

# A KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS ARCHEOMETRIAI ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEI

LEN ADÉL

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet, H-1525, POB.49, Budapest

email: [lenadel@sunserv.kfki.hu](mailto:lenadel@sunserv.kfki.hu)

## Kivonat

A kisszögű neutronszórás (small angle neutron scattering - SANS) olyan anyagvizsgálati módszer, amely a nanométeres mérettartomány jellegzetességeit, tulajdonságait hivatott tanulmányozni. A termikus és hideg neutronok alacsony energiája lehetővé teszi az anyagon való roncsolásmentes áthatolást, az anyagok teljes térfogatáról nyerhetünk információt. A kisszögű neutronszórás módszerével különféle anyagok tanulmányozhatók, így például porózus anyagok, ásványok, kerámiák, fémötvözetek.

A Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpontban működő "Yellow Submarine" elnevezésű SANS berendezés a közép-európai régió egyedüli SANS nagyberendezése. A szórásvektor  $0,002 \text{ \AA}^{-1}$  és  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  közötti értékek tartománya lehetővé teszi a  $100 \text{ \AA}$  és  $2500 \text{ \AA}$  közötti mérettartományba eső inhomogenitások tanulmányozását. Meghatározható például a pórusméret, a szóró részecskék alakja, orientációja. A kisszögű neutronszórás segítségével valamely anyag előállítási illetve feldolgozási folyamata során bekövetkező szerkezeti változások is nyomon követhetők. Ezen összefoglaló a SANS módszert mutatja be néhány jellegzetes példán keresztül.

## Abstract

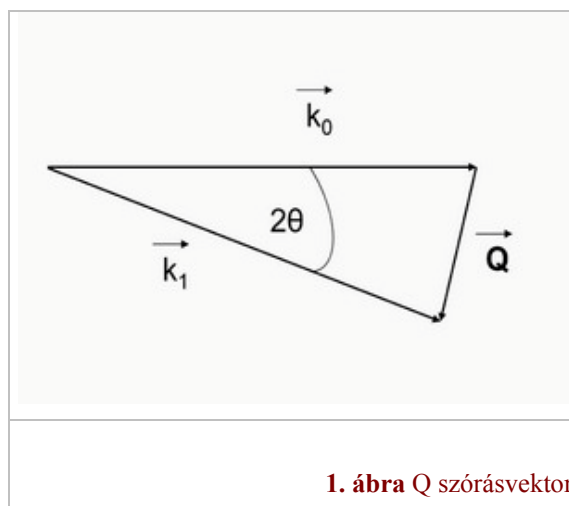
Small angle neutron scattering (SANS) method is a method for studying nanometer scale structural features in various materials such as porous media, ceramics, metals etc. Due to their very low energy, the thermal neutrons penetrate in most materials without destroying the structure. The obtained information is characteristic to the whole irradiated volume of the sample.

The "Yellow Submarine" SANS spectrometer operating at the research reactor of Budapest Neutron Center is a unique large-scale facility in the Central European region. It covers a scattering vector range from  $0,002 \text{ \AA}^{-1}$  to  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$  allowing the study of inhomogeneities in materials on a length scale from  $100 \text{ \AA}$  to  $2500 \text{ \AA}$ . SANS technique makes possible the determination of void sizes in porous media such as cements, marbles; observation of anisotropy in the precipitates orientation in minerals or metals, as well as the investigation of particle agglomeration in ceramic bodies and evolution of pores during different types of processing. Characteristic examples are to be shown in order to give an overview of the applicability of SANS method in nanoscale structure investigations.

KULCSSZAVAK: KISSZÖGŰ NEUTRONSZÓRÁS, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATI MÓDSZER  
KEYWORDS: SMALL ANGLE NEUTRON SCATTERING, NON-DESTRUCTIVE TECHNIQUE

## Bevezető

A kisszögű neutronszórás olyan anyagvizsgálati módszer, amely a vizsgált minta nano- és mikroszerkezeti tulajdonságainak, jelen esetben a  $100 \text{ \AA}$  és  $2500 \text{ \AA}$  mérettartományba eső anyagi inhomogenitások tanulmányozására szolgál. Tanulmányozhatók például biológiai rendszerek, polimerek, gélek, oldatok, porózus rendszerek, természetes vagy mesterséges sugárzásnak kitett anyagok (pl. reaktortartály acélok), mikroporózus szűrők, kerámiák, fémek, ötvözetek, üvegek. A mérés típusától, a berendezés paramétereitől illetve a minta jellegétől függően meghatározható a szóró objektum alakja, orientáltsága, mérete, méreteloszlása, összfelülete illetve a szóró részecskék közti korreláció (Glatter & Kratky 1982).



