

**VOLFRÁM HUZALOK VIZSGÁLATA KISSZÖGŰ  
NEUTRONSZÓRÁSSAL**

**Len Adél**

**Eötvös Loránd Tudományegyetem**

**Természettudományi Kar**

**Kémia Doktori Iskola**

**Vezető: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár**

**Elméleti és fizikai kémia, anyagszerkezetkutatás program**

**Programvezető: Dr. Surján Péter, egyetemi tanár**

**Témavezető:**

**Dr. Rosta László**

**Kandidátus**

**MTA SZFKI NSO, osztályvezető**

**MTA SZFKI**

"(...) értelmével az ember képes megismerni «a világmindenség szerkezetét és az elemek működését (...), az év lefolyását és a csillagok állását, az állatok természetét és a vadállatok indulatait» (Bölcs 7,17), (...) az ember éppen a természet észszel való végiggondolása útján föl tud emelkedni Istenhez: «mert a teremtmények nagyságából és szépségéből következtetni lehet Teremtőjükre» (Bölcs 13,5)."

*(II. János Pál: Fides et Ratio, 1999)*

## **Köszönettel tartozom ...**

**... témavezetőmnek, Dr. Rosta Lászlónak, hogy iránymutatásával és segítségével, a szükséges feltételek biztosításával hozzájárult a dolgozat elkészítéséhez;**

**... Dr. Harmat Péternek a jelentős emberi és szakmai támogatásáért;**

**... Dr. Gérard Pépynek a PXY szoftver rendelkezésre bocsátásáért és együttműködéséért;**

**... Dr. Bartha László, Prof. Emeritus, a tud. doktorának a dolgozat házi bírálataért és javaslataiért;**

**... Dr. Grósz Tamásnak, a dolgozat házi bírálataért és javaslataiért;**

**... Monori Jenőné Editkének és az SZFKI NSO minden munkatársának segítségükért.**

# Tartalomjegyzék

<b>Rövidítések jegyzéke</b>	<b>4</b>
<b>1. Bevezetés</b>	<b>5</b>
<b>2. Volfrám huzalok gyártásának porkohászati alaplépései</b>	<b>7</b>
2.1. Volfrám	7
2.2. A volfrámgyártás alaplépései	9
2.3. Adalékanyagok a volfrám szálban	14
2.4. Kálium buborékok	17
2.4.1. A kálium szerepe	17
2.4.2. Kálium buborékok fejlődésének mechanizmusa	20
<b>3. A kisszögű neutronszórás módszere</b>	<b>23</b>
3.1. Neutronszórás	23
3.2. Rugalmas neutronszórás	23
3.2.1. Szórási hossz és szórási hatáskeresztmetszet	24
3.2.2. Szórási amplitúdó	26
3.3. Kisszögű neutronszórás	27
3.3.1. Kontraszt a kisszögű neutronszórásban	27
3.3.2. A kisszögű neutronszórás alapformulája	28
3.3.3. Koherens és inkohérens neutronszórás	29
3.3.4. Neutronhátér	30
3.3.5. Szórási intenzitás	30
3.3.6. Porod közelítés	32
3.3.7. Guinier közelítés	33
3.3.8. Intenzitás anizotrop felületekre	33
3.4. SANS berendezések	34

3.4.1.	Felépítés . . . . .	34
3.4.2.	Néhány berendezés összehasonlítása . . . . .	42
3.4.3.	Adatkiértékelés . . . . .	42
3.4.4.	Abszolút kalibráció . . . . .	45
3.4.5.	Modellillesztés . . . . .	51
<b>4.</b>	<b>A SANS módszer metodikai fejlesztései</b>	<b>52</b>
4.1.	Nyalábosztó kollimátor . . . . .	52
4.2.	Nyalábprofil . . . . .	53
4.3.	Hullámhossz kalibráció . . . . .	55
4.3.1.	Repülési idő módszer - TOF . . . . .	55
4.3.2.	Ezüstbehenát - SIBE - standarddal való kalibráció . . . . .	58
4.3.3.	A helyes hullámhossz a szelektor fordulatszámának függvényében	59
4.4.	A berendezés felbontása . . . . .	61
4.5.	Abszolút kalibráció a YS-ra . . . . .	61
<b>5.</b>	<b>Volfrám huzalok vizsgálata</b>	<b>64</b>
5.1.	Tanulmányozott minták . . . . .	64
5.2.	Kálium buborékok határfelületi jellemzői . . . . .	65
5.2.1.	Porod invariánsból számolt speciális határfelületek . . . . .	67
5.2.2.	Kiértékelés ID modellillesztéssel . . . . .	71
5.3.	Orientált szórófelületek arányainak meghatározása . . . . .	73
5.4.	Kálium buborékok méreteinek meghatározása . . . . .	81
5.5.	Vizsgálatok összegzése széles $Q$ tartományban . . . . .	86
<b>6.</b>	<b>Következtetések</b>	<b>90</b>
6.1.	Eredmények diszkussziója . . . . .	90
6.1.1.	Metodikai fejlesztésekre vonatkozó következtetések . . . . .	90
6.1.2.	Volfrám huzalok vizsgálatára vonatkozó következtetések . . . . .	93
6.2.	A kutatás további iránya . . . . .	97
6.3.	Új tudományos eredmények . . . . .	97
	<b>Publikációs jegyzék</b>	<b>99</b>
	<b>Irodalomjegyzék</b>	<b>102</b>

# Rövidítések jegyzéke

- 1D - egydimenziós
- 2D - kétdimenziós
- APT - ammónium paravolfurát
- bg - háttér (background)
- D11 - kisszögű szórásvizsgáló berendezés (Grenoble, Franciaország)
- KWS1 - kisszögű szórásvizsgáló berendezés (Jülich, Németország)
- KWS3 - fókuszáló kisszögű szórásvizsgáló berendezés (Jülich, Németország)
- NS - non-sag (alaktartó)
- PAXE - kisszögű szórásvizsgáló berendezés (Saclay, Franciaország)
- REF-SANS - Reflective Small Angle Neutron Scattering (reflektometriás kisszögű neutronszóráss)
- SANS - Small Angle Neutron Scattering (kisszögű neutron szóráss)
- USANS - Ultra Small Angle Neutron Scattering (fókuszáló kisszögű neutron szóráss)
- SIBE - Silver - behenate (ezüst behenát)
- TOF - Time of Flight method (repülési idő módszer)
- YS - Yellow Submarine - kisszögű szórásvizsgáló berendezés (Budapest)

# 1. fejezet

## Bevezetés

A volfrám huzalok gyártásának valamint a volfrám szerkezetvizsgálatnak Magyarországon nagy hagyománya van, azonban a kálium, szilícium, alumínium sóival adalékolt, ám végül nagytisztaságú ipari volfrám huzalok szerkezetének kialakulása, valamint a nano-szerkezetnek a huzal makroszkopikus tulajdonságaira gyakorolt hatása mégis mind a mai napig tartogat megválaszolatlan kérdéseket. A mikroszkópia fejlődése sok kérdésre adott választ e huzalok szerkezete és a tulajdonságai közötti összefüggés kérdéskörében, mégis maradtak olyan válasz nélküli kérdések, amelyeket nem lehet csupán a törési felületek és mechanikai tulajdonságok vizsgálatával megválaszolni. A kisszögű neutronsórás (SANS) olyan módszer, amely hatékonyan használható ezen kérdések némelyikének megválaszolására.

Az izzószálgyártás területén nagyszámú szabadalommal találkozunk, de ezek csaknem mindegyikének célja a huzalok minőségének javítása, a gyártási folyamat pontosítása és egyszerűsítése - helyenként kivitelezhetősége - a költségek csökkentése mellett. Természetesen a volfrámkutatás területén a szerkezet és tulajdonságok közti összefüggésre vonatkozó publikációk is napvilágot láttak, mégis a huzalok minőségének tökéletesedésével lecsökkent az érdeklődés és a motiváció a szerkezeti tulajdonságok feltárására vonatkozóan. Mivel ma már tömegesen léteznek alternatív fényforrások, a fényforrás célú volfrámkutatás nincs az érdeklődés központjában. Mégis a dolgozatom témájával a magyarországi volfrámkutatás gazdag hagyományaira való tekintettel a volfrám huzalok szerkezetének vizsgálatát választottam több okból kifolyólag. A budapesti kisszögű neutronsórás vizsgáló berendezés versenyképességének biztosítása megkívánta olyan anyagok vizsgálatát, amelyek által a kétdimenziós adatkiértékelés speciális területén előre lehetett lépni. Így ez az igény találkozott a volfrám huzalok szerkezetének vizsgálatában megválaszolatlan

kérdésekre adandó válasz igényével és a munka eredményeként a volfrámkutatás területén is és a kisszögű neutronszórás metodikai fejlesztésében is sikerült előrelépést felmutatni. A dolgozatban tehát ezen területeken elért eredményeimet mutatom be.

A bevezetés utáni második fejezet a volfrám színterelésével, majd a huzalok gyártási folyamatával foglalkozik. A harmadik fejezet a SANS módszer alapjait mutatja be, a negyedik fejezet a SANS módszer adaptálását a volfrám huzalok vizsgálatához, az ötödik fejezet pedig a huzalok gyakorlati mérését az adatfeldolgozás lépéseivel együtt. A hatodik fejezet a következtetések levonásával és az eredmények diszkusziójával foglalkozik.

A dolgozat eredményeinek első csoportja a berendezés metodikai fejlesztéseit mutatja be: egy nyalábosztó kollimátor megtervezését, megépítését és vizsgálatát; a kalibrációs módszer fejlesztését, amely konkrétan a Jacrot képlet saját, berendezés-specifikus képlettel való helyettesítése; az ún. kétdimenziós (2D) adatfeldolgozási módszer fejlesztését, 2D illesztési eljárás előnyeinek bizonyítását és egy 2D feldolgozó szoftver fejlesztéséhez való hozzájárulást. A második csoport a volfrám huzalok vizsgálatában elért eredményeket mutatja be: a szálhúzás és hőkezelés fázisaiból vett minták vizsgálata a 2D adatfeldolgozás segítségével, a huzal makroszkopikus tulajdonságaiban jelentős szerepet játszó kálium buborékok morfológiai változásának nyomon követése valamint a kálium viselkedése a buborékok belsejében, magas hőmérsékleteken. Mindkét eredménycsoport tartogat olyan újításokat, amelyek meglepetésként szolgálnak az eddigi jól bevált módszerekkel illetve feltételezésekkel szemben.

## 2. fejezet

# Volfrám huzalok gyártásának porkohászati alaplépései

### 2.1. Volfrám

A volfrám eredeti svéd elnevezése: *tungsten*, jelentése: nehéz kő. A tiszta fémét először két spanyol vegyész izolálta, az Elhujar testvérek, 1723-ban.

A dolgozat témája a világítás céljára gyártott volfrám huzal tanulmányozása, amely néhány ppm mennyiségben káliumot tartalmaz. Ez buborékok formájában van jelen a volfrámban.

A volfrámnak és a huzalok fontos adalékanyagának, a káliumnak néhány fizikai tulajdonsága  $1atm$  nyomáson és szobahőmérsékleten [22]: W olvadáspontja:  $3695K$ -a legmagasabb a fémek sorában. W sűrűsége:  $\rho_W = 19250kg/m^3$ , K olvadáspontja:  $336K$ , K forráspontja:  $1305K$ , K sűrűsége:  $\rho_K = 856kg/m^3$ . A volfrám korrózióval, savakkal szembeni ellenálló képessége kiváló.

Az izzólámpák spiráljaihoz használt volfrám huzalok előállítására Magyarországon az Egyesült Izzólámpa Rt., azaz a Tungstam nevéhez kötődik. A volfrám fém izzószálként való alkalmazása 1903 és 1906 közötti időszakban kezdődött és Just Sándor és Hanaman Ferenc nevéhez fűződik.

Kezdetben gáz fázisból való kiválasztással, később a széntől mentes volfrámot tartalmazó massa extrudálásával, redukációjával és azt követő szinterelésével készítették elő az izzószálak előállításához szükséges alapanyagot. Ezt tekinthetjük a magyarországi fényforrás célú volfrámkutatás és fejlesztés kezdetének.

Az első volfrám dróthúzásra valamint a spirális izzószálra és gáztöltésre vonatkozó



szabadalma Coolidge és Langmuir nevéhez fűződnek. Ezek világviszonylatban is annyira meghatározóak voltak, hogy kihatóan irányt szabtak a fényforrás célú volfrám kutatási és fejlesztési tevékenységnek. Coolidge szabadalma nem tartalmazta az adalékanyagok szükségességének leírását. Az adalékanyag nélküli volfrám szálak törekennyé váltak a használat hőmérsékletén.

A gáztöltésű volfrám izzószál alkalmazásával készülő lámpák gyártásának hazai fejlesztési, bevezetési kísérleteit 1913-ban (Langmuir szabadalma) kezdték az Egyesült Iz- zóban. A húzott volfrám drótból spirál formájúra tekerceslt izzószál megjelenése indította el igazán azt az egyre fokozódó kutatási, fejlesztési igényt, amely az egyre magasabb hőmérsékleten üzemelő, a magas működési hőmérsékleten egyre jobb melegsziárdságot biztosító, speciális ötvözesű volfrám fémfajták előállítására irányt megnyitván.

Pácz Aladár nevéhez fűződik a 218-as jelű, alaktartó, ún. NS (non-sag) volfrám hu- zalra vonatkozó szabadalom (1918). Ez a Coolidge módszerre épülő gyártási eljárás, azzal a jelentős különbséggel, hogy kiinduló anyagként K-, Na- és Si-al dópolt volfrám oxidot javasolt. Ezt hidrogén atmoszférában redukálta, sajtolta, rudakká szinterelte. Az ada- lékanyagok még a szemcsenövekedés kezdeti szakaszában,  $1800K$ -es hőmérséklet körül elpárologtak, de Pácz Aladár szerint jelentősen befolyásolták a szinterelt rudak milyensé- gét, különösen érzékenyvé téve a volfrám szemcsék növekedési folyamatát az ezt követő hőkezelés alatt. A sok esetben 0,05%-nál kevesebb adalékanyagot tartalmazó volfrám rúdban durva, nagy méretű szemcsék alakultak ki, ami a volfrám spirál alaktartó tulajdon- ságát jelentősen javította. Ekkor még nem tudták, hogy az adalékanyagok egy része csak  $1800K$  fölött párolog el, így a rúdban maradván éppen ezek az adalékanyagok játszanak meghatározó szerepet abban, hogy a volfrám huzal nem lesz lágy, mégsem török el.

1924-ben Tarján Imre és Túry Pál kidolgozta a Na, K, Si adalékos ún. UC volfrámot, azonban a dupla spirálú izzólámpagyártás az NS tulajdonságok további javítását igényelte. Ennek az igénynek a hatására született meg az UC volfrámra alapozva 1931-ben Túry Pál és Millner Tivadar GK volfrám szabadalma, amely a Na, K, Si adalékok mellett az Al adalék alkalmazását is előírta. A GK volfrám olyan nagy kristályos, alaktartó szerkezetet biztosított, amely tulajdonságaiban felülmúlta az eddigieket. [46]

A GK (külföldön AKS) volfrám automatizált gyártása később a fejlesztések sorozá- tát kívánta meg. El kellett távolítani a fölösleges adalékanyagot és szennyeződést, a szárlhúzás és spirálozás során hosszú és nem törekeny volfrámra volt szükség, ezért az adalékanyagok egyenletes eloszlása, a redukció mértéke, a hőkezelés mértéke, a sajtolás

körülményei olyan tényezőket jelentettek, amelyek mindegyikére külön figyelmet kellett fordítani. Mindezen tényezők folyamatos fejlesztése mellett nem volt világos a volfrám mikroszerkezetének, textúrájának, a mikróporusok illetve buborékok jelenlétének fontossága. Később, a SEM (Scanning Electron Microscopy - pásztázó elektronmikroszkópia), TEM (Transmission Electron Microscopy - transzmissziós elektronmikroszkópia) illetve mechanikai tesztelési módszerek használatával világossá vált, hogy lényeges összefüggés van a maradék adalékanyagok jól meghatározott mikroszerkezetbe való rendeződésének és a szálminőségnek. [56]

Az izzólámpa célú volfrámkutatás területén a hatvanas évek végétől újabb nagy feladatot hozott a halogén lámpák gyártása. A normál izzólámpáknál magasabb hőmérsékleten üzemeltetett halogénlámpa spiráljaihoz egyrészt még jobb NS tulajdonsággal rendelkező huzalok szükségeltettek, másrészt a halogén körfolyamatot már néhány ezredszázalék koncentrációban is zavarták egyes olyan nyomelemek, mint pl. a Fe, amely a normál izzólámpaspirálok működését nem befolyásolta. Így előtérbe került a GK volfrám mikróporus (buborék) rendszereinek fontossága, ezen belül pedig a K szerepének fontossága [46].

Yamazaki és munkatársai már 1978-ban közöltek egy, a kálium és a többi adalékanyag szerepét tanulmányozó cikket. Az Al-, K-, Si-al dópolt szálak nagy szakítószilárdsággal rendelkeznek, ezek szerkezete elnyúlt szemcsékből áll, amelyek kialakulása a megfelelő adalékanyagok buboréksorokba való elrendeződésének a következménye.

## 2.2. A volfrámgyártás alaplépései

A volfrám az egyike a legmagasabb olvadáspontú fémeknek, ezért az olvadékból való öntés nehezen kivitelezhető, ezenkívül az öntött volfrám törékeny lesz. A szinterelt volfrám por, aminek a sűrűsége kisebb, mint az öntött volfrám sűrűségének 90%-a, szobahőmérsékleten vagy olvadáspont alatti hőmérsékleten mechanikailag alakítható, kevésbé törékeny. Az alaktartó, NS volfrám gyártás alaplépéseit a 2.1 ábra mutatja be.

A volfrám por tisztasági foka egyike volt a központi kérdéseknek, amelyek a huzalgyártás történetében nagy jelentőséggel bírtak. A nyersanyagból származó szennyeződések jelenléte növelte a megmunkálhatóságot, ezért célirányosan gyártottak olyan huzalokat, amelyek tartalmaztak kis mennyiségben szennyező anyagot. Később azonban kiderült, hogy az olyan szennyezők, mint a *Fe*, *Sn*, *Co* a halogén lámpák esetében a használat hőmérsékletén elpárologtak, így nagymértékben csökkentették az élettartamot. A szennyezők nélküli volfrám por előállítására speciális kemencékben volt lehetséges, azonban az ada-

lékonyag nélküli volfrámszál alaktartó tulajdonsága rendkívül rossz volt. Ezért bizonyos anyagok hozzáadása, a gyártás egy későbbi szakaszában, nélkülözhetetlenné vált, az adalékanyagokból kialakuló buboréksorok jelenléte meghatározó tényező lett a huzal élettartamának növelésében.

A dópólásra leginkább alkalmas volfrám vegyület az ún. kék oxid ( $W_4O_{11}$ ), de a volfrám sav ( $H_2WO_4$ ) adott körülmények között szintén használható.

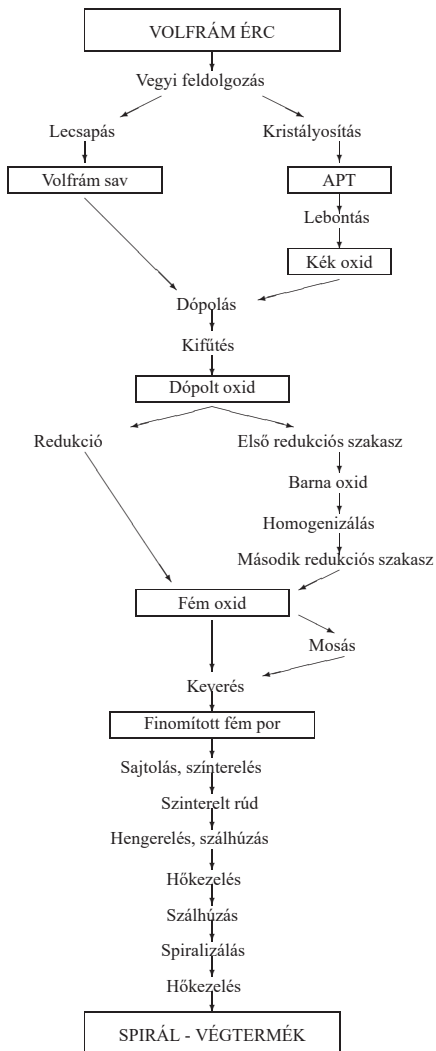
A volfrám savhoz valamint az ammónium paravolframátból (APT) keletkező kék oxidhoz kevesebb, mint 1%  $K_2O$ ,  $Si_2O$  és  $Al_2O_3$  oldatot adagolnak. Az adalékanyagot és a volfrám szilárd vegyületeit elegyítik, majd szárítják. A szemcsék nagy felületi aktivitása miatt az adalékanyagok megkötődnek a szemcsék felületén. Az adalékanyag általában savas oldat, ezért vigyázni kell arra, hogy a sav ne oldjon ki fémet az edények anyagából és ezzel ne szennyezze az alapanyagot. Ezután a dópolt volfrám savat illetve kék oxidot néhány órán keresztül

600K - 650K-en tartják, hogy a szükséges kémiai reakciók ne az ezután következő redukciós szakaszban játszódjanak le, ahol nehéz lenne őket kontrollálni.

A dópolt alapanyagot a redukciós kályhában úgynevezett csónakokban úsztatják, szemben a hidrogén árammal. A kályhának pontos hőmérsékleti és idő programja van, az ettől való legkisebb eltérés is jelentős mértékben befolyásolja a közbeeső szakaszok fázisainak (az adalékanyagot tartalmazó fázist is beleértve) szemcsenövekedését. Az idő és hőmérsékleti tényezőkön kívül fontos az úsztatás sebessége, a hidrogénáram sebessége, az oxidágy mélysége. A dópolt oxidot két lépésben redukálják, a redukció időtartama három-hat óra. A redukció végén a port megsztatják, hogy eltávolítsák belőle az agglomerálódott részecskéket. A dópolt alapanyag redukciója gyorsabban végbemegy, mint a nem dópolté.

