

П. М. Ворона, О. І. Кальченко, В. Г. Кривенко

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ СТЕХІОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ГІДРИДІВ МЕТАЛІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ

Розроблено методику неруйнівного аналізу стехіометричного складу гідридів металів, основу на аналізі повних нейтронних перерізів зразків гідридів для повільних нейтронів, вимірних по методу пропускання з використанням спектрометра за часом прольоту. На прикладі гідриду титану показано, що вимірювання та аналіз повного нейтронного перерізу зразків TiH_n дають змогу отримати величину співвідношення метал-водень у гідриді (n) з точністю $\sim 1,0\%$.

Ключові слова: гідриди металів, повільні нейтрони, нейтронні перерізи, стехіометричний склад.

Вступ

Постійний інтерес до гідридів металів обумовлений розширенням області їхнього застосування в науці та техніці [1]. Так, водневонасичені кристали гідридів є унікальними дослідними зразками концентрованого водню для одержання експериментальних даних по розсіянню нейтронів протонами в області низьких енергій [2]. Одержання ядерних констант для ізотопів водню, крім практичного значення для ядерної техніки, є важливим також для розвитку ядерної фізики малонуклонних систем (*np*-взаємодія). Аналіз експериментальних нейтронних даних дає змогу вибрати адекватну модель параметрів теорії ефективного радіуса нуклон-нуклонної взаємодії, які є фундаментальними величинами при побудові реалістичних моделей ядерних сил, що у свою чергу є основою при вивченні структури ядер і різних ядерних процесів [3]. Крім того, кристали гідридів також успішно використовуються в дослідженнях явища холодного синтезу як експериментальні середовища (дейтерій/природний водень – метал), в яких реалізуються процеси ядерних перетворень [4].

Для потреб практики дослідження поведінки водню в металах важливі, перш за все, при розв'язанні технічних проблем в ядерній, термо-ядерній та водневій енергетиці. Серед проблем, що потребують поглиблення розуміння металоводневих систем, є водневе окрихчування металів, проблеми дифузії ізотопів водню через першу стінку термоядерних реакторів, ефективне накопичування, зберігання, транспортування та подальше вилучення водню для використання в енергетичних установках.

Перспективним є також створення термостабільних уповільнювачів для ядерних реакторів, використання гідридів для покращення нейтронно-захисних властивостей поглиначів нейтронів,

що застосовуються в атомній енергетиці при створенні засобів радіаційного захисту (контейнери, басейни витримки, бетони біологічного захисту реактора), в еластомірах для виготовлення гнучких захисних екранів.

Потреби практики в останні десятиріччя стимулюють дослідження та розробку нових методів синтезу гідридів металів у промислових масштабах. У зв'язку з цим важливим є розробка методів аналізу (особливо неруйнівних) вмісту атомів водню в складі гідриду металу, що необхідно для супроводжувального контролю при розробці та виборі найбільш ефективних технологій синтезу гідридів. Серед неруйнівних методів аналізу значне місце посідають ядерно-фізичні методи [5]. Ці методи ґрунтуються на реєстрації продуктів взаємодії γ -квантів, нейтронів та прискорених іонів з розчиненим у матеріалі воднем.

У роботі на прикладі гідриду титану продемонстровано можливості використання повільних нейтронів для визначення вмісту атомів водню в складі гідриду металу, аналізуючи експериментальні величини пропускання пучка нейтронів досліджуваними зразками. Робота виконана на дослідницькому реакторі ВВР-М ІЯД НАН України.

Метод

Гідриди металів, як відомо, синтезуються при дії водню на подрібнені метали при підвищених температурах, утворюючи сполуки типу MeH_n , де індекс n – кількість атомів водню (H) на один атом металу (Me). Так, для металів III групи періодичної системи (підгрупа скандію та лантаногідриди) характерне утворення двох типів гідридів – MeH_2 і MeH_3 ; метали IV групи (підгрупа титану) утворюють гідриди MeH_2 , а метали V групи (підгрупа ванадію) – MeH [6]. Слід зауважити, що гідриди в більшості випадків є сполуками змін-

ного складу і наведені формули дають лише граничний вміст водню в них. Необхідний технологічний супроводжуючий контроль при розробці та виборі найбільш ефективних технологій синтезу гідридів може забезпечити метод з використанням повільних нейтронів.

