изучение явления образования насыщенной водородом зоны в подповерхностном слое металла при трении и др./ необходима информация по распределению водорода в приповерхностном слое металла.

Преимущество анализа концентрации водорода в веществе методом рассеяния медленных нейтронов состоит в том, что он является неразрушающим, а использование УХН для анализа приповерхностного водорода является уникальным, поскольку УХН не проникают в вещество глубже 150 \AA , что позволяет избавиться от фона процессов, протекающих по всей толщине образца, куда проникают нейтроны с $E_n > E_{\text{УХН}}$. В принципе, используя эффект проникновения в вещество Z-компоненты при полном отражении под малыми углами $/\alpha \sim 10^{-3}/$ высокоинтенсивных пучков тепловых нейтронов, можно получить аналогичные результаты, однако шероховатости на поверхностях приводят к существенному увеличению /много более 150 \AA / глубины проникновения нейтрона в вещество.

В результате нагрева ультрахолодных нейтронов на стенке сосуда в настоящее время накладывается предел на экспериментально достижимое время удержания газа ультрахолодных нейтронов в замкнутом сосуде. Важную информацию для понимания процесса нагрева можно получить при изучении спектров нагретых нейтронов. Энергия нагретых /неупруго рассеянных/ нейтронов при ударе о стенки сосудов измерялась методом регистрации потока "бывших" УХН счетчиком подогретых нейтронов /СПН/ с изменяемой эффективностью^{1/} и по ослаблению нагретых нейтронов в га-

зовом слое ^3He , установленном перед счетчиком тепловых нейтронов 12 .

По данным работы 11 , при температуре 300 К энергия нагретых УХН на поверхности меди составляет $5 \div 15$ мэВ, а по данным работы 12 - 20 мэВ. В обеих работах применялась калибровка по нейтронам, нагретым на полиэтилене до $E \sim 13$ мэВ при температуре 300 К. Кроме того, в работе 12 показано значительное увеличение /до трех раз/ средней энергии нагретых УХН по мере обезгаживания образца.

В нашей работе сообщаются экспериментальные результаты исследования энергетической зависимости разогретых УХН на химически и электрохимически очищенных образцах меди. Основной целью работы является измерение спектра подогретых УХН по мере обезгаживания этих образцов, что дает информацию о динамике выделения водорода и его связи в поверхностном слое металла толщиной до 150 Å.

ЭКСПЕРИМЕНТ. РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Эксперименты проводились на реакторе СМ-2 в НИИАР на канале УХН 13 . На рис.1 показана схема установки для исследования нагретых УХН и их энергетического распределения при различных температурах $^{177 \div 800}$ К/ образцов. В отличие от работы 12 , в нашей работе: 1/ поток нагретых нейтронов регистрируется в телесном угле, составляющем 90% от полного телесного угла 4π ; 2/ одновременно измеряются поток нагретых УХН и плотность потока УХН на образце; 3/ для энергетической калибровки потока нагретых нейтронов используются нейтроны, нагретые на атомах газообразного ^4He . Скорость таких нейтронов достаточно точно рассчитывается.

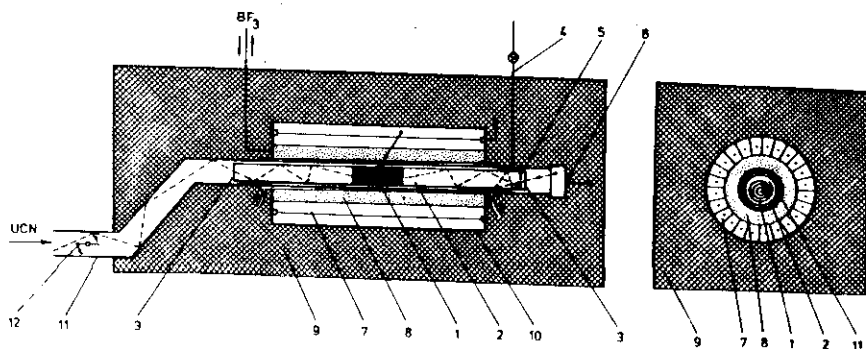


Рис.1. Схема установки /объяснения см. в тексте/.

Исследуемые образцы /1 на рис.1/ помещались в середине сосуда /2/ - медной трубы с внутренним диаметром 7,4 см, толщиной стенки 1,5 мм; $L = 150$ см, герметично отделенной от вакуумного объема нейтронновода двумя окнами /3/ для пропускания УХН на торцах /алюминиевая фольга толщиной 100 мкм/, которые препятствуют попаданию летучих водородосодержащих веществ из объема нейтронновода на образец. Этот внутренний объем имеет автономную вакуумную откачку /4/, которая отключалась во время измерений. Через входное окно объем сосуда заполнялся нейтронами, поступающими от конвертора по транспортному нейтронноводу /11/. Часть УХН проходит через диафрагму /5/ в выходное окно и попадает в детектор УХН /6/ /пропорциональный счетчик на основе ^3He с площадью входного окна 60 см^2 /4/. Достаточно малая площадь диафрагмы - $1,77 \text{ см}^2$ - определяет линейную зависимость счета детектора УХН от площади и позволяет непрерывно измерять среднюю плотность потока УХН на образце.

УХН в результате неупругих столкновений с поверхностью образца нагреваются до энергии порядка энергии тепловых нейтронов, покидают сосуд и регистрируются окружающим его счетчиком подогретых нейтронов /СПН/ /7/, который является основным элементом установки. Цилиндрический СПН - пространство между двумя коаксиальными цилиндрами с диаметрами 25 и 32 см и объемом 25 л - имеет 24 радиальные секции и заполнен газовой смесью ^3He - 2,5 атм; Ar - 1,5 атм; CH_4 - 30 Торр. Во всех секциях натянута нить - анод из позолоченного вольфрама диаметром 50 мкм. Все аноды объединены.