A volfrám por szemcsemérete függ a redukció körülményeitől, a közbeeső redukciós termékek minőségétől. A kék oxid redukciója nagyobb fémpor szemcséket eredményez, mint a volfrámsav redukciója. Az NS volfrám előállítására alkalmas por szemcsemérete a redukciós szakaszban  $2\mu m$  -  $5\mu m$ . Az első redukciós szakaszban a kálium tartalom a 2.1 táblázatban bemutatottak szerint alakul.

Az első redukciós szakaszban nagy mennyiségű fölösleges adalékanyagot adnak az oxidhoz, hogy biztosítsák a kívánt mennyiségű és milyenségű második fázis kialakulását, azonban a későbbi lépések során a szemcsékbe be nem épült adalékanyag feleslegessé válik, amit el kell távolítani. Ezért a redukció után fluor tartalmú folyadékkal - általában HF, ami nem befolyásolja az NS tulajdonságokat - mossák a volfrám port, amely eltávo-



2.1. ábra. A volfrámgyártás alaplépései

Redukció hőmérséklete	K tartalom
$< 850K$	· a redukció időtartama nem befolyásolja
$\approx 950K$	· nagy K tartalom
$> 1050K$	· a redukció időtartama nem befolyásolja

2.1. táblázat. A redukció körülményei és a kálium tartalom közti összefüggés az első redukációs szakaszban

	Al	K	Si
Nyers anyag	200 ppm	2300 ppm	3600 ppm
Redukált termék	122 ppm	2200 ppm	2190 ppm
Mosott por	20 ppm	140 ppm	240 ppm

2.2. táblázat. Adalékanyagok mennyiségének változása a redukációs szakaszban

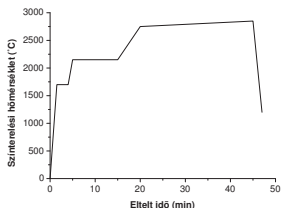
lítja a főlegesen Si, K és Al egy részét (ld. 2.2 táblázatban), valamint a szemcsék felületén levő szennyeződések. Ezután még egy vizes mosás, dekantálás és  $400K$  alatti vákuumos szárítás következik. A mosás alatt a szemcsék mérete  $1\mu m - 3\mu m$  méretre csökken. Az el nem távolított adalékanyag előbb kenőanyagként szolgál, majd a sajtolás illetve a szinterelés során eltávozik.

A mosás után szükség van egy második redukcióra, amelyet a sajtolás és szinterelés egyes lépéseivel kell összhangba hozni.

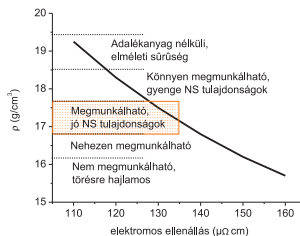
A következő lépésben a fém port hidraulikus sajtóban préselik. A nyers darab sűrűsége általában  $9,5g/cm^3 - 10,5g/cm^3$ , ami az elméleti sűrűségnek kb. fele. A kész darabokat előszinterelik. Az előszinterelés hidrogén atmoszférában,  $1400K - 1600K$ -en, kenőanyag nélkül, relatív alacsony nyomáson megy végbe, kb. 30 percet vesz igénybe. A szinterelést száraz hidrogénatmoszférában végzik, egy vízhűtésű harang búra alatt, amelynek a hőmérsékletét pontosan kontrollálják.

A szinterelésnek kétféle szerepe van: sűrűség növelés és szennyeződések eltávolítása. Azonban az egyik folyamatot elősegítő tényezők a másikat hátráltatják. A sűrűség növelésével ugyanis az addig nyílt pórusok záródnak és a főlegesen adalékanyag illetve szennyeződés nem tud távozni. A szennyeződések eltávolítása tehát csak a teljes sűrűsödés bekövetkezése előtt lehetséges, a szennyező anyagok forrásponjta fölötti hőmérsékleten [29]. Ugyanígy az adalékanyagok - Al, K, Si - akkor képeznek mikrópórusokat, ha a szinterelés hőmérsékletén gáz fázisba kerülnek. Ezen gáz fázisú adalékanyagok térfogata jelentős, így a szinterelt rúd sűrűségének csökkenéséhez járul hozzá.

Elkerülendő két extrém eset: az elméleti sűrűség elérésére törekedve elégtelen mennyi-



2.2. ábra. Szinterelési idő - hőmérséklet görbe



2.3. ábra. Az elektromos ellenállás, sűrűség és megmunkálhatóság közötti összefüggés

ségű adalékanyagot visznek be, vagy az ellenkezője, amikor túl nagy mennyiségben visznek be adalékanyagot, ami a szemcsékben akumulálódva ezek „robbanását”, széttörését okozza.

A 2.2 ábrán egy tipikus szinterelési séma látható, amelynek eredményeként a préselt W-rúd relatív sűrűsége a kezdeti mintegy 60% körüli értékről 95% fölé emelkedik, majd a további alakítási műveletek (hengelés, kovácsolás, dróthúzás) során éri el a végső, 99%-ot meghaladó értéket.

A  $17\text{g}/\text{cm}^3$  sűrűségűre (elméleti sűrűség:  $19,25\text{g}/\text{cm}^3$ ) szinterelt volfrám rúdnak jó alaktartó tulajdonságai vannak, ugyanakkor megmunkálható. Az e fölötti vagy alatti sűrűség értékeknél elromlik vagy a megmunkálhatóság vagy az NS tulajdonságok nem lesznek kielégítőek. A 2.3 ábra az elektromos ellenállás változását mutatja be a rúd sűrűségének függvényében. A  $17,0 - 17,6\text{g}/\text{cm}^3$  közötti sűrűségeket kb. 8%-os pórustérfogatot jelentenek. A rúdban maradó adalékanyag csak gázfázisú lehet, ugyanis a 0,1% szilárd illetve folyadékfázisú adalékanyag nem képezhetne ekkora térfogatot. A hőmérsékletet  $2450\text{K}$ -re emelve a szilícium  $10\text{ppm}$  alattira csökken, míg az alumínium koncentráció  $10\text{ppm}$  alattira csökkenése  $2750\text{K}$ -es hőkezelés során valósul meg. A kálium mennyisége gyakorlatilag nem csökken.

A szinterelés sorána a sűrűség növekedése mellett a szemcseszerkezet is megváltozik, és a magas hőmérsékleten zajló reakciók eredményeként létrejön a továbbiakban meghatározó szerepet játszó, K-tartalmú buborékok hálózata.

A szállhúzás  $2 - 4\text{mm}$  rúdtármérőnél kezdődik, általában  $1300\text{K}$ -en, majd csökkentik a hőmérsékletet, a kenőanyagok eltávolításának megakadályozása érdekében. A húzási sebesség kezdetben  $5\text{m}/\text{s}$ , majd ahogy az átmérőcsökkenés miatt csökken a hőmérséklet, fokozatosan növelik a sebességet. A maximum húzási sebesség  $200\text{m}/\text{s}$ . A használt

kenőanyag víz-grafit szuszpenzió.

A csőrő átmérő kezdetben nagy ( $1, 2m$ ), ugyanis a szálakat nem lehet meghajlítani, ebben a szakaszban még törekenyek. Az  $1mm$  szálátméret elérve  $0, 3m$  átmérőjű csőrőre térnek át. Ebben a szakaszban is fontos a hőmérséklet illetve a hő transzfer a szál hosszában, ezért a szálát itt is csak  $5m/min$  sebességgel húzzák. Ha túl nagy a húzás hőmérséklete, akkor a kenőanyag eléri a forráspontját és a grafit eltávozik a szál felületéről. Ahhoz, hogy a vékonyra húzott szál keménysége ne érjen el egy felső határt, amelyen már nem lehet megmunkálni, a szálakat ismét hőkezelik. A végső szálátmérettől függően, amely  $12\mu m$  körüli, állítják be a mechanikai megmunkálás, hőkezelés, szálhúzás egymást követő lépéseit.

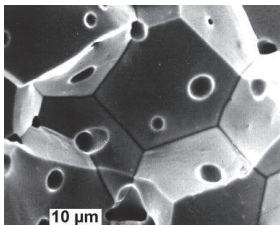
### 2.3. Adalékanyagok a volfrám szálban

A kálium jelenléte, mint azt még később is látni fogjuk (ld. 2.4 alfejezetet) sarkalatos pont a megfelelő minőségű és élettartamú, NS volfrám szálak előállításában; így a kálium adagolás jelentősége különös figyelmet kap a gyártás során. A káliumfelvételt befolyásoló tényezők egyike a többi adalékanyag jelenléte. Mori [50] megállapította, hogy az  $Al_2O_3$  mennyiségének növelése növeli a redukációs szakaszban a káliumfelvételt, amely a pórusok méretének és számának növekedéséhez vezet, vagyis a pórusok sűrűsége növekedni, a rúd sűrűsége pedig csökkenni fog.

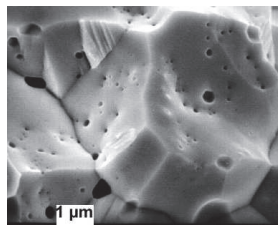
Elektronmikroszkópos felvételeket láthatunk a 2.4, 2.5 ábrákon, amely a nem dópolt és dópolt szinterelt rúd törési felületeit mutatják.

A különböző feltételek betartása és az optimális gyártási körülmények kialakítása sokszor igazi művészetet igényel a gyártó részéről, különösen néhány típusú (pl.  $220V$ ,  $40W$ -on üzemelő,  $20\mu m$  vastagságú) szál esetében. A vékony szálak fajlagos felülete nagy, ezért ha a felület sérül, akkor nagyobb a lehetősége annak, hogy a szemcsék hátfelületén, a szálhúzás, szinterelés során szennyeződések jussanak be a szál belsejébe, amelyek károsítanak a már kialakult textúrát, buboréksorokat.

Yamazaki és munkatársai azt találták, hogy a volfrám szál kálium tartalmának növelésével a buboréksorok száma is monoton növekedést mutat, ugyanakkor az átkristályosodás után több lesz az elnyúlt, átkristályosodott szemese [75]. Mori szerint a káliumtartalom növekedésével illetve a buboréksorok számának növekedésével, növekszik a szál szakítószilárdsága. Az NS (alaktartó) tulajdonságokat jellemző kúszás egy  $0, 39mm$  átmérőjű szál esetében  $40ppm$  káliumtartalomnál éri el a minimumot. A kálium tartalom az átkris-



2.4. ábra. Nem dópolt, szinterelt volfrám rúd törés felületének elektronmikroszkópos képe [2]



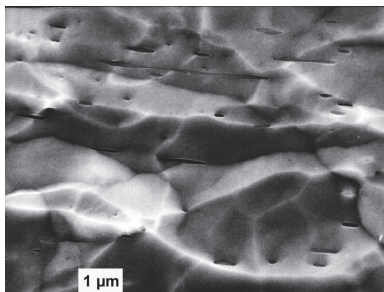
2.5. ábra. Dópolt, szinterelt volfrám rúd törés felületének elektronmikroszkópos képe [2]

tályosodás hőmérsékletét is befolyásolja: a kálium mennyiség növekedésével az átkristályosodás hőmérséklete nő.

A 2150K-es hőkezelés utáni színterelést mechanikai megmunkálás követi. A rudakat hengerelik, majd szálakat húznak belőle; a rúdiban maradt kálium buborékok elnyúlnak, a szál tengelyével párhuzamosan elhelyezkedő, hosszú ellipszoidokat, henger alakú buborékokat alkotnak. Ha ezeknek az elnyúlt buborékoknak a méretaránya (hossz/átmérő) eléri a 8,89 kritikus értéket, akkor az elnyúlt kálium buborékok instabillá válnak, felszakadoznak (2.6 ábra), majd egy következő hőkezelési lépésben gömbökké alakulnak [49]. Ezeket a buboréksorokat alkotó kálium gömbök irányítják a szemcsehatár vándorlását, megengedik a gyors szemcsenövekedést a szál hosszanti irányában, de meggátolják a szemcsék növekedését a szál átmérője mentén [2]. Az így kialakult mikroszerkezet adja a volfrám szál nagy szakítószilárdságát. A káliummal dópolt volfrám tehát az ötvözetek olyan speciális típusa, amelyben a káliummal telt pórus, az ún. kálium buborék, adja az ötvözet szilárdságát. Ez a szilárdság annak köszönhető, hogy a kálium nagymértékben oldhatatlan a volfrámban és a kálium diffúziójának mértéke nem nagy, tehát nem agglomerálódik, így elkerülhető a nagy pórusok kialakulása.

A 2.6 ábrán is láthatjuk, hogy a buborékok deformáltsága ebben a hőkezelési szakaszban (2100K körül) különböző: néhány hosszú, elnyúlt buborékot látunk, amelyek megtartották eredeti alakjukat és több apró, kevésbé elnyúlt illetve gömb alakú buborékot. A buborékok deformálhatósága méretfüggő. A gyártás során a mechanikai műveletek valamint a hőkezelés csökkentik a buborékok átlagméretét. Ennek az átlagméretnek a pontos beállítása fontos, ugyanis van egy optimális mérettartomány, amely stabilizálja a rendszert. Ez alatt a mérettartomány alatt a buborékok túl mobilisek lesznek, föltötte pedig kavitációs gócpontokként viselkednek.



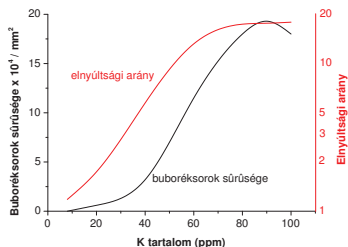


2.6. ábra. Elnyúlt és gömb alakú kálium buborékok egy 2mm átmérőjű dópolt, hőkezelt volfrám szálban [2]

Mivel a TEM illetve a SEM módszerek csak egy polírozott törési felületről képesek információt szolgáltatni, ezért a kisszögű neutronszórás eredményeit felhasználva az egész térfogatra vonatkozó további következtetéseket vonhatunk le a kálium buborékok viselkedésével kapcsolatban (5. fejezet).

Moon és Koo megállapítása szerint [49] a húzás és hengerlés lépéseiben a nagy szinterelési - szemcsék között lévő - pórusok elnyúlnak. A rúdátmérő 60%-al való csökkentése 0, 1  $\mu\text{m}$  – 0, 4  $\mu\text{m}$  méretű pórusokat eredményez, a 2500K-es hőkezelés pedig közelíti egymáshoz ezeket a csőszerű, hosszú pórusokat. Miután az átmérőt 87%-al csökkentették, a szemcsék közötti hosszú pórusok átmérője tovább csökken, míg nem eltűnnek. Ezzel ellentétben a buborékok szemcseméret alatti mérettel rendelkeznek, leginkább káliumot tartalmaznak és a rúdátmérő csökkenésével nem távoznak el. Ezek a zárt pórusok ill. buborékok befolyásolják a szemcsék kialakulását. A kialakuló mikrostruktúrát a buborékok hőkezelés előtti állapota valamint a hőkezelés hőmérséklete határozza meg.

A szinterelés után tehát az adalékanyagok közül már csak a kálium van jelen. A kálium mennyisége és a hőkezelés utáni buborék sűrűség valamint a szemcsék elnyúltsága közötti összefüggést a 2.7 ábra mutatja be. A magas káliumtartalom megkönnyíti a nagy, elnyúlt átkristályosodott szemcsék kialakulását, a mechanikai megmunkálás előidézi az elnyúlást, és a szál hosszának irányába orientálja a szemcséket, a buboréksorok pedig megakadályozzák a szál keresztmetszeti irányában való szemcsenövekedést. Alacsonyabb káliumtartalomnál - 30 ppm alatt - nem alakul ki elég sok buboréksor, így az átkristályosodott szemcsék rövidebbek lesznek. Nagy káliumtartalom esetén - 90 ppm fölött - viszont megnő a buboréksorok sűrűsége, ami megfojtja a nagy szemcsék kialakulását, magasabb hőmérsékleten pedig a szemcsehatárok menti buborékok kialakulásához vezet [4, 9].



2.7. ábra. A káliumtartalom hatása a buboréksorok sűrűségére és a szemcsék elnyúltságára (drótátmérő: 391mm, szinterelés: 3450K-en, öt percig) [56]

Yamazaki és társai [75] összefüggést állapítottak meg az átkristályosodott szemcsék elnyúltsági aránya illetve a a buboréksorok hossza között. Ha a buboréksor hossza nő, a szemcse méretaránya ezzel egyenes arányban növekszik, a 2, 5 $\mu$ m fölötti hosszúsággal rendelkező buboréksorok már elég hosszúak ahhoz, hogy megfelelően elnyúlt szemcséket eredményezzenek.

Az egyik legfontosabb követelmény, amelynek a volfrám huzalnak meg kell felelnie a szálak megereszkedéssel szembeni ellenállósága. A többi minőségi hibával ellentétben (pl. hasadás, törékenység, üregesedés), ha az alaktartó tulajdonságban bekövetkezett hiba oka az utolsó hőkezelés elégtelen volta, akkor egy utólagos hőkezeléssel ezt ki lehet javítani. Ha nem ez az oka a szálak megereszkedésének, akkor a hiba eredhet a dőpolás, redukció stb. alatt bekövetkező mechanikai vagy vegyi károsodásból.

## 2.4. Kálium buborékok

### 2.4.1. A kálium szerepe

A hetvenes évek elején közvetlen kísérleti módszerekkel kimutatták, hogy a volfrám huzalok kiváló alaktartó tulajdonsága kizárólag kálium buborékok jelenlétének köszönhető. Ez, az elemi káliumból álló buborék, a volfrámban nem oldódó második fázisként van jelen, amelyek tulajdonságait a megmunkálási folyamatok határozzák meg. Már az ötvenes évek végén megjelent irodalomban találunk utalásokat a buborékok jelentőségére [52]. Az első közvetlen méréseket transzmissziós elektronmikroszkóppal végezték a hatvanas évek végén [34, 74, 10, 14]. Később különféle technikákat alkalmazva tanulmányozták a

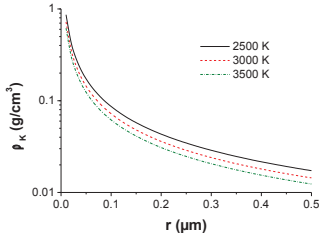
kálium buborékok szerepét, viselkedését és hatását a volfrám szálakra így nagyon hamar világossá vált, hogy megfelelő minőségű volfrám huzal gyártásához szükséges a megfelelően kialakított buboréksorok jelenléte. Ennek kivitelezése rendkívül nagy pontosságot igényel a gyártás minden szakaszában; a mechanikai megmunkálási hőmérsékletek, a huzal átmérők, a hőkezelés lépései és hőkezelési idők, a különböző lépések sorrendjének betartása stb. csak az előírások szerint történhet; a lehető legkisebb hiba is a minőség kárára mehet. Ha például a hőkezelés a mechanikai megmunkálás egy korai szakaszában következik be, akkor az elnyúlt mikróporosok buboréksorokká való átalakulása nem valószínű. Ellenkező esetben, ha a megmunkálás végső szakaszában hőkezelik a szálakat, akkor ennek eredményképpen olyan szerkezet alakul ki, amelyben a buborékok nagyon távol lesznek egymástól és nem lesznek többé alkalmasak arra, hogy a szemcsehatárok mozgását meggátolják [49].

A szinterelt volfrám rúdiban a kálium buborékok átlagos mérete  $0,1\mu\text{m}$ , míg a volfrám huzalban  $0,01\mu\text{m}$ . Ebben a mérettartományban,  $2800\text{K}$  körüli hőmérsékleten a termodinamikai egyensúly beálltához viszonylag rövid idő elegendő. A egyensúlyi állapot beálltáig folyamatosan változik a buborékok mérete. A diffúziós folyamatok elősegítik a buborékban a kálium gáz és a felületi feszültségből származó nyomás kiegyenlítését.

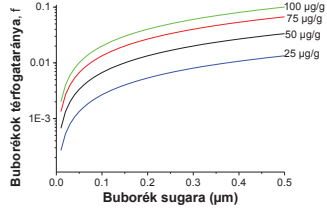
Adott hőmérsékleten a buborék méretét a buborék kálium tartalma határozza meg. Egyeszerű számítások alapján a kálium buborékbeli sűrűségére a 2.8 ábrán látható görbékert kapjuk. Azt láthatjuk, hogy a kálium sűrűsége változik a buborék méretével. Ha figyelembe vesszük, hogy a kálium még magas hőmérsékleteken sem viselkedik ideális gázként és a kritikus ponti értékeket ( $\rho_c = 0,22\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $P_c = 16\text{MPa}$ ) figyelembe vesszük, akkor az egyensúlyi sugár  $r_c = 0,29\mu\text{m}$ -nek adódik, ami azt jelenti, hogy a kálium az ennél kisebb buborékokban csaknem folyadékként viselkedik.

Mivel a buborék egyensúlyi sűrűsége függ a buborék méretétől, a térfogat, amelyet egy adott mennyiségű kálium elfoglal, a kálium volfrámban való eloszlásától is fog függeni. A buborékok térfogathányadának (porozitás) függését a kálium fázis eloszlásától a volfrámban a 2.9 ábrán láthatjuk. Adott káliumtartalomnál, kisméretű buborékok esetén ez a porozitás jelentéktelen mértékűre csökken. Változatlan káliumtartalom és növekvő buborék méret a kálium sűrűség növekedését idézi elő, mígnem egy adott határértéknél a kálium sűrűsége - első közelítésben - eléri a folyadék fázis sűrűségét.