Вибір повільних нейтронів як ефективного інструменту для дослідження внутрішньої структури речовини обумовлений значною проникаючою здатністю нейтронів та наявністю бази відомих нейтронних констант по взаємодії з атомними ядрами в широкому діапазоні ізотопів та енергій нейтронів [7]. Зокрема, вміст атомів водню в складі гідридів металів може бути визначений шляхом вимірювання та аналізу спостережуваних в експерименті повних нейтронних перерізів $\sigma_t^{(спост)}$, одержаних із виміряних пропусків T досліджуваних зразків MeH_n :

$$T = \exp[-(N_H \cdot \sigma_H + N_{Me} \cdot \sigma_{Me})],$$

де N_H та σ_H – відповідно концентрація водню в зразку гідриду металу та нейтронний переріз ядра водню; N_{Me} та σ_{Me} – те саме для ядер металу.

Слід зауважити, що оскільки нейтронні перерізи атомних ядер залежать від енергії нейтронів, важливим є вибір енергетичного інтервалу нейтронів для досліджень.

Особливості взаємодії повільних нейтронів з гідридами металів та вибір енергії нейтронів для досліджень

Вибір енергії нейтронів для досліджень визначається особливостями взаємодії повільних нейтронів із водневовмісними кристалами [8, 9]. У першому (так званому ейнштейнівському) наближенні кристал можна розглядати як сукупність атомів, кожен з яких гармонійно коливається біля свого рівноважного положення. Таке ж наближення можна застосувати до легкого атома, зокрема водню, зв'язаного з більш важким атомом металу, що разом утворюють гідрид металу. Коливання атома водню з частотою ω можна вважати ізотропними. При розсіянні повільні нейтрони взаємодіють із зв'язаним атомом водню, і якщо енергія нейтронів перевищує $\hbar\omega$, то відбувається непружне розсіяння з втратою енергії $\hbar\omega$, $2\hbar\omega$, $3\hbar\omega$ тощо. У перерізах розсіяння $\sigma_s(E)$ та в повному перерізі $\sigma_t(E)$ гідриду спостерігаються характерні осциляції при значеннях енергії нейтронів, кратних $\hbar\omega$. Для гідридів металів, наприклад цирконію, магнію та ін., величина $\hbar\omega \sim 1,3 \div 1,4$ еВ. Із збільшенням енергії нейтронів збільшується також число можливих непружних процесів, у результаті чого крива $\sigma_t(E)$ згладжується і прямує до величини $4\pi a^2$, що

відповідає розсіянню на вільному ядрі. Отже, для досліджень гідридів мають бути вибрані нейтрони з енергією, при якій можна знехтувати енергією хімічного зв'язку в кристалі, а взаємодію з гідридом розглядати як розсіяння на вільних ядрах, перерізи яких добре відомі [7]. Нижня границя інтервалу енергій нейтронів, необхідних для дослідження гідридів, має лежати в області десятків електрон-вольтів. Нейтронний спектр дослідницького реактора ВВР-М, як відомо, охоплює енергетичний інтервал від теплових нейтронів до 20 МеВ. Для ідентифікації нейтронів необхідних енергій у суцільному нейтронному спектрі реактора можуть бути використані методи нейтронної спектроскопії.

Гідрид титану: експериментальне визначення стехіометричного складу молекули TiH_n

Адекватність методики по аналізу вмісту атомів водню в складі гідридів металів розглянуто на прикладі експериментальних досліджень $\sigma_t^{(спост)}$ зразків гідриду титану TiH_n , де n – кількість атомів водню на один атом титану. Можливість визначення величини n , тобто стехіометричного складу молекули гідриду титану, з аналізу $\sigma_t^{(спост)}$ ґрунтується на тому, що повні нейтронні перерізи титану та водню добре відомі й суттєво відрізняються, причому переріз водню приблизно в 5 разів більший, ніж у титану: $\sigma_H = 20,49$ б, $\sigma_{Ti} = 4,09$ б (енергія нейтронів 50 еВ).