Форма амплитудно-дифференциального спектра /рис.2/ импульсов от нагретых нейтронов показывает полный сбор продуктов реакции $^3\text{He}(n, p)\text{T}$, таким образом эффективность к нейтронам, захваченным на ^3He в СПН, составляет ~100%.

Поглощение нейтронов в конструкционных материалах /0,5 см - Al, 0,15 см - нержавеющая сталь и 0,16 см - Cu/, отделяющих образец источника нейтронов и ^3He в СПН, ограничивает нижний энергетический предел регистрации нейтронов значением 10^{-4} эВ.

При этой энергии эффективность приблизительно равна 10%.

В диапазоне скоростей нейтронов $(1 \pm 0,5)V_T$ ($V_T = 2200 \text{ мс}^{-1}$ - скорость тепловых нейтронов) не наблюдается значительной за-

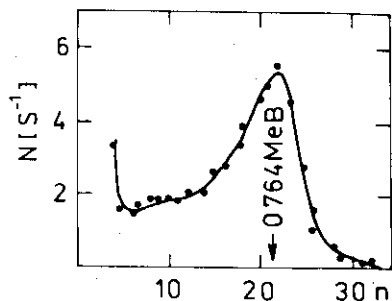


Рис.2. Амплитудно-дифференциальный спектр импульсов СПН от нагретых нейтронов.

зависимости эффективности СПН от скорости нейтронов, поскольку с уменьшением скорости нейтрона уменьшение трансмиссии стенок компенсируется увеличением эффективности захвата в ^3He /см. кривую на рис.2 в $^{15}/$.

Для измерения спектра скоростей подогретых нейтронов в конструкции предусмотрен фильтр /8/ - цилиндрическая полость перед СПН толщиной 4 см, заполняемая BF_3 , обогащенным ^{10}B до 86% /чистота BF_3 : 99,6%; содержание O_2 - 0,4%/. Изменяя давление BF_3 в фильтре, непосредственно во время эксперимента измеряется крутизна зависимости интенсивности регистрации нейтронов от давления BF_3 . Эта крутизна зависит от скорости нагретых нейтронов, поскольку величина сечения реакции $^{10}\text{B}(n, \alpha) ^7\text{Li}$ в широком интервале энергий нейтронов довольно хорошо следует закону $1/V$ и составляет для тепловых нейтронов 3800 б. Для используемого обогащенного BF_3 сечение захвата для тепловых нейтронов равно 3400 б. Нагрев образцов до $T = 800$ К осуществляется электрическим нагревателем, а охлаждение до $T = 80$ К - пропусканием жидкого азота по змеевику, намотанному на внешнюю поверхность медной трубы. В середине и на краю трубы имелись две термодпары, контролирующие температуру образца. Применение экранов - фольги из нержавеющей стали - позволило улучшить степень теплоизоляции трубы. Для поддержания постоянной температуры /близкой к комнатной/ СПН и фильтра во всем диапазоне изменения температур применялся сжатый воздух, пропускаемый по цилиндрической полости водяного охлаждения исключено, поскольку даже слой воды толщиной 1 мм между образцом и СПН из-за неупругого рассеяния на воде приводит к существенному искажению спектра пропускаемых нейтронов. Водяное охлаждение использовалось для охлаждения поверхности нейтронотода перед и после СПН, а также для охлаждения детектора УХН, и позволило поддерживать постоянными параметры детектора УХН, СПН и фильтра при нагреве трубы до 800 К.

Регистрация интенсивности потока нагретых нейтронов производилась одновременно амплитудным анализатором АИ-256-6 и электронно-счетной системой, нижний и верхний пороги амплитуд которой устанавливались в соответствии с полной регистрацией всех продуктов реакции $^3\text{He}(n, p)\text{T}$.

Защита из борированного полиэтилена /9/ /толщиной 25 см/ и листового кадмия /10/ /толщиной 0,1 см/ уменьшала фон от реактора /СМ-2, 90 МВт/ на расстоянии 7 м от активной зоны до $0,8 \text{ с}^{-1}$ СПН и $0,04 \text{ с}^{-1}$ детектора УХН. При остановленном реакторе СМ-2 фон СПН составляет $0,3 \text{ с}^{-1}$ и определяется работой расположенного вблизи реактора РБТ-6, космическим фоном и α -активностью стенок СПН.

Поскольку скорость счета СПН в защите достаточно мала, постоянство его параметров регулярно контролировалось по положению пика от нейтронов с $E = 0,764$ МэВ с помощью источника нейтронов ^{252}Cf , вводимого на некоторое время внутрь защиты СПН.

Поток нагретых нейтронов на образце определялся по разнице счета СПН и счета СПН при закрытом нейтронотводе медной шторкой /толщиной 10 мкм /12//. Наличие в нейтронотводе УХН четырех угловых поворотов "очищает" поток УХН от нейтронов со скоростями, несколько превышающими граничную скорость меди. Оставшаяся доля надграничных нейтронов на образце не превышает 2,5% от потока УХН, а в связи с тем, что для меди $\sigma_a / \sigma_{ie} > 10$, их вклад в общий поток подогретых нейтронов, определяемых по методике шторочной разницы, - менее 0,3%. Поток УХН контролировался в начале и конце каждой серии и был достаточно стабилен в пределах 0,5%. Колебания мощности реактора не превышали 0,5%.

