

中子小角散射讲座

第三讲 中子小角散射在材料科学中的应用

张志友

(烟台大学物理系)

X射线小角散射在材料科学中是分析物质结构的重要手段之一^[1]。由于中子吸收截面小,所以中子小角散射可以采用较大的厚块样品。长波长的冷中子,既可以避免X射线结晶学中的双布拉格衍射,又可以在较小的散射矢量 Q 范围内研究中子散射强度的分布。某些近邻元素(如Al, Mg等),对X射线的散射能力几乎一样,而它们的中子散射振幅则是无规的。所以,中子小角散射又特别适宜研究相邻元素合金中的分凝现象。中子具有磁矩,能与磁性物质相互作用,产生磁的小角散射。

这里应当强调指出,所谓“小角”,是指小的散射矢量 $|Q|$ 值,大小范围约为

$$0 < Q < \pi/d_s, \quad (1)$$

其中

$$Q = 4\pi \sin \theta / \lambda, \quad (2)$$

d_s 为样品中结构单元间距, 2θ 为散射角, λ 为冷中子波长($\sim 1\text{nm}$)。小角一般是指 5° 以下的范围。在此范围内,我们所感兴趣的散射强度是由线度为 $1-10^2\text{nm}$ 的非同质所产生的。

一、在冶金学中的应用

1. Al-Zn合金中纪尼叶-普雷斯顿(G-P)区的研究: 以Al为基的合金中G-P区的研究,在文献[2-4]中都有了大量的介绍。对Al-Zn合金的研究,主要集中在相分离仅引起弹性畸变的早期。人们对这个阶段的相分离提出了两种不同的机制: 在高于亚稳分解温度 T_s 时,过饱和固溶体是亚稳态,此时的相分离是先成核,再生长;当低于 T_s 时,得到不稳定固

溶体,发生亚稳分解,这个阶段有Cahn的线性近似理论解释^[2]。所以,研究Al-Zn合金的实验分别在两个温度范围进行^[6-8]。这里需要强调指出的是,尽管X射线小角散射研究Al-Cu及其它以Al为基的合金的G-P区将近半个世纪,刚刚发展起来的中子小角散射却能够在更小的 Q 范围内给出分辨率较高的散射曲线(图1,图2)。图1中的样品Al-6.8at.% Zn在 230°C 作热处理,然后就地冷却到三个时效温度 110°C , 124°C 和 132°C 。根据Junqua等人的X射线实验结果,这种合金的亚稳分解温度 T_s 为 129°C 。时效温度为 110°C ,显然低于 T_s ,但从小角散射曲线上可以看到,30min时

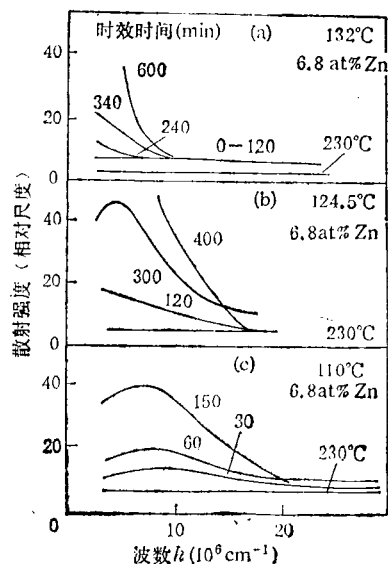


图1 Al-6.8 at.% Zn的就地X射线小角散射曲线(样品在 230°C 均匀化,然后迅速冷却至时效温度)

(a) 132°C ; (b) 124.5°C ; (c) 110°C

(时效时间从30-600min不等)(Allain et al., 1974)