Схема аналізу експериментальної величини $\sigma_t^{(спост)}$ гідриду титану

На експерименті вимірюється повний нейтронний переріз $\sigma_t^{(спост)}$ молекули гідриду TiH_n , в якій ваговий внесок водню становить декілька відсотків від ваги атомів титану. Якщо в першому наближенні всю вагу зразка віднести до атомної ваги титану $A_{Ti} = 47,9$, тоді отримана при цьому концентрація $N_{Ti}^{эф}$ буде пов'язана із справжньою концентрацією титану N_{Ti} співвідношенням

$$N_{Ti}^{(эф)} = [(A_H/A_{Ti}) \cdot n + 1] \cdot N_{Ti} = k \cdot N_{Ti}, \quad (1)$$

де A_H та A_{Ti} – атомні ваги відповідно водню та титану; n – кількість атомів водню на один атом титану; коефіцієнт k в попередній формулі має вираз

$$k = (A_H/A_{Ti}) \cdot n + 1. \quad (2)$$

Тоді одержаний в експерименті спостережуваний переріз буде описуватись виразом (опускаючи залежність від енергії)

$$\sigma_t^{(\text{спост})} = 1/k [(N_H/N_{Ti}) \cdot \sigma_H + \sigma_{Ti}]. \quad (3)$$

Звідси можна визначити кількість атомів водню на один атом титану:

$$n = N_H/N_{Ti} = (\sigma_t^{(\text{спост})} \cdot k - \sigma_{Ti})/\sigma_H. \quad (4)$$

Необхідну величину коефіцієнта k можна розрахувати, задавши величину n із очікуваного діапазону її можливих значень (для TiH_n постульовано $n = 1 \div 3$). Одержані величини k та розраховані для цих умов значення $\sigma_t^{(\text{спост})}$ представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Розраховані величини k та $\sigma_t^{(\text{спост})}$ при постульованих значеннях n у формулі гідриду титану TiH_n

Постульована величина $n = N_H/N_{Ti}$	Розраховані величини	
	$k = (A_H/A_{Ti}) \cdot n + 1$	$\sigma_t^{(\text{спост})}$, б
1,0	1,021	24,48
1,5	1,034	33,69
2,0	1,042	43,25
2,5	1,056	52,37
3,0	1,063	61,67

У графічній залежності величини n (числа атомів водню на один атом титану) від величини спостережуваного повного нейтронного перерізу гідриду титану $\sigma_t^{(\text{спост})}$, наведеній на рис. 1, спостерігається практично лінійний хід n від $\sigma_t^{(\text{спост})}$. Отже, отримавши із вимірювань експериментальну величину $\sigma_t^{(\text{спост})}$, можна безпосередньо по графіку одразу визначити експериментальну величину співвідношення $n = N_H/N_{Ti}$.

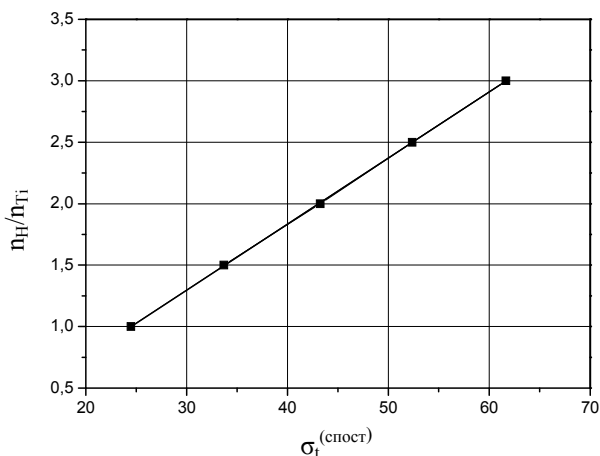


Рис. 1. Залежність числа атомів водню на один атом титану (n) від величини спостережуваного повного нейтронного перерізу гідриду титану $\sigma_t^{(\text{спост})}$.

Для визначення величини n можна скористатись також лінеаризованою формою виразу (4), який з точністю $\sim 0,1 - 0,2\%$ апроксимує залежність n від $\sigma_t^{(\text{спост})}$:

$$n = 0,0537 \cdot \sigma_t^{(\text{спост})} - 0,3150. \quad (5)$$

Експериментальні дослідження

Для експериментальної перевірки можливості запропонованого методу було проведено вимірювання повних нейтронних перерізів зразків гідриду титану з різним рівнем насичення воднем. Для перевірки хімічної чистоти вихідного титану, який використовувався для приготування гідриду, та врахування вкладу можливих домішок у вимірювані перерізи зразків TiH_n додатково було проведено вимірювання повного нейтронного перерізу металічного титану. Крім того, для оцінки адекватності методики в цілому проведено також контрольні вимірювання зразка стандарту, стехіометричний склад якого добре відомий; в якості такого стандарту використано поліетилен (CH_2).

