

核微探针在材料科学中的应用

J. W. McMillan

摘要:自从核微探针问世以来,它已广泛地用于材料科学的研究。这种方法用于测量元素和同位素的能力取得了突出进展,对于元素和同位素的测量是通过核反应分析(NRA)、粒子激发X射线发射(PIXE)、卢瑟福背散射(RBS)和弹性反冲分析(ERA)进行的。这种方法在多维结构测量中的应用已经显著增加。这些应用涉及到在制作、装配和维修期间材料结构的改变,而这些改变会强烈地影响材料的性能。本文的例子取自等离子体聚变研究、航空工业、催化、动力生产、磨损和核动力工业。

1. 引言

自从Cookson和他的同事们提出第一个引人注目的核微探针以来,这种装置已经广泛用于材料分析。钢中轻元素活动范围的研究已经用作快堆燃料的表面处理。如果引进核微探针方法测定C、Ni和B的分布,上述研究就会变得容易进行。在其后的数年中,随着核微探针数目的增加,它们的多种用法已经表明在材料制做、装配和维修期间的研究中有其极其宝贵的价值。已经有一连串的综合评述了这个课题。我们不想广泛评述这个课题,本文只研究它在若干领域里的进展和应用。这些领域包括等离子体聚变研究、航空工业、催化、动力产生、磨损和核动力工业。本文的重点在于核微探针分析的一些应用、优点以及在材料科学中能够解决的问题。

2. 应用

2.1 等离子体聚变研究

最近报导了相当数量的核微探针研究,都与等离子体聚变研究材料有关。

Doyle和各种合作者描述了许多有创见的工作。注意力集中在多维分析的意义、弹性反冲分析(ERA)的效率和外束卢瑟福背散射分析用于托卡马克限制器的检测上。几

篇论文报导了对涂覆石蜡限制器的碳化钛的Ti和C分布进行三维分析的研究。用6MeV质子的RBS跟踪研究可能作为金属微滴的Mo的运动,这运动从辉钼限制器环到石蜡限制器,然后扩散进入限制器,并且通过进一步的等离子体交换离开表面区。用20MeV $^{28}\text{Si}^{4+}$ 离子的ERA,测定了经H等离子体辐照后Si中H的分布。

Scfield等用核微探针检测了用于等离子体诊断的DITE托卡马克的碳圆盘收集器。分别用D(^3He , P) ^4He 反应和粒子激发X射线发射(PIXE),测量了D和杂质离子的分布。静态辐照圆盘的检测,允许对在磁场中离子的回转半径进行测定,当然对离子的能量或电荷态也可测定。转动圆盘的检测允许研究放电的暂时行为。

Engelmann和他的同事们已经作出报导,对Fontenay—aux—Roses托卡马克的石蜡限制器中杂质和D分布他们所进行的测量。他们还描述了有关D和T测定的一些新颖的工作,这些测定是对直径100到200 μm 的薄壁微球进行的。测定中所用的反应是D(d, γ)T和T(d, n) α 。他们还研究了在各种温度下气体存储期间的演变。

Heck刚刚利用三维分析,研究了氧化锂等离子体反应堆增殖堆的锂与不锈钢包壳的相互作用。 $^7\text{Li}(p, \alpha)\alpha$ 反应用于测定Li,而PIXE和质子RBS分别用于测定Cr和O的分布。这些测量发现了下述可能性,即在用氧

化锂轰击钢的期间形成了Li的铬化物。

2.2 航空工业

用核探针分析研究了与航空航天有关的大量问题，G'Agastino和他的同事们对此已做了总结。实验表明壁在D中的损坏，与其说是与氧的轰击不如说是与H和C的轰击有关。当在航天实验室轨道飞行器的零引力环境中使用时，已经研究了Li在黄铜中的分离。核微探针分析还用于研究Al合金的应力关系，所用方法为测量H分布。

对于航空航天应用来说，Li/Al合金已取得突出成就。Schulte等已报导了来自两合金中的Li丢失的研究。用25MeV ^3He 离子和反应 $^7\text{Li} (^3\text{He}, \text{Po}) ^9\text{Be}$ 检测了剖面谱。已经验证了Li丢失和微观硬度之间的很好的对应关系。Degréve等刚刚报导了最新研究，即用几种探针方法的组合定量分析了Li/Al合金中的相互金属相。核微探针检测依靠用2.8MeV质子进行辐照。质子激发 γ 发射(PIGE)用于检测Li和Al，方法为测量来自前者的472KeV γ 射线和来自后者的843与1013KeV的 γ 射线。PIXE已用于测定Li/Al/Zn合金中的Zn。业已鉴别了新的相位、选定的 τ 和类似于 Al_5ZnLi_3 的结构。在Al/Li/Si合金中的三元相态、T相态已经证实了具有 $\text{Al}_2\text{Li}_3\text{Si}_2$ 的结构。