Ezt a limitet feltehetően a szálhúzás alatt elérik, ugyanis ez jóval a kálium kritikus hőmérséklete alatt megy végbe. Ekkor a  $100\mu\text{g}/\text{g}$  kálium tartalom  $0,001\%$  porozitásnak



2.8. ábra. A kálium egyensúlyi sűrűségének függése a buborék térfogattól és a hőmérséklettől



2.9. ábra. A kálium egyensúlyi térfogatarányának függése a buborék méretétől (3300 K-en)

felel meg. A kálium buborékokkal ellentétben egy üres pórus soha nem éri el az egyensúlyi állapotot, ugyanis nincs belső nyomás ami a buborék felületi feszültségét kompenzálná. Ezért a későbbi, magashőmérsékletű hőkezelés alatt az üres pórusok eltűnnek, a káliummal telt pórusok viszont a szemcsékben maradnak a szál egész élettartama alatt. [56]

A még nem szinterelt rudakban még nincs K-tartalmú buborék. Vannak benne a redukció során a dópoló anyagokból képződő vegyületek, elsősorban különböző szilikátok, amelyek egyéni kémiai stabilitásuktól függő hőmérsékleteken bomlanak el és veszítik el diffúzió vagy direkt párolgás révén Al és Si tartalmukat. Csak azok a szilikát fázisok maradnak benne a fém anyagban, amelyekre a  $WO_3$  redukciója során az illékony W-komponensek ránövekszenek s azt egy W-héjjal vonják be. Ez a rész alkotja a dópolásban hatékony adalék-koncentrációt. A dopvegyületek és a technologiailag előírt préselési nyomás üres pórusrendszerei felelősek a préselt por kb 60%-os sűrűség-értékéért.

A dópolt és szinterelt volfrám rudak maradék porozitását tehát csak kálium buborékok képezik, amelyek változatlanok maradnak a szinterelés egész folyamatában [51]. Ezek mérete  $0,1\mu\text{m}$  körüli [2]. A nemdópolt rúd nem tartalmaz kisméretű pórusokat. SEM felvételekből meg lehetett állapítani, hogy a legszembetűnőbb különbség a dópolt és a nem dópolt rúd között éppen a pórusok méreteloszlásában van. Az adalékolt volfrám nagymennyiségű apró pórust tartalmaz, ez a kis mérettartomány azonban a nem adalékolt volfrám esetén hiányzik a méreteloszlás görbéből [2]. A dópolt rúd kálium tartalma:  $50\mu\text{g/g} - 100\mu\text{g/g}$ , ez a mennyiség határozza meg a rúd elméleti sűrűségéhez képesti sűrűséget. A kálium jelenléte, amint már az előzőekben is láttuk nemcsak a sűrűséget, de a mikroszerkezetet is meghatározza.

### 2.4.2. Kálium buborékok fejlődésének mechanizmusa

A zárt, káliummal telt buborékok térfogata a rúdra alkalmazott nyomás hatására csökken egy adott értékig, majd a kálium kicsapódik a buborék falára. Ettől kezdve a kálium buborékok összterfogata a rúdban, szobahőmérsékleten állandó marad, és azzal a térfogattal lesz egyenlő, amelyet az összenyomott, folyadék formájában jelenlevő kálium elfoglal. A szállhúzás során azonban a gömb alakú buborékok elnyúlnak, és a húzás mértékétől valamint az eredeti buborék mérettől függően különböző elnyúltsági aránnyal rendelkező buborékok alakulnak ki.

A kevésbé elnyúlt buborékok hőkezelés hatására újból gömböské alakulnak, a hosszú buborékok azonban instabillá válnak, és felszakadoznak. A folyamatot a felületi energia csökkenés vezérli.

A buborékok kialakulásának kinetikáját valamint a szinterelés és szállhúzás folyamán végbemenő változások mechanizmusát Moon és Koo [49] tanulmányozták. Megállapították, hogy a 10-nél kisebb elnyúltsági aránnyal rendelkező buborékok hőkezelés hatására gömbösödnek, a 10-et meghaladó arány esetén  $1300K$  alatti hőkezelés során a hosszú, tű alakú buborékok térfogata megnő, magasabb hőmérsékleten ( $1900K$ ) felszakadoznak és helyükön gömb alakú buborékokból álló buboréksor alakul ki [49]. A nagyon kis átmérőre húzott szálak esetében a nagymértékű mechanikai deformálódás miatt további magas hőmérsékletű hőkezelésre van szükség, ami az elnyúlt buborékok felszakadozását segíti elő. Ez egy jellemző buborékszerkezet kialakulásához vezet. Az elnyúlt buborékok felszakadozás után sorokba rendeződnek az eredeti elnyúlt buborék helyén. Moon és Koo elmélete szerint a buborékok teljes gömbösödése  $2800K$ -ig végbemegy [49]. Az elméletet nem támasztják alá mérések.

Az egy sorban levő buborékok száma ( $N$ ) függ az előzetes megmunkálástól, a húzás mértékétől és meg lehet becsülni a szálátmérők arányából (2.1 egyenlet).

$$N = 0,28 \left( \frac{D_e}{D_u} \right)^3 \quad (2.1)$$

ahol a  $D_e$  és  $D_u$  a szálátmérők a húzás előtt és után.

Mikroszkópos felvételekből megbecsülték a gömbök középpontjai közti távolságot is, és azt találták, hogy ez az érték 2,43-szor nagyobb, mint a buborékok átmérője. Ebből arra következtettek, hogy a buborékok kialakulásának kinetikáját a volfrám felületi diffúziója vezérli.

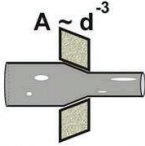
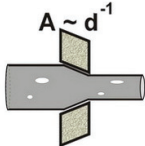
Később a buborékok kialakulásának folyamatát többen is vizsgálták [76, 41]. Azt

találták, hogy az elnyúlt buborékok felszakadozása relatíve alacsony hőmérsékleten elkezdődik ( $1100K - 1200K$ ) és a buborék hosszában befűződés, nyakak alakulnak ki.  $1800K - 1900K$ -en befejeződik a buborékok felszakadozása és mindenik hosszú, cső alakú buborékot egy buboréksor helyettesít. Ezek a buboréksorok késleltetik majd az átkristályosodás hőmérsékletén a szemcsehatárok keresztmetszet menti vándorlását, így a szál hosszában elnyúlt szemcsék alakulhatnak ki.

Az irodalomban találunk összefüggéseket a buboréksorok tulajdonságai és a kálium mennyisége között. Ezek az eredmények sokszor egymásnak ellentmondóak. Egyesek szerint a buboréksorok száma és a szemcsék elnyúltsága nő, ahogy a káliumtartalom közelíti a  $90\mu g/g$  értékhez [76], mások szerint a relatíve magas káliumtartalom esetén is alakulhat ki kedvezőtlen elrendeződés [68]. Scherer és munkatársai [68] kimutatták, hogy az elementáris káliumon kívül a volfrám szálban a kálium más elemekkel asszociálódott formában is jelen van, ami azt vonja maga után, hogy az eredeti kálium mennyiségből nem következtethetünk egyértelműen a buboréksorok milyenségére. A szerzők többsége egyetért azzal, hogy az  $50\mu g/g$  alatti kálium mennyiséget tartalmazó szálak alaktartó jellemzői nem felelnek meg a minőségi követelményeknek, de hogy milyen morfológiájú buborék szerkezet alakul ki a szálban, az a kálium eloszlásától függ. A buborékszerkezet viszont a szemcsenövekedést befolyásoló tényezők legfontosabbika [56]. Ha a buboréksorok rövidebbek és a buborékok sűrűsége nagyobb, akkor a szemcsék elnyúltsága is kisebb lesz. A szál hosszában elnyúlt szemcsék kialakulását elsősorban a  $2,5\mu m$  fölötti hosszúságú buboréksorok favorizálják [76]. Schade kísérletileg bizonyította, hogy a működés közbeni - másodlagos - átkristályosodás hőmérséklete fordítottan arányos az átlag buborékátmérővel, amely viszont csökken a szálátmérő csökkenésével [69].

Egy  $0,39mm$  átmérőjű huzalban a buborékok átmérője tipikusan  $10 nm$  körüli, a buboréksorban pedig általában kevesebb, mint 50 buborék van. Innen levonható a következtetés, hogy a kísérletileg megfigyelhető buborékméreték és buboréksorok csakis a  $0,5\mu m$  alatti pórusokból származhatnak, tehát a buboréksorok keletkezése a szinteretlen rúdban jelenlévő apró, zárt pórusokból lehetséges. Mi több, ha összehasonlítjuk a dópolt és nemdópolt volfrám rudak sűrűségét, a kettő közti különbség gyakorlatilag nulla, bizonyítva, hogy az  $50\mu g/g - 100\mu g/g$  kálium által képezett pórusok semmi esetre sem keverhetők össze a szinterelt rúd nyílt pórusaival. Mégis ez a kálium az, ami meghatározó befolyással van a szálak tulajdonságaira.

Kisszögű neutronszórásra (SANS - Small Angle Neutron Scattering) alapuló későbbi

Moon és Koo elmélete (1971) [49]	SANS mérések (2000) [28]
 $A \sim d^{-3}$	 $A \sim d^{-1}$
Buborék TÉRFOGAT állandó	Buborék átlag HOSSZ állandó Buborék TÉRFOGAT csökken
Buborék és szál elnyúltság azonos	Szál/buborék átmérő arány állandó
Gyors elnyúlás	Lassú elnyúlás

2.3. táblázat. SANS mérések összehasonlítása a Moon és Koo elmélettel

kutatások kimutatták, hogy a kálium buborékok térfogata nem marad állandó a szálhúzás során valamint a buborékok elnyúlásának sebessége is kisebb a Moon és Koo által leírtnál [49]. Harmat és társai [28]  $K$ ,  $Al$ ,  $Si$ -l dópolt volfrám szálakat vizsgáltak. A mintákat a szálhúzás és szinterelés különböző fázisaiból vették. A SANS mérésekből azt a következtetést vonták le, hogy a buborékok térfogata Moon és Koo megállapításával ellentétben csökken a szálhúzás során. Azt javasolják, hogy helyesebb azt állítani, hogy a szálhúzás során az elnyúlt buborékok átlagos hossza lesz az, ami nem változik. Moon és Koo szerint a buborékok elnyúlásának mértéke azonos a szál elnyúlásának mértékével (2.3 táblázat). Majd amikor eléri a kritikus elnyúltsági hányadot, akkor felszakadozik, és a hőkezelés során gömbösödik. A SANS mérések azonban kimutatták, hogy az elnyúlt buborékokon kívül a mechanikai megmunkálás során kisebb méretű, gömb alakú buborékok is jelen vannak, amelyek az ellipszoidokénál kisebb mértékben nyúlnak el a szálhúzás során. Az 1 és 1-nél enyhén nagyobb elnyúltsággal rendelkező buborékok a 3000K-es hőkezelésig jelen vannak a szálban. Csak az elnyúlt buborékokat figyelembe véve megállapították, hogy a buborékok elnyúltsága ( $A$ ) csaknem lineárisan nő a szálátmérő ( $d$ ) csökkenésével ( $-1$ -es kitevő, a Moon és Koo által megjósolt  $-3$ -as kitevőhöz képest).

## 3. fejezet

# A kisszögű neutronszórás módszere

### 3.1. Neutronszórás

A neutronnak az atommaggal való kölcsönhatása gyenge, ezért áthatolóképessége nagy, ugyanakkor nem elhanyagolható mértékű, így a felületvizsgálaton túl lehetővé válik a minta teljes térfogatának vizsgálata anyagának sérülése nélkül.

A neutronszórás tehát roncsolásmentes vizsgálati módszer. Ez, az archeológiai, műkincs stb. minták vizsgálatán túl, nagy előnyt jelent olyan vizsgálatoknál, ahol szükség van ugyanazon mintának különböző körülmények között, esetleg különféle módszerekkel való mérésére.

### 3.2. Rugalmas neutronszórás

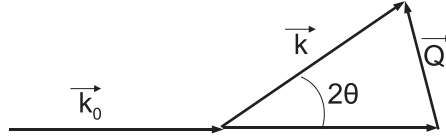
Mivel a neutron és mag kölcsönhatását a kisszögű neutronszórás szempontjából értelmezzük, ezért eltekintünk az olyan folyamatoktól, ahol a kölcsönhatás során a neutron energiája megváltozik (rugalmatlan szórás) és csak azon kölcsönhatásokkal foglalkozunk, amelyek energiaváltozás nélkül mennek végbe (rugalmas neutronszórás).

A neutronok mintán való szóródását vizsgálva a vizsgálandó anyag szerkezetéről nyerünk információt.

Mivel úgy a neutronra, mint az atommagra fennáll a részecske és hullámtermészet, ezért a közöttük lévő kölcsönhatás leírása is e kettős természet figyelembevételével lehetséges.

Ha a bejövő és szórt hullámok hullámszámvektorait rendre  $\vec{k}_0$ -val illetve  $\vec{k}$ -val jelöljük (3.1 ábra), akkor a  $Q$  szórásvektor abszolút értékét a 3.1 egyenlet adja meg, ahol  $\theta$  a szórási szög fele,  $\lambda$  a neutronok hullámhossza.





3.1. ábra. Neutron és mag kölcsönhatása

$$|\vec{Q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3.1)$$

$$|\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.2)$$

A bejövő neutron hullámszámvektorának abszolút értéke nem változik a szórás során.

### 3.2.1. Szórási hossz és szórási hatáskeresztmetszet

Tekintsünk egy monokromatikus síkhullámot, amely egy szórócentrumokat tartalmazó mintára esik. Az elemi szórási események következtében minden szórócentrumból, amely esetünkben egy-egy atommag, gömbhullámok indulnak ki. Ezen gömbhullámok interferenciája hozza létre a szórásképet, a szerkezeti információ hordozóját. Mivel egy atommag és egy neutron kölcsönhatása rövid távú kölcsönhatás (termikus neutronoknál  $10^{-15}m$ ), így érvényes rá az elsőrendű Born közelítés, a többi magasabb rendű közelítés a többszörös szóródást írja le. Ezért a neutron és atommag közötti kölcsönhatási potenciált (Fermi pszeudopotenciál -  $V(r)$ ) a 3.3 egyenlet adja meg.

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(r) \quad (3.3)$$

A  $\delta(r)$  a neutron helyzete a maghoz képest,  $b$  pedig az úgynevezett szóráshossz. A szóráshossz komplex mennyiség:  $b = b' + ib''$ , a valós rész a szóródást, az képzetes rész pedig a abszorpciót írja le.

A szóráshossz négyzete ( $b^2$ ) megadja, annak a valószínűségét, hogy a bejövő nyaláb egy adott neutronja megtalálható lesz a szórt nyalábban. Ezt befolyásolja az atommag milyensége, a bejövő neutronok száma illetve a térszög. Annak a valószínűsége, hogy egy neutron szóródik egy magon a teljes térre:  $4\pi b^2$ . Ezt a mennyiséget  $\sigma$ -val jelöljük és szórási hatáskeresztmetszetnek nevezzük.

A szóráshosszat a neutron energiájának függvényében mérhetjük, de a termikus és enél lassúbb neutronok esetében a valós rész állandó és függ a nukleonok számától. Ezért a legtöbb mag esetében a szóráshossz és szórási hatáskeresztmetszet is független a neutron hullámszámvektorától, míg az abszorpciók hatáskeresztmetszet fordítottan arányos a hullámszámvektorral (ez az ún.  $1/v$  törvény).

A szóráshossz értékét femtométerben adjuk meg ( $1\text{ fm} = 10^{-13}\text{ cm}$ ). A szórási hatáskeresztmetszet mértékegysége a barn ( $1\text{ barn} = 10^{-24}\text{ cm}^2$ ) és mivel ehhez egy geometriai terület rendelhető, ezért „látványosan” a szórási hatáskeresztmetszetet úgy is meghatározhatjuk, mint az atommag azon hatékony felületét, amelyet egy bejövő neutron „lát”. Azok a neutronok, amelyek ezen hatékony felülettel kerülnek kölcsönhatásba, szóródnak az atommagon. A többi neutron vagy irányváltozás nélkül áthalad a magon vagy elnyelődik [66]. A teljes szórási hatáskeresztmetszet a koherens ( $c$ ) és inkoherens ( $i$ ) szórási hatáskeresztmetszetek értékével lesz egyenlő (3.4).

$$\sigma_s = \sigma_c + \sigma_i \quad (3.4)$$

$$\sigma_s = 4\pi \langle b^2 \rangle \quad (3.5)$$

A 3.5 egyenletben a zárójel a neutron és mag spinre vett átlagát jelöli (ld. 3.3 alfejezetben). A koherens és inkoherens szórási hatáskeresztmetszeteket pedig a (3.6) és (3.7) egyenletek definiálják.

$$\sigma_c = 4\pi b_c^2 \quad (3.6)$$

$$\sigma_i = 4\pi b_i^2 \quad (3.7)$$

Az egységnyi térszögre vett differenciális szórási hatáskeresztmetszet úgy határozható meg, mint az egy szekundum alatt egységnyi térszögbe szórt neutronok számának ( $\text{neutron/s}$ ) és a bejövő neutronfluxusnak ( $\text{neutron/cm}^2/\text{s}$ ) az aránya, ezért a  $\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}(Q)$  dimenziója:  $\text{cm}^2$ , egységnyi térfogatra normalva pedig  $\text{cm}^{-1}$  lesz. A differenciális szórási hatáskeresztmetszet és az egy detektorcellába detektált neutronintenzitás ( $I(Q) - \text{neutron/s}$ ) közti összefüggést a 3.24 egyenlet fogja megadni [27].

### 3.2.2. Szórási amplitúdó

Tekintsünk két részecskét, amely egymástól  $r$  távolságra helyezkedik el és amelyekre egy síkhullám esik. Mivel a két részecske közti távolság elhanyagolhatóan kicsi a részecske és a detektor közti távolsághoz képest, a detektort elérő hullámok síkhullámnak tekinthetők.

Ha két, eredetileg fázisban lévő hullám különböző utat fut be a detektorig, akkor a két hullám fáziskülönbsége  $\frac{2\pi d}{\lambda}$ , ahol  $d$  az útkülönbség.  $d = x_2 - x_1$ . Könnyen belátható, hogy a fáziskülönbség az  $\vec{r}(\vec{k} - \vec{k}_0)$ -val lesz egyenlő, a hullámegyenlet pedig:

$$A(Q, t) = b \cos(\omega t - Qr) \quad (3.8)$$

A 3.8 egyenletben  $b$  a szórási hossz (ld. 3.2 alfejezetben).

$$\begin{aligned} a \exp(+ix) &= a(\cos x + i \sin x) \\ a \exp(-ix) &= a(\cos x - i \sin x) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Felhasználva a fenti (3.9) egyenleteket a (3.8) a következőképpen módosul:

$$A(Q, t) = b \exp(i(\omega t - Qr)) = b \exp(i\omega t) \exp(-iQr) \quad (3.10)$$

A 3.10 egyenlet körfrekvenciát tartalmazó tagja csak akkor fog változni, ha változik a neutron energiája. Rugalmas szórás esetén azonban ez a tag elhanyagolható, mert a szóródott neutronokat csak az atommagok relatív helyzetének függvényében vizsgáljuk és eltekintünk a mozgásuktól. Tehát az atommagok bármelyikéről szórt hullám relatív amplitúdója csak a  $b \exp(-iQr)$  tagtól fog függeni. A detektort elérő hullámok amplitúdója ezen amplitúdók összegével fog megegyezni:

$$A(Q) = b \sum_{i=1}^N \exp(-iQr_i) \quad (3.11)$$

Az intenzitás az amplitúdó négyzetével arányos. Ha az  $A(Q)$  komplex amplitúdó, akkor az intenzitás az  $A$  és komplex konjugáltjának  $A^*$  - szorzatával lesz egyenlő, így az intenzitás mindig pozitív és valós lesz (3.12 egyenlet). Sok atommagból álló rendszer esetén, az intenzitás az atommagok relatív helyzetétől függ (3.13 egyenlet).

$$A(Q)A^*(Q) = \sum_{i=1}^N b_i \exp(-iQr_i) \sum_{j=1}^N b_j^* \exp(+iQr_j) \quad (3.12)$$

$$A(Q)A^*(Q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_i b_j^* \exp(-iQ(r_i - r_j)) \quad (3.13)$$

### 3.3. Kisszögű neutronszórás

A kisszögű szórás elnevezés magába foglalja a kisszögű neutronszórást (SANS - Small Angle Neutron Scattering), röntgenszórást (SAXS - Small Angle X-ray Scattering) és fényszórást (SALS - Small Angle Light Scattering). Mindhárom módszer esetében a neutron-, röntgen- vagy fénynyaláb rugalmasan szóródik a mintán, és a detektoron rögzített szórási képet elemezve a mintában levő szóró részecskék jellemzőire - pl. méret, alak, orientáció - nyerhetünk információt. A neutrondiffrakció speciális esetét, amely az 5 foknál kisebb szórási szögek tartományát jelenti, és amely az atomi távolságoknál nagyobb mérettartományba eső inhomogenitásokról nyújt információt, kisszögű neutronszórásnak nevezzük.

Ha egy neutronnyaládba egy mintát helyezünk, a neutronok különbözőképpen fogják „látni” a minta anyagát. Nagy részük minden változás nélkül átmegy a mintán, kisebb részük pedig kölcsönhatásba lép az atommaggal: vagy úgy hogy elnyelődik vagy úgy, hogy különböző szögekben szóródik. Helyzetérzékeny neutrondetektorokat használva megállapítható a szóródás szöge. A szórási szög függvényében felvett intenzitáseloszlásból következtethetünk a minta nanoszerkezetére.

A használt hullámhossztartomány ( $3\text{\AA} - 24\text{\AA}$ ) lehetőséget nyújt az anyag nanoszerkezetének vizsgálatára, amely  $10\text{\AA} - 2500\text{\AA}$  ( $1\text{nm} - 250\text{nm}$ ) mérettartományt jelent.