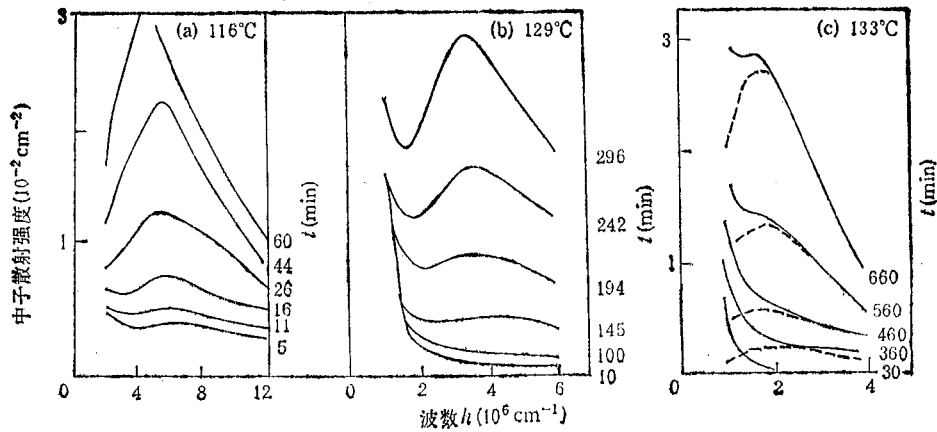


图2 Al-6.8at.% Zn的就地中子小角散射曲线(样品在350°C均匀化,然后冷却到时效温度)
(a) 116°C; (b) 129°C; (c) 133°C (Laslaz et al., 1977)

便显示出极大. 小角散射的立即出现和呈现极大,这都是亚稳分解的证据. 而样品在132°C时效处理时,该温度正好高于亚稳分解温度 T_s . 时效120min后,什么动静也没有,只给出散射背景. 当时效至240min时,散射曲线才隐约可见一点点变化,但在所测 Q 值范围内,不出现极大值. 需要孕育期以及没有极大值,恰好是核化生长型的证据. 但是法国的科学工作者,根据中子小角散射得到的曲线,对X射线研究的结果提出了异议. 他们的实验是在格勒诺布尔的劳厄·朗之万研究所内的分辨率较好的 D_{11} 小角散射谱仪上进行的,结果如图2所示. 他们认为“孕育期”的定义只是时间标度(即长短)的问题;而X射线散射曲线上不出现极大,是小角散射谱仪分辨率的问题. 他们将样品分别在116°C, 129°C及133°C进行时效处理,从实验曲线上不难看出,每个时效温度上都有极大值出现,只不过随着时效温度的增加,极大值峰的高度渐渐下降而已. 为此,他们提出了新的解释^[7].

2. 其它的合金系统,如Al-Mg, Al-Si等,由于相邻元素对中子的散射振幅不随原子序数作规则变化,所以中子小角散射能对它们进行相分离的研究.

3. 近年来,Ni合金的相分离的研究也不少见. 这些合金是Ni-Al, Cu-Ni, Au-Ni以及Fe-Ni等.

4. 用中子小角散射在玻璃态的金属和氧化物中也观察到相分离,例如含有12mol% Na_2O 的 SiO_2 熔体^[9], Al_2O_3 - SiO_2 等.

5. 由中子小角衍射提供的II型超导体中磁通线点阵的质量信息,恰好与冶金工艺的变量有关^[10].

二、研究材料的缺陷结构

1. 非破坏性探测

由于中子吸收截面小,所以比较大的整个工业部件可以用来接受中子辐照. 最成功的例子是意大利的物理学和冶金学工作者的研究^[11]. 他们研究以Ni为基的合金材料制成的航空和水力涡轮机的叶片,发现有半径20—30nm的颗粒存在,这严重地影响着涡轮机的使用寿命. 结果表明,当涡轮机工作到16000h后,中子小角可以“察看”到叶片的中部和顶端的颗粒在长大;工作到60000h之后,颗粒的半径接近90nm. 使用专门的计算程序,可以定量地计算出这些颗粒的尺寸分布及其相应的数量.

2. 位错

位错的中子小角散射理论为Schmatz等人所概括^[12,13].

一般位错即使是高密度的位错,产生的小角散射强度总是很低,常为双布拉格衍射所淹没. 长波长的冷中子小角散射可以用来揭示位

错的某些散射性质。位错的小角散射是由位错核周围的密度变化所造成，现已明白螺旋位错对小角散射无贡献。

实验结果发现，位错的散射强度比起表面的不规则性，夹杂物或气孔的散射强度要低得多。人们总是对接近饱和的磁性晶体的位错散射更加感兴趣，因为此时有较高的散射强度，可以更加精确地进行分析。Göltz 对形变 Fe 单晶的位错作了研究^[14]。

3. 辐射损伤

一般情形下，低能量的冷中子不会造成样品的伤害。这里所说的辐射损伤是指某些将要在核反应堆中工作的器械，预先进行的一次“试用”。

冷中子源的储存液氢或液氘的铝质容器，安装在反应堆中热中子通量较高的地方，Al 常因俘获热中子而产生可观的硅。为了研究该铝质容器经中子辐照后能否引起机械性能的变化，Kostorz 作了一系列 Al-Si 合金的研究^[15]。经辐照后的样品再回火到室温附近，并未发现 Si 集聚成团的迹象。

