

中子散射: 理解工程材料的必要工具*

张昌盛 彭梅 孙光爱[†]

(中国工程物理研究院中子物理学重点实验室 核物理与化学研究所 绵阳 621999)

2014-06-20收到

[†] email: guangaisun_80@163.com

DOI: 10.7693/wl20150306

Neutron scattering: a necessary tool for understanding engineering materials*

ZHANG Chang-Sheng PENG Mei SUN Guang-Ai[†]

(Key Laboratory of Neutron Physics and Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

摘要 在工程材料领域, 建立材料内部微结构与宏观性能之间的关系是极具挑战的课题。中子是目前唯一真正意义上的体探针, 它能无损地获取材料内部微结构与三维内应力分布。中子衍射应力分析与小角散射技术在工程领域极具应用价值, 文章简述了这两种技术的现状、应用与发展趋势。未来将全面建成的中子散射科学装置必将为中国多学科领域用户提供创新平台, 并为国家的重要工程领域持续发挥基础作用。

关键词 中子散射, 工程材料, 微结构, 内应力

Abstract In engineering materials science, it is extremely challenging to construct the relationship between the "microstructures and internal stresses" inside materials and the "macroscopic performance and service life" of components. Up to now, neutrons have been the only probe for bulk materials that allows engineers and material scientists to acquire information nondestructively about the size and density of the microstructures and three-dimensional distribution of internal stresses deep inside materials. Neutron diffraction stress analysis and small angle neutron scattering are recognized to be of essential value. This article reviews briefly the development, applications and future of these techniques. The neutron scattering instrumentation that will be completed in China in the near future will provide a platform for innovative research for multidisciplinary users, and play a lasting fundamental role in the nation's major engineering fields.

Keywords neutron scattering, engineering materials, microstructures, internal stress

1 引言

有科学家曾说过, “几乎每一个工程问题归根结底是材料的问题”。用四面体可形象地描述材料科学研究框架, 四面体的4个顶点分别代表合成/工艺、结构/成分、性质、(服役)性能, 四者相互关联。建立结构与性能的关系是材料科学中

极具挑战的课题, 也是深入理解材料性能本质、实现材料可控设计的关键前提。材料中的微结构要素(如空位、位错、晶/相界、晶粒等)涵盖从纳米到微米的尺度范围^[1]。因此, 在构建结构与性能基本关系时, 首先需要获取不同尺度范围的微结构信息。在工程材料领域, 需要同时关注工程性能(即材料的整体性能)与安全可靠性。材料内部微结构非均质或失配性引起的内应力, 是其损伤失效行为最直接相关的基本单元。内应力的存

* 国家自然科学基金(批准号: 11205137, 91126001, 11105128, 51231002)资助项目

在对工程安全与可靠性具有显著的影响。因此，在理解塑性变形与损伤机理时，需要定量获知三维内应力分布。根据作用尺度范围的不同，内应力分为三类(I, II, III)，其尺度范围分别从原子跨越到整体构件^[2]。常规X射线、离子、电子等探针由于各自的局限性(如近表面与局域性等)，并不能很好地满足工程材料内部微结构与内应力的测试要求。

中子是目前唯一真正意义上的体探针，是研究某些工程材料科学问题的理想手段之一，其特性包括(见图1)：(1)深穿透。中子是电中性粒子，具有远高于常规X射线与电子的穿透深度；(2)“识”氢“辨”核素。X射线散射长度与电子数成正比，中子散射长度则与原子序数Z无关，

且对轻原子也灵敏；(3)磁性探针。中子具有磁矩，可研究磁结构与磁矩之间的相互作用；(4)兼顾静态结构与动力学研究。热中子能量与固体中散射子的元激发能量相当，中子波长与原子间距相当且连续可调，适合凝聚态物质的静态晶体结构与点阵动力学研究。

由于以上特性，中子探针可满足整体测试的要求，适合测试大体积形状不规则材料或构件的微结构与内应力(分别通过中子小角散射实验与中子衍射应力分析给出)。同时提供可调的空间分辨，允许对样品的灵活操作，可监视环境加载条件下微结构与内应力的变化。近年来，随着工程和材料科学应用需求的增加和人们认识的深入，越来越多的中子散射实验室建立了专门的中子衍射应力分析与小角散射谱仪。由此可见，中子散射技术在工程领域的应用正进入蓬勃发展的时期。以日本研究堆JRR-3为例，工业应用对该堆中子束开放时间的需求逐年增长。在所有谱仪中，中子衍射应力分析谱仪所需机时最长。作为测试材料特别是工程材料与大型工业构件的内应力与微结构的强有力诊断工具，中子散射技术正受到工业界越来越多的关注。经济合作与发展组织(OECD)的一份技术报告指出，中子衍射应力分析与小角散射技术在工程领域极具应用价值^[3]。

本文综述了中子衍射应力分析及小角散射谱仪技术的发展与应用情况。围绕各类工程材料中内应力与微结构的定量研究，中子散射技术已在核电工业、航空航天、先进能源等工程技术领域得到一定应用(见图2)。在不久的将来，依托于正在建设的中子散射科学装置，中子散射必将为我国多学科领域用户提供创新平台，同时为国家重要工程领域持续发挥基础作用。

2 谱仪技术与发展趋势

2.1 中子衍射应力谱仪

中子衍射测应力的基本原理与X射线衍射法类似。当波长为 λ 的中子束通过晶体材料时，在

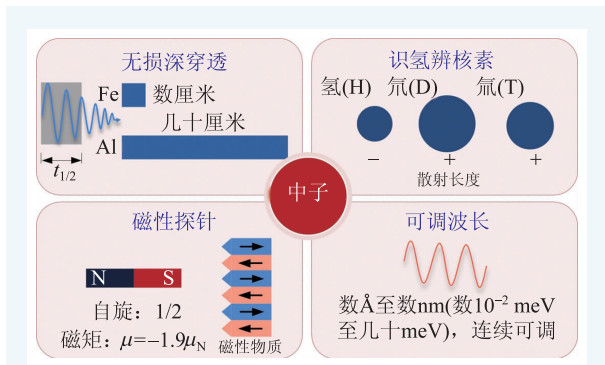


图1 中子探针的特性(图中 $t_{1/2}$ 为束流强度衰减一半时对应的试样厚度， μ_N 指核磁子)