用于航空器的组合材料耗去了重量和费用，在用粘合剂粘合时就更是如此。为了研究石蜡/环氧树脂合成物粘接的长期性能，他们选定了辐照含氘化水蒸汽的大气的题目。他们测定了水湿的程度和速率，方法是用核微探针检测选定的样品，用D ($^3\text{He}, \text{P}$) ^4He 反应测量氘。实验测定的结果和用Fickian扩散的预期值符合甚好。核微探针测量同位素示踪剂的能力，在这个应用中是个明显的优点。

核微探针分析也已用于航空器能源部件的研究。Olabanji和Calvert研究了在提高氧化物附着物的附着中Y的效力。这些附着物附着在航空器能源汽轮机的叶片上，这些叶

片是由Co/Cr/Al/Y合金制成的，并且工作在1080°C温度下。PIXE已用于测量表面上Y浓度的增加。McMillan用磁捕集器收集来自喷气式飞机能源传动装置箱的磨损粒子，然后进行检测。当两个传动装置系列的不同只是涉及到它们的碳化程度不同时，已用碳分析对粒子来源进行了鉴别。尽管这两个传动装置的含碳量分别为 $0.31 \pm 0.1\%$ 和 $0.11 \pm 0.04\%$ ，对于这两种情况下磨损粒子的结果是 $0.29 \pm 0.02\%$ 和 $0.31 \pm 0.5\%$ 。这些研究允许瞬时更换磨坏了的组件。

2.3 催化

在评论核物理对材料技术的作用时，Conlon讨论了加速器技术在检测催化剂中的作用。特别是加速器方法能够用于标征催化剂在生产和应用期间的特性。尽管Cairns和Cookson在早期工作中没有微束可供使用，研究仍然表明了PIXE在评价汽车排气装置催化剂质量和催化剂不同配方对Pb中毒抑制本领的能力。上述催化剂是含钢的特殊Al。另外一种汽车排气装置催化剂用含Pt、Rh和Pd的Al涂覆陶瓷蜂窝，也已用微束PIXE进行检测研究了它的特性。当在催化剂表面能够观测到Pb沉积物时，活性成分的分布在工作期间无实质改变。

催化剂的炼焦和再生已经用于碳氢化物的热液革新，这些过程都用核微探针方法进行了研究。Wright等检测了在各种剖面催化剂小球中C和Pd的分布，观测到的C浓度上的变化与预期行为相符。Sofield等在同样材料上完成了微束ERA，以便测量H剖面图，所用 λ 射束是 $2.5\text{MeV}^3\text{He}^+$ 离子。通过上述结果的综合，就能够估计C/H的比值。

Maggiore等用2.5MeV质子的微束RBS，研究了燃料电池电极中的分散的催化剂。对于在磷酸中易发生的恶劣工作条件的情况，他们已经测量过Pt和V的相互金属催化剂的V组分运动。

2.4 动力工业

常规动力生产的几个方面包括热交换器

性能、焊缝生产、飞灰构成，都已成了核微探针研究的课题。

先用天然丰度的O蒸汽再用浓缩 ^{18}O 蒸汽相继辐照的方法，已经研究了铁素体钢热交换器的氧化机制。利用 ^{18}O (P, α) ^{16}N 反应和PIXE对数节管道进行核微探针分析检测，就能够同时分别测定 ^{18}O 和过渡金属Fe和Cr的分布。用O或Fe离子通过扩散穿过O薄膜的方法，就能够控制氧化过程。这两个研究都表明了核微探针分析同位素灵敏度的重要性。

焊缝在许多工业应用中都起着重要的作用。对于核动力装置中焊缝的核微探针检测已有描述。一般说来，轻元素分布可用NRA测定，而合金元素分布用PIXE测定。最近已用核微探针分析研究了常规电力产生装置的蒸汽管道中焊缝的损坏。穿过母体合金0.5%Cr/Mo/V和焊缝2.25%Cr/1%Mo的界面线，用 ^{12}C (d, P) ^{13}C 反应和PIXE测量了C和Cr的分布。测量结果在图1(略)中给出。母体金属的去渗碳和焊缝金属的渗碳，这两者在图中都是清楚可见的。碳分布与微观硬度测量是密切相关的。为了清除这种类型的损坏，在没有改变合金的情况下，进行了一些实验，以便找到在焊接时和焊前热处理时减小C移动的条件。