用于中子高剂量辐照研究的材料还有石墨、单晶硅、半导体 GaAs 和金属 Zr 等。

经电子辐照的样品 CuNi, CuNiFe 等合金，用中子小角散射可研究其原子的聚集与分解^[16]。

4. 空穴

用于航天技术的某些多晶、单晶材料，经疲劳和蠕变成穴的现象，自 1978 年以来，一直为美国科学家所重视^[17]。他们选用纯铜和铝合金来研究疲劳感生晶粒间界空化过程。研究的样品尺寸为 $9.5 \times 6.5 \times 6.5 \text{mm}^3$ ；疲劳过程，即反复弯曲过程，反复频率为 17Hz，反复次数约为 $3.5 \times 10^4 - 6.2 \times 10^5$ ；实验环境是在 405°C（熔化温度的一半）、纯化了的氩气氛中进行。中子小角散射结果表明，空穴体积分数随着疲劳时间的增加而增大。

中子小角散射研究疲劳感生空穴，从而可预言航天材料的使用寿命，现已引起人们的极大兴趣。这一新技术也应为我国有关部门所重

视。

三、在磁性材料中的应用

中子的磁的小角散射是 X 射线所无能为力的。中子磁矩和磁性材料的局域磁化相互作用，其功能如同探针一般，可以很好地了解磁矩排列的详细情形。实验过程中，采用外加磁场饱和磁化样品后，可以将核散射与磁散射完全分开。磁的小角散射项为

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{mag}} = \frac{1}{N} D_{\mu} |M^{\perp}(\mathbf{Q})|^2, \quad (3)$$

$$M^{\perp}(\mathbf{Q}) = \mathbf{M}(\mathbf{Q}) - \mathbf{Q}\{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{M}(\mathbf{Q})\}/Q^2, \quad (4)$$

$$\mathbf{M}(\mathbf{Q}) = \int_V \mathbf{M}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (5)$$

式中 $D_{\mu} = 0.29 \times 10^{-24} \text{cm}^2$ ， $M^{\perp}(\mathbf{Q})$ 是垂直于 \mathbf{Q} 的磁化密度 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ 的傅里叶变换的分量， $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ 的大小是用单位体积内的玻尔磁子数表示。显而易见，均匀磁化（即饱和磁化）的样品的小角散射为零。当临近饱和磁化时，磁化密度 $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ 可能有取向和大小的涨落，从而产生小角散射。