Нейтронні перерізи вимірювались методом пропускання пучка нейтронів досліджуваними зразками на одному з горизонтальних каналів реактора ВВР-М з використанням спектрометра за часом прольоту [10]. Параметри спектрометра: пролітна база (відстань) 69,6 м, діаметр ротора механічного переривача пучка нейтронів 300 мм, детектор – батарея з 148-ми ^3He -пропорційних лічильників типу СМ-37. Накопичення та обробка експериментальних даних здійснювались за допомогою автоматизованої системи, створеної в стандарті КАМАК на основі часового кодувача [11] та персонального комп'ютера.

Робочий діапазон спектрометра включає нейтрони з енергіями від 0,0253 до 30000 еВ, енергетичне розділення 0,055 \div 1,0 мкс/м. Вимірювання пропускання досліджуваних зразків проведено при двох режимах роботи спектрометра: з роздільною здатністю 0,9 мкс/м (енергетичний діапазон 0,0253 \div 50 еВ) та 0,055 мкс/м (енергетичний діапазон 2,5 \div 18000 еВ).

Для прикладу результати вимірювань повного нейтронного перерізу $\sigma_t^{(\text{спост})}$ одного із зразків гідриду титану наведено на рис. 2.

Як можна бачити, на графіку енергетичної залежності $\sigma_t^{(\text{спост})}$ для TiH_n спостерігаються очікувані осциляції в нейтронному перерізі, характерні для гідридів металів, викликані збудженням непружних коливань атомів водню в гідриді титану. Чітко проявляються перші дві осциляції при $E_n = 1$ $\hbar\omega$ та 2 $\hbar\omega$, що мають енергії 0,137 та 0,277 еВ, інші не проявляються через затухання їхньої амплітуди та впливу доплерівського ефекту. Для визначення стехіометричного складу гідриду TiH_n (тобто величини n) при аналізі експериментальних даних відповідно до наведених вище формул брались величини $\sigma_t^{(\text{спост})}$ при енергії 50 еВ, при якій атоми водню та титану можна вважати вільними. Перелік досліджених зразків, одержані величини $\sigma_t^{(\text{спост})}$ при $E_n = 50$ еВ та результати їхнього аналізу (величини n) наведено в табл. 2.

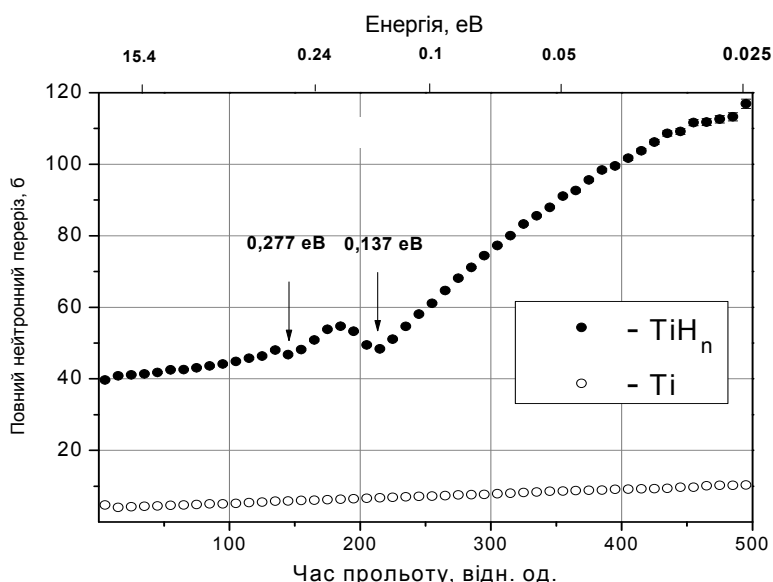


Рис. 2. Спостережуваний повний нейтронний переріз одного із зразків гідриду титану (TiH_n) та металічного титану (Ti) для нейтронів з енергіями 0,0253 - 50 eВ. Величина похибки в межах розміру кружків.