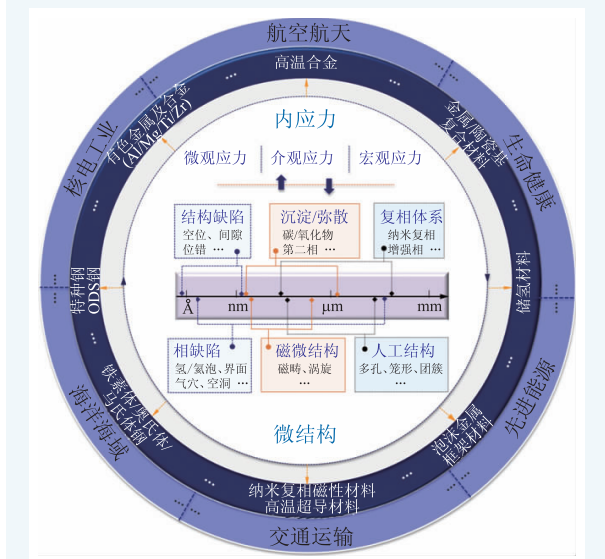


图2 中子散射技术在工程材料领域中的应用

晶面间距 d_0 满足布拉格关系 ($\lambda=2d_0\sin\theta_0$) 的位置上出现衍射峰 (见图 3)。在恒定波长模式下, 不同类型内应力会引起相应衍射峰发生不同的峰形变化 (偏移或宽化)。典型的例子是, 第 I 类内应力 (也称宏观应力) 作用导致晶面间距的变化 (Δd), 从而引起相应衍射峰的峰位偏移 ($\Delta\theta$)。因此, 可根据衍射峰角度的变化确定弹性应变值。在飞行时间模式下, 布拉格角 θ 保持不变, 此时可根据波长变化确定应变。根据测得的应变, 基于一定的假设, 用广义胡克定律计算相应的应力项^[4]。

目前, 预计世界范围内的中子源超过 40 个, 谱仪总量超过 400 台。其中面向工程材料领域、用于应力测试分析的谱仪达到 20 多台。恒定波长模式的谱仪代表有法国劳厄-朗之万研究所 (ILL) 的 SALSA 与美国洛斯·阿拉莫斯国家实验室 Lujan 中心的 SMARTS。飞行时间模式的谱仪代表有英国卢瑟福·阿普尔顿实验室的 ENGIN-X。上述三台谱仪样品台的最大承重分别达到 0.7 吨, 1.5 吨, 1 吨。根据用户应用统计, 对中子衍射应力分析谱仪, 其中 90% 以上的应用面向工程材料领域。鉴于其在工程应用中的必要性, 世界各国未来计划建设的先进散裂中子源仍专门预留了束流位置。

2.2 中子小角散射谱仪

中子小角散射是指中子入射样品后在实空间直射束附近的散射 (见图 4)^[5]。如果样品中存在中子散射长度密度差, 则在探测器上会出现相应的信号衬度。小角散射前后, 散射矢量大小不变, 但方向发生了改变, 从而存在一个散射矢量 q 。结合布拉格公式, 可得到一个简单的关系: $q=2\pi/d$ 。此式将实空间与倒易空间的长度联系起来, 据此

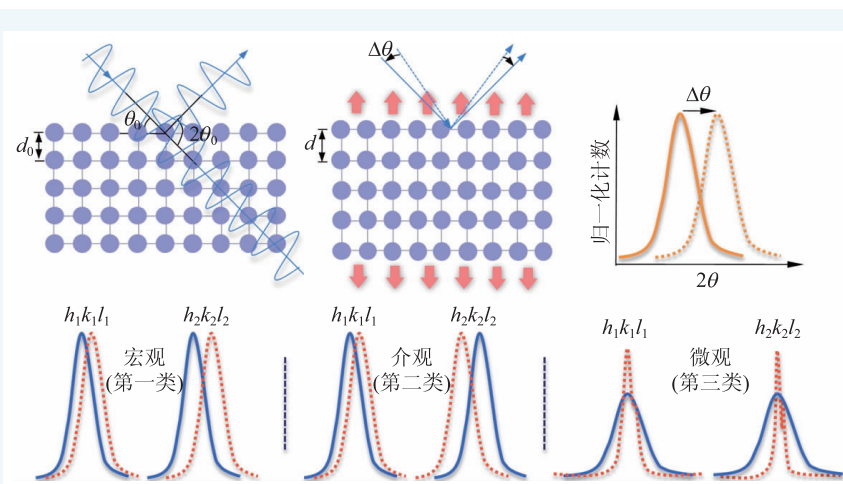


图 3 中子衍射测应力的基本原理示意图

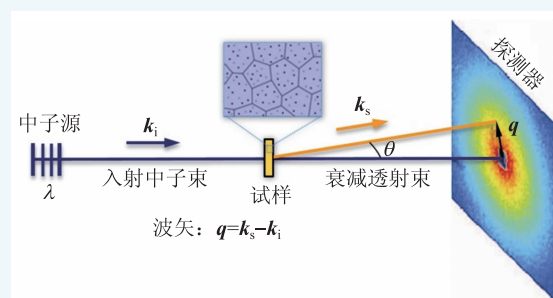


图 4 中子小角散射的基本原理示意图^[5]