1. ábra Q szórásvektor

A SANS segítségével valamely anyag előállítási illetve feldolgozási folyamata során bekövetkező szerkezeti változások is nyomon követhetők.

A módszer legnagyobb előnye a roncsolásmentesség. Nincs szükség különleges mintaelőkészítésre. Szemben a különböző mikroszkópos módszerekkel a neutron nyalábbá helyezett minta ösztérfogatáról nyerhetünk információt. Mágneses anyagok vizsgálata esetén fontos a mágneses szerkezetre való érzékenység. Hátránya, hogy a vizsgálható mintavastagság korlátozott, néhány mikrométertől néhány centiméterig terjed, a minta anyagától függően és hogy a nyert információk a vizsgált térfogatra vonatkozó átlagértékek.

A neutronok alacsony energiája (meV), valamint a neutronnak az atommaggal való gyenge kölcsönhatása miatt nagy az áthatolóképessége az anyagon, ami a mintaméret szempontjából rendkívül fontos tényező. A mintavastagságnak határt általában a többszörös szórás és nem az anyagban való elnyelődés szab. A röntgenfotonok az elektronfelhőn, míg a neutronok az atommagokon szóródnak, ezért néhány esetben egymástól eltérő tulajdonságokat vizsgálhatunk neutronokkal illetve fotonokkal. A hideg neutronok hullámhossza (3 Å - 20 Å) nagyobb a használt röntgenfotonokénál, ezért a neutronos mérések nagyobb mérettartományok tanulmányozását is lehetővé teszik.

### Adatfeldolgozás

A szórás kísérlet során a nyaláb neutronjai a vizsgált anyag nanoméretű inhomogenitásain szóródnak, így a kétdimenziós (2D) detektorfelületen egy, az anyagra jellemző szórás intenzitás eloszlást kapunk.

Izotróp esetben (azonos szöghöz minden irányban azonos I intenzitás tartozik), az azonos szögben szóródott intenzitásokat összegezzük és a szórásvektor függvényében ábrázoljuk.

A Q szórásvektor a neutronok hullámhosszától valamint a szórás szögtől függ:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (1)$$

értéke pedig a beeső illetve szóródott neutronok hullámszám vektorainak különbsége (1. ábra):

$$\underline{Q} = \underline{k}_1 - \underline{k}_0 \quad |\underline{k}_1| = |\underline{k}_0| \quad (2)$$

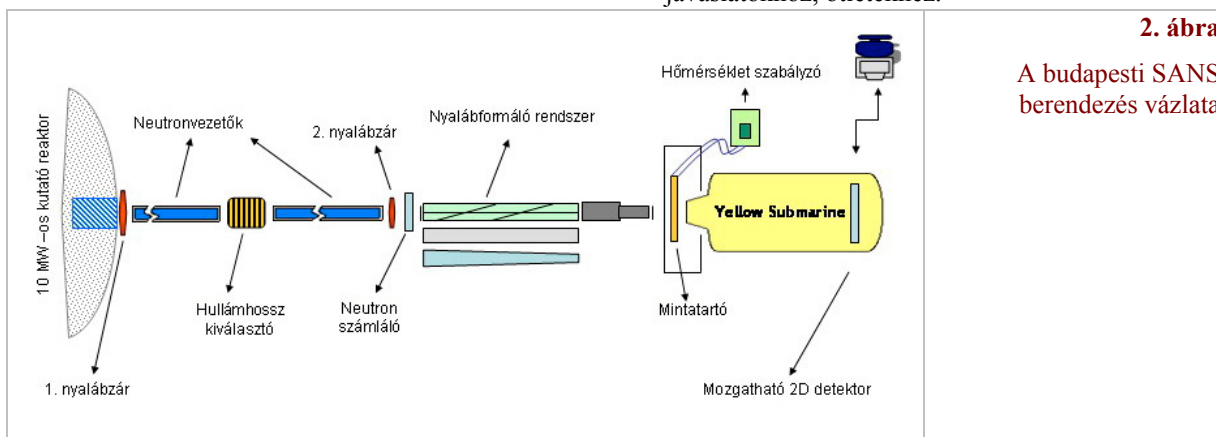
A 2D szórás képekből tehát egy I=f(Q) grafikont állítunk elő. Az adatok kiértékelése egy megfelelő modellfüggvény segítségével történik, amelynek megtalálása az adatfeldolgozás egyik legfontosabb mozzanata.