在燃烧产物中来自煤的痕量元素的分布，对于环境保护和金属回收都是至关重要的。核微探针与其它技术相互结合，已用于测定飞灰粒子的成分。用PIXE已经测定了来自Yugoslavian发电站飞灰粒子的沿半径方向的各种元素的分布。已从K、Ca和Fe分布中鉴别出磁粒子和非磁粒子。

2.5 磨损

当核微探针的使用还不太广泛的时候，磨损是一个有趣的研究领域，对离子注入更是如此。离子注入用于改善许多材料的耐磨性能。Hartley描述了轻离子和重离子的注入各自对金属磨损性能的影响。他使用 $2\text{MeV}^4\text{He}^+$ 离子的微束RBS，检测了磨损实验前后钢中

Pb、Sn和Ag的分布，并且发现当Sn和Ag丢失时Pb依然存在。

在2.2中已经描述过如何使用核微探针分析检测磨损粒子。

2.6 核动力工业

自从核微探针分析问世以来，在核动力工业的材料问题中它一直起着重要的作用。最近McMillan和他的同事们已经报导了四个最新的应用。其中的三个应用都说明在工业中这种方法的同位素灵敏度的特殊重要性，并且一些元素的同位素或许会起干扰作用。

用核微探针检测剖面谱的方法，测量了奥氏体钢中T的分布。实验所用的反应是 $\text{T}(\text{d}, \text{n})\alpha$ 反应，用 1.5MeV D进行辐照并测量 0° 射出的中子。这种方法已经得到ppm的出色灵敏度，并且用保持束流强度低于 $0.5\text{pA}\mu\text{m}^{-2}$ 的方法能够避免T的丢失。当用H和它的同位素检测材料时，总是需要小心谨慎。当用同样的分析条件时，有关铁氧体钢的系列研究已经取得成功，这是因为辐照期间浓度的改变。

用核微探针检测了充分燃烧过的快堆燃料棒。实验结果表明，通过 $^{16}\text{O}(\text{n}, \alpha)^{13}\text{C}$ 反应在氧燃料中产生了放射性 ^{13}C ，接着 ^{13}C 由燃料中放出并扩散进入钢包壳。 $^{13}\text{C}(\text{d}, \text{P})^{14}\text{C}$ 和 $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{P})^{13}\text{C}$ 反应已经分别用于同时测定 ^{13}C 和 ^{12}C 。

在 B_4C 快堆控制棒中烧过的 ^{10}B 的径向改变，能够用核微探针和 $^7\text{Li}(\text{P}, \alpha)\alpha$ 反应进行测量，前提是烧过的产物 ^7Li 不扩散的话。这种行为直到最近才观测到，就是金相仪显示的径向切片中的黑环，而这与图2(略)中看到的 ^7Li 的高浓度是一致的。在 ^{10}B 充分燃烧和工作温度更高时，会引起 ^7Li 的移动。

Harwell的核微探针已用钢系元素研究钢表面的杂质。RBS、PIXE和NRA的组合，已分别用于钢系元素的 $0.1\mu\text{gcm}^{-2}$ 的灵敏探测、中等质量元素和轻元素的测定。实验表明，重的Pu杂质与轻元素杂质有关，并且穿

入这样的区域的深度大于 $2\mu\text{m}$ 。在象坑这样的物理上不完善处的块中，也已发现了杂质。

Olabanji和Calvert关于用核微探针检测Fe 9%Cr合金（渗杂0.3%和0.6%的Si）上氧化膜的论文，回顾了该方法用于检测反应堆钢和合金的氧化过程。在上述研究中，质子RBS已用于检测薄膜的化学计量法，而此时Si在接近氧与金属界面线处的累积用PIXE检测。Si的存在改善了氧的附着和侵蚀电阻。

3. 结论

本文虽然略去了核微探针分析在材料科学中的一些应用（例如薄膜和薄箔测量），

仍然可以明显地看出这种方法应用的广泛。

在最近几年，这个方法的重要特点是走向多维分析能力的开拓，并发挥包括RBS、PIXE、NRA和ERA在内的联合研究的优越性。这些特点的利用范围在不断展览，且随着分辨本领的提高也引进了一些新的应用领域，其中包括晶界研究。但是，在通常情况下，简单的低分辨测量经常已经是足够了。尽管在方法学上的进展仍会受到促进，但是除非这种进展在经济上是有吸引力的或者在方法上是有生命力的，否则它们对于有吸引力的材料问题的研究将是没有什么实践价值的。

[中科院周岳译自Nucl. Instr. and Meth.

B30(1988)474—478]