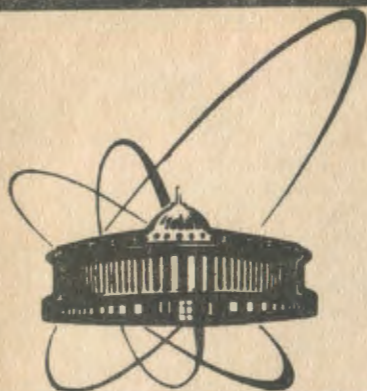


90-120

7



сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
Дубна

K 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

## 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  $150 \text{ \AA}$ , 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  $150 \text{ \AA}$ / глубины проникновения нейтрона в вещество.

В результате нагрева ультрахолодных нейтронов на стенке сосуда в настоящее время накладывається 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<sup>1/</sup> и по ослаблению нагретых нейтронов в га-

зовом слое  $^3\text{He}$ , 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  $/77 \div 800$  К/ образцов. В отличие от работы  $^{12}$ , в нашей работе: 1/ поток нагретых нейтронов регистрируется в телесном угле, составляющем 90% от полного телесного угла  $4\pi$ ; 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  $^4\text{He}$ . Скорость таких нейтронов достаточно точно рассчитывается.

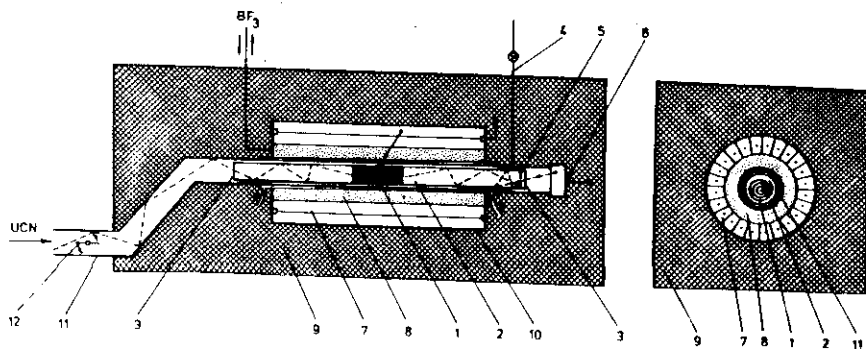


Рис.1. Схема установки /объяснения см. в тексте/.

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  $^3\text{He}$  с площадью входного окна  $60 \text{ см}^2$  /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 нагревается 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  $^3\text{He}$  - 2,5 атм; Ar - 1,5 атм;  $\text{CH}_4$  - 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  $^3\text{He}$  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  $^3\text{He}$  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-

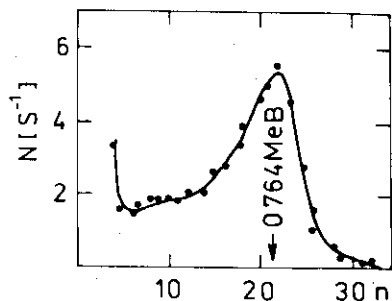


Рис.2. Амплитудно-дифференциальный спектр импульсов СПН от нагретых нейтронов.

зависимости эффективности СПН от скорости нейтронов, поскольку с уменьшением скорости нейтрона уменьшение трансмиссии стенок компенсируется увеличением эффективности захвата в  $^3\text{He}$  /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  $\text{BF}_3$ , обогащенным  $^{10}\text{B}$  до 86% /чистота  $\text{BF}_3$  : 99,6%; содержание  $\text{O}_2$  - 0,4%/. Изменяя давление  $\text{BF}_3$  в фильтре, непосредственно во время эксперимента измеряется крутизна зависимости интенсивности регистрации нейтронов от давления  $\text{BF}_3$ . 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  $\text{BF}_3$  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 между фильтром и вакуумной трубой. Применение для этой цели 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  $\alpha$ -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  $^{252}\text{Cf}$ , вводимого на некоторое время внутрь защиты СПН.

Поток нагретых нейтронов на образце определялся по разнице счета СПН и счета СПН при закрытом нейтроноводе медной шторкой /толщиной 10 мкм /12//. Наличие в нейтроноводе 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или травлением в  $\text{HNO}_3$ .

## 2. Интенсивность регистрации нагретых УХН

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

где  $\phi$  - плотность потока УХН на образце;  $\epsilon(p, \Omega)$  - эффективность регистрации нагретых УХН в СПН в зависимости от эффективной толщины поглотителя  $p$  и доли  $\Omega$  телесного угла от полного  $4\pi$ , под которым СПН "видит" поверхность образца;  $\sigma_{ie}^+$  - сечение неупругого рассеяния УХН на образце;  $\delta_i$  - 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 см<sup>2</sup> по всей длине СПН и сравнив его со значением потока подогретых нейтронов от того же кусочка полиэтилена, свернутого в неплотный комоч в центре СПН, получили хорошее согласие с расчетным значением геометрической эффективности СПН.