Таблиця 2. Характеристики досліджуваних зразків, режими вимірювань та результати аналізу

Характеристики зразків		Режими вимірювань			Виміряні та розраховані величини	
Маркування зразка	Концентрація, 10^{20} мол./см ²	Площа пучка нейтронів, мм ²	Енергетичний інтервал, eВ	Роздільна здатність, мкс/м	$\sigma_t^{(спост)}$, б (при енергії $E_n = 50$ eВ)	n - стехіометричне відношення
Досліджувані зразки TiH_n						
Порошок-9-1	166	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$40,5 \pm 0,30$	$1,87 \pm 0,02$
Пластина-1	235,1	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$43,6 \pm 0,50$	$2,03 \pm 0,03$
Пластина-2	234,9	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$41,1 \pm 0,40$	$1,90 \pm 0,03$
Пластина-3	236,7	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$41,0 \pm 0,26$	$1,89 \pm 0,02$
Пластина-4	233,6	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$41,0 \pm 0,26$	$1,89 \pm 0,02$
Пластина-2+4	468,5	$1,5 \times 11$	0,0253 - 50	0,9	$41,0 \pm 0,20$	$1,89 \pm 0,02$
Пластина-1	235,1	45×20	2,5 - 18000	0,055	$43,4 \pm 0,24$	$2,02 \pm 0,02$
Зразок-стандарт CH_2						
Поліетилен-1	366	$1,5 \times 11$	0,0253- 50	0,9	$45,76 \pm 0,56$	$2,00 \pm 0,03$

Як видно з табл. 2, досліджені зразки гідриду титану мають різну ступінь насичення воднем. Величини стехіометричних коефіцієнтів n для різних зразків лежать в інтервалі від 1,87 до 2,03. Отже, узагальнена формула для зразків із різних партій синтезованого гідриду титану може бути представлена як $TiH_{1,87 \div 2,03}$.

Обговорення результатів та висновки

Достовірність одержаних результатів для гідриду титану підтверджено експериментальними даними для металічного титану та поліетилену із додаткових контрольних вимірювань.

1. Повний нейтронний переріз титану. Вимірювання повного нейтронного перерізу металічного титану (Ti) показали, що його σ_t відповідає відомим даним. Одержано експериментальні величини $\sigma_t = (10,3 \pm 0,1)$ б при $E_n = 0,0253$ eВ і $\sigma_t = (4,06 \pm 0,03)$ б при $E_n = 50$ eВ; відповідні довідкові дані дорівнюють $(10,18 \pm 0,15)$ та $(4,09 \pm$

$\pm 0,03)$ б [7]. Це означає, що титан металічний, використаний для синтезу гідриду, не має у своєму складі домішок, які б впливали на величину ядерного перерізу. Отже, використовувані нами в розрахунках значення σ_t для металічного титану відповідають дійсному вкладу ядер титану в нейтронний переріз гідриду титану.

2. Стехіометричний склад поліетилену. У контрольних вимірюваннях повного нейтронного перерізу поліетилену (зразка-стандарту) з аналізу експериментальної величини $\sigma_t = 45,76 \pm 0,56$ б одержано величину $n = 2,00 \pm 0,03$, що відповідає добре відомому стехіометричному складу поліетилену – CH_2 .

На закінчення слід зауважити, що при дослідженні стехіометричного складу MeH_n для вимірювання $\sigma_t^{(спост)}$ гідридів металів в області повільних нейтронів можливе також використання методу фільтрованих пучків для виділення нейтронів необхідної енергії з суцільного нейтронного спектра реактора.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. - 2013. - № 5 (87). - С. 16 - 32.
2. Кирилюк А.Л., Гребнев А.В., Ворона П.Н., Гнидак Н.Л. Изучение взаимодействия промежуточных нейтронов с тритием и водородом // Нейтронная физика: Материалы 1-й Междунар. конф. (Киев, 14 - 18 сент. 1987 г.) - М., 1988. - Т. 2. - С. 298 - 302.
3. Бабенко В.А., Петров Н.М. Определение параметров теории эффективного радиуса и анализ экспериментальных данных по рассеянию нейтронов протонами в области низких энергий // Ядерная физика та енергетика. - 2012. - Т. 13, № 3. - С. 255 - 265.
4. Zelensky V.F. Nuclear processes in deuterium/natural hydrogen - metal systems // ВАНТ. Сер. Ядерно-физические исследования. - 2013. - № 3 (85). - С. 76 - 118.
5. Хабибуллаев П., Скородумов Б. Ядерно-физические методы определения водорода в материалах. - Ташкент: ФАН, 1985. - 96 с.
6. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. - Л.: Химия, 1969. - 676 с.
7. Atlas of Neutron Resonances, Fifth Edition, NNDC, USA, 2006.
8. Турчин В.Ф. Медленные нейтроны. - М.: Госатомиздат, 1963. - 372 с.
9. Гуревич И.И. Физика нейтронов низких энергий. - М.: Наука, 1965. - 608 с.
10. Вертебный В.П., Ворона П.Н., Кальченко А.И. и др. Изучение нейтронных резонансов радиоактивного изотопа ^{152}Eu // Ядерная физика. - 1977. - Т. 26, вып. 6 (12). - С. 1137 - 1145.
11. Грашвили И.А., Офенгенден Р.Г. Временной кодировщик для спектрометра медленных нейтронов по времени пролета // Нейтронная физика: Материалы 1-й Междунар. конф. (Киев, 14 - 18 сент. 1987 г.) - М., 1988. - Т. 4. - С. 71 - 74.