Kétdimenziós modellillesztést abban az esetben használunk, ha a minta szórás képe anizotróp.

### A mérőberendezés

A 2. ábrán látható a “Yellow Submarine”-nak elnevezett SANS berendezés, amely a Budapesti Kutatóreaktor Műszerközpontban működik (Rosta 2002). A mintakörnyezet a minta méreteihez, tulajdonságaihoz igazítható. A kívánt információ függvényében ki kell választani és beállítani a megfelelő hullámhosszat, minta-detektor távolságot, nyalábkeresztmetszetet. Minden mérés esetében kalibrációs méréseket kell végezni, amelyeket az adatfeldolgozásnál figyelembe kell venni. Ilyen például a háttérzaj mérése, a detektor pixelek egymáshoz viszonyított érzékenységének meghatározása (homogéne szóró minta – pl. víz – segítségével kalibráljuk), a minta transzmissziójának mérése, ami a mintán szóródás nélkül áthaladó neutronok hányadát jelenti (Wignall & Bates 1987).

A következőkben néhány mérést mutatunk be, amelyek példaként szolgálhatnak új mérési javaslatokhoz, ötletekhez.

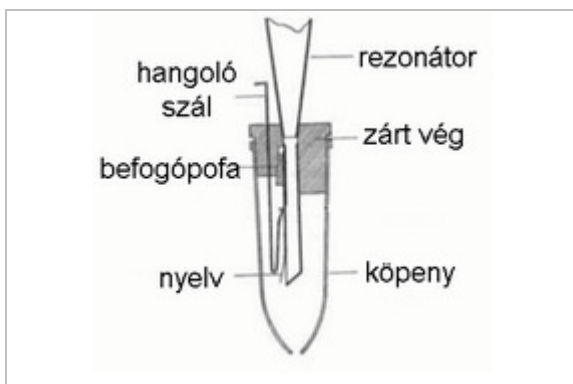


**2. ábra**  
A budapesti SANS berendezés vázlata

## Orgonasípok

A zenészeket illetve anyagtudósokat már régen foglalkoztatja az a kérdés, hogy milyen technológiai eljárást használtak a barokk és középkor orgonaépítő mesterei az orgonasípok készítésénél. A használt technológia ugyanis nagymértékben befolyásolja a hangzást. A modern orgonasípok akusztikailag pontatlanok a középkoriakhoz képest, így nagy kihívást jelent a szerkezetbeli különbségek feltérképezése.

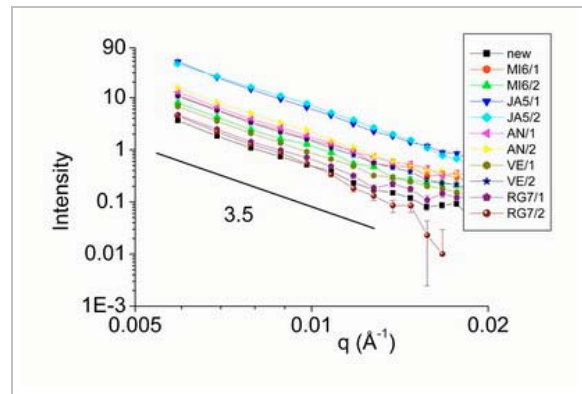
Az orgonasípok rezgő nyelveit SANS technikával elemeztük (**3. ábra**), a középkori mintákat összehasonlítottunk a modern orgonasípanyelvekkel. Az egyik vizsgált pont a nyelv rezgő részén, míg a másik a befogási pontban volt.