Растворение водорода в металлах может происходить с образованием твердых растворов<sup>/7/</sup>. Если не принять специальных мер, основное количество H<sub>2</sub> поглощается во время плавки металла и составляет для большинства металлов 10<sup>-2</sup> 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<sup>/8/</sup>. Непосредственный контакт меди с водородом не приводит к образованию гидридов меди<sup>/9,10,19/</sup>.

Внедрение водорода в матрицу металла приводит к изменению фононного спектра. При неупругом взаимодействии нейтронов с поверхностью происходит обмен энергии между фононами и нейтронами<sup>/11/</sup>. 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



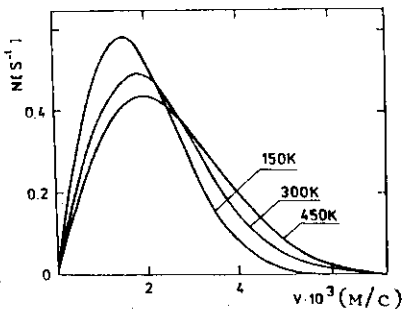
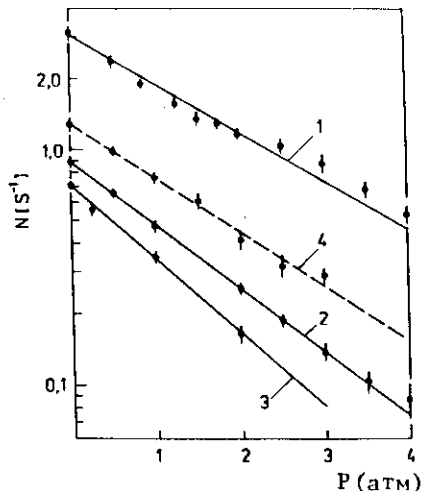


Рис.4. Зависимость интенсивности регистрации нейтронов  $\text{BF}_3$  от давления  $\text{BF}_3$  /в атм./ для: 1 - необезгаженного медного образца; 2, 3 - образца после его обезгаживания при температурах 600 и 800 К соответственно; 4 - гелия при давлении 50 Торр и температуре 300 К.

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

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

где  $N_L$  - число Лосмидта,  $\sigma_T$  - сечение поглощения нейтронов  $^{10}\text{B}$  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  $V_{eff} / V_T (P_{eff})$  /рис.5/.  $P_{eff}$  определялось из измерений  $N(P)$  при  $T_{He} = 150, 500$  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  $P_{eff} = 1$  атм значение  $V_{eff} = /0,44 \pm \pm 0,03 / V_T$ .

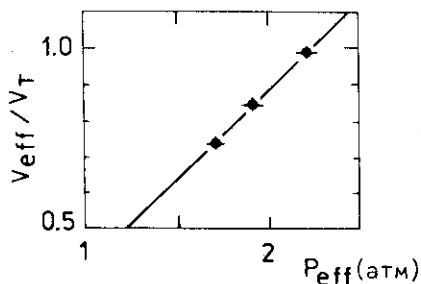


Рис.5. Калибровочная зависимость эффективной скорости нагретых нейтронов на гелии от эффективного давления  $BF_3$ .

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  $\chi^2$ -Пирсона, полученная расчетная зависимость  $T_r(P)$  на уровне достоверности 90% и выше

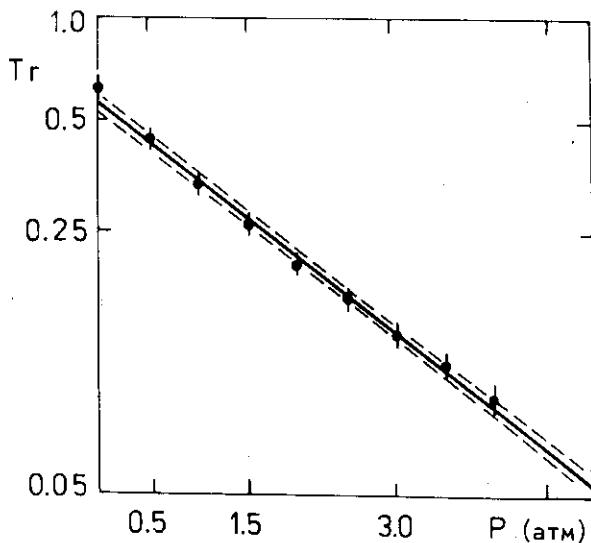


Рис.6. Зависимость  $T_r$ -трансмиссии нейтронов, нагретых на гелии через фильтр, от давления  $BF_3$  в фильтре. Точками обозначены расчетные значения  $T_r$  согласно /5/; прямая линия соответствует расчетному значению  $T_r$  согласно /6/ при заданной погрешности 8% в каждой точке. Пунктиром показан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

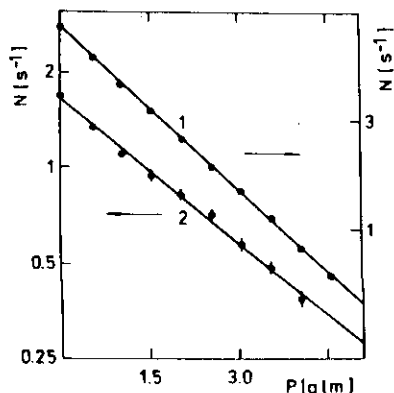


Рис.7. Зависимость потока нагретых нейтронов на полиэтилене /1/ и гидриде циркония /2/ от давления  $BF_3$  в фильтре.