可定义实验时的探测窗口。通过中子小角散射实验, 可以获得初步的散射曲线等原始数据。根据样品的实际情况, 建立相应的模型, 通过进一步解析可得到微结构信息 (包括形状、大小与界面体积等)。

目前, 中子小角散射谱仪总量已超过 40 台, 基于稳态源的谱仪数量超过 30 台。美国与德国拥有数量最多, 均达 10 台左右。中子小角散射谱仪的工程建设不断更新, 预计到 2017 年时, 在欧洲、北美以及太平洋区域将分别达到 20 台, 15 台, 10 台左右。常规中子小角散射实验可获得数百纳米尺度范围的微结构信息。图 5 为一些有代表性的中子小角散射谱仪的动量转移与可测空间尺度范围。随着超小角与自旋回波技术的发展, 可表征的空间尺度范围由亚纳米拓展到亚毫米^[6]。值得指出的是, 在用于研究大尺度结构的谱仪中, 中子反射与中子小角散射谱仪相互补充, 在工程领域中的应用也很有价值。

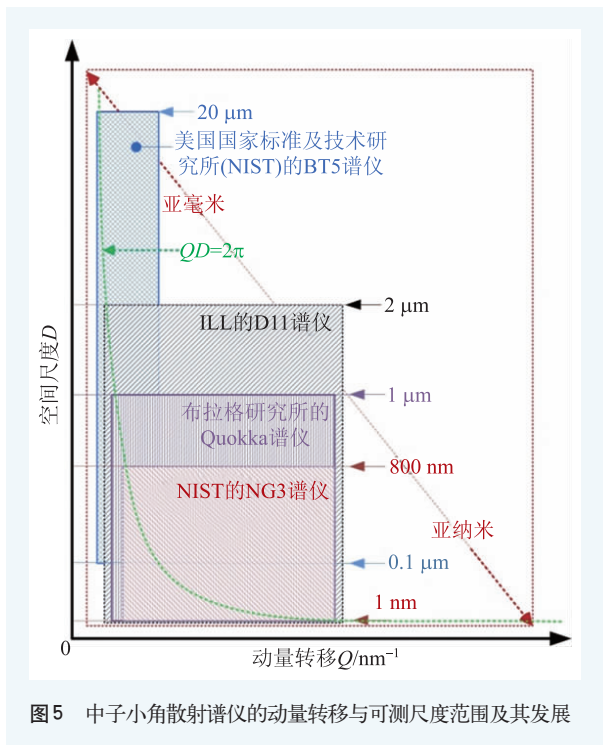


图5 中子小角散射谱仪的动量转移与可测尺度范围及其发展

3 中子衍射应力分析的应用

内应力起源于材料内部不同区域或相的错配性/非相容性。从材料合成到工程装备的每一个环节都可能引入内应力。由于是外加负载撤消后的残留作用，也被称为残余应力。理解与控制残余应力是工程材料研发及应用的先决条件。中子衍射应力分析谱仪同时面向工程应用与基础研究。工业领域主要关注第I类内应力，它是关系到机械部件及工程质量与安全的重要因素。获知关键材料或重要部位的内应力分布信息，可为工艺优化、工件甄选及工程维护提供科学依据。一些国家已建立了中子衍射测残余应力的技术标准，美国将其纳入武器系统中生产工艺评估的重要内容之一。在基础研究方面，则侧重于尺度范围较小的第II，III类内应力以及原位测试，以研究材料相关力学行为或功能效应的内在机制。

3.1 与工艺过程相关的残余应力

3.1.1 焊接

在核电设施、海上平台等大型工程设施中，

焊接数量庞大且种类繁多。在大型工程设施服役过程中，焊接处可能先引发裂纹等恶性效应，导致整体构件的过早失效，从而影响整体工程构件的安全性。因此，清晰理解焊缝中残余应力的分布非常重要。Sisneros等采用SMARTS谱仪测试了典型异种金属焊接件的残余应力^[7]。该焊接类型通常用来连接核反应堆的压力容器和安全阀门。基体金属为铁素体钢，焊接金属则为Ni合金，两者的化学成分差别给测试过程带来一定复杂性。测试结果表明，机械松弛法(轮廓法)与中子衍射法的结果吻合较好(见图6)。用这些测量结果可对有限元模型进行验证。一旦验证成功，这些模型可用来甄选反应堆内合格的焊接件。铀、铍等低对称性金属材料中残余应力的测试也是一个挑战性课题。Brown等通过SMARTS谱仪测试了电子束焊接铀管的残余应力^[8]。

用中子衍射应力分析谱仪测焊接残余应力已是最为广泛的应用之一，相关事例不胜枚举。譬如，为了认证OPAL堆冷源真空密封容器的预期安全使用寿命，澳大利亚核科学与技术机构测试了其密封焊件的残余应力，以此作为安全认证的证据之一。为给船体设计与制造提供科学参考，加拿大温莎大学研究了用于船体外壳的补强钢板中残余应力分布。由于焊缝区成分(如异种金属焊

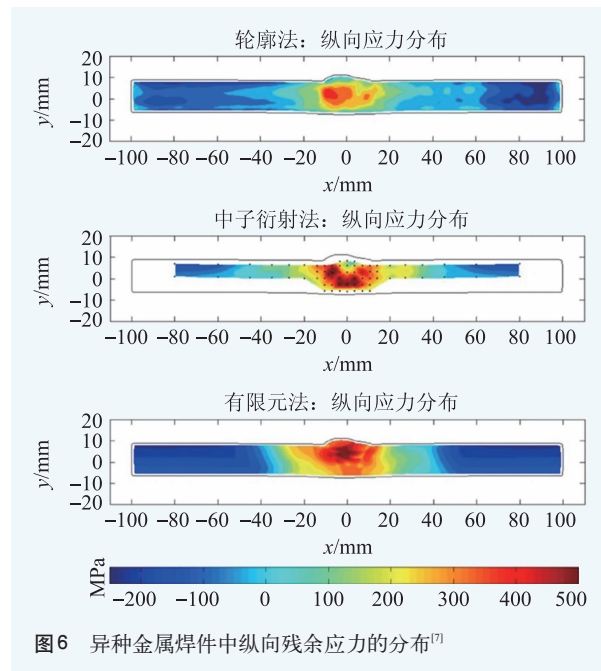


图6 异种金属焊件中纵向残余应力的分布^[7]