П. Н. Ворона, А. И. Кальченко, В. Г. Кривенко

Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

Разработана методика неразрушающего анализа стехиометрического состава гидридов металлов, основанная на анализе полных нейтронных сечений образцов гидридов для медленных нейтронов, измеренных по методу пропускания с использованием спектрометра по времени пролета. На примере гидроксида титана показано, что измерения и анализ полного нейтронного сечения образцов TiH_n позволяют получить величину соотношения металл-водород в гидриде (n) с точностью $\sim 1,0\%$.

Ключевые слова: гидриды металлов, медленные нейтроны, нейтронные сечения, стехиометрический состав.

P. M. Vorona, O. I. Kalchenko, V. G. Krivenko

Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv

NEUTRON SPECTROMETRY METHOD FOR DETERMINATION OF HYDROGEN CONTENT IN METAL HYDRIDES

Nondestructive method for analysis of stoichiometric ratio in metal hydrides has been developed. It is based on analysis of total neutron cross sections for hydride samples measured in the area of slow neutrons with use of neutron spectrometry time of flight method. As on titanium hydride example, it is shown, that measurement and analysis of total neutron cross sections for samples TiH_n allow to evaluate the value of ratio metal-hydrogen in hydride (n) with accuracy $\sim 1\%$.

Keywords: metal hydrides, slow neutrons, neutron cross sections, stoichiometric ratio.

REFERENCES

1. Chernyaeva T.P., Ostapov A.V. // VANT. Ser. Fizika radiatsionnykh povrezhdenij i radiatsionnoe materialovedenie. - 2013. - № 5 (87). - S. 16 - 32. (Rus)
2. Kirilyuk A.L., Grebnev A.V., Vorona P.N., Gnidak N.L. Study of the interaction of intermediate neutrons with tritium and hydrogen // Neutron Physics: Proc. of the 1-st Intern. Conf. (Kiev, 14 - 18 Sent. 1987) - Moscow, 1988. - Vol. 2. - P. 298 - 302. (Rus)
3. Babenko V.A., Petrov N.M. // Nucl. Phys. At. Energy. - 2012. - Vol. 13, No. 3. - P. 255 - 265. (Rus)
4. Zelensky V.F. Nuclear processes in deuterium/natural hydrogen - metal systems // VANT. Ser. Yaderno-fizicheskie issledovaniya. - 2013. - № 3 (85). - P. 76 - 118.

5. *Khabibullaev P., Skorodumov B.* Nuclear-physical methods for the determination of hydrogen in materials. - Tashkent: FAN, 1985. - 96 p. (Rus)
6. *Zhigach A.F., Stasinevich D.S.* Chemical hydrides. - Leningrad: Khimiya, 1969. - 676 p. (Rus)
7. *Atlas of Neutron Resonances*, Fifth Edition, NNDC, USA, 2006.
8. *Turchin V.F.* Slow neutrons. - Moskva: Gosatomizdat, 1963. - 372 p. (Rus)
9. *Gurevich I.I.* Physics of low energy neutrons. - Moskva: Nauka, 1965. - 608 p. (Rus)
10. *Vertebnyj V.P., Vorona P.N., Kal'chenko A.I. et al.* // *Yadernaya fizika.* - 1977. - Vol. 26, Iss. 6 (12). - P. 1137 - 1145. (Rus)
11. *Grashilin I.A., Ofengenden R.G.* Temporary encoder for slow neutrons spectrometer by time of flight // *Neutron Physics: Proc. of the 1-st Int. Conf. (Kiev, 14 - 18 Sept. 1987)* – Moskva, 1988. - Vol. 4. - P. 71 - 74. (Rus)

Надійшла 24.03.2014
Received 24.03.2014