Для обезгаживания образца во время отжига и эффективной откачки трубы применялись многократные заполнения гелием-4 до давления 50 Торр с последующими откачиваниями его до давления $\sim 10^{-4}$ Торр. Атомы гелия при столкновении с поверхностью металла выбивают из нее слабосвязанные адсорбированные атомы примесей /"гелиевая очистка"/, которые затем эффективно уносятся с потоком откачиваемого гелия. Нагрев УХН на оставшемся гелии $/2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}/$ не дает заметного вклада в поток нагретых нейтронов от образца и от стенок трубы. Поскольку содержание примесей в используемом гелии /высокой чистоты - 99,99%/ незначительно, "эффективный вакуум" после такого метода откачки не хуже 10^{-8} Торр $^{6/}$ /без учета атомов $^4\text{He}/$.

Чтобы обеспечить кратчайший путь диффузии примесных газов и связанное с этим более короткое время дегазации, применялись образцы из медной фольги марки М1 площадью $5 \times 10^8 \text{ см}^2$, толщиной 60 мкм, свернутой в спираль Архимеда с шагом 6 мм, которые размещались в центре СПН. Фольга очищалась растворителями /спирт, ацетон, дистиллированная вода/, электрохимической полировкой в H_3PO_4 или травлением в HNO_3 .

2. Интенсивность регистрации нагретых УХН

$$N = \phi \cdot \epsilon(p, \Omega) \sum_i \sigma_{ie}^+ \delta_i \cdot S,$$

где ϕ - плотность потока УХН на образце; $\epsilon(p, \Omega)$ - эффективность регистрации нагретых УХН в СПН в зависимости от эффективной толщины поглотителя p и доли Ω телесного угла от полного 4π , под которым СПН "видит" поверхность образца; σ_{ie}^+ - сечение неупругого рассеяния УХН на образце; δ_i - поверхностная кон-

центрация примесных атомов в приповерхностном слое образца толщиной 100 Å; S - площадь образца.

Плотность потока УХН на образце определялась с помощью детектора ультрахолодных нейтронов, подключенного на конце нейтроновода. Падение плотности УХН в сосуде, вызванное размещением образца, составляло в среднем ~10% и учитывалось при обработке результатов. С учетом того, что в зазорах между листами меди свернутого образца УХН распределены изотропно, плотность УХН на образце определена линейным приближением как среднеарифметическое значение плотности УХН с образцом и без него.

Расчетная геометрическая эффективность СПН при измерениях средней энергии нагретых УХН на ${}^4\text{He}$ составляет 85%, а при измерениях с медными образцами - ~90%. Подтверждением справедливости расчета могут служить экспериментальные данные измерения геометрической эффективности с помощью полиэтилена малой площади, незначительно возмущающей распределение плотности УХН внутри трубы. Поскольку для полиэтилена $\sigma_{ie} / \sigma_a \sim 250$, то вероятность нагрева УХН при ударе о полиэтилен - ~1. Измерив поток подогретых нейтронов от протяженного куска полиэтилена площадью 1,5 см² по всей длине СПН и сравнив его со значением потока подогретых нейтронов от того же кусочка полиэтилена, свернутого в неплотный комок в центре СПН, получили хорошее согласие с расчетным значением геометрической эффективности СПН.

Растворение водорода в металлах может происходить с образованием твердых растворов^{/7/}. Если не принять специальных мер, основное количество H₂ поглощается во время плавки металла и составляет для большинства металлов 10⁻² ат.%. Для всех металлов, кроме Al и Au, после выдерживания некоторое время в обычных условиях на воздухе на поверхности образуются гидратные пленки типа /Me x OH/, садится вода и углеводородные соединения. Толщина окисных пленок на поверхности Cu - меньше 15 Å^{/8/}. Непосредственный контакт меди с водородом не приводит к образованию гидридов меди^{/9,10,19/}.

Внедрение водорода в матрицу металла приводит к изменению фононного спектра. При неупругом взаимодействии нейтронов с поверхностью происходит обмен энергии между фононами и нейтронами^{/11/}. Непосредственный расчет спектра фононов конкретных поверхностных структур представляет собой весьма трудную задачу. Поэтому при построении моделей процессов, протекающих на поверхности во время выделения водорода и связанных с ним изменений фононного спектра, полезную информацию могут дать измерения спектров нейтронов, подогретых на поверхности вещества. УХН, имея начальный импульс, практически равный нулю, в результате удара о поверхность вещества нагревается преимущественно

на ядрах водорода, переходя в область тепловых энергий, причем средняя энергия этих нейтронов содержит информацию о характере связей атомов водорода на поверхности.

Для относительной оценки средней энергии спектра подогретых УХН на поверхности разных образцов в качестве калибровки использовался газ ${}^4\text{He}$. Неупругое сечение взаимодействия УХН с атомами ${}^4\text{He}$ определяется скоростью атомов ${}^4\text{He}$ и легко может быть рассчитано. К тому же ${}^4\text{He}$ не адсорбируется на поверхности металлов и не захватывает нейтронов. Для калибровки использовался ${}^4\text{He}$ высокой чистоты /99,99%/. Значение давления ${}^4\text{He}$ $P = 50$ Торр соответствовало линейной части зависимости количества подогретых УХН от давления ${}^4\text{He}$ /при больших давлениях гелия основная часть УХН подогревается в начальной части трубы у входного окна/.

Согласно работе /12/ спектр нагретых нейтронов на одноатомном газе массой M /вероятность того, что УХН приобретает энергию E / выражается соотношением

$$W = c \cdot \exp \left[-\frac{(M+m)^2}{4Mm} \cdot \frac{E}{kT} \right] \cdot dE, \quad /1/$$

где m - масса нейтрона, E - энергия нагретых нейтронов, T - температура газа, k - константа Больцмана.