#### 3.3.1. Kontraszt a kisszögű neutronszórásban

Inhomogenitásnak az adott sugárzásra vonatkozó, szóróképességet kifejező fizikai mennyiség fluktuációját tekintjük. Röntgensugárzás esetén ez az elektronsűrűség-különbség; és mivel a neutronokra az atommaggal való kölcsönhatás jellemző, amelyet a szórási hossz ír le, a kisszögű neutronszórást a szóráshosszak sűrűségének változása okozza. A vizsgált anyagnak neutronszórás szempontjából értendő azon fázisát, amely homogén szóráshossz sűrűséggel rendelkezik mátrixnak nevezzük. Az ebben a mátrixban jelenlevő, adott térrészre koncentrált részecskéket, amelyek szóráshossz sűrűsége különbözik a mátrixtól szóró objektumoknak nevezzük.

$$K = (A_1 - A_2) \quad (3.14)$$

$$A = \sum_i b_i \frac{\rho_i N_A}{M} \quad (3.15)$$

$A$ -val jelöljük a szóráshossz-sűrűséget,  $\frac{\rho N_A}{M}$  egy molekula térfogata ( $\rho$  - anyagsűrűség,  $N_A$  - Avogadro szám,  $M$  - molekulatömeg),  $K$  pedig a kontraszt. A molekulatérfogat az atomi térfogatoknál nagyobb, de a kisszögű szórással feloldásánál kisebb elemi térfogat; az összegzés ezen elemi térfogatban levő atomok szóráshosszára terjed ki. A kontraszt (3.14 egyenlet) az egységnyi molekulatérfogatra vett koherens szóráshossz sűrűségek különbsége. Az  $A_1$  és  $A_2$  (3.14 egyenlet) a mátrix és a szóró objektum szóráshossz sűrűségei. A sokszor-emelegetett kontrasztvariációs módszer, amely a neutronos mérések egyik speciális sajátossága, főként biológiai minták esetében fontos.

### 3.3.2. A kisszögű neutronszerzés alapformulája

Az egyes atommagok szórási amplitúdói helyett bevezetjük az előbbieken definiált szóráshossz sűrűséget (3.15 egyenlet).

A szóráshossz sűrűség a mintán belül helyről helyre változhat, tehát beszélhetünk annak térbeli eloszlásáról. Ennek felhasználásával az összegzett amplitúdó a 3.16 integrállal adható meg, amely matematikailag a szóráshossz sűrűség eloszlásának Fourier transzformáltja.

$$A(Q) = \int_V S(r) \exp(-iQr) dV \quad (3.16)$$

Az intenzitást ezen amplitúdó abszolútérték négyzete, vagyis komplex konjugáltjával való szorzata adja meg (3.17 egyenlet).

$$I(Q) = \int_{V_i} \int_{V_j} S(r_i) S(r_j) \exp(-iQ(r_i - r_j)) dV_i dV_j \quad (3.17)$$

A fenti kifejezés fontos tulajdonsága, hogy az exponenciális tagban csak pontpárok relatív távolsága szerepel. Ez lehetőséget ad arra, hogy a kétszeres integrálást matematikai lépések sorozataként végezzük el, azt a megszorítást téve, hogy a minta statisztikusan izotrop és nincsen benne hosszútávú rend.

Így a kisszögű neutronszerzés alapformuláját a 3.18 egyenlet adja.

$$I(Q) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (3.18)$$

A 3.18 egyenletben szereplő  $\gamma(r)$  az ún. korrelációs függvény, amely két egymástól  $r$  távolságra lévő szóráshossz sűrűség fluktuáció szorzatának átlagaként értelmezhető.

### 3.3.3. Koherens és inkoherens neutronszórás

Láttuk, hogy a szórási hosszak illetve szórási hatáskeresztmetszetek izotópról izotópra változnak. Azonban, még ha egy azonos izotópkból álló mintával állunk is szemben, a szórási hosszak nem lesznek azonosak minden egyes magra. Ez abból adódik, hogy az egyes magoknak különböző lehet a spinállapotuk, a legtöbb izotóp több spinállapottal is rendelkezik. Ezért a szórási hosszakat átlagolnunk kell (3.19).

$$b_i = \langle b \rangle + \delta b_i \quad (3.19)$$

A 3.19 egyenletben az  $i$  az  $i$ -edik magot jelzi, a  $\delta b$  pedig jelenti az egyes magok szóráshosszáinak eltérését az átlagtól.

Ha az izotópeloszlás véletlenszerű, akkor a  $b_i$  és  $b_j$  között nincs korreláció.

Ha  $i \neq j$ , akkor:

$$\langle b_i b_j^* \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j^* \rangle = \langle b \rangle^2 \quad (3.20)$$

Ha  $i = j$ , akkor:

$$\langle b_i b_j^* \rangle = \langle b^2 \rangle \quad (3.21)$$

$$\langle b_i b_j^* \rangle = \langle b \rangle^2 + \delta_{i,j} (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) \quad (3.22)$$

A (3.13) egyenletbe behelyettesítve kapjuk:

$$I(Q) = \underbrace{\langle b \rangle^2 \sum_{i,j} \exp(-iQ(r_i - r_j))}_{\text{Koherens}} + \underbrace{(\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) N}_{\text{Inkoherens}} \quad (3.23)$$

$N$  a magok száma a rendszerben. Az első tag a szórási amplitúdók járuléklának összegét tartalmazza, így interferencia effektust okoz. Ezt a tagot koherens járuléklának hívjuk. A második tag nem tükröz korrelációt a különböző magok által kiváltott szórástérben. Ezt a tagot inkoherens járuléklának nevezzük.

Szerkezeti információt hordozó interferenciakép kialakítására csak azok a hullámok képesek, amelyek koherens módon szóródtak. Ennek feltétele, hogy a szórócentrumok helye és szóráshossza között korreláció legyen, például a mintán belül egyfajta atomtípus egy szűk térrészre koncentráldjon. Ekkor tartalmaz a szóráskép az inhomogenitásról szerkezeti információt. Ebben az esetben a szórási vektor ( $Q$ ) függő.

Mivel a mintában különböző elemek illetve azok különböző izotópjai jelen lehetnek véletlenszerű eloszlásban is, ezért ezek az izotópszórásból származó inkoherens járulékokt adnak. Ezen magokról szóródó hullámok interferenciája véletlenszerűen erősítő illetve gyengítő hatású, ezért az egész mintára átlagolva a szórás képben egy homogén háttérszórást eredményeznek. Az inkoherens szórás másik oka az, hogy a neutron és a mag közötti kölcsönhatás erőssége a neutron és a mag spinjének egymáshoz viszonyított irányától is függ, vagyis a szórás hossz spinfüggő. Ilyen, spin okozta nagy inkoherens szórása van például a hidrogénnek, ezért a könnyűvíz szórása, amely sok hidrogént tartalmaz jól használható a detektor cellák érzékenységének kalibrálására.

### 3.3.4. Neutronhátér

A kisszögű neutronos mérések esetében a nanoszerkezetre vonatkozó információt a differenciális szórási hatáskeresztmetszetből nyerjük. Ennek pontos és abszolút értékekben való kifejezése feltételezi a detektoron mért szórási intenzitás  $(I(\lambda, \theta))$  pontos ismeretét, amely az egységnyi térszögbe egységnyi idő alatt koherensen szórt neutronok számát jelenti (3.24). Ezért nem hagyhatjuk figyelmen kívül a nem koherensen szórt vagy nem a mintától származó, de a detektort a méréssel egyidőben elérő neutrontöbbletet. A környező berendezésektől származó instrumentális neutronhátér illetve a kozmikus sugárzásból származó hátér minden méréshez egy konstans neutrontöbbletet ad hozzá, amely általában egyenletesen oszlik el a detektoron, és amely kivonandó a mért összintenzitásból. Ehhez az instrumentális hátérhez adódik hozzá az inkoherens háttérszórás valamint a többszörös szórásból származó szórás. [30, 8, 13]

### 3.3.5. Szórási intenzitás

A detektoron mért szórt intenzitást  $(I(\lambda, \theta))$  az egységnyi térszögbe egységnyi idő alatt szórt neutronok száma jelenti (3.24). Értéke függ a mintára eső neutronfluxustól ( $neutron/cm^2s$ ), a detektor hatásfokától, a besugárzott minta térfogatától és transzmissziójától. A transzmisszió a mintán szóródás nélkül átmenő és a mintára eső neutronok arányát jelenti.

$$I(\lambda, \theta) = I_0(\lambda) \Delta\Omega \eta(\lambda) TVN \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \quad (3.24)$$

$I_0(\lambda)$  - beeső neutronfluxus

$\Delta\Omega$  - térszög, amelyet a  $2\theta$  szórási szögtől függetlennek tekintünk az 5 foknál kisebb szögek esetében.

$\eta(\lambda)$  - detektor hatásfoka

$T$  - minta transzmissziója

$V$  - minta térfogata ( $V = Ad$ ,  $A$  - felület,  $d$  - vastagság)

$$\Delta\Omega = \frac{dxdy}{L_{SD}^2} \quad (3.25)$$

$L_{SD}$  - minta detektor távolság

$dxdy$  - detektor cellaméret

A  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$  mikroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszet (3.26 egyenlet) tartalmazza a koherens szórásból jövő hasznos információt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = NV_p^2 K^2 F(Q) S(Q) + bg \quad (3.26)$$

$N$  - egységnyi térfogatban levő részecskék száma

$V_p$  - egy szóró részecske térfogata

$K$  - kontraszt

$F(Q)$  - alaki faktor

$S(Q)$  - szerkezeti faktor

$bg$  - neutronhátér

A mikroszkopikus hatáskeresztmetszet helyett használható a makroszkopikus  $\frac{d\Sigma}{d\Omega}$  hatáskeresztmetszet, ebben az esetben az egyenletek ennek megfelelően módosulnak:

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega}(Q) = N \frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) \quad (3.27)$$

Az  $F(Q)$ -val jelölt alaki faktort a  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$  térbeli változása adja meg (3.28 egyenlet). Az alaki faktor tehát a szóró részecske alakját írja le.

$$F(Q) = \frac{1}{V_p} \int_0^\infty \exp[if(Q\alpha)] dV_p \quad (3.28)$$

$\alpha$  - alaki paraméter (hossz, sugár)

$$S(Q) = 1 + \frac{4\pi N}{QV} \int_0^\infty [g(r) - 1] r \sin(Qr) dr \quad (3.29)$$

Az  $S(Q)$  a differenciális szórási hatáskeresztmetszet változását írja le; függ a minta helyi rendezettségétől; információt szolgáltat a szóró objektum relatív helyzetéről a radiális



eloszlási függvény által ( $g(r)$ ), amely leírja a szóró objektumok közti kölcsönhatást (3.29 egyenlet).

Abban az esetben, ha a szóró objektumok közt nincs kölcsönhatás (vagyis elég távol vannak egymástól), az  $S(Q)$  értéke = 1.

### 3.3.6. Porod közelítés

Porod [57] és tőle függetlenül Debye [11] kimutatták, hogy a kisszögű neutronszórás görbének van olyan szakasza (nagy  $Q$  értéktartomány), amelyre a szóráshossz sűrűségek eloszlásától függetlenül jellemző egy konstans érték, amelyet Porod invariánsnak ( $C$ ) nevezünk (3.30 egyenlet).

$$C = \int_0^{\infty} I(Q)Q^2 dQ = 2\pi K^2 O_S \quad (3.30)$$

$I(Q)$  - szórási intenzitás,  $K$  - kontraszt,  $O_S$  - specifikus határfelület.

Szintén Porodnak köszönhetjük azt az aszimptotikus törvényt, amely a nagy  $Q$  értékekre ( $Q \gg 1/\text{szóró részecske mérete}$ ) és statisztikusan izotrop mintákra érvényes. Ha a fázisok közti határatmenet éles, kiszámítható az ún. specifikus határfelület  $O_S$ , amelyet a 3.31 egyenlet ad meg.

$$O_S = \frac{S}{V} = \pi \frac{[I(Q)Q^4]_{Q \rightarrow \infty}}{C} \quad (3.31)$$

A fenti összefüggésből következik, hogy a nagy  $Q$  értékek tartományában a szórás-görbének van olyan szakasza, amely  $Q^{-4}$ -el arányos. Ez azt jelenti, hogy az intenzitás logaritmusát  $Q$  logaritmusának függvényében ábrázolva  $-4$  meredekségű egyenest kell kapnunk. Amennyiben az intenzitás ki nem vont inkoherens háttérrel is tartalmaz, célszerűbb az  $I(Q)Q^4$ -t a  $Q^4$  függvényében ábrázolni, ekkor a kapott egyenes meredeksége megadja a ki nem vont háttér értékét, a tengelymetszet pedig a Porod invariánst. Ezen belső, specifikus határfelület meghatározása különösen értékes olyan esetben, amikor a részecskék mérete a kisszögű tartományban való tanulmányozhatóság határán van vagy ennél nagyobb ( $> 250\text{nm}$ ), amikor a részecskék szabálytalan alakúak, vagy az úgynevezett random kétfázisú rendszerek esetében, ahol a két fázis véletlenszerűen nő egymásba, közöttük viszont jól meghatározott határfelület van. Amennyiben a határréteg diffúz, vagyis a szóráshossz sűrűség nem ugrásszerűen, hanem folyamatosan változik a határréteg közelében,  $Q$  hatványkitevője kisebb  $-4$ -nél. Eltérést tapasztalunk a Porod viselkedéstől akkor is, ha a részecske határfelülete fraktálszerű. Ekkor a hatványkitevő nagyobb mint  $-4$ .

### 3.3.7. Guinier közelítés

A 3.18 egyenletet sorba fejtve és  $Q$  kis értéke esetén csak az első tagot figyelembe véve, a szórt intenzitást a 3.32 egyenlet adja meg.

$$I(Q) = K^2 V^2 \exp\left(\frac{-Rg^2 Q^2}{3}\right) \quad (3.32)$$

A 3.32 egyenletben az  $Rg$  a girációs sugár [20], amely a részecskére jellemző, definíciója a mechanika hasonló mennyiségével (négyzetes középsugár:  $Rg = \sqrt{r^2}$ ) analóg, vagyis egyenlő a szóráshossz sűrűség középponttól való átlagos négyzetes távolságával. Mivel a fenti közelítés a  $Q \times r$  értékeinél történő sorbafejtésből származik, gyakorlati érvényességi határát  $Q \times Rg < 1$  formában lehet megadni, tehát ez a szórásgörbe első szakaszára használható közelítés. A gyakorlatban a mért intenzitáseloszlás természetes logaritmusát  $Q^2$  függvényében ábrázolva egyenest kell kapnunk, melynek meredekségéből a girációs sugár meghatározható. Amennyiben a részecskék egyszerű geometriai formájúak és homogén szórássűrűségűek, az átlagos négyzetes távolság kiszámolható, s ily módon egyszerű összefüggéseket kapunk a girációs sugár és a geometriai méretek között.

### 3.3.8. Intenzitás anizotrop felületekre

A kisszögű neutronszórás mérettatományában tanulmányozandó mintákat két vagy több fázisból álló anyagokként jellemzik. Ebben a közelítésben a szórt intenzitás teljesen a minta fázisainak geometriájától függ (eltekintve a kontrasztból való lineáris függéstől). Ha a  $Q$  szórásvektor modulusza eléggé nagy, a szórt intenzitástól elvárják, hogy csak a felületek helyi tulajdonságaitól függjön. Ekkor a  $Q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$  növekedésével a szóráss egyre inkább a helyi határfelületektől fog függeni. Ez a statisztikusan izotrop mintákra érvényes és az előzőekben tárgyalt Porod közelítéssel lehet leírni. Ennek gyakorlati jelentősége abban áll, hogy a kontrasztokat ismerve, esetleg kontrasztvariációt használva ki lehet számítani a szórássban résztvevő felületek méretét.

Ciccariello és társai [5, 6, 7, 70] kimutatták, hogy abban az esetben, ha a szóráss orientált objektumokról történik, a szóráss asszimptotikus szakaszában nem lesz érvényes a  $Q^{-4}$ -es függés. A Porod koefficiensként ismert, a  $Q^{-4}$ -es tag előtti szorzó faktor szintén fog függeni a  $Q$  irányától.

Az asszimptotikus tartományt valamint az asszimptotikus közelítést pedig a  $\kappa_G$  ún. Gauss görbülettel tették függővé [71]. Asszimptotikus tartományról beszélnek, ha teljesül a 3.33 egyenlőtlenség.

$$Q |\kappa_G|^{-1/2} > 2\pi \quad (3.33)$$

Ahol a Gauss görbület eltűnik, a  $Q$  kitevőjének értéke végtelen lesz; csökkenő (eltűnő) Gauss görbületnél pedig mindig  $Q^{-4}$ -nél lassabban csökkenő asszimptotikus szakaszt kapunk.

Ciccariello és társai [7] analitikusan levezették az ellipszoid általános alak faktorát, amely figyelembe veszi a határfelületek görbületi sugarát, amelyek a  $\vec{Q}$  irányától függenek. Ez a alak faktor nem függ a  $Q$  szórásvektor által meghatározott mérettartománytól, a kis és nagy  $Q$  értékekre további egyszerűsítések alkalmazhatók az asszimptotikus, illetve a kis  $Q$  értéktartományban, amelyek visszaadják a Guinier és Porod által leírt tartományokat [6, 7].

## 3.4. SANS berendezések

### 3.4.1. Felépítés

Mivel ma a SANS berendezések csaknem mindegyike elérhető a világ bármely pontján élő kutatók számára, ezért a berendezések építói és üzemeltetői általában arra törekcsenek, hogy ne egyforma berendezéseket építsenek, hanem mindenik rendelkezzen olyan speciális funkcióval, amely az anyagok szerkezetének tanulmányozásában egyedi lehetőséget rejt és így hozzájárul a SANS módszer sokszínűségéhez. Így a különböző berendezések felépítése eltér egymástól.

A leggyakoribb az ún. pin-hole SANS, amely viszonylag széles  $Q$  tartományban nyújt információt az anyag nanoszerkezetéről. Tanulmányozhatók vele a különböző halmazállapotú minták, széles hőmérséklettartományban, vákuumban, nyomás alatt, mágneses térben stb., az igényeknek megfelelően, a fantáziától és a technikai lehetőségektől függően. Itt a neutronok hullámhosszát sebességszelektor határozza meg, a divergenciát és a nyálbátmérőt blendékkel és kollimátorokkal alakítják. A szórt neutronokat helyzetérzékelny detektor számolja, a mintán áthaladó neutronokat pedig egy neutronelnyelő anyagba ütköztetik. Ilyenek például az általam is használt: Budapesten működő Yellow Submarine, a Saclay-i PAXE, a Jülichben 2007-ig működő KWS1 valamint a Grenobleban működő D11 berendezések.

A fókuszáló SANS és a kétkristályos SANS a pin-hole SANS-nál kisebb  $Q$  értéktartományt ölel fel, a nanotartomány felső határán levő méretek tanulmányozására használják,

amelyek gyakran a mikroszkopikus méreteket is érintik, mégsem a mikroszkopiában nyerhető eredményeket szolgáltatják, mert az anyag egész térfogatáról nyújtanak információt a minta károsítása nélkül.

A fókuszáló SANS berendezések hullámhossz szelekcióját szintén sebességszelektor végzi. A monokromatizált nyaláb egy kb.  $1\text{ mm}$ -es résen át jut egy homorú tükörrre, amelyről a fókuszpontba helyezett detektor gyűjti össze a neutronokat. A tükör minősége meghatározó ( $1000\text{Å}$  vastagságú  $^{65}\text{Cu}$ ); a fókuszáló SANS elvi lehetősége már régen ismert, azonban a homorú, jó hatásfokú tükrök gyártásának technikája váratott magára egészen a közelmúltig. A detektor felbontása a bemeneti réssel azonos. A mintát közvetlenül a tükör elé helyezik. Hosszú hullámhosszú neutronokat használva  $Q = 10^{-4} \text{Å}^{-1}$  szórásvektor értéket is elérhetünk. Így helyzetérzékeny detektorral nagy, anizotropan szóró minták is vizsgálhatók.

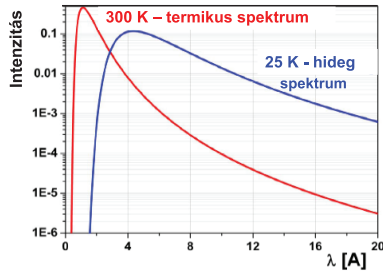
A legjobb feloldással rendelkezik a kétkristályos SANS berendezés. A fő elemei: két, optikai padra rögzített, forgatható, tökéletes szilícium egykristály, amelynek a reflektivitása  $1$  foknál kisebb szögekre  $100\%$ . A két kristály forgatásával  $Q = 10^{-5} \text{Å}^{-1}$ -es nagyságrendet is el lehet érni.

A REF-SANS reflektométer módban is üzemelő berendezés, amelyet általában különböző felületek tulajdonságainak tanulmányozására használnak.

Az eltérések ellenére a berendezések ugyanazon az elven működnek és ugyanazon részekkel rendelkeznek, sokszor csak a technikai megvalósítás az, ami a minta más és más tulajdonságainak tanulmányozására enged teret. A következőkben a SANS berendezés részeit mutatom be, különös figyelmet fordítva a Budapesti Kutatóreaktorban működő Yellow Submarine (YS) nevű berendezésre.

### Neutronforrás

Az anyagkutatási mérésekhez alkalmas intenzív neutronnyalábokat biztosító forrásokat, a neutronnyaláb idő szerinti profilja alapján két nagy csoportba oszthatjuk: állandóüzemű vagy stacionárius és impulzusüzemű forrásokra. Időben szaggatott neutron nyalábot biztosító források lehetnek speciális impulzusüzemű hasadási reaktorok (pl. IBR2, Dubna) illetve impulzusüzemű spallációs források (pl. ISIS, stb...). Folyamatos üzemű neutronforrásként a szükséges nagy intenzitást elérhetjük folyamatos üzemű protongyorsítón alapuló, stacionárius üzemű spallációs forrásokkal, illetve kompakt zónájú kutatóreaktorokban. Jelenleg a legelterjedtebb neutronforrás az atomreaktor.