接)、微观结构(焊接过程中极端热机条件引起)、缝宽(如厚板焊接)等因素差异^[9],焊接结构中残余应力的测试具有一定复杂性与挑战性。中子衍射可提供立方厘米采样规范体积(有利于复杂外型构件的测试并提供三维应力信息)、合适的空间分辨(mm量级)以及可调的穿透深度,从而可较系统、准确地测得焊接结构中的残余应力分布。相比较而言,采用(同步辐射)X射线时,规范体积为狭长菱形(类似钻石),不利于测试复杂外型构件,也不易实现整套应力组元测试。

3.1.2 成型

许多材料工艺过程(如锻、轧等)都涉及大变形量或温度变化,很可能导致残余应力产生。理解残余应力分布与关键工艺的关联,有助于掌握优化工艺,以减少材料的不合格率。飞机制造商Bohler Forging公司研究了商用锻造涡轮圆盘中的残余应力。Ni基高温合金兼有高温强度与高疲劳强度,特别适合制造涡轮部件。锻件直接水淬后,导致的残余应力远高于标准空气冷却时的残余应力。残余应力可能导致工件在机加工成型过程中的变形。研究发现,中子衍射实验测量与有限元模型预测结果吻合^[10]。这为后处理工艺优化提供了更好的指导,最终可最小化地减少畸变与形变等不良效应。

目前,波音787型与空客A350型飞机中的大量结构件仍使用了Al合金。据估计,每年需花费数千万欧元用于避免或修补Al合金部件中的局部变形问题。局部变形与残余应力有关,而其产生与材料成形、部件设计和制造等具有复杂关系。Robinson等研究了高强度Al合金7449的残余应力分布^[11],试样尺寸约为43(长)×15(宽)×12(高)cm³,测量深度范围约达到20(长),7(宽),5(高)cm。可能除了中子衍射外,无其他无损检测技术可满足如此尺寸试样的深度测试要求。

3.2 服役过程残余应力的演化

尽管列车载荷与速度对铁轨安全性并不完全清楚,但可确定铁轨头部残余应力水平会累积增

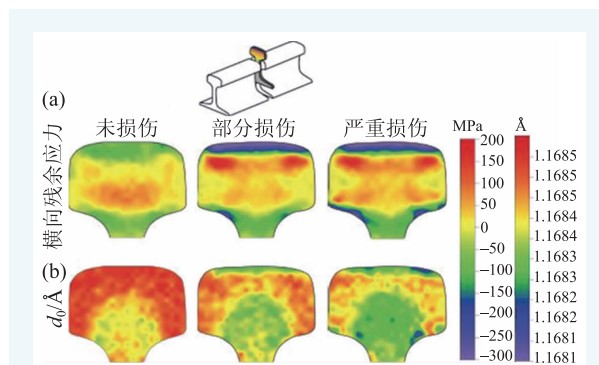


图7 不同服役历史铁轨的(a)横向残余应力及(b)点阵参数 d_0 的演变^[12]

加并可能导致灾难性的裂纹。为了给失效模型(是一种可预测结构可靠性寿命的模型)提供必要的的数据并为其他测试方法(大多有损)确定一个基准,美国国家标准及技术研究所采用中子衍射法测量了未用铁轨中的残余应力分布。布拉格研究所与澳大利亚铁路公司也开展了一项基于残余应力分析的研究项目,目的是监测铁轨踏面裂纹(钢轨滚动接触疲劳损伤的主要类型之一),探索其形成机制与抑制方法。

绝缘轨道接头是关乎铁路安全的关键构件,必须要满足结构完整性要求。在澳大利亚及世界其他地方的重载运输铁路线,由于轨道头的累积损伤,必须定期更换绝缘轨道接头。为阐明残余应力累积对绝缘轨道接头退化的可能作用机制,铁路改革协作研究中心发起了一项研究,即采用中子衍射测量在绝缘间隙附近(铁轨受损最严重的地方)铁轨端部的累积应力^[12]。测试结果表明,损伤积累最主要发生在顶部表面5至10 mm区域,同时随着铁轨服役过程而变得严重(见图7)。实测应力图将有助于铁路工程师更好地理解残余应力场的产生机制,从而开发出服役寿命更长的绝缘轨道接头,并确定最合适的轨道维修和更换方案。

3.3 材料行为机理的基础研究

中子与材料相互作用可反映点阵与磁结构等多个层面的信息。中子衍射应力谱仪样品台承重

大,空间足够,容易实现力、温度、磁、电等环境条件的加载。因此,特别适合原位研究材料弹塑性形变机制、固体相变(如磁驱/压诱马氏体相变等)过程以及物理效应(如磁弹效应等)机理^[13-16]。基于中子衍射原位研究,已在上述科学问题中取得不少进展。Wang等研究了不锈钢在拉伸过程中的点阵应变演化以及应力松弛对其性能的影响^[13]。Muránskya等采用原位中子衍射结合弹塑性自洽模型,研究了挤压Mg合金中形变孪晶与变形过程的关联^[14]。Wu等研究了单晶高温合金经热处理后的点阵畸变、错配与取向差^[15]。Pramanick等采用原位中子衍射研究了Ni—Mn—Ga单晶中的孪晶再取向与伪塑性应变^[16]。