Энергия \bar{E} и скорость \bar{V} нагретых нейтронов описываются формулой

$$\bar{E} = \frac{\int W \cdot E \cdot dE}{\int W dE} = \frac{4Mm}{(M+m)^2} \cdot kT, \quad /2/$$

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{2\bar{E}}{m}} = 2V \cdot \frac{\sqrt{Mm}}{M+m}$$

Для ${}^4\text{He}$ $\bar{E} = 0,64 kT$ и $\bar{V} = 0,8V_T$, при $T = 300$ К $\bar{E} = 16$ мэВ, $\bar{V} = 1760$ м/с.

Используя /1/ для распределения нагретых УХН на газе массой M , после одного удара можно записать:

$$\frac{dN}{dE} = \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{E}{T}},$$

$$\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{V \cdot dV} = \frac{1}{T} \cdot e^{-\frac{(M+m)^2}{4M} \cdot \frac{V^2}{2T}}. \quad /3/$$

На рис. 3 приведены расчетные спектры разогретых нейтронов после первого соударения с атомом гелия при температурах 150, 300 и 450 К согласно

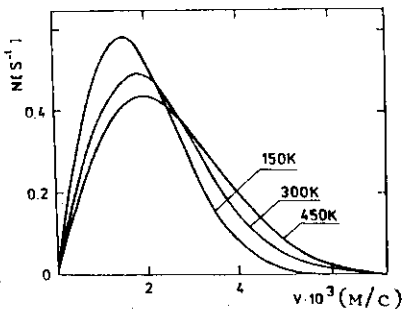
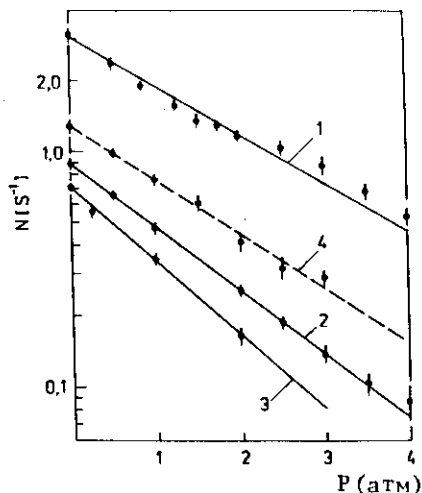


Рис.4. Зависимость интенсивности регистрации нейтронов BF_3 от давления BF_3 /в атм./ для: 1 - необезгаженного медного образца; 2, 3 - образца после его обезгаживания при температурах 600 и 800 К соответственно; 4 - гелия при давлении 50 Торр и температуре 300 К.

Рис.3. Распределения по скоростям нагретых нейтронов после первого соударения с атомом гелия для разных температур гелия.



$$dN = \frac{V}{T} e^{-0,78 \frac{v^2}{T}} dv.$$

/4/

Пропускание фильтра с $^{10}\text{BF}_3$ описывается выражением

$$Tr = \exp(-N_L \cdot \sigma_T \cdot V_T \cdot P \cdot d / V_{\text{eff}} \cdot P_0),$$

где N_L - число Лосмидта, σ_T - сечение поглощения нейтронов ^{10}B при скорости теплового нейтрона $V_T = 2200$ м/с, d - толщина фильтра, V_{eff} - эффективная скорость нагретого нейтрона, P - давление $^{10}\text{BF}_3$, P_0 - нормальное давление. Измерив зависимость изменения счета СПН от давления в фильтре /рис.4, прямая 4/, находим давление P_{eff} , при котором счет СПН уменьшается в e раз.

Экспериментально определена зависимость $V_{\text{eff}} / V_T (P_{\text{eff}})$ /рис.5/. P_{eff} определялось из измерений $N(P)$ при $T_{\text{He}} = 150, 500$ и 450 К, а V_{eff} - из расчета средней скорости нагретого нейтрона, рассчитанной для соответствующей температуры гелия. В дальнейшем для калибровки при определении средних скоростей нейтронов, нагретых на исследуемых образцах, в моноскоростном приближении принимаем для $P_{\text{eff}} = 1$ атм значение $V_{\text{eff}} = /0,44 \pm \pm 0,03 / V_T$.

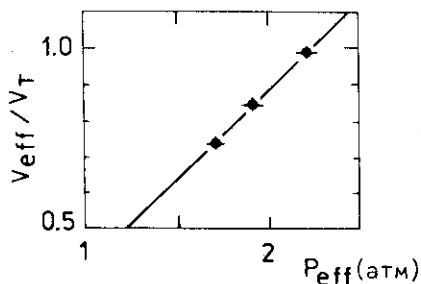


Рис.5. Калибровочная зависимость эффективной скорости нагретых нейтронов на гелии от эффективного давления BF_3 .