1. 非晶态材料

中子小角散射用于研究 Fe-Ni-Mo-B 合金

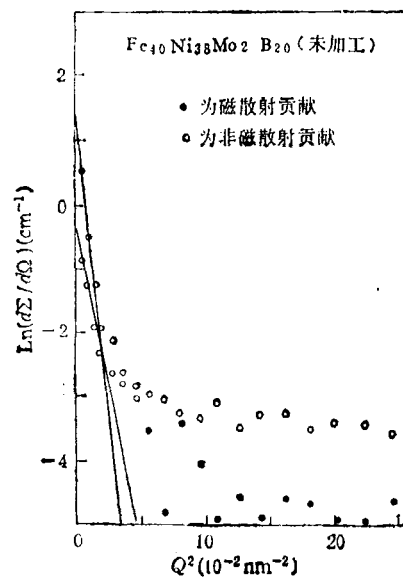


图3 中子小角散射强度的纪尼叶作图

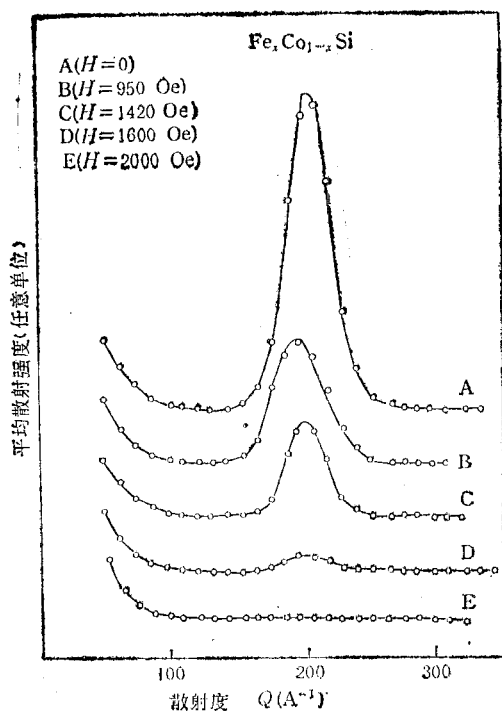


图4 不同磁场下, 旋磁材料 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ 的中子散射平均强度

中磁的和核的均匀性, 有过不少报道。王震西等人的工作要算比较成功的^[18], 他们首次清楚地将核散射和磁散射分开, 得到了室温下 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_2\text{B}_{20}$ 样品的回转半径 $R_G(\text{mag.})$ 约为 23nm 和 $R_G(\text{nul.})$ 约为 20nm, 小角散射强度的纪尼叶作图如图 3 所示。

2. 旋磁材料

旋磁材料结构的测定, 只有求助于中子小角衍射(在同一台小角散射谱仪上进行)。Beille 等人对 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{Si}$ 合金的旋磁结构作了研

究^[19]。样品是在 4.2K 和 30K 之间的温度并施加外加磁场直至 3kOe, 观察不同的外加磁场对样品的中子散射强度的影响。当外加场为零时, 温度为 4.2K 情形下, 推出 $\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}$ 的螺旋周期为 29.5nm, 测量结果如图 4 所示。

- [1] V. Gerold, G. Kostorz, *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 376—404.
- [2] 许顺生, 金属 X 射线学, 上海科学技术出版社, (1964), 445—469.
- [3] M. Murakami et al., *Acta Metall.*, **17**(1969), 1517—1521.
- [4] S. C. Aqarwal and H. Herman, *Rev. Siemens*, **41**(1974a), 34—40.
- [5] J. W. Cahn, *Acta Metall.*, **10**(1962), 907—913.
- [6] D. Allain et al., *Scripta Metall.*, **8**(1974), 831—836.
- [7] G. Laslaz et al., *Phys. Status Solidi A*, **41**(1977), 577—583.
- [8] A. M. Flank and A. Naudon, *J. Appl. Cryst.*, **10**(1977a), 151—155.
- [9] M. Roth and J. Zarzicki, *J. Non-Cryst. Solids*, **16**(1974), 93—100.
- [10] G. Lippmann et al., *Philos. Mag.*, **33**(1976), 475—491.
- [11] P. Pizzi et al., Proc. World Conf. Non-Destr. Test. 8th, (1976), 317.
- [12] W. Schmatz, *Rev. Nuovo Cimento*, **5**(1975), 398.
- [13] H. Scheuer, Dr. Rer. Nat. Dissertation, Universität Bochum, Germany, (1977), 3—10.
- [14] G. Göltz, Dr. Rer. Nat. Dissertation, Universität Stuttgart, Germany, (1976), 2—15.
- [15] G. Kostorz, *Z. Metallkd.*, **67**(1976), 704—710.
- [16] H. W. Gölling et al., Annual Report, Institut Laue-Langevin, (1980), 310.
- [17] J. G. Cabafias-Moreno et al., Fatigue Mechanisms: Advances in Quantitative Measurement of Physical Damage, American Society for Testing and Materials, (1983), 95—114.
- [18] Z. X. Wang et al., *J. Magn. Magn. Mat.*, **28**(1982), 143—148.
- [19] J. Beille et al., *J. Phys. F*, **11**(1981), 2153—2160.

1989 年第 4 期《物理》内容预告

高温氧化物超导体的特征化(赵忠贤); 对新型超导体的研究使旧问题复苏(A. Khurana); 极性/非极性半导体异质结构(蒋维栋等); 高能粒子加速器(徐建铭); 三维显示技术(王本等); 穆斯堡尔谱学数据处理方法的最新进展(孙小铎等); 探测地下水参数的同位素示踪仪及其应用(陈建生); 单晶点阵常数的赝 Kossel 法(张建中); 数字实验室(K. H. A. Winkler

等); 引力辐射探测实验中的非相关检测(管同仁等); 生命系统的超弱光子辐射(顾樵); 莱曼 α 森林(陈建生); 丁铎尔及其物理学著作传入中国(王锦光等); 评《凝聚态物理学丛书》之一——《铁磁学》上册(刘宜华等); 静电场治疗装置(张福学); 具有金属反射腔的半导体平面发光器件设计原理(方志烈等)。