4 中子小角散射的应用

材料中的微结构要素包括空位、位错、晶粒等,其尺度范围从纳米跨越至微米。随着中子小角散射(SANS)、中子超小角散射(USANS)与自旋回波小角散射技术的发展,中子散射技术可以全面测量材料内部上述尺度范围的微结构。与此同时,结合原位环境加载,可研究服役条件下材料内部微结构的演变过程与规律。这些信息是开发新型工程材料、理解服役性能与评价可靠性的基本科学依据。因此中子小角散射在材料科学基础研究方面是有力的分析技术,在工程材料应用领域也是很有必要的诊断工具。

4.1 氢行为

高强度钢中微量的氢即可引起早期的断裂(即氢脆)。由于氢在钢中的运动性与低溶解度,缺乏合适的监测工具,对氢行为(如扩散与捕俘)的理解也因此受限。SANS使金属中氢行为的定量理解成为可能。Ohnuma等采用SANS研究了钢中碳化钒相捕俘氢的行为^[17],Malard等研究了Fe—Mn—C钢中碳化钒沉淀相对氢捕俘的行为^[18],指出氢与钒的物理相互作用并非固溶方式。金属中结构缺陷如位错、层错也会捕俘氢。Ross等采用

SANS研究了位错捕俘氢的行为,并给出了定量分析结果^[19]。氢存储在可持续能源发展中起着关键作用。中子对氢具有高敏感性,SANS可给出氢的空间分布、局域聚集的信息,并实现原子尺度下室温储氢能力的测量。Pranzas等结合SANS与USANS研究了纳米MgH₂中吸放氢过程^[20]。基于SANS,还区分出MgH₂与Cr₂O₃(纳米添加剂),揭示其催化与破碎颗粒的双重作用。由于具有重量轻与高稳定性等优势,微多孔碳是储氢材料最具吸引力的候选之一。Tsao等采用SANS测试了纳米多孔碳中氢的空间分布^[21],实验证明了多孔网络的几何构型,并首次发现氢聚集形成柱状团簇,为室温下氢的存储机制提供了新思路。

4.2 氦泡

核能是当今世界能源结构中相当重要的部分。核能生产中产生的氦(He)对燃料与结构材料均有重要影响。He在固体中不溶解,趋向于形成He泡,其生长情况显著影响材料的力学性能。研究含He材料的力学性能衰退机制时,必需了解He泡参数(如密度与尺寸分布函数)。SANS可以在大体积范围内实现定量分析,同时通过衬度变换技术可提供He泡内气体密度的信息(用常规透射电镜不可能获得)。

低活性铁素体/马氏体(RAFM)钢在未来聚变堆中应用的重要问题之一,是需要耐受14 MeV的中子辐照。采用ILL的D11谱仪,Yu测试分析了欧洲97 RAFM钢中辐照诱导的纳米缺陷(小氦泡)分布^[22]。Coppol等采用ILL的D22谱仪,研究了F82H-mod钢(即低活性8-9Cr₂WVTa钢)中He泡的生长^[23]。实验发现,随着热处理温度的提高,He泡的体积分数与平均尺寸均逐渐增加(见图8)。常规透射电镜(TEM)仅测到单峰分布(图8中插图),而SANS的测量结果为双峰分布。Carsughi采用SANS研究了金属中He泡行为^[24]。实验发现,对大He泡的尺寸分布,TEM与SANS的测试结果一致。但是,由于分辨极限较低(约1 nm),

TEM无法测得小尺寸He泡的尺寸分布。

这表明SANS可测得更宽尺度范围的微缺陷分布(与TEM互补)。通常,TEM常用于观测位错环以及含高浓度He的He泡等结构缺陷,而SANS则用于定量研究晶粒之间的孔洞,含低浓度He的He泡与沉淀等相缺陷。与模拟结果的比对表明,仅仅计入TEM观察到的缺陷,并不能很好地解释RAFM钢的辐照硬化效应,而结合SANS获得的缺陷数量密度信息,则可以成功地建立模型。

4.3 晶粒之间的孔洞

高能炸药(HE)材料通常由奥克托今(HMX)晶体材料与粘结剂压制而成。HE材料中存在的晶粒之间的孔洞可产生局部热点,从而影响材料对刺激物的响应行为。因此,无论从安全还是材料性能角度,这一微观缺陷均值得关注。Mang等结合SANS与USANS,研究了高能炸药中的微观缺陷^[25]。实验发现,随着压力增加,缺陷尺寸递减。结合衬度变化技术,还给出了HMX—粘接剂、HMX—孔洞与粘接剂—孔洞之间的界面面积。SiC/SiC_r陶瓷复合材料在核能系统具有潜在的广泛应用。Hainbuchner等采用SANS与USANS研究了SiC/SiC_r中纤维之间的气孔分布^[26]。

4.4 沉淀/弥散相

高温合金的力学性能强烈依赖于基体中沉淀相的形貌与体积分数。Ratel等采用ILL的D11谱仪研究了Ni基高温合金单晶中 γ' 沉淀相的生长行为^[27]。Huang等采用SANS研究了Ni基高温合金中纳米沉淀在形变过程中的变化^[28]。Rogante采用SANS谱仪测试分析了Inconel 738试样经不同时效处理后沉淀相的变化^[29]。实验发现,在不太高的温度时,沉淀相体积分数快速增加,但其尺寸