Расчетное значение трансмиссии T_r нейтронов со спектрами, изображенными на рис.3, через фильтр, заполняемый BF_3 , определяется формулой

$$T_r = \int \frac{V}{T} \exp\left(-A \frac{P}{V} - 0,78 \frac{V^2}{T}\right) dV. \quad /5/$$

Здесь A - константа, зависящая от геометрической эффективности СПН, сечения захвата в поглотителе BF_3 и стенках. Результат такого расчета изображен черными точками на рис.6. При заданной погрешности, не превосходящей 8% в каждой точке и подгонки по МНК при использовании критерия χ^2 -Пирсона, полученная расчетная зависимость $T_r(P)$ на уровне достоверности 90% и выше

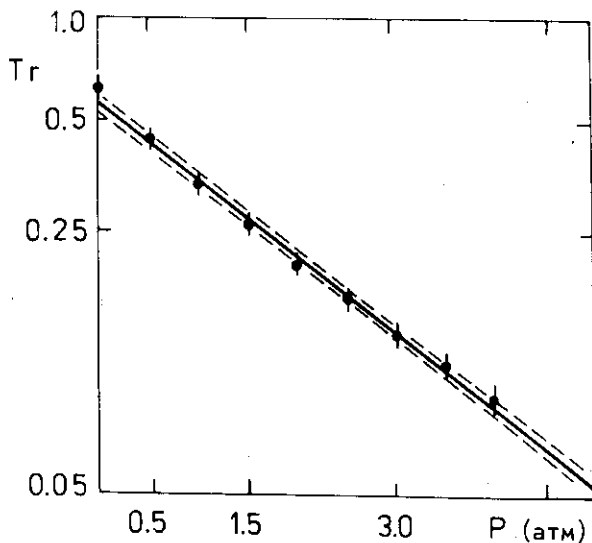


Рис.6. Зависимость T_r -трансмиссии нейтронов, нагретых на гелии через фильтр, от давления BF_3 в фильтре. Точками обозначены расчетные значения T_r согласно /5/; прямая линия соответствует расчетному значению T_r согласно /6/ при заданной погрешности 8% в каждой точке. Пунктиром показан коридор ошибок аппроксимации.

аппроксимируется одной экспонентой с $V = V_{\text{eff}}$ /сплошная линия на рис.6/:

$$Tr = \exp \left(-A \frac{P}{V_{\text{eff}}} \right). \quad /6/$$

Таким образом, аппроксимация спектра нагретых нейтронов одной монолинией является довольно хорошим приближением.

3. В настоящей работе рассмотрены исследования спектров нагретых нейтронов на электрополированной и промытой дистиллированной водой медной фольги толщиной 60 мкм. После измерения потока и спектра нагретых УХН при комнатной температуре образец был отожжен последовательно при температуре 600 и 800 К в течение 10 и 6 часов соответственно. После каждой стадии обезгаживания фольга-образец охлаждалась до комнатной температуры и при этой температуре измерялась зависимость $N(P)$, представленная на рис.4, прямые 1-3. Энергии и скорости нагретых нейтронов приведены в табл.1. В этой же таблице приведены аналогичные данные для медных образцов с различной химической обработкой их поверхности до обезгаживания, а также данные для образцов из полиэтилена и гидрида циркония. Спектры нагретых нейтронов на полиэтилене и гидриде циркония представлены на рис.7.

Уменьшение значений $N(0)$ и V_{eff} после обезгаживания образца, очевидно, связано с десорбцией адсорбированных газов и водородосодержащих загрязнений и, по-видимому, с очисткой приповерхностного слоя, концентрация растворенных примесей в котором выше, чем в остальном объеме. Контрольный эксперимент для определения вклада приповерхностного слоя в нагрев показал, что после стравливания в азотной кислоте толщиной 5 мкм $N(0)$ и V_{eff} становятся одинаковыми со значениями этих параметров, полученных на образце после отжига его при температуре 600 К.

Во время обезгаживания при закрытой откачке были измерены зависимости газовыделения из медных образцов с электрополированной и с протравленной в азотной кислоте поверхностями /рис.8/.

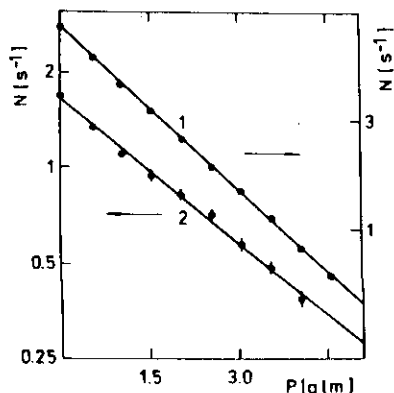


Рис.7. Зависимость потока нагретых нейтронов на полиэтилене /1/ и гидриде циркония /2/ от давления BF_3 в фильтре.

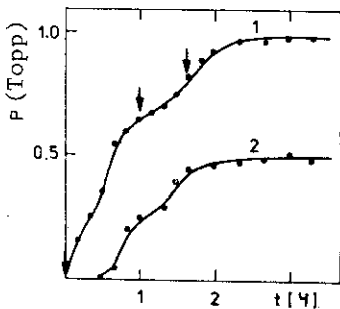


Рис.8. Газовыделение из медных образцов с электрополированной /1/ и протравленной в азотной кислоте /2/ поверхностями /стрелками указаны моменты повышения напряжения на нагревателе/. 1 - для $T = 800$ К, 2 - для $T = 550$ К.

Из рисунка видно, что газовыделение растет с повышением температуры и практически прекращается через 2 часа при фиксированной температуре, а газовыделение из образца, протравленного в азотной кислоте, в 2 раза меньше, чем из электрополированного.