**3. ábra**

### Orgonasíp szerkezetének elvi vázlata

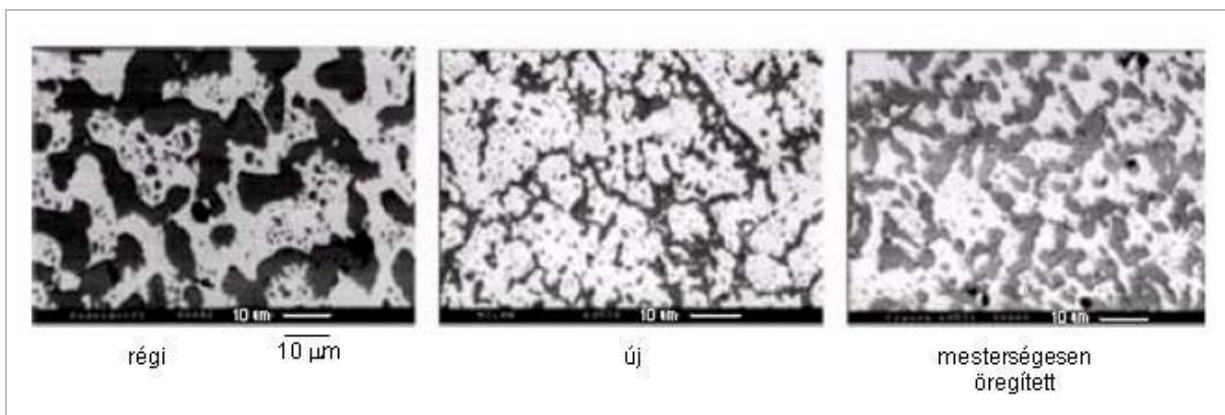
A sípok anyaga  $\alpha$ -sárgaréz volt. Mivel kisszögű neutronszórás csak olyan határfelületen valósulhat meg, amelynek két oldalán különböző szóróhosszsűrűségű anyag - amely általában külön fázist is jelent - található, ezért az  $\alpha$ -sárgaréz mátrixtól eltérő fázisú kiválások (precipitátumok) képezték a szóró inhomogenitásokat.



**5. ábra** Orgonasípok  $I=f(Q)$  görbéi

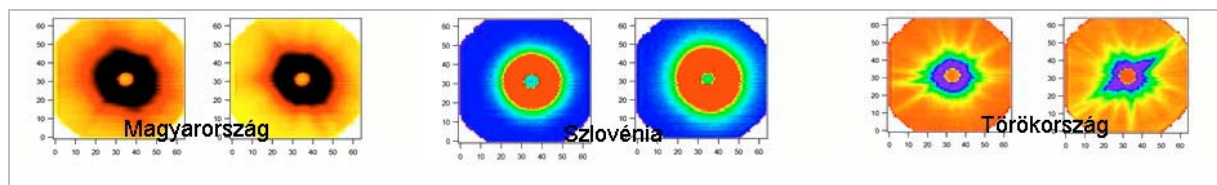
A vizsgálat legfontosabb követelménye a roncsolásmentesség volt, ezeket a mintákat ugyanis vissza kellett helyezni eredeti helyükre.

A budapesti SANS berendezésen történt vizsgálatok arra világítottak rá, hogy annak ellenére, hogy a mikroszerkezetben van különbség a régi ill. új minták között (**4. ábra**) az itt tanulmányozható mérettartományban ( $0,006 \text{ \AA}^{-1} - 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ ) a réz ötvözet precipitátumainak szerkezetében nem mutatkozott különbség a régi és új sípok, illetve a rezgő és rögzített pontok között sem. A réz ötvözet minőségi elemzése más - akár neutronos - módszerekkel lehetséges (pl. prompt gamma aktivációs analízis, nagyszögű diffrakció). Az illesztett modellfüggvény 3,5-ös kitevője fraktálszerkezet jelenlétére utal (**5. ábra**). Kisebb mérettartományban való vizsgálat más mérőhelyeken üzemben lévő berendezéseken valósítható meg (Hahn Meitner Institut - Berlin vagy Institut Laue-Langevin - Grenoble), ugyanis a mérettartománynak a minta-detektor távolság és a neutronnyaláb intenzitása szabnak határt. Ha növelnénk a minta-detektor távolságot - az intenzitás a távolság négyzetével csökken - irreálisan hosszú lenne a mérési idő.