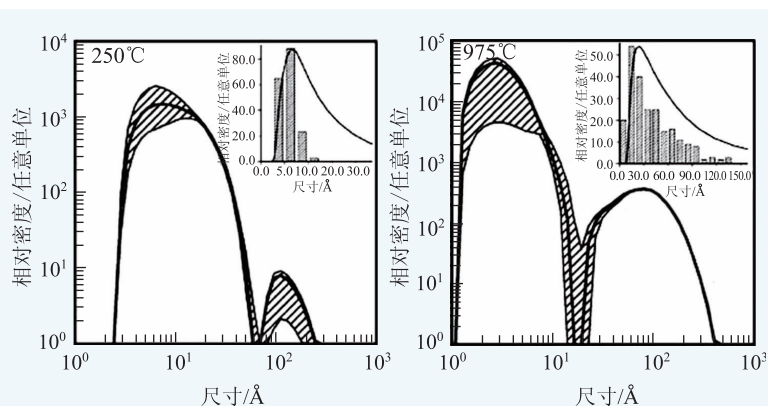


图8 不同温度热处理后低活性钢中的He泡分布^[23]

保持不变,而在较高温下,沉淀相首先发生轻微的溶解,然后尺寸随退火时间逐渐增大。同时,还研究了涡轮圆盘与叶片在服役过程中内部沉淀相的演变过程。

由于兼具强度与可成形性,铝镁合金适合用作汽车车身面板。在对汽车进行油漆烘焙时,会形成针状 β'' 增强相。然而,透射电镜或三维探针并不容易检测到该过程的变化。Chang等在ILL的D22谱仪上测试了Al—Mg—Si合金在时效过程中的沉淀相变化^[30]。实验发现,在直接人工时效的试样中, β'' 相数量远高于人工时效前进行了自然时效的试样。在汽车引擎中,活塞材料长期处于极端热机环境,而活塞材料Al 4032对不同热处理工艺非常敏感,需理解其在工作状态中内部微观结构的变化。通过SANS实验,可预判活塞材料内部微观结构信息并制定合适的热处理工艺,从而防止材料在使用过程中过早失效^[31]。

Kompatscher等采用法国ILL的D22谱仪测试了Ni—Ti合金中的沉淀相^[32]。实验发现,Ni—Ti试样经固溶处理后,在冰水淬过程中产生了半径约1 nm的沉淀相。沉淀相的形成很可能对马氏体转变产生影响。氧化物弥散强化(ODS)的FeCr合金具有高蠕变强度以及优良的抗辐照损伤性能,可在核设施中的较高温(高于800 °C)下安全工作。根据奥罗万(Orowan)机制,ODS钢(它是在马氏体钢和铁素体钢的基础上,通过细小氧化物颗粒来实现弥散强化作用)中氧化物颗粒间距是决定

材料力学性能的主要因素之一。纳米氧化物的尺寸依赖于其内部的剩余O含量。由于TEM的探测体积有限,难以定量评价纳米氧化物沉淀相平均尺寸与数量密度的差异。尽管通过高分辨透镜(HRTEM)可确定纳米氧化物的晶体结构,但由于基体效应也难以准确地确定其成分。Ohnuma等采用SANS方法定量分析了9Cr—ODS钢中纳米氧化物的颗粒尺寸分布与成分信息^[33]。

4.5 多孔结构

材料中自然存在或者人工引入不同尺寸的多孔结构,赋予材料丰富的性能(如吸收能量、高效催化等)。随着煤层气(从煤床中提取的天然气)的开采与生产的重要性得到认识,煤层的储气能力受到越来越多的关注。决定储存能力的主要参数即煤中微孔的体积分数与尺寸分布。Prinza等采用SANS研究了煤中的微孔结构^[34]。根据实验结果,可以分析微孔结构与煤对气体存储能力的关联。由于具有高热导性与高强度等特点,碳与石墨在高温应用极具吸引力。在应用于聚变装置中时,碳基材料的一个主要缺点是其在氢轰击下的化学腐蚀性。通过添加少量的合金元素,可能降低这种化学腐蚀性。为了理解掺杂物对石墨结构的修饰作用及其在内部分布,Mergia等采用SANS方法并结合超小角装置,测试了Zr, Ti掺杂石墨中的孔结构变化^[35]。实验发现3个明显的尺寸分布,还可观察到更大尺寸分布(超过1 μm)。需要说明的是,气体吸附与压汞法均不提供闭孔信

息,TEM仅给出孔连接的有限信息,而SANS则可同时给出开、闭孔的信息。

金属纳米多孔膜有望在催化剂、微型热交换器等方面得到应用。金属多孔膜研发的焦点在于制备阶段的优化。Strunz等采用德国柏林材料与能源中心的V4谱仪,研究了用Ni基高温合金制成的纳米多孔膜结构^[36]。多孔SiO₂可以用作催化剂载体和生物工程的促酶剂等,其内部孔结构决定了材料内界面面积,从而与材料性能紧密相关。德国马克斯—普朗克研究所Sel等采用SANS研究了介孔SiO₂中孔尺寸分布与孔连接性^[37]。

4.6 磁微结构

在降低稀土元素的含量并同时保持磁性能方面,硬磁纳米复相材料是未来永磁材料的可能候选者。对于这种新型的磁性材料,理解磁微观结构与性能的关系显得尤其关键。在表征磁微结构方面,磁力显微镜(MFM)与洛伦兹力透镜(LFTEM)等给出近表面结构信息,且外场下的原位研究受限(低于几十mT)。相反,SANS则可统计性地给出块体材料内磁微结构信息,且适合开展磁场下的原位研究(约10 mT至17 T)。Bick等采用SANS研究了Nd—Fe—B基纳米复合材料的磁化翻转过程^[38]。根据SANS实验,可得出磁化过程中硬磁相纳米颗粒周围的自旋不均匀特征长度。在电子通信技术向高频化与小型轻量化方向发展的形势下,纳米晶软磁合金具有突出优势。Erokhin等采用SANS结合微磁模拟方法,原位研究了纳米软磁合金的磁化过程^[39]。实验发现,随着施加的磁场强度逐渐增加,SANS二维图有如苜蓿叶形状,趋于呈明显的各向异性(见图9)。结合模拟计算可知,这是由纳米复合磁体中磁极子相互作用所致。