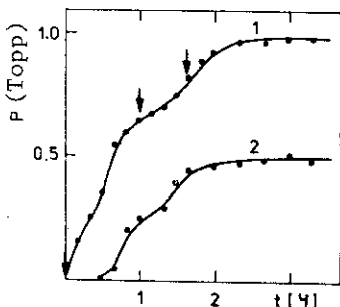


Рис.8. Газовыделение из медных образцов с электрополированной /1/ и протравленной в азотной кислоте /2/ поверхностями /стрелками указаны моменты повышения напряжения на нагревателе/. 1 - для  $T = 800$  К, 2 - для  $T = 550$  К.

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	$E_{\text{eff}}$ мэВ	$V_{\text{eff}} / V_T$
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	-	$39,0 \pm 3$	$1,25 \pm 0,09$

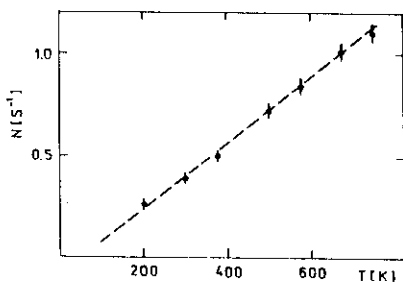


Рис.9. Температурная зависимость потока нагретых нейтронов от обезгаженной медной поверхности.

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  $100 \text{ \AA}$ / с концентрацией этих атомов  $1-3 \times 10^{16} \text{ см}^{-2/12,13}$ . Впоследствии это было подтверждено и экспериментами с использованием резонансных реакций  ${}^{14}N(p, \alpha)C^{12}$ ,  ${}^{11}B(p, 2\alpha)\alpha$  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  $/\sigma_{ie}^{Cu} = 0,2 \pm 0,16 /^{16}$  / на два

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

Коэффициент потерь  $\eta_{ie}$  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  $\sigma_{inc}$  - сечение некогерентного рассеяния,  $\omega_{eff}$  - 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  $\mu_{ie}$  - усредненный по максвелловскому спектру скоростей коэффициент потерь УХН на нагрев. Экспериментально находится  $\mu_{ie} = \eta_{ie} / \rho_{УХН}$ . Здесь  $\eta_{ie}$  - 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  $\eta_{ie}$  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. % <sup>/7/</sup>. 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 гидрида циркония, для которого четко выражены высокоэнергетичные частоты фононного спектра водорода <sup>/24/</sup>, приводящие к  $E_{eff} = 39,0 \pm 3$  мэВ. /Расчетное  $E_{eff} = 35,3$  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  $E_{eff} = 14,8 \pm 1$  мэВ, а приведенное в <sup>/1/</sup> 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 <sup>/75%/</sup> и жесткость его спектра <sup>/23 мэВ/</sup> определяются этими химическими соединениями. Прочность удерживания их невелика, и они улетучиваются при нагреве до  $T = 600$  К, что выражается в смягчении спектра <sup>/13 мэВ/</sup> и в уменьшении потока нагретых нейтронов /см. рис. 4/.

2. Верхний предел силы связи физической адсорбции -  $60$  кДж.мол.<sup>-1</sup>. Такие адсорбированные вещества будут десорбироваться с поверхности при  $T = 200$  К <sup>/18/</sup>. 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.

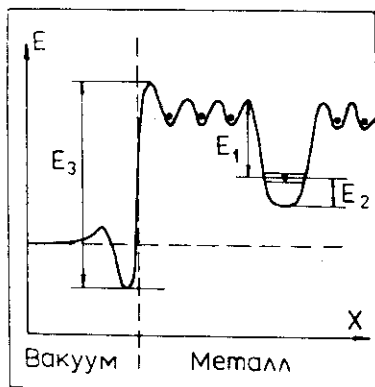


Рис.10. Диаграммы потенциальной энергии атома Н на поверхности металла.

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 ( $\sim 2$  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<sup>/21/</sup>.

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<sup>/1/</sup>, что на поверхности очищенной до  $\eta \sim 3,7 \times 10^{-4}$  меди  $E_{\text{eff}}$  составляет 10 мэВ. Этот результат находился в противоречии со следующей работой<sup>/2/</sup>, в которой спектр нагретых нейтронов по мере обезгаживания поверхности меди становился все более жестким, а значение  $E_{\text{eff}}$  достигало 60 мэВ. Нам кажется, что возможными ошибками в работе<sup>/2/</sup> являются: 1/ недостаточная статистическая точность определения  $E_{\text{eff}}$  /в нашей работе при такой же, как и в<sup>/2/</sup>, 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  $E_{\text{eff}}$  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.