Таблица 1

Образец	Способ обработки поверхности до обезгаживания	Температура обезгаживания, К	E_{eff} мэВ	V_{eff} / V_T
Медная фольга, толщина 60 мкм	Травление в H_3PO_4	-	$23 \pm 1,5$	$0,96 \pm 0,06$
"	"	600	$12,7 \pm 1$	$0,71 \pm 0,05$
"	"	800	$8,7 \pm 0,7$	$0,59 \pm 0,05$
Медная фольга, толщина 60 мкм	Травление в HNO_3	-	$14,8 \pm 1$	$0,77 \pm 0,06$
"	"	800	$9,0 \pm 0,7$	$0,60 \pm 0,05$
Медная фольга, толщина 50 мкм	Электрополирование	-	$17,3 \pm 1,2$	$0,83 \pm 0,06$
"	"	800	$9,6 \pm 0,8$	$0,62 \pm 0,05$
$(CH_2)_n$	Промывка спиртом	-	$14,8 \pm 1$	$0,77 \pm 0,05$
$ZrH_{1,6}$	Промывка спиртом	-	$39,0 \pm 3$	$1,25 \pm 0,09$

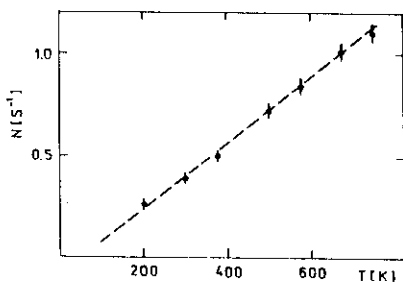


Рис.9. Температурная зависимость потока нагретых нейтронов от обезгаженной медной поверхности.

На рис.9 представлена температурная зависимость потока нагретых нейтронов для обезгаженной меди /при $T = 800$ К, 6 ч/. Попытка заметным образом загрязнить обезгаженную поверхность

медного образца водородом не удалась: при $T = 800$ К в течение 8 ч в трубе с образцом находился водород при $P = 300$ Торр, после охлаждения трубы до $T = 300$ К он был откачен; при $T = 300$ К труба заполнялась парами H_2O , этилового спирта в течение 1 часа. После откачки и промывки 4He во всех случаях не было замечено изменения потока нагретых нейтронов от образца. Однако при контакте обезгаженного образца с атмосферной в течение нескольких месяцев была замечена частичная потеря эффекта обезгаживания, что, вероятно, вызвано химическими процессами на поверхности.

Вклад потока нагретых нейтронов на стенках медной трубы составляет $0,37 \pm 0,043$ с⁻¹ от необезгаженной и $0,18 \pm 0,023$ с⁻¹ - от обезгаженной трубы и не вычитался из общего потока нагретых нейтронов при измерении P_{eff} для меди, поскольку крутизна наклона графика $V_{eff}(P_{eff})$ не зависит от геометрического фактора, который имеет различные значения для трубы и образца.

В измерениях калибровочного P_{eff} от 4He и V_{eff} для $(CH_2)_n$ и $ZrH_{1,6}$ поток нагретых нейтронов от трубы вычитался из общего потока нагретых нейтронов.

4. Все результаты по хранению УХН свидетельствуют о присутствии водородных атомов в приповерхностном слое стенок сосудов /толщиной 100 \AA / с концентрацией этих атомов $1-3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [12,13]. Впоследствии это было подтверждено и экспериментами с использованием резонансных реакций ${}^{14}N(p,\alpha){}^{12}C$, ${}^{11}B(p,2\alpha)\alpha$ и рассеяния 4He на ядрах водорода [14,15].

В настоящей работе по измерению количества нагретых нейтронов и их средней энергии определена концентрация приповерхностного водорода на необезгаженной и обезгаженной /при $T = 600, 800$ К/ поверхности медной фольги. УХН, рассеиваясь на системах связанных атомов, увеличивают свою энергию за счет теплового движения этих атомов, поэтому такое взаимодействие для УХН является неупругим и приводит к потерям УХН в ловушках. Для меди вклад неупругого рассеяния $1/\sigma_{ie}^{Cu} = 0,2 \pm 0,16 / 16 /$ на два

порядке меньше, чем нагрев на водородосодержащих загрязнениях и составляет пренебрежимую долю в общем потоке нагретых от поверхности меди УХН.

Коэффициент потерь η_{ie} для УХН, нагретых на поверхности медного образца /предполагается, что УХН нагреваются на водородной примеси в приповерхностном слое/, определяется величиной [12,17]:

$$\eta_{ie} = \frac{C \cdot \sigma_{inc} \sqrt{\frac{2m\omega_{eff}}{h}}}{4\pi b_c \left(\exp \frac{E_{eff}}{T} - 1 \right)}$$

где σ_{inc} - сечение некогерентного рассеяния, ω_{eff} - частота колебаний примеси водорода в решетке металла соответствующей E_{eff} , b_c - длина когерентного рассеяния для меди, C - концентрация водородной примеси. Для удобства сравнения с известными значениями сечений все величины приведены к стандартной тепловой точке $K_T = \frac{2\pi}{\lambda_T}$, где $\lambda_T = 1,8 \text{ \AA}$. $\eta_{ie} = \frac{2}{\pi} \mu_{ie}$, где μ_{ie} - усредненный по максвелловскому спектру скоростей коэффициент потерь УХН на нагрев. Экспериментально находится $\mu_{ie} = \eta_{ie} / \rho_{УХН}$. Здесь η_{ie} - поток нагретых нейтронов от образца, а $\rho_{УХН}$ - поток УХН на этот образец.

В предположении, что атомы водорода находятся в связанном состоянии / $\sigma_{inc} = 80 \text{ б}$ /, измерив коэффициент потерь η_{ie} и средние энергии нагретых УХН, получаем из приведенной выше зависимости $\eta_{ie}(C, E_{eff})$ значения для концентрации атомов водорода на поверхности образца, см. табл.2.

Таблица 2

Образец	$\eta_{ie} \cdot 10^{-4}$	E_{eff} , мэВ	C , ат.%
Необезгаженный	$5,8 \pm 0,8$	$23 \pm 1,5$	$32 \pm 4,0$
Обезгаженный при 600 К	$1,3 \pm 0,2$	$12,7 \pm 1,0$	$4,3 \pm 0,7$
Обезгаженный при 800 К	$0,6 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,3$

Как видно из таблицы, после обезгаживания при $T = 800 \text{ К}$ на поверхности медного образца остается концентрация атомов во-

дорода, на два порядка превышающая среднюю объемную концентрацию атомов водорода 10^{-2} ат. % ¹⁷. Несмотря на то, что поток нагретых нейтронов после обезгаживания при $T = 800$ К изменился в 4,2 раза, прямые измерения детектором УХН показывают, что плотность потока на образце возрастает в 2 раза.