高温超导材料具有非常诱人的广泛应用。如果把第二类超导体放入相当强的磁场里,则会产生超导涡旋。涡旋的存在使第二类超导体出现许多有趣并有重要实用意义的特性。Eskildsen等通过SANS实验研究了超导体中的漩涡结构^[40]。由

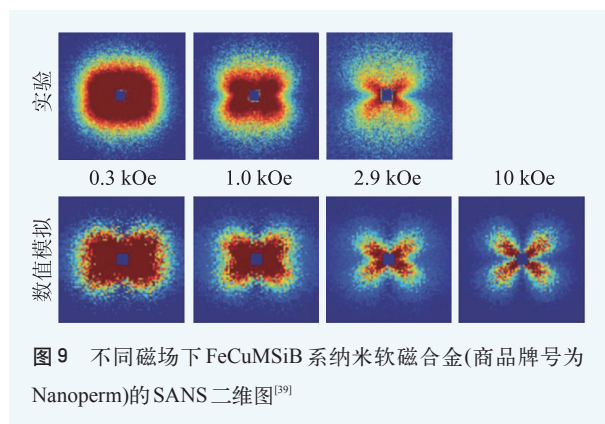


图9 不同磁场下FeCuMSiB系纳米软磁合金(商品牌号为Nanoperm)的SANS二维图^[39]

涡旋形状与取向可给出费米形状与能隙各向异性等信息。类似于超导中的Abrikosov涡旋点阵的研究方法, Mühlbauer等采用SANS研究了手性磁体MnSi中二维Skyrmion点阵的自发形成^[41]。对缺失倒反对称磁性材料, 实验确定了其中一种含拓扑稳定自旋态的新晶体有序形式。

5 结束语

中子散射技术是理解工程材料的独特工具,

可在核电工业、航空航天、交通运输等国家重要技术领域持续发挥基础作用。围绕多尺度应力场与微结构缺陷的定量研究, 中子散射技术必将在工程材料开发与服役可靠性研究方面作出直接或间接的贡献。在中子散射设施方面, 我国迈出了重要一步并加快了建设步伐。在不远的将来, 随着中子散射谱仪的逐步投入使用, 中子散射技术可在我国重要工程领域发挥积极作用。与此同时, 随着对其重要性认识的加深与应用的不断拓展, 中子散射技术也将推动基础科学研究的进步。

参考文献

- [1] Reimers W, Pyzalla A R, Schreyer A *et al.* Neutrons and Synchrotron Radiation in Engineering Materials Science: from Fundamentals to Material and Component Characterization. Weinheim: Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008
- [2] Withers P J. Rep. Prog. Phys., 2007, 70(12):2211
- [3] Richter D, Springer T. A Twenty Years Forward Look at Neutron Scattering Facilities in the OECD Countries and Russia. Technical Report, 1998
- [4] 陈波, 孙光爱, 黄朝强 等. 无损检测——测量残余压力的中子衍射方法. 国家标准, GB/T 26140-2010, 2011
- [5] Grillo I. Small-Angle Neutron Scattering and Applications in Soft Condensed Matter. In: Borsali R, Pecora R (eds.). Soft-matter Characterization. London: Springer, 2008
- [6] Rehm C, Barker J, Bouwman W G *et al.* J. Appl. Cryst., 2013, 46(2):354
- [7] Los Alamos National Laboratory. Los Alamos Neutron Science Center Activity Report, 2011
- [8] Brown D W, Holden T M, Clausen B *et al.* Acta Mater., 2011, 59(3):864
- [9] Prime M B, Gnäupel-Herold T, Baumann J A *et al.* Acta Mater., 2006, 54:4013
- [10] Staron P, Cihak U, Stockinger M *et al.* J. Neutron Res., 2007, 15(3-4):185
- [11] Robinson J S, Hossain S, Truman C E *et al.* Mater. Sci. Eng. A, 2010, 527(10—11):2603
- [12] <http://www.ansto.gov.au/>
- [13] Wang H, Clausen B, Tomé C N *et al.* Acta Mater., 2013, 61(4):1179
- [14] Muránsky O, Barnett M R, Luzin V *et al.* Mater. Sci. Eng. A, 2010, 527(16):1383
- [15] Wu E D, Sun G A, Chen B *et al.* Acta Mater., 2013, 61(7):2308
- [16] Pramanick A, An K, Stoica A D *et al.* Scripta Mater., 2011, 65(6):540
- [17] Ohnuma M, Suzuki J, Wei F *et al.* Scripta Mater., 2008, 58(2):142
- [18] Malard B, Remy B, Scott C *et al.* Mater. Sci. Eng. A, 2012, 536:110
- [19] Ross D K, Stefanopoulos K, Kemali M. J. Alloys Compd., 1999, 293—295:346
- [20] Pranzas P K, Dornheim M, Bellmann D *et al.* Physica B, 2006, 385—386:630
- [21] Tsao C S, Li M, Zhang Y *et al.* J. Phys. Chem. C, 2010, 114(47):19895
- [22] Yu G. Analysis of Nano-sized Irradiation-induced Defects in Fe-base Materials by Means of Small Angle Neutron Scattering and Molecular Dynamics Simulations. Ph. D. Dissertation. Switzerland: EPFL, 2008
- [23] Coppol R, Klimiankou M, Magnani M *et al.* J. Nucl. Mater., 2004, 329—333:1057
- [24] Carsughi F. Bull. Mater. Sci., 1997, 20(4):467
- [25] Mang J T, Hjelm R P, Francois E G. Propellants Explos. Pyrotech., 2010, 35(1):7
- [26] Hainbuchner M, Villa M, Baron M *et al.* 4th IEA Workshop on SiC/SiC Ceramic Composites for Fusion Application. Frascati, 2000
- [27] Ratel N, Bruno G, Demé B. J. Phys. Condens. Matter., 2005, 17(43):7061
- [28] Huang E W, Liaw P K, Porcar L *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93(16):161904
- [29] Rogante M, Lebedev V T. Mater. Des., 2008, 29(5):1060
- [30] Chang C S T, Heinemann A, Dewhurst C *et al.* 13th International Conference on Aluminum Alloys. Pittsburgh, 2012
- [31] Rogante M, Lebedev V T, Nicolai F *et al.* Physica B, 2005, 358(1—4):224