3.2. ábra. A hidegforrás beépítésének hatására a spektrum maximuma a nagyobb hullámhosszak felé tolódott el (piros görbe: termikus spektrum, kék görbe: hideg spektrum)

A neutron és proton tömegének igen közeli értéke miatt a neutronok az ütközések során a másodperc ezredrésze alatt elveszítik a kezdeti nagy kinetikus energiájukat. A atomreaktorokban vagy spallációs forrásokban előállított  $MeV$  nagyságrendbe eső energiájú neutronokat tehát szobahőmérsékletű, könnyű magokat ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ) tartalmazó közegben (moderátor) lassítják. A moderátort elhagyó neutronokat termikus neutronoknak nevezzük, ezen neutronok sebesség-eloszlása Maxwell eloszlást mutat, átlagenergiájuk  $T = 300K$  hőmérsékleten  $\bar{E} = 25meV$  energiának és  $1,8 \text{ \AA}$  hullámhossznak felel meg.

A kisszögű neutronszóráshoz használt ún. hideg neutronok előállítására héliummal hűtött cseppfolyós hidrogén hidegforrást használnak, amelyet a reaktor aktív zónájának közelében (pl. a reflektorban) helyeznek el. A hidegforrás fő alkotó eleme a folyékony hidrogénnel vagy deutériummal töltött speciális cella. A  $20K - 30K$ -re hűtött hidrogén hőmérsékletén a neutronok a hidrogén magokkal ütközve leadják energiájuk egy részét a hidrogén energiájára lassulnak, a hidegforrást elhagyó neutronok Maxwell-Boltzmann spektrumának maximuma pedig a magasabb ( $3\text{Å} - 4\text{Å}$ ) hullámhosszak felé tolódik el (3.2 ábra). Ettől a hidegmoderátortól vezetik ki a kisszögű neutronszórásra (és más neutronos vizsgálati módszerekre) optimálisan alkalmazható hidegneutron nyalábokat.

### Neutronvezető rendszer

A neutronvezető rendszer feladata a neutronokat a lehető legkisebb veszteséggel a mintához eljuttatni. A neutronok optikai tulajdonságait kihasználva, a neutronvezető egy speciális, általában bórt tartalmazó üveg, amelyet olyan bevonattal látnak el, amelyre a neutronok teljes visszaverődésére vonatkozó kritikus szög ( $\theta_C$ ) a lehető legnagyobb. A kritikus szög

értéke elsősorban a bevonat anyagi minőségétől, másodsorban a hullámhossztól függ.

Ha a  $Ni$  bevonat helyett  $Ni/Ti$  bevonatot használnak (többszáz réteg), akkor jelentős mértékben megnövelhető a neutronátvitel hatékonysága.

### Sebességszelektor

A sebességszelektor a nyaláb útjában kialakított helikális csatorna, amelyet forgatva a forgási sebességtől függően különböző sebességű (hullámhosszú) neutronokat enged át. A gyakorlatban nem egy, hanem sok (pl. 100) csatornát hoznak létre oly módon, hogy alumínium tárcsákon ablakokat vágnak, és a tárcsákat egy tengelyre rögzítik egymáshoz képest kissé elforgatva. Az ablakok közötti fémet neutronelnyelő anyaggal, pl. gyantába szuszpendált gadolinium-oxiddal vonják be. A geometriai méretektől és a csatornáknak a neutronnyalábbal bezárt szögétől függően az átengedett neutronnyaláb hullámhosszszelésének félérték szélessége 12% – 30% között változtatható [59].

A szelektor fordulatszámja és a hullámhossz közti összefüggés megállapítására több módszer létezik.

Ilyen például a repülési idő (TOF) módszer, amely a neutronok részecske természetén alapul. Megmérve az adott út megtételéhez szükséges időt, kiszámíthatjuk a sebességet, amiből pedig a deBroglie összefüggés alapján megkapjuk a hullámhosszat (3.34 egyenlet).

$$\lambda_n = \frac{ht_n}{m_n d_n} \quad (3.34)$$

$m_n = 1,6749286 \times 10^{-27} \text{ kg}$  a neutron tömege, és  $h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ Js}$  a Planck állandó. A  $d_n$  a neutronok által megtett út,  $t_n$  pedig a repülési idő.

A „SIBE” módszer egy standarddal való hullámhossz kalibrációt jelent, a „SIBE” a silverbehenate vagy ezüstbehenát rövidítése, amely egy hosszú szénláncú szerves vegyület:  $[CH_3(CH_2)_{20}COOAg]$ . A SIBE port kálium-behenát és ezüst-nitrát reakciójával állítják elő, lapka-szerű kristályokat nyerve. Röntgendiffrakciós mérésekből a SIBE rácsállandójára a  $d_{001} = 58,380(3) \text{ \AA}$  értéket kapták [26]. A  $d_{001}$  nagy értéke lehetővé teszi, hogy a SANS méréstartományában észleljük az első két vagy 3 diffrakciós csúcsot és nagy pontossággal meghatározzuk a mintára jutó neutronok hullámhosszát. A  $d_{001} = 58,380(3) \text{ \AA}$  rácsávolság  $Q = 0,1076 \text{ \AA}^{-1}$  szórásvektornak felel meg. A detektoron kapott diffrakciós csúcs helyzetéből kiszámítható a hullámhossz.

A hullámhossz kalibráció gyakorlati megvalósításáról a 4. fejezetben lesz szó.

## Kollimációs rendszer

A neutronvezetőből kilépő neutronok kívánt átmérőjű és divergenciájú nyalábbá formálását a kollimációs rendszer végzi. A legegyszerűbb kollimátor egy vákuumozott repülési cső, amelynek a hosszúsága a berendezés méreteitől függ. A repülési cső (kollimátor) felületét sugárvédelmi szempontok valamint a nagy divergenciájú neutronok kiszűrése miatt neutronelnyelő anyaggal vonják be. A cső elején és végén cserélhető, különböző méretű blendék helyezkednek el, amelyek a nyaláb átmérőjét határozzák meg. A blendék alakja lehet kör vagy négyzet alakú, ugyanis a blende alakja nem befolyásolja a mintára eső intenzitást és divergenciát [67]. A kollimátor belsejében pedig egymástól meghatározott távolságra gyűrűket helyeznek el (kadmiumot, bórt, lítiumot stb. tartalmazó anyagból), amelyek a divergens neutronok falról való visszaszóródását akadályozzák meg. A kollimátor feladata tehát párhuzamos, adott átmérőjű nyaláb kialakítása. A gyakorlatban a nagymértékben párhuzamosított nyaláb nagy intenzitásvesztést okoz. Ezért attól függően, hogy mi a mérés célja használhatunk rövidebb vagy hosszabb kollimátorokat. Egyes berendezések esetében a kollimátor hossza változtatható, a rövidebb kollimátort egy megfelelő hosszúságú neutronvezető szakasszal egészítik ki. A rövidebb kollimációs hossz rosszabb felbontást, de nagyobb intenzitást eredményez, a hosszabb fordítva. A megfelelő optimum az, ha a kollimációs hossz és a minta-detektor távolság megegyezik [43, 47].

A repülési cső elején helyezkedik el a monitor számláló, amely általában egy alacsony hatásfokú (kb. 0, 1%) hasadási kamra. Egyes berendezéseknél egy második monitorszámlálót is alkalmaznak a minta elé vagy a neutronvezető rendszer elejére helyezve azt. A monitor számláló jele arányos a neutronfluxussal, és a kísérletek során mindig erre normalizáljuk a mért beütésszámot. Ezáltal a reaktorban a kiégés miatt, vagy a szabályozó rudak mozgatása miatt bekövetkező fluxusváltozásokat lehet kompenzálni.

Mivel a mintára eső végső neutronfluxust és a nyaláb divergenciáját a kollimátor határozza meg, ezért az irodalomban találunk olyan próbálkozásokat, amelyek a kollimátor rendszer fejlesztését célozzák meg. Ezek általában elméleti számítások vagy szimulációs kísérletek. Ilyen például a méhsejt alakú kollimátor tervezete [54], amelyet termikus neutronokra terveztek és teszteltek, majd összehasonlították a Monte Carlo szimulációkból kapott eredményekkel, vagy a hét darab fókuszáló csatornából álló kollimátor, amelyet szintén teszteltek [21]. Falção és társai terveztek egy többszörös, változtatható hosszúságú kollimátort, amelyeket egymástól neutronabszorbens anyagból készült szálakkal választottak el [12]. Monte Carlo szimulációval kimutatták, hogy ha a kollimációs távolság

elegendően hosszú (esetükben min.  $4m$ ), akkor a nyalábok közötti keveredés teljesen kizárható. Seeger és társai kiszámolták, hogy nagy (legalább  $20 \times 20mm^2$ ), homogén minták esetében a detektor ugyanazon pontjába fókuszáló nyaláb szögfelbontása ugyanakkora lesz, mint egy nyaláb esetén [67].

### Neutrondetektorok

A termikus neutronok semlegessége és kis energiája magreakciók lejátszódását feltételezi. A magreakció során keletkezett ionizáló vagy sugárzó részecskék detektálhatók. A neutronok detektálásában leggyakrabban használt magreakciók:  $n(^3He, p)^3H$ ,  $n(^{10}B, \alpha)^7Li$ ,  $n(^6Li, \alpha)^3H$ .

A monitorszámlálóként használt ionizációs kamrák  $He$  vagy  $BF_3$  gázzal működnek, nem helyzetérzékenyek, általában a bejövő intenzitás monitorozására, fluxusingadozás korrekciókra használják. A helyzetérzékeny detektorok proporcionális számlálók vagy szcintillációs detektorok. A gáztérben egy katódsík helyezkedik el, valamint anódszálak vannak kifeszítve a detektor méretétől, a kívánt felbontástól függő mennyiségben. A bejövő neutron által keltett elektronok erősítés révén áramot indukálnak, amely zajmentes és arányos a bejövő neutronok számával. A szál mentén a neutronok detektálási helyét az elektronika határozza meg a töltéselosztás módszerével. Ezen detektorok előnye, hogy a bejövő neutronok helyét is meghatározzák, így anizotrop szórás vizsgálatára is alkalmasak. A szcintillációs detektorok esetében a primer kölcsönhatási folyamatban fényimpulzusok keletkeznek, amelyeket elektronsokszorozó segítségével elektromos impulzusokká alakítunk és felerősítünk. Detektálási alapfolyamatként a neutronok által keltett magreakciókat felhasználva (pl.  $Li$  vagy  $B$  tartalmú vegyületet szilárd vagy folyékony szcintillátorba keverve) a detektálási hatások a 100%-ot is megközelítheti.

### Adatrögzítés

Az adatok rögzítése általában helyileg fejlesztett mérőprogrammal történik, a detektortól, a detektor elektronikától valamint a berendezés különböző részeinek automatikus mozgatói opcióitól függően. Ezért a különböző berendezéseken mért adataimat különböző formátumokban kapjuk, amiknek a kezelése legtöbbször időigényes. Van néhány olyan szoftver, amelyet kifejezetten SANS adatok kezelésére fejlesztettek, ilyen például a PXY, amely csaknem az összes európai SANS berendezés adatformátumát tudja kezelni.





3.3. ábra. Yellow Submarine



3.4. ábra. Budapesti Kutatóreaktor

### Yellow Submarine

A következőkben az általam használt SANS berendezéseket mutatom be, részletesen ki-  
térve a Yellow Submarine, Budapest Kutatóreaktorban üzemelő berendezésre, amelynek  
metodikai fejlesztése része a kutatómunkámnak.

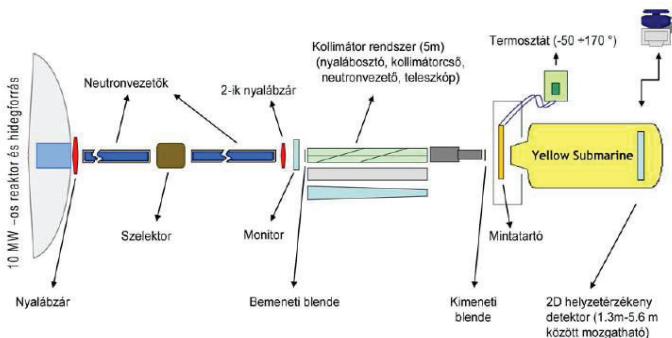
A Yellow Submarine (YS) nevű kisszögű szórásvizsgáló berendezés jelen összeállítá-  
sában 2000 óta működik, a Budapesti Kutatóreaktor 10-es csatornájába beépített hidegfor-  
rás spektrométereként. Hossza  $33m$ :  $22m$  neutronvezető,  $4,7m$  kollimációs hossz,  $5,6m$   
minta-detektor távolság.

A Yellow Submarine neutronforrása a Budapesti Kutatóreaktor, amely  $10MW$  teljesít-  
ményű, VVR típusú (vízhűtéses, vízzel moderált) kompakt zónájú reaktor (ld. 3.4. ábrát).

A szórási kísérletekhez szükséges neutronnyalábot a Be-reflektorba épített hidegforrás-  
ból vezetik ki, amely a neutronspektrumot a  $4\text{\AA}$ -ös hullámhossz felé tolja el (ld. 3.28 ábrát,  
4.3 alfejezetet). A hidegforrás fő eleme a fél liter hidrogént tartalmazó speciális kamra,  
amelyet héliummal hűtenek  $22K$ -re. A reaktor 10-es csatornája, amely a hidegforrást tar-  
talmazza, vízszintes, tangenciális csatorna; a hidegforrást elhagyó neutronokat három, vá-  
kuumkamrában elhelyezett, neutronvezetőn vezetik ki a reaktorból, amelyek mindegyike  
függetlenül működő nyalábzáróval zárható le [62, 63].

A mérésekhez egy  $MDR - 410 - 420$  típusú, a helyben fejlesztett soktárcsás mecha-  
nikus sebességszelektort használnak, amelynek fordulatszáma  $700rpm - 7000rpm$  tar-  
tományban folyamatosan változtatható. A szelektort tengelyének a nyaláb irányához viszo-  
nyított elforgatásával (a hélixszög változtatásával) a hullámhosszfelbontás ( $\Delta\lambda/\lambda$ )  $12\% -$   
 $22\%$  közt változtatható.

A szelektort elhagyó neutronok neutronvezetőkön jutnak a berendezésekhez. A neu-  
tronvezetők  $1,5m$ -es szakaszokból álló bór tartalmú szupertükrök, amelyek a kilépő neu-  
tronok nagy részét elnyelik, ezzel jelentősen csökkentve a háttérrel. A fluxuscsökkenés



3.5. ábra. A KFKI kutatóreaktornál üzemelő kisszögű szórásvizsgáló berendezés vázlata

minimalizálása érdekében a neutronvezető tükrök felülete nikkal és titán rétegekből álló bevonattal van ellátva, amely nagymértékben növeli a reflektivitást. A reaktor aktív zónájából jövő direkt gamma, illetve gyorsneutron-háttér csökkentése érdekében a neutronvezető kismértékben hajlított (1050m-es görbületes sugárral) oly módon, hogy a be- és kilépő felület nincs egymással átfedésben. Így az aktív zónából kilépő gyors neutronok nem érik el a detektort.

A neutronok megfelelő divergenciájának kialakítására egy 4,7m hosszú repülési cső szolgál. A neutronvezető és a kollimátor közt egy  $^3\text{He}$  gázzal töltött monitorszámláló található, amely előtt egy távkapcsolóval ellátott nyalábzár van. Ezt követi egy 4m hosszú, vákuumozható alumínium cső, amelynek belseje bór-karbidral van bevonva és a megfelelő távolságokban szintén bór-karbidot tartalmazó gyűrűk helyezkednek el. Ezt a stabil hosszúságú csőt egészíti ki egy teleszkópszerűen mozgatható második, szintén vákuumozható cső, amelynek maximális hossza 0,7m. A 4m hosszúságú kollimátor neutronvezetőre cserélhető, így kisebb felbontással nagyobb intenzitás érhető el. A harmadik opció egy fókuszáló nyalábosztós kollimátor, amely a detektorra fókuszál. Ennek részletes leírását ld. a 4. fejezetben.

A kollimátor mindkét végén változtatható méretű blendék találhatók. A minta előtti blendék a minta méretétől függően tipikusan 8mm, 10mm, 12mm, 16mm átmérőjűek, de tetszés szerinti, köztes méretű illetve nem kör alakú blendék is használhatóak.

A mintatartó, amelybe küvettaiba helyezett folyadékmintákat vagy megfelelő méretű szilárd mintákat helyezhetünk, hat minta-pozícióval rendelkezik, mozgatása automatizált, programozható. A minták hőmérséklete  $5^\circ\text{C}$  és  $90^\circ\text{C}$  között változtatható. Nagyobb min-

ták esetén a mintatartót ki lehet emelni és a mintát egy megfelelő állvánnyal együtt a nyaládba helyezni. A mintakörnyezethez tartozik egy elektromágnes ( $1, 2T$ ).

A Yellow Submarine berendezésen a neutronok térbeli eloszlását egy francia gyártmányú (LETI, Grenoble) kétdimenziós helyzetérzékeny detektor méri. A detektor gáztöltésű proporcionális kamra, melynek neutronérzékeny gázkomponense  $BF_3$ . A detektor pixeleinek mérete  $10mm \times 10mm$ ,  $64 \times 64$  pixellel rendelkezik. A detektor egy  $5m$  hosszú vákuumozott tartályban található. A minta-detektor távolságot  $1, 3m$  és  $5, 5m$  között változtathatjuk, lehetővé téve a szórásiszög-tartomány változtatását.

A detektortól jövő kódolt jelek feldolgozását, vagyis az adatgyűjtést, a monitorszámláló jeleinek fogadását, illetve a minta, a nyalábelnyelő (beam-stop) és a detektor mozgását egy mikroprocesszoros elektronikai rendszer végzi. Ez IEEE488-as kártyán keresztül kapcsolódik egy személyi számítógéphez. A számítógépen futó Windows alapú PA-EXE és PA-EDI, Saclayban (Franciaország) fejlesztett mérőprogram teszi lehetővé a mérés indítását, mérés közben folyamatosan lekérdezi az elektronikát és megjelenít több, a mérés lefolyását mutató adatot, illetve a kétdimenziós szórásképet. A mérés befejezése után me-revlemezre rögzíti az eredményt.

### 3.4.2. Néhány berendezés összehasonlítása

A 3.1 táblázat összehasonlítja azokat a SANS berendezéseket, amelyekben a dolgozatban szereplő mérések történtek (a berendezések jellemzői a dolgozatban szereplő mérések időpontjára érvényesek).

### 3.4.3. Adatkiértékelés

A különböző mikroszkópos módszerekkel ellentétben a kisszögű neutronszórás nem enged meg az anyagba való „direkt” bepillantást. Ahhoz, hogy „belelássunk” az anyag nanoméretű tartományiba, a SANS-al szerzett információ átalakításra szorul. Ez matematikai lépések sorozatát igényli. A detektoron észlelt intenzitás és a valós szerkezet közötti összefüggést a SANS alapformulája adja meg, amely a reciproktérbeli intenzitáseloszlást a szóráshosszsűrűség autokorrelációs függvényével írja le. Ez az észlelt intenzitás független a mintában lévő inhomogenitások szimmetriájától, és az intenzitás különböző  $Q$  értéktartományokban való viselkedéséhez kapcsolódik. Az észlelt beütések száma a detektoron tehát a szórásvektor függvénye (ld. 3.24. egyenletet). Ahhoz, hogy a nanoszerkezetet jellemző információhoz jussunk, szükségünk van a  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$  mikroszkopikus differenciális

berendezés	YS	PAXE	KWS1	D11	KWS3 (USANS)
helyszín	Budapest	Saclay	Jülich	Grenoble	Jülich
reaktor	10MW hidegforrás	14MW hidegforrás	23MW hidegforrás	57MW hidegforrás	23MW hidegforrás
monokromátor	sebesség szelektor	sebesség szelektor	sebesség szelektor	sebesség szelektor	sebesség szelektor
$\lambda$ Å	3 – 24	4 – 26	4,5 – 15	4,5 – 40	12,7
$\Delta\lambda/\lambda(\%)$	12 – 30	5 – 15	10	19	9
$Q$ Å <sup>-1</sup>	0,002 – 0,5	0,002 – 0,5	0,001 – 0,2	0,0003 – 1	0,0001 – 0,002
fluxus a minta helyén <i>neutron/cm<sup>2</sup>s</i>	5Å-ön $5 \times 10^7$	4Å-ön $5 \times 10^7$	7Å-ön $2 \times 10^5 \div$ $2 \times 10^7$	legjobb felbontásnál $10^8$	$1,8 \times 10^4$
minta-detektor távolság <i>m</i>	1,3 – 5,6	0,8 – 5,0	1 – 20	1,2 – 36	10
detektor detektor felület pixel méret	$BF_3$ $64 \times 64cm^2$ $10 \times 10mm^2$	$BF_3$ $64 \times 64cm^2$ $10 \times 10mm^2$	${}^6Li$ $60 \times 60cm^2$ $5 \times 5mm^2$	${}^3He$ $64 \times 64cm^2$ $10 \times 10mm^2$	PSD $\Phi = 8cm$ $1,5 \times 1,5mm^2$

3.1. táblázat. Néhány SANS berendezés összehasonlítása

hatáskeresztmetszet ismeretére, amely tartalmazza a szóró részecskék alaki függvényének reciprok térre vett Fourier transzformáltját. Ez (ld. 3.27. egyenlet) az intenzitás ( $I$ ), a mintára eső fluxus ( $I_0$ ), a térszög ( $\Delta\Omega$ ), a detektor hatásfoka ( $\eta$ ), a minta transzmissziója és a minta nyalámban lévő térfogatának ismeretében kapható meg a mért adatokból.