Растворение водорода в решетке меди не приводит к образованию гидридов, поэтому для демонстрации чувствительности нашего способа измерения E_{eff} на рис. 7 показана зависимость $N(P)$ для гидроксида циркония, для которого четко выражены высокоэнергетические частоты фононного спектра водорода ²⁴, приводящие к $E_{\text{eff}} = 39,0 \pm 3$ мэВ. /Расчетное $E_{\text{eff}} = 35,3$ мэВ/. На этом же рисунке представлена зависимость $N(P)$ для полиэтилена. Эта зависимость довольно хорошо описывается линейным законом $N(P)$, что объясняется сравнительно малым разбросом скоростей нагретых нейтронов на фонах полиэтилена. Для полиэтилена $E_{\text{eff}} = 14,8 \pm 1$ мэВ, а приведенное в ¹ расчетное значение этой величины составляет 13 мэВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наблюдаемое в этих экспериментах смягчение спектра подогретых нейтронов можно объяснить, используя следующую модель динамики выделения атомов водорода из приповерхностного слоя во время нагрева:

1. При механической, электрохимической обработке и очистке поверхности органическими растворителями приповерхностный слой загрязняется водородосодержащими химическими соединениями типа $Me \times OH$, водой и углеводородами. Большая часть потока нагретых нейтронов /75%/ и жесткость его спектра /23 мэВ/ определяются этими химическими соединениями. Прочность удерживания их невелика, и они улетучиваются при нагреве до $T = 600$ К, что выражается в смягчении спектра /13 мэВ/ и в уменьшении потока нагретых нейтронов /см. рис. 4/.

2. Верхний предел силы связи физической адсорбции - 60 кДж.мол.⁻¹. Такие адсорбированные вещества будут десорбироваться с поверхности при $T \sim 200$ К ¹⁸. Следовательно, оставшиеся водородные атомы после обезгаживания /при $T = 600$ К/, вероятно, хемосорбированы, что подтверждается в результате измерения газовыделения /рис. 8/, а также потока и спектра нагретых нейтронов /табл. 1/ после травливания в HNO_3 поверхностного слоя толщиной 5 мкм. Полученные значения потока и E_{eff} нагретых нейтронов после травления необезгаженного образца совпадают с соответствующими значениями для обезгаженного /при $T = 600$ К/ образца.

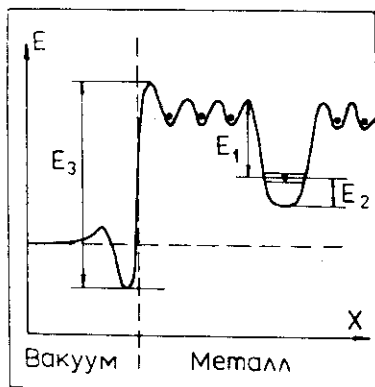


Рис.10. Диаграммы потенциальной энергии атома Н на поверхности металла.

3. Оставшийся /~5% ат./ водород в приповерхностном слое и его дальнейшее выделение при температурах обезгаживания /свыше 600 К/ определяется удерживанием атомов водорода в структурных неоднородностях материала /вакансии и их комплексы, дислокации, микротрещины/ и т.д., представляющих собой потенциальные ямы /см. рис.10,

взятый из /19/, с.259/, улавливающие диффундирующие из объема атомы водорода. Ширина ямы соответствует размерам этих структурных неоднородностей и определяет систему энергетических уровней колебаний находящихся в них атомов водорода. При дальнейшем повышении температуры обезгаживания / $T > 600$ К/ атомы водорода занимают все более низколежащие уровни (E_2) в этих ямах, а энергия дегазации (E_1) /высота потенциального барьера/ увеличивается с уменьшением энергии уровня.

Таким образом, может быть объяснено наблюдаемое смягчение спектра нагретых нейтронов, а все увеличивающаяся по мере обезгаживания трудность выхода атомов водорода из ямы определяет сравнительно большую оставшуюся концентрацию атомов водорода после обезгаживания при $T = 800$ К.

Неудачная попытка загрязнить поверхность обезгаженного /при $T = 800$ К/ образца водородосодержащими веществами объясняется большим значением энергии активации растворения (E_3) водорода в меди.

Смягчение спектра нагретых нейтронов после обезгаживания также можно объяснить нагревом УХН на атомах водорода, которые жестко связаны с атомами меди и колеблются согласно частному спектру меди /20/. Расчет энергии нагретых нейтронов для этого случая дает значение $E_{eff} = 14,5$ мэВ*.

Линейность зависимости потока нагретых нейтронов от температуры обезгаженного образца /см. рис.9/ подтверждает примени-

*Расчет E_{eff} для Cu, а также для $ZrH_{1,6}$ произведен В.К.Игнатовичем.

мость модели связанного водорода для исследуемых нами образцов меди. Для свободного водорода на поверхности зависимость потока нагретых нейтронов была бы $\sim \sqrt{T}$.