- [32] Kompatscher M, Demé B, Kostorz G *et al.* *Acta Mater.*, 2002, 50 (6): 1581
- [33] Ohnuma M, Suzuki J, Ohtsuka S *et al.* *Acta Mater.*, 2009, 57 (18): 5571
- [34] Prinza D, Pyckhout-Hintzen W, Littke R. *Fuel*, 2004, 83(4—5): 547
- [35] Mergia K, Stefanopoulos K L, Ordás N *et al.* *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2010, 134(1—3): 141
- [36] Strunz P, Mukherj D, Šaroun J *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, 247(1): 012023
- [37] Sel O, Brandt A, Wallacher D *et al.* *Langmuir*, 2007, 23(9): 4724
- [38] Bick J P, Honecker D, Döbrich F *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(2): 022415
- [39] Erokhin S, Berkov D, Gorn N *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 85(2): 024410
- [40] Eskildsen M R, Forgan E M, Kawano-Furukawa H. *Rep. Prog. Phys.*, 2011, 74(12): 124504
- [41] Mühlbauer S, Binz B, Jonietz F *et al.* *Science*, 2009, 323(5916): 915

潮湿的沙有助于埃及人 建筑金字塔吗?

建筑古埃及金字塔的人可能向沙漠的沙子里注水, 以便于拖动巨大的雪橇。德国科学家 Christian Wagner 和他在荷兰、伊朗及法国的同事们, 通过研究不同类型的沙中摩擦力与水的含量之间的关系得到了上述结论。他们发现, 埃及沙漠中的沙子在弄湿后变得特别滑溜, 这一现象可能被用来搬运建筑金字塔的巨石。

Christian Wagner 的研究工作是受到古埃及的一幅壁画的启发(见图 1)。壁画上画着约公元前 1800 年前一座巨大的雕像在沙地上用雪橇托运。这幅画的一些细节一直使研究埃及的史学家们困惑不解: 一个人好像在向雪橇前面的沙地上泼水, 而其他人在给他送水。

一些历史学家认为, 泼水这一动作可能是某种仪式, 而 Wagner 等怀疑这是为了减小雪橇与沙地之间的摩擦力而采取的措施。这种想法受到 2007 年 Wagner 等的工作的启示, 那项研究工作表明, 只需少量的水用作润滑剂就可减少在管道中流动的沙子的摩擦力。

为了检验他们的理论, 研究者们测量了在不同种

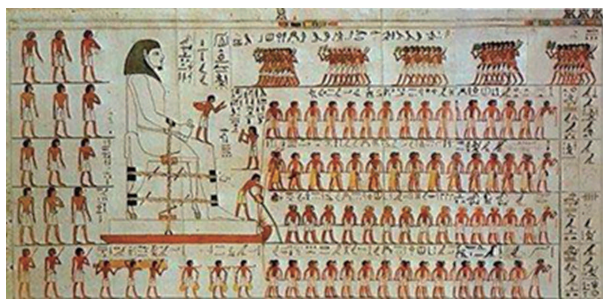


图1 古埃及人用雪橇拖运雕像(复制品)

物理新闻和动态

类的沙子上拖动的雪橇所感受到的摩擦力。研究团队所用的雪橇由 PVC 材料制成, 面积为 $11 \times 7.5 \text{ cm}^2$, 边缘做成圆角以模仿古代的雪橇。雪橇上装有重物, 使其产生每平方米 250 kg 的重力, 这与埃及雪橇装满时一样。用一种拉力检测器来拉雪橇, 并测量拖动雪橇时所需要的力。研究人员可以根据测量结果计算动摩擦系数。他们发现, 向沙子上洒水确实降低了摩擦, 但并不是由于水使沙子能更自由地移动, 其实水起着相反的作用。

研究人员很快意识到沙子在雪橇前堆积起来是摩擦力的主要来源。如果沙子是干燥的或略有些潮湿, 那么这些沙子被雪橇推动时很容易堆积起来, 使雪橇很难拉动。但是在沙子上加些水之后, 沙粒便开始粘在一起, 形成一种像水泥一样的坚硬的表面, 使得雪橇可以更容易在上面滑过。在 2007 年 Wagner 的研究中, 曾观察到过这种沙粒之间的粘连。

在对某一种沙子进行的实验中, 当沙中的水含量达到约 5% 时, 动摩擦系数减小到一半。这种沙子与在埃及的沙类似, 颗粒大小不一。这就意味着将沙子弄湿为古埃及建筑者们提供了便利。此项研究结果还表明, 古埃及金字塔的建设者们很幸运, Wagner 等用含有大小相同的沙粒的沙子进行实验时, 发现摩擦力的减小没有类似埃及的沙子那样明显。这可能是因为沙粒尺度分散的沙子比沙粒大小单一的沙子可以聚集得更紧凑。另一项重要的发现是添加更多的水时, 摩擦力又会增加, 水含量达到 10% 的沙子的摩擦力超过干燥沙子的摩擦力。其中的原因正在研究中。有关论文发表在 *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 175502。

(周书华 编译自 *Physics World News*, 6 May 2014)