Aszerint, hogy a mintáról azonos térszögben szóródó neutronok hányada különbözik-e a detektor különböző pixeleiben, megkülönböztetünk izotropán és anizotropán szóró mintákat. A különbség az adatkiértékelést illetően abban áll, hogy míg az izotropán szóró minták ún. egydimenziós adatkiértékelést igényelnek, az anizotropán szóró minták esetében az egydimenziós kiértékelés által fontos információkat veszítünk el. Ezen dolgozat bemutatja a kétdimenziós adatkiértékelési módszer eredményességét. A kétdimenziós adatkiértékelésről és illesztési módszerről a 4. fejezetben lesz szó.

Az adatkiértékelés első lépése tehát a szórás izotrop vagy anizotrop voltának megállapítása. Izotrop esetben az azonos térszögekhez - illetve azonos  $Q$  értékhez - tartozó beütésszámokat átlagoljuk. Ezt radiális felösszegzésnek nevezzük, és ennek eredményeképpen egy intenzitás - szórásvektor függvényt kapunk. Anizotrop esetben a beütésszámokkal, mint a pixelek számától függő nagyságú mátrixokkal dolgozunk. Az ezután

lépések mindkét esetben azonosak.

A detektoron kapott beütésszámokat a bejövő fluxus időbeni változását monitorozó ionizációs kamra által mért beütésszámokkal normáljuk, amely nem jelenti a bejövő fluxus abszolút értékét, azonban a mérések egymáshoz képesti helyes intenzitásszintjét biztosítja. A  $\Delta\Omega$  értéke (3.25 egyenlet) a detektor cellaméretének és a minta-detektor távolságának ismeretében könnyen kiszámítható. A minta térfogatát a mintavastagság és a nyalábátmérő (ha négyzet alakú a nyaláb, akkor ennek felülete) határozza meg.

A következő lépés a minta transzmissziójának és térfogatának figyelembevétele. A minta transzmisszióját megmérjük, a minta nyalábban lévő térfogatát pedig a minta vastagságából illetve a nyalábot formáló blende átmérőjéből kiszámítjuk.

A transzmissziót a 3.35 kifejezés adja meg; a mintán átmenő és a minta nélkül mért intenzitást azonos körülmények között mérjük.

$$T = \frac{I_{minta}}{I_{nyaláb}} \quad (3.35)$$

A mintára jutó neutronok elnyelődésének mértékét ( $T_a$ ) a 3.36 egyenlet adja.

$$T_a = \exp \sum_i (-\mu_i d) = \exp \sum_i (-n_i \sigma_{t,i} d) \quad (3.36)$$

$\mu$  - lineáris gyengülési együttható ( $\mu = n\sigma$ ), amely  $2\theta < 5$  fok szórási szögek esetén állandónak tekinthető.  $n_i$  - részecskesűrűség (egységnyi térfogatban levő részecskék száma) ( $n_i = N_A \rho_i / M_i$ ),  $\sigma_t$  - össz szórási hatáskeresztmetszet ( $\sigma_t = \sigma_c + \sigma_i + \sigma_a$ ),  $N_A$  - Avogadro szám,  $d$  - mintavastagság,  $i$  - mintában lévő különböző összetevőkre vonatkozik.

Az elnyelődés tehát anyagminőség és mintavastagság függő, ezért nagyon fontos a mintavastagság helyes kiválasztása. Túl vékony minta esetében alacsony a szóró részecskék koncentrációja, ezért előfordulhat, hogy belátható időn belül nem nyerünk értékelhető szórásröbért; túl vastag minta esetében pedig fellép a többszörös szórás (ld. 3.3 alfejezetet).

Az elnyelődött neutronokon kívül lesz még olyan neutron, amely 5 foknál nagyobb szögben szóródik vagy visszaszóródik. Az összes többinek arányát, ami a mintán változatlanul átmegy, a  $T$  transzmisszió adja meg.

Fontos figyelembe venni a neutronhátteret, amely a nem a mintáról szóródott, de a detektort a méréssel egyidőben elérő neutronokat jelenti. A nyalábfüggetlen háttér méréseére kadmium lemezt, lítium lemezt vagy bórt tartalmazó anyagot használunk, amelyet a minta helyére helyezve, elnyeletjük a nyalábból származó neutronokat és a mintával azonos elrendezésben mérjük a nem a nyalábból származó neutronokat, amelyet azután minden

mérésből levonunk.

A nyalábból származó háttér a nyaláb divergenciájából származó neutrontöbbletet jelent. Ezt a mintatartóról származó szórás részeként kezeljük. Általában ez egy minta nélküli mérést jelent.

Mivel a háttér időegységenkénti kis beütésszámot jelent a detektoron, ezért ezek a mérések időigényesek, ám gyengén szóró mintáknál nagymértékben befolyásolhatják az eredményt. A rendelkezésre álló idő, a mérés célja, a várt eredmény ismeretében dönthet a mérést végző kutató a háttérmérések elvégzése mellett vagy elhanyagolhatóan tekinti azokat vagy egy részüket, esetleg valamilyen közelítést használ.

Egy másik fontos tényező a detektor cellák érzékenysége. Ennek a figyelembevétele nagyon egyszerűen megvalósítható. Egy homogénean szóró mintával kalibráljuk a detektor cellákat. Ez legtöbb esetben víz vagy más hidrogént tartalmazó minta (pl. plexi), amelynek nincs vagy elhanyagolhatóan kicsi koherens szórása van.

Ha kvantitatív információt akarunk nyerni akkor szükség van az ún. abszolút kalibrációra.

Az adatkiértékelés ezután a modellillesztéssel folytatódik, amelyhez különböző egy és kétdimenziós illesztőprogramokat használnak.

#### 3.4.4. Abszolút kalibráció

Az 1970-es évektől kezdődően a kisszögű neutronszórás számos alkalmazásra tett szert, így a kisszögű neutronszórás-vizsgáló berendezések száma is megnőtt. Világossá vált, hogy nemcsak a hibalehetőségek kizárása miatt, hanem az adatkiértékelés egységesítése és áttekinthetősége szempontjából is szükség van a mérési eredmények abszolút értékekben való feltüntetésére [73, 25].

Az abszolút kalibráció kivitelezésének nehézségeit főként a szükséges pontos mérések időigényessége jelenti, valamint az a tény, hogy az egyes berendezések esetében nem mindig követhető egy általános séma.

A 3.24 egyenletből kiindulva a  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$ -ra kapjuk:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = \frac{I(\lambda, \theta)}{I_0(\lambda)\Delta\Omega\eta(\lambda)TV} \quad (3.37)$$

A  $\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q)$  a bejövő  $I(\lambda, \theta)$  és szóródott intenzitás és  $I_0(\lambda, \theta)$ , a térszög  $\Delta\Omega$ , az  $\eta(\lambda)$  detektor határfok, a transzmisszió ( $T$ ) és mintatérfogó ( $V$ ) ismeretében számítható ki.

Mivel a 3.37 egyenletben a mintatérfogat és transzmisszió értéke mérés útján meghatározható, a detektor cellaméret és minta-detektor távolság ismert, ezért az egységnyi térfogatra normált differenciális szórási hatáskeresztmetszet abszolút értékekben ( $cm^{-1}$ ) való kifejezése a következő konstans mérésére redukálódik:

$$K_N = \eta(\lambda)I_0(\lambda) \quad (3.38)$$

Azon tényezők tehát, amelyeket figyelembe kell vennünk a kalibráció során egy konstans értékkel tolják el az intenzitási görbét, anélkül, hogy ennek karakterén változtatnának. Az így nyert, nem abszolút értékekben feltüntetett intenzitásgörbékből kvalitatív információ nyerhető, amely legtöbb esetben a kisszögű szórás célja, így az időigényes és tévedésre alkalmat adó kalibrációs lépések nem mindegyike válik szükségessé.

A mintára eső intenzitás vagy bejövő neutronfluxus ( $I_0(\lambda)$ ) és a detektor hatásfokának ( $\eta(\lambda)$ ) meghatározására több módszert léteznek. Ilyenek a következő bekezdésekben tárgyalandó direkt neutronfluxus-mérés, vanádiummal, vízzel vagy más standardokkal való kalibráció.

### A detektor hatásfokának mérése

Ha ismerjük a bejövő fluxus értékét, megmérhetjük a detektor által egységnyi idő alatt észlelt beütések számát, amelyből kiszámítható a detektor hatásfoka adott hullámhossz értéknél. A hatásfok pontos meghatározása történhet egy már kalibrált detektorral is, ezzel hasonlítjuk össze az ismeretlen hatásfokú detektor által mért értékeket.

A hatásfok a gáz neutronelnyelő tulajdonságaitól, a keletkezett töltések szálsíkokra küldésének sikerességétől, valamint a jeltovábbítás és feldolgozás hatékonyságától függ. Nehézséget okoz az időegységenkénti nagy beütésszám, a lassú gázregenerálódás, valamint az elektronika holtideje, amely az egyidejű többszörös események elvetését eredményezi. Ekkor a detektor telítődik - a pixelenkénti telítési arány nagyon magas is lehet: pl.  $10^8$  beütés/perc, a teljes felület viszont már  $10^6$  beütés/perc-nél jelentősen telítődik. Általában megfelelően kalibrált nyalábgyengítőt használnak, bár ennek különböző hullámhosszakra adott különböző válasza szintén bonyolulttá teszi a kiértékelést.

### A neutronfluxus direkt mérése

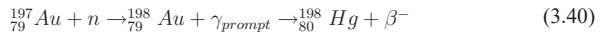
A neutronfluxus definícióját a következő összefüggés adja:

$$I_0(\lambda, t, V) = nv \quad (3.39)$$

Az  $n$  ( $n/cm^3$ ) a neutronsűrűség: a  $t$  időpontban egységnyi térfogatban lévő,  $E_n$  energiájú és irányú sebességgel rendelkező neutronok száma; a  $v$  ( $cm/s$ ) az  $E_n$  energiájú neutronok sebessége. A fluxus tehát jelenti az egységnyi idő alatt, egységnyi felületen áthaladó neutronok számát.

A mintára eső neutronfluxus ( $I_0$ ) direkt mérése neutrondetektorral történik. Ehhez ismernünk kell a detektor hullámhossz szerinti hatásfokát. Ez az eljárás eléggé nehézkes. A  ${}^3He$  detektorok röntgensugárzásra érzékenyek, a bejövő fluxust a minta helyén kell ismerni, de a berendezések geometriai felépítése miatt ez nehezen kivitelezhető. A monitorszámlálók legtöbbször ionizációs kamrák, amelyek nem helyzetérzékenyek, ezért ezt a módszert nem használják a gyakorlatban.

A termikus neutronfluxus meghatározásánál leggyakrabban alkalmazott eljárás az ún. indikátorfóliás módszer. Erre alkalmas anyag az aranyfólia (Yellow Submarine SANS berendezésen mért neutronfluxus értékeit ld. a 4. fejezetben), ugyanis: a természetben előforduló arany 100%-ban  $Au-197$ , amelynek neutron abszorpciós hatáskeresztmetszete nagy ( $98,7barn$ ),  $1/v$  abszorbeáló, ami azt jelenti, hogy alacsony energiáknál a neutron befogási hatáskeresztmetszet  $1/v$ -vel arányosan nő, kémiaiilag stabil, a bomlási sémája nem túl bonyolult, 99%-ban  $0,961MeV$   $\beta$  részecske keletkezik, amelyet egy  $0,411MeV$  gamma foton követ (3.40).



A prompt  $\gamma$  sugárzást mérve meg tudjuk mondani, hogy hány darab neutron érte el az arany fóliát egységnyi idő alatt egységnyi felületen.

### Vanádiummal való kalibráció

A vanádium a gyakorlatban elhanyagolhatóan kicsi koherens szórás hatáskeresztmetszettel rendelkezik, a makroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszet független a  $Q$  értéktől, tehát homogénon szóró lesz [16].



Ha feltételezzük, hogy a mintán csak egyszeres szóródás következik be, akkor a szórási intenzitás a következő lesz:

$$I(\lambda, \theta) = \eta(\lambda) I_0(\lambda) A \Delta \Omega \int_0^d \exp(-N \sigma_T l) N \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \exp[-N \sigma_T (d-l)] dl \quad (3.41)$$

$N$  az egységnyi térfogatban lévő atomok száma;  $\sigma = \sigma_a + \sigma_s$ , ahol  $\sigma_a$  az abszorpció hatáskeresztmetszet és  $\sigma_s$  a szórási hatáskeresztmetszet.

A 3.41 egyenletből kapjuk:

$$I(Q) = \eta(\lambda) I_0(\lambda) A d \Delta \Omega N \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \exp(-N \sigma_T d) \quad (3.42)$$

amely egyenértékű a 3.24 egyenlettel. Tehát:

$$I(Q) = \eta(\lambda) I_0(\lambda) A d \Delta \Omega \frac{d\Sigma_s}{d\Omega} T \quad (3.43)$$

A 3.43 egyenlet a  $T$  transzmisszió értéken keresztül figyelembe veszi az abszorbeálódott neutronok hányadát.

Többszörös szórás esetén, amely minden véges vastagságú minta esetén fennáll (kis vastagságoknál elhanyagoljuk), a koherens többszörös szórást ki lehet számítani és figyelembe venni. Abban az esetben, ha a koherens szórás értéke kicsi (1cm-nél vékonyabb  $V$  minta), a többszörös szórás nem befolyásolja az  $I(Q)$ -t [65].

A többszörös inkohereus szórás becslésére több módszer létezik [13] (ld. 3.3 alfejezet), ezek mindegyike általában nehézkes és időigényes, ezért a vanádium esetén ezt azzal az egyszerű közelítéssel veszik figyelembe, amely feltételezi, hogy a többször szóródott részecskék eloszlása a detektoron egyenletes. Így elég csak az abszorpció hatásával számolni.

Mivel tehát a vanádium esetében a koherens szórás elhanyagolható az inkohereus szóráshoz képest, ezért:

$$\left( \frac{d\Sigma}{d\Omega} \right)_{\text{vanadium}} = \frac{\Sigma_i}{4\pi} \quad (3.44)$$

Így a  $d_V$  vastagságú vanádium mintára:

$$I(Q)_{\text{vanadium}} = I_0 \Delta \Omega \eta T d_V \frac{\Sigma_i'}{4\pi} \quad (3.45)$$

A vanádium egységnyi felületre vett abszorpciós hatáskeresztmetszete  $1\text{\AA}$ -ön  $0,204\text{ cm}^{-1}$ , és egyenesen arányos a hullámhosszal. Az egységnyi felületre vett inkoherens szórási hatáskeresztmetszet  $\Sigma'_i = 0,367\text{ cm}^{-1}$ . Ezért a 3.45 a következőképpen alakul:

$$I(Q)_{\text{vanadium}} = I_0 \Delta \Omega \eta (\exp(-0,204 \lambda d_V)) 0,0292 \quad (3.46)$$

A vanádium egykristály hátránya, hogy idővel hidrogén abszorbeálódhat a minta felületén, így a felületi inhomogenitások változása miatt akár 20% is lehet a szórásbeli különbség. Ezért ha a minta felületén megjelenik egy elszíneződött réteg, akkor hidrogénfluoridos maratás alkalmazása, majd  $1000^\circ\text{C}$  körüli hőmérsékleten való hőkezelés szükséges.

A Yellow Submarine berendezésre mért vanádiumos kalibrációt, amelyre a mintáról jövő szórást normáljuk a 4. fejezetben ismertetem.

### Vízzel való kalibráció

Bár a vanádium látszólag tökéletes standard minta, mégis van egy olyan hátránya, amely arra ösztönzi a kutatókat, hogy más módszerekhez forduljanak. A vanádium inkoherens szórási hatáskeresztmetszete kicsi, vagyis ún. gyengén szóró mintaként tartjuk számon. Ezért minden egyes hullámhosszon való mérés hosszú mérési időt igényel. Ezért általában másodlagos standardokat használunk, amit előzőleg vanádiummal vagy más, ismert differenciális hatáskeresztmetszettel rendelkező mintával kalibrálunk.

Ilyen, gyakran használt másodlagos standard, a víz. A víz azonos körülmények között mért szórást a vanádiuméhoz hasonlítva megkapjuk a víz differenciális szórási hatáskeresztmetszetét. Az  $1\text{ mm}$  vastagságú küvettába lévő víz mérésére a vanádiuméhoz képest sokkal rövidebb idő szükséges, a benne levő hidrogén nagy szórási hatáskeresztmetszete miatt.

A víz össz szórási hatáskeresztmetszete egy nagyságrenddel nagyobb a vanádiuménál:  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 85\text{ barn}$ ,  $\sigma_{\text{IV}} = 5\text{ barn}$ ; az abszorpció elhanyagolható az inkoherens szóráshoz képest, míg a vanádiumnál a kettő összemérhető. Hátránya, hogy egy  $2\text{ mm}$  vastagságú mintánál már kb. 30% a többszörös szóráshányada. Mivel a víz inkoherens szórást nagymértékben befolyásolja a rugalmatlan szórást illetve a detektor különböző hullámhosszakon adott válasza, ezért a víz vanádiummal való kalibrációját minden egyes detektor esetén külön el kell végezni. A víz előnyeihez tartozik, hogy homogéne szór, ezért a detektor cellák érzékenységének kalibrálására is használható.

Az irodalomban megadott vanádiumra és hidrogénre vonatkozó inkoherens és koherens szórási hatáskeresztmetszetek meghatározásánál elhanyagolják a rugalmatlan szórást. A víz abszolút kalibrációra való használata esetén a protonoktól származó nagy inkoherens szóráshoz képest el lehet hanyagolni a koherens szórást és az abszorpciót ( $\sigma_t = \sigma_i$ ). Figyelembe kell venni viszont a rugalmatlan szórást, amely pontosan az inkoherens szórásra gyakorol hatást, azáltal, hogy a különböző hullámhosszakon más lesz az energiaváltozás, ami a szóródás során lép fel, így más lesz a detektor válasza is. Az inelasztikus szórásnak köszönhetően a víz szórása nem teljesen izotrop. Ennek figyelembe vételére több mérés és közelítés is történt. Az inkoherens szórás szögfüggésének figyelembevételére Jacrot 1976-ban egy empirikus képletet dolgozott ki [31].

$$I(Q) = \eta I_0 A \Delta \Omega \frac{1-T}{4\pi} g \quad (3.47)$$

$$g = \frac{1}{1 - \exp(-0,6\sqrt{\lambda})} \quad (3.48)$$

A  $g$  egy hullámhosszfüggő faktor, amely figyelembe veszi a víz szórásának anizotrop voltát, amely a rugalmatlan szórás hullámhosszfüggése miatt a  $2\theta = 0^\circ$  irányba erősebb. Itt tehát a rugalmatlan szórás és anizotrópia miatt a víz szórása nem írható le a valódi hatáskeresztmetszettel.

A Jacrot és társai által kidolgozott képlet empirikus volta miatt nem használható minden berendezésre. Mivel azonban nem nagy az eltérés a különböző SANS berendezések felépítése között az az általános gyakorlat, hogy ezen empirikus képletet használják a különböző kutatóközpontok. Így a különböző hullámhosszakon és minta-detektor távolságon mért értékek eltérésének magyarázata sokszor fejtörést okoz. A Budapesten működő Yellow Submarine berendezésre érvényes empirikus, ám helyes képlet kidolgozása egyike a kutatómunkám eredményeinek. Ennek részletes ismertetését ld. a 4. fejezetben.

Hayashi és társai összehasonlították a vanádiummal, vízzel, előrekalibrált alumínium mintával és polisztirol oldattal végzett abszolút kalibrációs módszereket. Különböző vastagságú vanádium mintára végeztek méréseket, majd kiszámolták a  $K_N = \eta(\lambda)I_0(\lambda)$  értékeket. Ugyanígy elvégezték a vízzel való kalibrációt, a Jacrot által megadott empirikus képletet véve alapul [31], majd az előrekalibrált alumínium mintával, polisztirollal is elvégezték ugyanezt. A különböző módszerekkel segítségével megállapított  $K_N$  értékek  $\pm 7\%$ -on belül azonosak voltak. Kivételt képez a víz, amelynél az empirikus úton megállapított Jacrot faktor miatt a  $K_N$  értéke nagyobb volt [25].

### 3.4.5. Modellillesztés

A 3.26 és a 3.28 egyenletek leírják a detektoron mért intenzitás, a makroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszet és az alak faktor és szerkezeti faktor kapcsolatát. Ha a szóró részecskék közt nincs korreláció, ami a volfrám szálak esetében fennáll, akkor a szerkezeti tényező értéke 1. Ekkor a modellillesztés tulajdonképpen egy helyes alak faktor megtalálását és a mért adatok a modell paramétereinek változtatásával való közelítését jelentik.

A modellillesztés történhet egy vagy két dimenzióban. Az egydimenziós illesztéshez a Microcal Origin 6.0 és a Wavemetrics Igor Pro szoftvereket, míg a két dimenziós illesztésekhez a Wavemetrics Igor Pro-t és a PXY [55] szoftvereket használtam. A PXY szoftver tesztelésében és fejlesztésében magam is résztvettem. A jelen dolgozat a kétdimenziós illesztésre fókuszál, ezért erről részletesebben lesz szó.

A PXY szoftver 2D SANS modellillesztésre szolgál, csaknem minden európai SANS berendezés adatformátumát tudja kezelni. A komplex, detektoron kapott képek megértését elősegítő ún. szűrők használatát teszi lehetővé, a 2D kép logaritmikus változata is elérhető. A klasszikus modellfüggvényeken kívül egy sorozat, más illesztőprogramok által nem beépített, ám fontos alak faktor is elérhető, amelyeknek kombinációja is használható illesztésre.

A különböző hullámhosszakon és/vagy minta-detektor távolságokon mért 2D ábrák együttes reprezentációja is lehetséges, amelynek beépítése a volfrám szálak tanulmányozása miatt került sor. Lehetőség van a méreteloszlás illesztésre, a felbontás figyelembevételére, a különböző paraméterek együttes fittelésére. Nagy mátrixok illesztése esetén felgyorsíthatók az előkészítő lépések a szomszédos cellák csoportosítása révén.