**4. ábra**

Orgonasípok mikroszerkezete (SANS mérési javaslat – Dr. Adrian Manescu (Università Politecnica delle Marche))



6. ábra

Különböző országok bányáiból származó márvány minták szórásképei

## Márványok

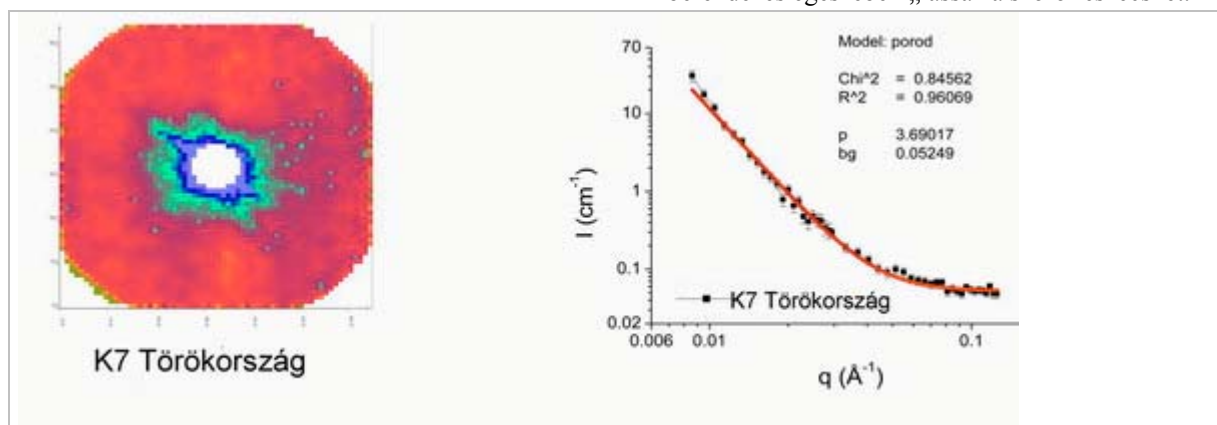
Különböző bányák márványainak nanoszerkezeti vizsgálatára került sor a budapesti SANS berendezésen. Lényeges különbség figyelhető meg a 2D szórásképekben a márványok eredetének függvényében, amely – első látásra (6. ábra) – egy márványból készült lelet eredetének eldöntését tenné lehetővé. Használható információ azonban csak a minták számszerű, pontos jellemzésével nyerhető. Egyik, a bányát jellemző paraméter lehetne például az átlagos pórusméret és pórusméret eloszlás (Coppola et al. 2002), amelynek megállapításánál figyelmen kívül hagyhatnánk a szórás anizotróp jellegét (7. ábra).

Ugyancsak jellemző paraméter lehetne az anizotróp szórási térképből egyszerű eljárással nyert átlagintenzitás érték valamint az ebből kiszámított statisztikai adatok és az úgynevezett “tüskék” száma, amely szintén a szórásképből olvasható le. Az elgondolás az volt, hogy ezen értékek halmaza egy adott bányára jellemző “kód” sorozatot szolgáltatna, amely a márványok eredetének megállapításában nyújtana segítséget. Ennek gyakorlatba ültetése azonban további vizsgálatokat és méréseket feltételezett, amelyek során kiderült, hogy ugyanazon minta különböző irányokból történő megvilágítása során is lényeges különbségeket találunk az egyes szórásképek között, amint ezt a 8. ábra is mutatja.

Ezért a minták illetve a bányák jellemzésére más adatfeldolgozási módszer kidolgozása szükséges. A fentebb említett módszert más minták leírására illetve olyan konkrét esetekben lehet használni, ahol 2-3 bánya között kell különbséget tenni illetve más mérésekkel kapott eredményeket alátámasztani.