ВЫВОДЫ

1. Результат этой работы показывает, что даже после термического обезгаживания медной поверхности на ней находится гораздо больше атомов водорода (~ 2 ат.%), чем это отвечает обычному объемному распределению водорода в металлах ($\sim 2 \times 10^{-2}$ ат.%). Такая концентрация атомов водорода вблизи поверхности, вероятно, вызвана связью водорода со всевозможными кристаллическими дефектами /дислокации, микротрещины, блистерны и т.д./, локализующимися в гораздо большей степени у поверхности металла. Это количество водорода в приповерхностном слое и объясняет считавшееся ранее "аномально" малым время хранения УХН в сосудах из твердых веществ. На это указывает и то, что в сосудах с жидкими стенками из безводородного масла, в котором отсутствуют характерные для твердого тела поверхностные дефекты, приповерхностная концентрация водородосодержащих загрязнений всего в $\sim 1,5$ раза превышает объемную^{/21/}.

2. По мере термического обезгаживания медной поверхности наблюдается смягчение спектра нагретых нейтронов /от 23 до 9 мэВ/, что, вероятно, связано с десорбцией соединений водорода, обладающих большими частотами колебания в них атомов водорода по сравнению с частотами водорода, остающегося после обезгаживания.

3. В настоящей работе подтвержден результат, полученный в^{/1/}, что на поверхности очищенной до $\eta \sim 3,7 \times 10^{-4}$ меди E_{eff} составляет 10 мэВ. Этот результат находился в противоречии со следующей работой^{/2/}, в которой спектр нагретых нейтронов по мере обезгаживания поверхности меди становился все более жестким, а значение E_{eff} достигало 60 мэВ. Нам кажется, что возможными ошибками в работе^{/2/} являются: 1/ недостаточная статистическая точность определения E_{eff} /в нашей работе при такой же, как и в^{/2/}, плотности УХН эффективность регистрации нагретых нейтронов в 50 раз выше/; 2/ неконтролируемость чистоты ${}^3\text{He}$ в поглотителе /в нашем случае качество используемого поглотителя - газа ${}^{10}\text{BF}_3$ автоматически проверялось в каждой серии измерений полным вымораживанием этого газа в ловушке до $P < 10^{-3}$ Торр при $T = 80$ К/; 3/ использование для калибровки E_{eff} полиэтилена и литературных данных по его частотному спектру могут вызвать систематическую ошибку, вызванную естественным разбросом в технологии изготовления конкретного

образца /используемый в нашей работе метод калибровки E_{eff} по нагреву УХН на атомах ${}^4\text{He}$ рассчитывается достаточно просто и подтверждается хорошим согласием измеренных значений E_{eff} с расчетными для $(\text{CH}_2)_n$ и $\text{ZrH}_{1,6}$ /.

4. Детальное измерение спектров нагретых УХН, повышение точности измерения концентрации водорода и его распределение по глубине может быть достигнуто на существующих более интенсивных /на $3 \div 4$ порядка/ источниках УХН '22.23'.

Авторы благодарны В.К.Игнатовичу за расчеты и интерес к этой работе, В.И.Морозову, Н.М.Плакиде и Ю.Н.Покотилловскому за обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stoica A.D. et al. - Z.Phys., 1978, v.29, p.349; Стойка А.Д., Стрелков А.В. - ОИЯИ, РЗ-11593, Дубна, 1978.
2. Косвинцев Ю.Ю. и др. - НИИАР-27/542/, - Димитровград, 1982; АЭ, 1983, т.55, вып.5, с.288.
3. Косвинцев Ю.Ю. и др. - НИИАР-4/412/, Димитровград, 1980.
4. Грошев Л.В. и др. - ОИЯИ, РЗ-7282, Дубна, 1973.
5. Стрелков А.В., Хетцельт М. - ЖЭТФ, 1978, т.74, вып.1, с.23.
6. Ларин М.П. - Электронная техника, сер.6: Материалы, вып.5/142/.
7. Водород в металлах /Под. ред.Алефельда Г./, М.: Наука, 1981, т.1,2.
8. Новопольцев М.И., Покотилловский Ю.Н. - ОИЯИ, РЗ-85-843, Дубна, 1985.
9. Славинский М.П. - Физико-химические свойства элементов. М.: Metallurgizdat, 1952, с.70.
10. Антонова М.М. - Свойства гидридов. Киев: Наукова думка, 1965.
11. Турчин В.Ф. - Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1963.
12. Игнатович В.К. - Физика ультрахолодных нейтронов. М.: Наука, 1986, с.152.
13. Lanford W.A., Golub R. - Phys. Rev. Lett., 1977, v.39, p.1509.
14. Хабибуллаев П.К., Скородумов Б.Г. - Ядерно-физические методы определения водорода в материалах. Ташкент: ФАН, 1985.
15. Понятовский Е.Г., Антонов В.Е., Белаш И.Т. - УФН, 1981, т.137, с.663.
16. Steyerl A., Vonach H. - Z. Phys., 1972, 250, p.166.
17. Blokhintsev D.I., Plakida N.M. - phys. stat. sol.(b), 1977, 82, p.627.

18. Вудраф Д., Драчар Т. - Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, с.23.
19. Взаимодействие водорода с металлами /Под ред.Захарова А.П./. М.: Наука, 1987, с.23.
20. Niclow R.M. et al. - Phys.Rev., 1967, v.164, p.922.
21. Mampre W. et al. - Phys. Rev. Lett., 1989, v.63, p.593.
22. Алтарев И.С. и др. - Письма в ЖЭТФ, 1986, т.44, вып.6, с.269.
23. Steyerl A. et al. - Phys. Lett. A, 1986, v.116, p.347.
24. Лифоров В.Г. и др. - Proc. Inel Scatt. of Neutrons, Bombay, 1964; IAEA etc., 1965, vol.2.

Рукопись поступила в издательский отдел
19 февраля 1990 года.