A fittelési módszer az ún. minimum keresési módszer, amelynek a ismert alakját a 3.49 egyenlet adja.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N \left( \frac{I_i - Y_i P}{\Delta I_i} \right)^2 \quad (3.49)$$

$I_i$  az  $i$ -edik pixel intenzitása,  $N$  a pixelek száma,  $p$  a szabad paraméterek száma,  $P$  a paramétercsoport,  $Y_i$  az  $i$ -edik pixelben az illesztett intenzitás és  $\Delta I_i$  az  $i$ -edik pixel intenzitásának hibája. Ha az  $I_i$  változó a normál eloszlási törvényt követi, akkor a  $\chi^2 = 1$ .

## 4. fejezet

# A SANS módszer metodikai fejlesztései

Ebben a fejezetben a SANS módszer volfrám huzalok tanulmányozhatóságához való adaptálását mutatom be, amely egyben a SANS módszer fejlesztéséhez is hozzájárult.

### 4.1. Nyalábosztó kollimátor

SANS berendezések részeként a sebességszelektor és a kollimátor „szűrőként” szolgálnak. Feladatuk, hogy csak a megfelelő sebességű és divergenciájú neutronokat engedjék a mintára jutni. Mindkét „szűrő” csökkenti a neutronintenzitást. Az általam kifejlesztett optikai eszköz kollimátorként szolgál, nyalábosztó kollimátor rendszernek neveztem.

A Yellow Submarine spektrométer kollimációs rendszerébe ezt a speciálisan kialakított kollimátort építettem be. A klasszikus felépítésben a  $4m$  hosszúságú kollimátort egy szintén  $4m$  hosszú neutronvezetőre lehetett cserélni, számítógéppel vezérelhető mozgatórendszer segítségével. Ennek a rendszernek a harmadik opciójaként építettem be a nyalábosztó kollimátort (ld. 4.1 ábrát).

A nyalábosztó kollimátor hossza  $4m$ . Alumíniumból készült vákuumozható cső, amelynek belső falát bór-karbiddal vontam be. A bór-karbiddal való bevonásra különböző technikákat alkalmaztam, összehasonlítottam az eredményeket, majd a leginkább abszorbeáló felületű bevonatot készítettem el ( $^{10}B$  minta). A nyalábok összekeveredésének megakadályozására az Al cső belsejébe két darab  $2m$  hosszúságú,  $1mm$  vastag, bórkarbiddal bevont Al profilt helyeztem el. A kollimátor neutronvezető felőli végéhez egy kadmiumból készült négy-ablakos blendét helyeztem. Az ablakok mérete  $16mm \times 16mm$  volt, az ablakok közti távolság pedig  $8mm$ . A cső mintatartó felőli végére hasonló kialakítású négy-ablakos blendét helyeztem a következő méretekkel:  $8mm \times 8mm$  ablak, ablakok



4.1. ábra. A 3 opciós kollimátor rendszer a mozgató mechanikával együtt

közötti távolság:  $4\text{ mm}$ . A kollimátor vázlatát a 4.2 ábrán látható.

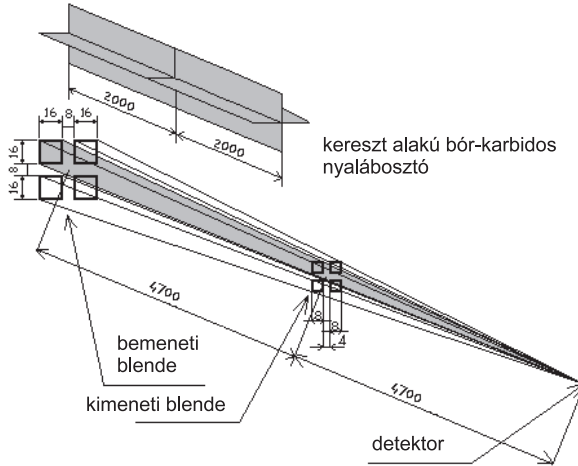
A kollimátorba bejutó neutronok tehát négy darab,  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  keresztmetszetű nyalábra oszlanak, amelyek mindegyike akkora intenzitással rendelkezik, mint egy darab ugyanekkora nyaláb. A nyalábok mérete a minta helyén  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ . A nyalábok konvergencia szöge  $0,073\text{ fok}$ . Mivel az optimális elrendezés a kollimációs hosszat a minta-detektor távolsággal teszi egyenlővé, ezért a minta-detektor távolságot is  $4,7\text{ m}$ -nek választottam. A blendék kialakítása, pontosabban a négy ablak mérete és a köztük lévő távolság a kollimátor cső két végén a neutronnyaláb fókuszálását eredményezte (ld. a 4.2 ábrát). A detektor a nyalábok fókuszpontjában volt. Mivel a detektor pixeleinek mérete  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ , a detektort elérő, ily módon fókuszált nyaláb fókuszpontjának elkenődése elhanyagolható a pixelméretéhez képest [21].

Azonos elrendezésben összehasonlítottam a klasszikus és a nyalábosztó kollimátorok hatását, minta nélküli „direkt” nyalábot mérve. A 4.3 ábra egy ilyen mérést mutat be a két esetre. A mért intenzitásokat kétdimenzióban Gauss görbével illesztettem. A 4.1 táblázat a detektor közepére vett összegzett intenzitás értékeit valamint a Gauss görbe félértékszélességeit mutatják különböző hullámhosszakon nyalábosztó kollimátorral illetve anélkül.

A 4.4 ábra egy valós mérést mutat be volfrám szálokon, kalibráció nélkül.

## 4.2. Nyalábprofil

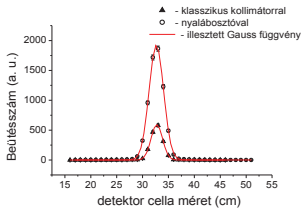
A  $22\text{ m}$ -es neutronvezetőből kilépő nyaláb profilját Kodak filmmel fényképeztem le, nyalábgengítővel,  $1 - 2\text{ s}$ -os expozíciós időkkel, Li konvertert használva. A 4.5 ábra egy  $4,91\text{ \AA}$ -ös nyalábprofilot mutat. A neutronvezető görbült jellege miatt a belőle kilépő nyaláb nem lesz homogén [48].



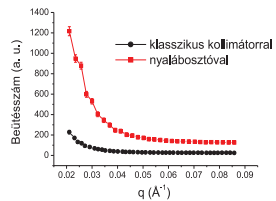
4.2. ábra. Nyalábosztó kollimátor vázlata

$\lambda$ (Å)	beütésszám ny.o. nélkül	FWHM (cm)	$\lambda$ (Å)	beütésszám ny.o.-val	FWHM (cm)
3,43	40296	2,56	3,43	269694	3,62
4,91	61582	2,58	4,91	277807	3,57
9,76	4699	2,15	12,20	22854	4,42

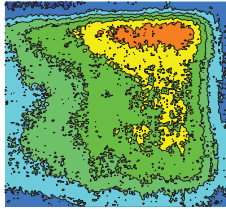
4.1. táblázat. Direkt nyaláb mérések nyalábosztóval (ny.o.) és anélkül. A beütésszám jelenti a detektor középső pixeleinek összbeütésszámát azonos időkre kalibrálva, az FWHM pedig az illesztett Gauss felület átlagos félértékessége.



4.3. ábra. A direkt nyaláb mérések 2D illesztésből kapott radiálisan felösszegezett grafikonja nyalábosztóval és anélkül, 4,91Å-ön



4.4. ábra. Volfrám szálak mérése azonos körülmények között nyalábosztóval és anélkül



4.5. ábra. A 22m hosszú neutronvezető végén fényképezett nyalábprofil

### 4.3. Hullámhossz kalibráció

Amint a 3.4 alfejezetben ismertettem a hullámhossz kiválasztása sebességszelekttal történik. A szelektortárcsák fordulatszáma 700 és 7000 fordulat/perc között változtatható és a fordulatszámától függően más és más sebességű neutronok érik el a mintát majd a detektort. Ahhoz, hogy megállapítsam az összefüggést a fordulatszám és a hullámhossz között két módszert használtam: repülési idő módszert (TOF - time of flight) és ezüstbehenát (SIBE -silver-behenate) standarddal való kalibrációt.

#### 4.3.1. Repülési idő módszer - TOF

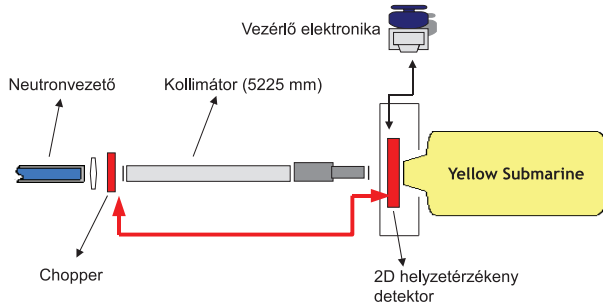
A folyamatos nyalábból neutronszagatóval (chopper) állítunk elő neutron csomagokat, amelyeket a 2D detektoron detektálunk az elektronika egy speciális opciójának segítségével.

Amikor a chopper-ablak nyitott helyzetben van, akkor start jelet küld az elektronika felé, ami elkezd számolni a detektorfelület kijelölt felületére adott időtartam alatt beérkezett neutronokat. A számolás időtartamát az csatorna számmal és szélességgel állíthatjuk be. A YS berendezés detektor elektronikája képes a repülési idő mérésére, azonban a detektor nem TOF mérés céljából készült, így a késleltetési idők nincsenek jól definiálva. Így más módszert kellett keresni a pontos kalibrációhoz.

Ezért a mintatartó helyére egy második,  $^3\text{He}$  gázzal töltött, helyben fejlesztett detektort helyeztem. A detektorban a neutronelnyelő  $^3\text{He}$  gáz nyomása 3,5bar, a  $\text{CF}_4$  kisüléskioltó nyomása 1,5bar. A  $180\text{mm} \times 180\text{mm}$  érzékeny felület  $256 \times 256$  pixelre van osztva  $0,7\text{mm} \times 0,7\text{mm}$  pixelmérettel. A gázoszlop vastagsága: 30mm.

A mérési elrendezés (4.6 ábra) a következő volt: a choppert a neutronvezető és a kolimátor közé helyeztem, a chopper-jelet a detektor elektronikához csatlakoztattam. A mé-



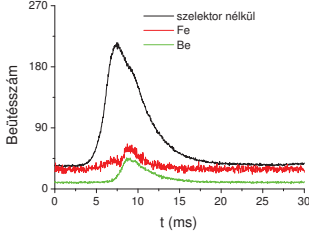


4.6. ábra. TOF mérési elrendezés vázlata

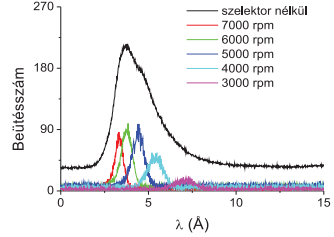
réseket különböző szelektor-fordulatszámokon végeztem el. A chopper és a detektor közötti távolság meghatározásánál figyelembe vettem a detektorban levő gáz vastagságát és azt a mélységet, amelynél a legvalószínűbb az elnyelődés. Az így számolt chopper-detektor távolság maximális értéke  $5225\text{mm}$  volt, de  $4220\text{mm}$  chopper-detektor távolságnál is elvégeztem a méréseket. Ez utóbbi esetben a teleszkóp-szerűen mozgatható kollimátort kiiktattam a rendszerből. A nyalábátmérő a legtöbb esetben  $12\text{mm}$  volt, a szelektor nélküli méréseknél  $1\text{mm}$ -es blendét használtam az intenzitás csökkentésére.

A 4.7 ábrán a repülési idő-beütésszám skálán felrajzolt szelektor nélküli spektrumot mutatja a fekete színű, felső görbe. A mérést  $1\text{mm}$ -es blendével, szelektor nélküli,  $3\text{ms}$ -os csatorna szélességgel és 2000 csatornával végeztem. A chopper-detektor távolság  $5225\text{mm}$  volt. A TOF mérésre gyártott elektronika késleltetési idejét egy berillium szűrővel mértem meg. A Be azzal a tulajdonsággal rendelkezik, hogy rugalmatlan és inkohereus szórás esetén a  $3,95\text{Å}$ -nél nagyobb hullámhosszakat átengedi, a kisebbeket viszont kiszorítja. A Be szűrőt  $100\text{K}$ -re hűtve csökken a rugalmatlan szórás, így 120-szoros kiszorási arány érhető el, de hűtés nélkül is 12-szeres ez az arány. A Be levágási éle a 4.7 ábrán látható. Ugyan-csak szűrőként használható a vas, aminek a levágási éle  $3,10\text{Å}$ -nél van (ld. 4.7 ábrát). Ebből kiszámítható a késleltetési idő.

A sebességszelektort visszahelyezve a neutronnyaláb útjába, a különböző szelektor fordulatszámokon megmértem a neutronok által a chopper és detektor között megtett úthoz szükséges időt. Különböző nyalábátmérőt és különböző repülési úthosszakat használtam a mérések helyességének ellenőrzése céljából. Ezután a 3D adathalmazokat  $(x, y, t)$  az Wavemetrics Igor Pro szoftverben írt rövid programokkal átalakítottam, figyelembe véve a késleltetési időket, a csatornaszélességeket, repülési úthosszat. Így minden egyes hul-



4.7. ábra. Berillium és vas szűrők alkalmazása a hullámhossz kalibrációban. A fekete görbe a szelektor nélküli teljes spektrum a minta helyén



4.8. ábra. Hullámhossz spektrumok szelektor nélkül és szelektorral

lámhosszra egy görbét kaptam, amelyet Gauss függvénnyel illeszttem (4.1 egyenlet). A Gauss görbe félértékszélessége  $\sigma$  megadja a TOF mérés felbontását, amelyből a 4.2 egyenlet szerint ki kell vonni a chopperablak-felbontást ( $\sigma_{chopper}$ ), ahhoz, hogy a  $\Delta\lambda/\lambda$  hullámhosszfelbontást megkapjuk.

$$y = y_0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left[-\frac{(x - x_e)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2\sqrt{2\ln 2(\sigma^2 - \sigma_{chopper}^2)} \quad (4.2)$$

Mivel a chopper-ablak nem egy végtelenül vékony rés, hanem véges mérettel rendelkezik ( $10\text{mm} \times 25\text{mm}$  téglalap, amely elé egy kör alakú rést helyezünk), ezért a hullámhossz-felbontást a neutronyaláb-felbontás és a chopper-ablak felbontás konvolúciójából kapjuk meg. A chopper-ablak felbontást a keresztmetszet időszerinti Fourier transzformáltjára illesztett Gauss görbéből kaphatjuk meg egzaktul, de egyszerűen meghatározhatjuk a két különböző ( $d_1$  és  $d_2$ ) chopper-detektor távolságnál végzett mérésből is (4.3 egyenlet).

$$\sigma_{chopper} = \frac{\sqrt{\frac{\sigma_{d_2}^2}{d_2^2} - \frac{\sigma_{d_1}^2}{d_1^2}}}{\sqrt{\frac{1}{d_2^2} - \frac{1}{d_1^2}}} \quad (4.3)$$

A különböző fordulatszámokra számított hullámhossz értékek és hullámhossz felbontás a 4.2 táblázatban láthatók.

A 4.8 ábra néhány fordulatszámom mért görbét mutat a szelektor nélküli mért spektrummal együtt.

fordulat/perc	7000	6000	5000	4000	3000	2500	2000	1500	1000
$\lambda$ (Å)	3,27	3,74	4,43	5,48	7,22	8,66	10,83	14,44	21,66
$\Delta\lambda/\lambda$	0,16	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20

4.2. táblázat. TOF módszerrel mért hullámhossz és hullámhossz felbontás értékek

Ha a szelektor tengelyét a neutronnyaláb tengelyéhez képest néhány fokkal elforgatjuk, akkor a neutronok által „látott” szabadon átjárható rés méretét növeljük illetve csökkentjük a forgatás irányának megfelelően, ezáltal befolyásolhatjuk az átengedett nyaláb félértékszélességét. Az adott fordulatszámhoz tartozó átengedett hullámhossz megváltozik, hiszen a tárcsák rései által kijelölt útvonal is megváltozik a forgatással.

Ezért minden esetben, amikor a szelektort kiemeljük a neutronnyaláb útjából, a visszaépítés után ismét el kell végezni a hullámhossz kalibrációt. A TOF módszer egzaktul alkalmazható egy állandó forrásból érkező, monokromatizált nyaláb hullámhossz kalibrációjához, azonban a berendezést minden egyes méréshez át kell építeni, még akkor is ha a mérést saját detektorral végezzük (2 detektorpozícióban való mérés különbségéből meghatározott hullámhossz [58]).

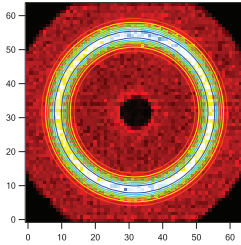
Ezért egy egyszerűbb módszert is használtam hullámhossz kalibrációra, amelyet összehasonlítottam a TOF módszerből kapott eredményekkel. Ez az ún. „SIBE” módszer.

#### 4.3.2. Ezüstbhenát - SIBE - standarddal való kalibráció

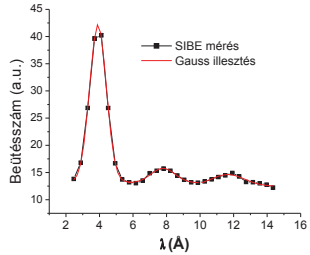
Amint a 3.4 alfejezetben bemutattam az ezüstbhenát tulajdonságai lehetővé teszik, hogy azt hullámhossz kalibrációra használjuk a kisszögű neutronsórázásban. A megfelelően megválasztott minta-detektor távolságnál a SIBE csúcsa gyűrűként látható a 2D detektoron (4.9 ábra).

Ezen 2D intenzitás térkép Gauss függvénnel való illesztéséből megkaptam a gyűrű helyzetét, amiből egyszerű algebrai módszerrel, ismerve a minta-detektor távolságot, először a szórási szöget, majd a  $Q_{SIBE}$ -t ismerve, a hullámhosszakat is kiszámítottam. A 4.9 ábrán egy 4500rpm-es mérés látható; a kontúr vonalak a 2D illesztés eredményei (Wave-metrics Igor Pro). Egyes esetekben a SIBE második diffrakciós csúcsa is látható. Az így kapott értékek a 4.3 táblázatban találhatóak. A méréseket a YS saját detektorával, 1300mm minta-detektor távolságon, 4,7m kollimációs hosszal, 12mm nyalábméretével, az előzőekben bemutatott TOF méréssel azonos szelektorpozícióban mértem.

A TOF és a SIBE mérések összehasonlítása a 4.11 ábrán látható.



4.9. ábra. A 4500fordulat/perc-en, 1300mm-en mért SIBE az illesztett Gauss modellel



4.10. ábra. 1300mm detektortávolságon és 6500fordulat/perc-en mért, radiálisan felösszegezt SIBE diffrakciós csúcsok

fordulat/perc	7000	6000	5000	4000	3000	2500	2000	1500	1000
$\lambda$ (Å)	3,38	3,86	4,61	5,67	7,51	8,99	11,22	14,96	22,44

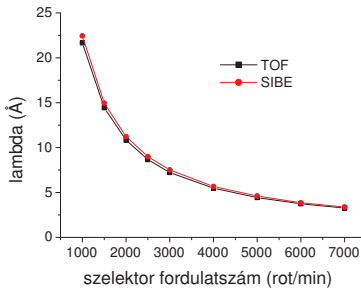
4.3. táblázat. SIBE standarddal mért hullámhossz értékek

### 4.3.3. A helyes hullámhossz a szelektor fordulatszámának függvényében

A hullámhossz és a szelektor fordulatszáma közötti összefüggés hagyományosan a 4.4 egyenlet szerinti, ahol a  $C$  egy konstans érték,  $\omega$  pedig a szelektor sebessége.

$$\lambda_0 = \frac{C}{\omega} \quad (4.4)$$

$$\lambda = A + \frac{C}{\omega} \quad (4.5)$$



4.11. ábra. A TOF és a SIBE mérésekből kapott eredmények összehasonlítása A hibák 3%-on belül vannak

Azonban ez az összefüggés csak akkor lenne érvényes, ha a szelektorba jutó neutronnyaláb teljesen monokromatikus lenne. Akkor a mintát elérő neutronok hullámhossza nem függene a termikus - vagy hideg - nyaláb spektrumától, a szelektor transzmissziós karakterisztikájától és a neutronvezető tulajdonságaitól. A nyaláb véges mérete és divergenciája azonban a 4.4 egyenlettől való eltérést eredményez (4.5 egyenlet) [40]. Az egyszerűsége miatt a 4.4 egyenlet a leginkább használt a gyakorlatban, azonban ez jelentős hibát okoz a hullámhossz meghatározásában.

A neutronok hullámhosszeloszlása tehát a nyalábban a szelektor után a szelektor transzmissziós függvényének és a bejövő nyaláb hullámhossz eloszlásának szorzata (4.6 egyenlet) [72, 15]. A  $\Phi$  a valós, szelektor által transzmittált hullámhossz eloszlás, ami a  $\Phi_{szelektor}$ , szelektor transzmissziós függvényének és a  $\Phi_{bejovo}$ , bejövő nyaláb hullámhossz eloszlásának szorzata. A minta helyén a  $\lambda_{eff}$  hullámhossz tehát eltolódik egy  $A$  értékkel a szelektor által meghatározott 4.4 egyenlethez képest.

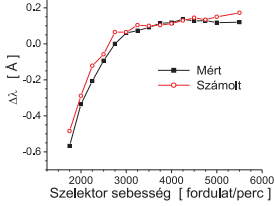
$$\Phi = \Phi_{szelektor} * \Phi_{bejovo} \quad (4.6)$$

A hullámhossz eltolódást analitikusan le lehet vezetni, ha a szelektorablak transzmisszióján belül, ami egy háromszög eloszlás, a bejövő neutronok hullámhosszeloszlását egy egyenlővel közelítjük. Ekkor a mintát elérő  $\lambda$  értékére a 4.7 egyenletet kapjuk [1]. A 4.4 egyenletben is szereplő  $C$ -t a bejövő spektrum maximum helyén kell meghatározni.