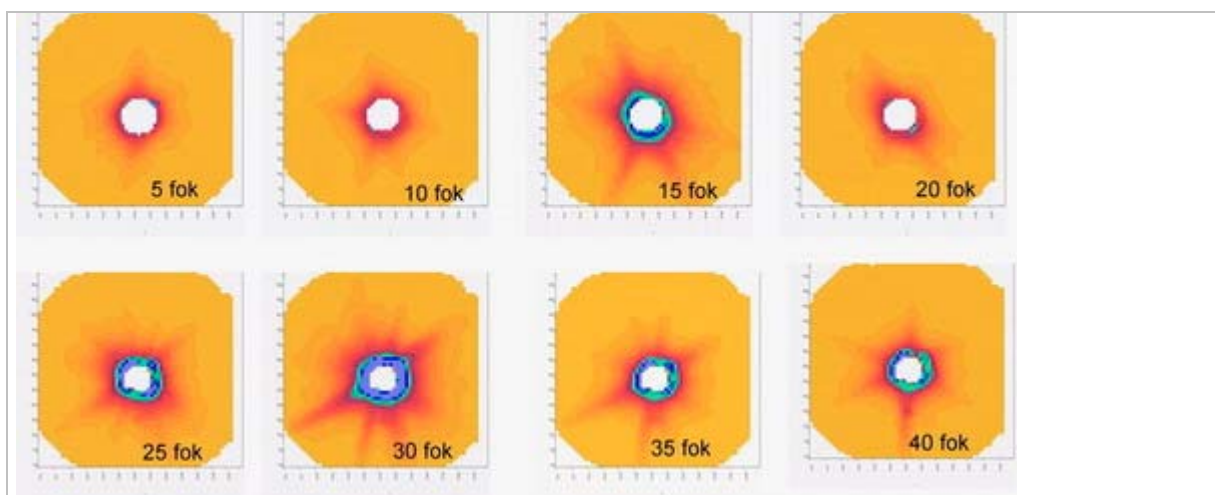
## Következtetés

A kisszögű neutronszerzés archeometriában való alkalmazhatóságát nagymértékben befolyásolja a megválaszolható kérdés milyensége. A neutronszerzés roncsolásmentessége mindig elsődleges érv a kisszögű neutronszerzés használat mellett, azonban sok más szempontot is figyelembe kell venni, amelyek fontos szerepet tölthetnek be a mérési adatok kiértékelhetőségében. Fontos szerepet játszik például a minta vastagsága: a többszörös szórás előfordulása miatt a 10 mm vastagság fölötti minták esetén csak korlátozott a nyerhető információk milyensége és mennyisége, ilyenkor általában az egyes minták közötti különbségekről nyerhetünk adatokat. A mintában levő határfelületek két oldalán található anyagminőségtől függ a szórt neutronok intenzitásának mértéke; ha a szórt intenzitás nagyon kis mértékű, a mérési idő végtelen hosszúra nyúlik. Fontos a megfelelő mérettartomány kiválasztása is. Minél nagyobb a szóró részecskék mérete annál nagyobb minta-detektor távolságra illetve hullámhosszra van szükségünk, hogy a berendezés egészében „lássa” a szóró részecskét.



7. ábra - 2D mérési ábra és illesztett mérési görbe



**8. ábra**

5 foktól 40 fokig, 5 fokenként elforgatott minta szórásképei

A bemutatott márvány minták esetében a mintán belüli orientációk széles skálája egy adattár létrehozását feltételeznél, amelynek a felállítása rendkívül időigényes, ugyanakkor nem hatékony. Abban az esetben, ha már elég sokat tudunk a mintákról és egy előző, más módszerrel kapott eredményt szeretnénk megerősíteni vagy elvetni, esetleg kevés lehetséges leőhely között szeretnénk dönteni, akkor alkalmazhatunk kisszögű neutronsórást.

Ha a mintában levő szóó objektumok (más fázis, mint a mátrix) mérete túl nagy, a megfelelő berendezés kiválasztása nagyon fontos, a Budapesti Neutronközpontban működő berendezés a 100 Å és 2500 Å közötti inhomogenitások jellemzőire érzékeny. Tehát minden esetben körültekintőnek kell lenni a minta kiválasztását és az eredmények értelmezését illetően.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti Dr. Adrian Manescut (Universitá Politecnica delle Marche) és Dr. Alexandra Giulianit (Universitá Politecnica delle Marche) az orgonasípok mérésének ötletéért és a mintákért valamint T. Biró Katalint (MNM) és Zöldföldi Juditot (Tübingeni Egyetem) a márvány mintákért.

### Irodalom

GLATTER, O. & KRATKY, O. (1982): Small Angle X-ray Scattering, Academic Press. London.

ROSTA, L. (2002): Cold neutron research facility at the Budapest Neutron Centre, *Appl. Phys. A*, **74** [Suppl.], S52-S54.

WIGNALL, G. D. & BATES, F.S. (1987): Absolute calibration of small angle neutron scattering data, *J. of Appl. Cryst.*, **20**, 28-40.

COPPOLA, R., LAPP, A., MAGNANI, M. & VALLI, M. (2002): Non-destructive investigation of microporosity in marbles by means of small angle neutron scattering. *Construction and Building Materials*, **16/4**, 223-227