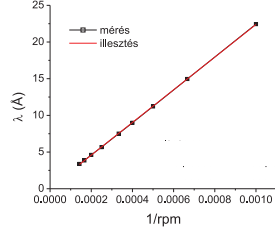
$$\lambda_{eff} = \lambda_0 + \frac{\left. \frac{d\Phi(\lambda)}{d\lambda} \right|_{\lambda_0}}{2\Phi(\lambda_0)} \sigma^2 = \frac{C}{\omega} + \frac{m\sigma^2}{2\Phi} \quad (4.7)$$

A 4.12 ábrán a mért és számolt  $\lambda_0$ -tól való eltérés látható.

A szelektor fordulatszáma és a hullámhossz közötti helyes összefüggés felállítása érdekében, ami a YS-ra érvényes, a szelektor fordulatszámának reciprokját ábrázoltam a SIBE mérésből kapott hullámhossz függvényében (4.13 ábra), amelyet egy egyenes ír le. Az így kapott összefüggést pedig a 4.5 egyenlet írja le, ahol az  $A = 0, 13008 \pm 0, 02778$ ,  $C = 22262 \pm 57$ , az  $\omega$  pedig a szelektor fordulatszáma *fordulat/perc*-ben kifejezve. A fenti konstansokat a szelektorfordulatszám és hullámhossz értékek közti összefüggés meghatározására használtam.



4.12. ábra. Kísérletileg mért és számolt  $\lambda_0$ -tól való eltérés



4.13. ábra. A szelektor fordulatszámának reciproka SIBE mérésekből kapott hullámhossz függvényében

#### 4.4. A berendezés felbontása

A berendezés összfelbontása a hullámhosszfelbontástól, a detektorfelbontástól és a kollimációtól függ (4.8 egyenlet) [18, 19].

$$[\Delta(2\theta)]_{tot} \approx \{[\Delta(2\theta)]_{\lambda}^2 + [\Delta(2\theta)]_{PSD}^2 + [\Delta(2\theta)]_{koll}^2\}^{1/2} \quad (4.8)$$

A különböző - YS berendezésen tipikusan használt - minta-detektor távolságokra, kollimációs hosszakra és blendeméretekre kiszámoltam a berendezés összfelbontását a detektor középpontjától vett távolságok függvényében, amely hasznos információt szolgáltatott a mérési elrendezés optimális kialakításához.

A  $[\Delta(2\theta)]_{\lambda}^2$  a hullámhossz felbontásból származó tag. A  $[\Delta(2\theta)]_{PSD}^2$  a detektor geometriájából származó felbontás. A  $[\Delta(2\theta)]_{koll}^2$  a nyaláb kollimálásából származó felbontás veszi figyelembe.

#### 4.5. Abszolút kalibráció a YS-ra

Az abszolút kalibráció általam választott módszere a vízzel való kalibráció. Ez feltételezi a víz, mint másodlagos standard ismert differenciális szórási hatáskeresztmetszetű elsődleges standarddal való prekalibrációját. Ehhez a vanádiummal való kalibrációt használtam a 3.4 alfejezetben ismertetett előnyök miatt.

Az alábbiakban ismertetett adatok a Yellow Submarine SANS berendezés LETI  $\text{BF}_3$  gázzal működő detektorára érvényesek,  $1\text{mm}$  vastagságú víz mintára, szobahőmérsékleten ( $T = 298\text{K}$ ). A kalibrációt  $3,55\text{\AA} - 8,07\text{\AA}$  tartományban végeztem vanádium elsődleges

hullámhossz/ minták	3,55 Å	4,13 Å	4,91 Å	6,08 Å	8,07 Å
$T_{viz}$	0,57	0,55	0,52	0,49	0,45
$T_{kuvetta}$	0,95	0,95	0,95	0,94	0,96
$T_{vanadium}$	0,72	0,70	0,67	0,62	0,55
$\Sigma^*_{avanadium} (cm^{-1})$	0,204	0,724	1,000	1,240	1,650
$\Sigma^*_{ivanadium} (cm^{-1})$	0,367	0,367	0,367	0,367	0,367
$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{viz}$	0,647	0,718	0,770	0,814	0,886

4.4. táblázat. A víz ( $d_{viz} = 1mm$ ), kuvetta és vanádium ( $d_{vanadium} = 3mm$ ) mért transzmisszió értékei valamint a vanádium abszorpciós és inkoherens szórási hatáskeresztmetszet értékei. (\*) egységnyi térfogra vett értékek. A táblázat utolsó sora tartalmazza a vízre kapott makrosztropikus differenciális szórási hatáskeresztmetszet értékeket.

standardot használva. A kapott eredmények összhangban vannak a Grenobleban 1999 és 2007 között a D11 nevű berendezésen üzemelő He<sub>3</sub> gázos CERCA detektoron kapott eredményekkel.

Minták:

- víz: desztillált könnyűvíz, 1mm vastag kvarc kuvettában,  $d_{viz} = 1mm$ .

- vanádium: 3mm vastag tiszta vanádium korong, amelynek felületét elégséges volt a mérés előtt mechanikai módon megtisztítani. Ez elhanyagolható mértékben csökkentette a mintavastagságot.

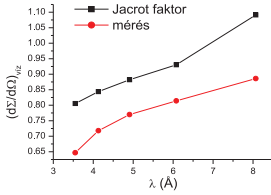
A mintákat a YS mintatartójába helyezve, 1, 3m minta-detektor távolságon és 12mm - es blendeátmérővel a következő mintákat mértem: víz, kuvetta, vanádium, környezeti háttér, saját háttér. A minták mindenikét a következő hullámhosszakon mértem meg: 3, 55Å, 4, 13Å, 4, 91Å, 6, 08Å, 8, 07Å.

A mérések mindegyikét radiálisan felösszegeztem. Az adatkiértékelés 1D-ben történt.

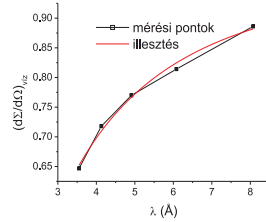
A 3.24 egyenletből levezethető a vanádiumra és vízre mért intenzitások kifejezése, amelyeket egymással elosztva és figyelembe véve, hogy  $(I^2_{MD})_V = (I^2_{MD})_{viz}$ ,  $A_V = A_{sh} = A_{viz} = A_{kuv}$ ,  $T_{sh} = 1$ , a 4.9 egyenlethez jutunk..

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{viz} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_V \frac{\frac{I_{viz} - kh}{I_V - kh} - \frac{I_{kuv} - kh}{I_{sh} - kh}}{\frac{d_V T_V}{d_V} - \frac{d_{viz} T_{kuv}}{d_V}} \quad (4.9)$$

A 4.9 jelölései: V - vanádium, sh - saját nyalábból jövő háttér, kh - környezeti háttér, viz - víz, kuv - kuvetta.



4.14. ábra. A Jacrot által meghatározott képletből számolt és a YS berendezésen való mérésből kapott differenciális hatáskeresztmetszetek összehasonlítása vízre



4.15. ábra. A víz YS berendezésén mért differenciális hatáskeresztmetszet értékeire illesztett függvény

Ha a fenti mérési összeállításra alkalmazzuk a Jacrot által meghatározott formulát (3.47, 3.48 egyenletek), akkor a különböző hullámhosszakra a 4.14 ábrán látható differenciális hatáskeresztmetszeteket kapjuk. Az ábrán feltüntettem a különböző hullámhosszokon általam mért értékeket is.

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)_{viz} = C * (B - \exp(-A * \sqrt{\lambda})) \quad (4.10)$$

A Yellow Submarine SANS berendezésen a vízre mért differenciális hatáskeresztmetszetet egy hullámhossztól függő exponenciális függvénnyel közelítettem (4.10 egyenlet), amelynek a grafikus ábrázolása a 4.15 ábrán látható. A hullámhosszat Å-ben helyettesítjük be.

A függvény jelentősen eltér a Jacrot által meghatározottól. A függvényben szereplő konstansok értékei a következők:  $C = 4,11550 \pm 2,80491$ ,  $B = 0,23509 \pm 0,17357$ ,  $A = 1,36303 \pm 0,44826$ .

Az általam meghatározott egyenlet a YS berendezésre érvényes, minden más berendezésen végzett mérést vagy a saját standard mintájjal kalibráltam vagy pedig a YS-on elvégeztem az illető berendezésen mért standard minta kalibrációját.



## 5. fejezet

# Volfrám huzalok vizsgálata

Ebben a fejezetben bemutatom a volfrám huzalokon végzett vizsgálataim eredményeit. A volfrám huzalok kisszögű neutronsórással való vizsgálata során kapott eredményeket három csoportra osztottam: kálium buborékok felületének meghatározása különböző módszerekkel, kálium buborékok méretének meghatározása 2D modelllesztéssel, és a különböző berendezéseken mért adatokat egyesítve, széles szórásvektor tartományon való mérések vizsgálatából a buborékok alakjának vizsgálata a szálhúzás és hőkezelés során. Ebben a fejezetben ezeknek a részletes tárgyalásával foglalkozom.

### 5.1. Tanulmányozott minták

A mintákat szobahőmérsékleten való mérés céljából alumínium keretbe helyeztem, több réteget egymásra téve (5.1 ábra). Az Al elhanyagolható mértékben aktiválódik, kis szórási hatáskeresztmetszettel rendelkezik, ezért gyakran használják neutronos kísérletekben.

A kályhás (magashőmérsékleti -  $1300K$ ) méréshez a mintatartó titánból készült, amely bírja a magas hőmérsékletet (o.p.  $1940K$ ) és neutron abszorpciós tulajdonságai is megfelelőek.



5.1. ábra. Alumínium mintatartó a  $0,5mm$  átmérőjű volfrám huzalokkal

	<b>A sorozat</b>	<b>Átmérő</b>	<b>Jellemző</b>	<b>Effektív vastagság</b>
1.	<i>W585C</i>	<i>6mm</i>	rúd, leköszörült, hidegen megmunkált	<i>1mm</i>
2.	<i>W585T</i>	<i>6mm</i>	rúd, leköszörült, hőkezelt	<i>1mm</i>
3.	<i>W3C1</i>	<i>3mm</i>	rúd, leköszörült, hidegen megmunkált	<i>2mm</i>
4.	<i>W2C2</i>	<i>2mm</i>	huzal, hidegen megmunkált	<i>1,6mm</i>
5.	<i>W1C2</i>	<i>1mm</i>	huzal, hidegen megmunkált	<i>1,6mm</i>
6.	<i>W06C3</i>	<i>0,6mm</i>	huzal, hidegen megmunkált	<i>1,4mm</i>
7.	<i>W4CC</i>	<i>0,4mm</i>	huzal, hidegen megmunkált	<i>1,6mm</i>
8.	<i>W4TV AL</i>	<i>0,4mm</i>	huzal, közbülső hőkezelt	<i>1,6mm</i>
9.	<i>W39A</i>	<i>0,4mm</i>	huzal, kihőkezelt	<i>1,9mm</i>
	<b>B sorozat</b>	<b>Átmérő</b>	<b>Jellemző</b>	<b>Effektív vastagság</b>
10.	<i>W – un</i>	<i>0,5mm</i>	nem hőkezelt	<i>1,18mm</i>
11.	<i>W – 970</i>	<i>0,5mm</i>	<i>970K</i>	<i>1,18mm</i>
12.	<i>W – 1420</i>	<i>0,5mm</i>	<i>1420K</i>	<i>1,18mm</i>
13.	<i>W – 1720</i>	<i>0,5mm</i>	<i>1720K</i>	<i>1,18mm</i>
14.	<i>W – 2120</i>	<i>0,5mm</i>	<i>2120K</i>	<i>1,18mm</i>
15.	<i>W – 2470</i>	<i>0,5mm</i>	<i>2470K</i>	<i>1,18mm</i>
16.	<i>W – 2670</i>	<i>0,5mm</i>	<i>2670K</i>	<i>1,18mm</i>

5.1. táblázat. Tanulmányozott minták

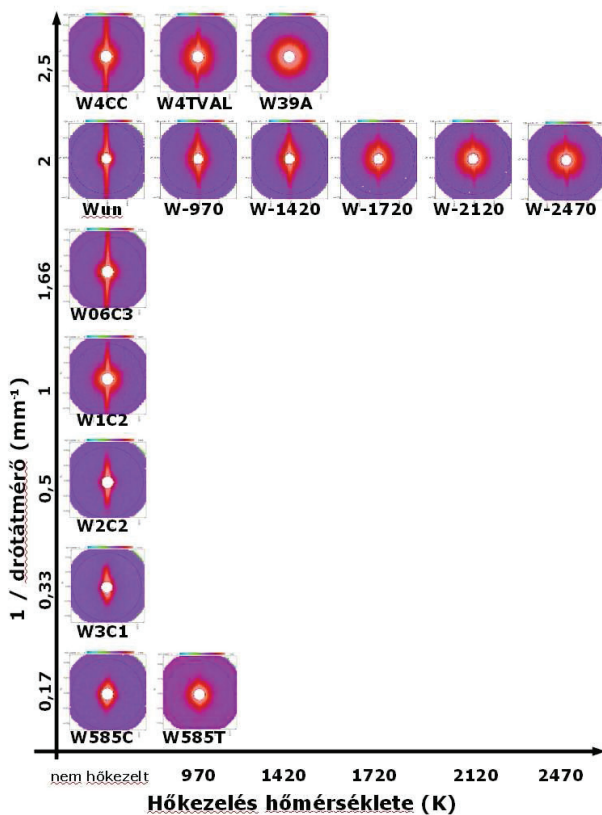
A minták két helyről származnak (5.1 táblázat):

- A. a szálhúzás folyamatából vett minták a GE Lighting - tól
- B. a hőkezelés fázisaiból vett minták az Osram Gmbh - tól

## 5.2. Kálium buborékok határfelületi jellemzői

A kisszögű neutronszórás általános gyakorlata az izotrópan szóró mintáknál használatos radiális felösszegzés, majd a minta szerkezetétől és a  $Q$  tartománytól függően 1D modellel való illesztés, illetve Guinier vagy Porod közelítés (ld. 3.3. alfejezetet).

Az általam tanulmányozott minták mindegyike anizotrópan szóró minta, a kálium buborékok a húzással egyidőben elnyúlnak és a huzaltengely irányával párhuzamosan helyezkednek el. Az 5.2 ábra a Yellow Submarine berendezésen, nagy  $Q$  értéktartományban mért 2D ábrákat mutatja, amelyeken első ránézésre is jól megfigyelhető a jellegzetes ani-



5.2. ábra. Húzás-hőkezelés összefoglaló diagram a  $0,004\text{\AA}^{-1} - 0,030\text{\AA}^{-1}$  szórásvektor tartományban (Yellow Submarine)

zotrópia. Az ábra összesítve tartalmazza a hőkezelés fázisaiból és a szálhúzás folyamatából vett minták szórásképeit.

A W-K kétkomponensű rendszer kontraszt értékei függenek a hőmérséklettől és a buborékban levő nyomástól. A kálium kritikus hőmérséklete  $T_C = 2281K$  közel van a volfrám huzalok normál használati hőmérsékletéhez  $2400K - 3000K$ ; a kálium belső nyomása pedig a kálium kritikus nyomásának  $p_C = 16,2MPa$  a tízszerese. Ezen a nyomáson a szilárd kálium folyadékfázisba való átmenet nélkül jut gázfázisba. Ezen körülményeket figyelembe véve a kálium gáz sűrűségét  $500kg/m^3$ -nek becsülhetjük [22]. A szilárd - alacsony hőmérsékletű - és a gáz - magas hőmérsékletű - fázisok között egyensúlyi állapotok jönnek létre, amelyek a kálium héj vastagságában különböznek. A kálium szilárd fázisból gáz fázisba való átmenetét tehát SANS mérésekkel nyomon lehet követni, a szilárd és a gázfázisú kálium szóróshosszsűrűségeinek ( $A$ ) különbözősége miatt (5.1 egyenlet).

$$\begin{aligned}
 K_{W-K_{solid}} &= (A_W - A_{K_{solid}}) = 2,582 \times 10^{10} cm^{-2} \\
 K_{W-K_{gas}} &= (A_W - A_{K_{gas}}) = 2,784 \times 10^{10} cm^{-2} \\
 K_{W-vacuum} &= (A_W - A_{vacuum}) = 3,066 \times 10^{10} cm^{-2} \\
 K_{K_{solid}-vacuum} &= 0,484 \times 10^{10} cm^{-2} \\
 K_{K_{gas}-vacuum} &= 0,282 \times 10^{10} cm^{-2} \\
 K_{K_{solid}-K_{gas}} &= 0,202 \times 10^{10} cm^{-2}
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

A volfrám, a szilárd kálium és a vákuum közötti határfelületek kisszögű szórását vizsgálva következtetéseket vontam le a volfrámban jelenlevő kálium buborékok viselkedésére vonatkozóan.

### 5.2.1. Porod invariánsból számolt speciális határfelületek

Nagy  $Q$  szórásvektor tartományon ( $rQ > 2$ ) a SANS berendezés nem „látja” a szóró részecske egészét, azonban információt szolgáltat a szórásban résztvevő helyi felületekről. A szóró objektumok orientációjától eltekintve, az anizotrópán szóró mintákat izotrópán szóróként kezeltem. Így meghatároztam a Porod invariánsból származó speciális összefüggéseket  $O_S$ . A Porod analízis segítségével lehetőség volt nemcsak ezen határfelületek meghatározására, de a buborékban levő kálium hőmérséklettel való változásának tanulmányozására. A következőkben a határfelületnek valamint a buborékban levő kálium héj méretének Porod invariánsból való meghatározását mutatom be.

Két mérésorozatot végeztem:

1. Yellow Submarine, Budapest:  $W - un$ ,  $W - 970$ ,  $W - 1420$ ,  $W - 1720$ ,  $W - 2120$ ,  $W - 2470$  minták, minta-detektor távolság:  $5,5\text{ m}$ ,  $\lambda = 12,2\text{ \AA}$

2. PAXE, Saclay:  $W - 2472$  és  $W - 2670$  minták, minta-detektor távolság:  $5,2\text{ m}$ ,  $\lambda = 8\text{ \AA}$ . A PAXE berendezésen a méréseket több hőmérsékleten végeztem el:

$W - 2470$ :  $1000\text{ K}$ ,  $800\text{ K}$ ,  $600\text{ K}$ ,  $350\text{ K}$

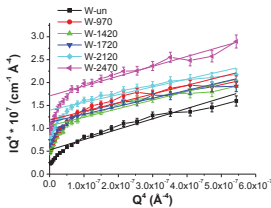
$W - 2670$ :  $1000\text{ K}$ ,  $900\text{ K}$ ,  $800\text{ K}$ ,  $310\text{ K}$

A nagy  $Q$  értéktartomány a YS és a PAXE berendezések esetében a mérhető teljes  $Q$  tartományt jelenti:  $0,002\text{ \AA}^{-1} - 0,5\text{ \AA}^{-1}$ .

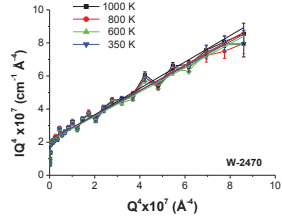
A mérések mindegyikét víz standardot használva kalibráltam, így a megadott intenzitásértékek  $\text{cm}^{-1}$  mértékegységben értendők. Az abszolút kalibráció feltétele annak, hogy információt nyerjünk a határfelületekről. Első lépésben tehát elvégeztem az abszolút kalibrációt, radiálisan felösszegeztem az intenzitásértékeket (adott szórási szöghez tartozó intenzitásértékek meghatározása), majd az adatokat az  $IQ^4 = f(Q^4)$  görbén ábrázoltam. A kapott egyenest illesztve (ld. 5.3, 5.4, 5.5 ábrákat) megkaptam a Porod invariáns.

A hőkezelési folyamatból vett mintáknál ( $W - un$ ,  $W - 970$ ,  $W - 1420$ ,  $W - 1720$ ,  $W - 2120$ ,  $W - 2470$ ) csak szobahőmérsékleten végeztem méréseket, így a fenti közelítést használva, megkaptam az össz szórási felületet, amely megmutatja a határfelületek alakulását a hőkezelés folyamatában. Az 5.6 ábra és az 5.2 táblázat a határfelületek alakulását mutatják ezen mintákra.

A PAXE SANS berendezésen, magas hőmérsékleten történt mérések a buborékokban levő kálium jellemzőinek vizsgálatára irányultak. A buborékokban lévő kálium szobahőmérsékleten a buborék belső falára kondenzálódva van jelen héjat alkotva, a hőmérséklet



5.3. ábra. A  $W - un$ ,  $W - 970$ ,  $W - 1420$ ,  $W - 1720$ ,  $W - 2120$ ,  $W - 2470$  minták SANS görbéi. Porod ábrázolás. A folytonos vonalak az illesztett egyeneseket jelzik



5.4. ábra. A  $W - 2470$  minta  $1000\text{ K}$ ,  $800\text{ K}$ ,  $600\text{ K}$ ,  $350\text{ K}$  -en mért SANS görbéi. Porod ábrázolás. A folytonos vonalak az illesztett egyeneseket jelzik

emelésével ez a kálium héj elvékonyodik, ami annak az eredménye, hogy a kálium gázfázisba megy át, majd a szilárd héj eltűnik (5.7 ábra).

A méréseket magashőmérsékletű kályhában végeztem, a hőmérsékletet mindkét irányba változtatva a reverzibilitás ellenőrzése miatt.

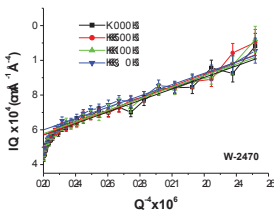
A  $W-2470$  és  $W-2670$  minták  $1000K$  alatt végzett méréseire szintén a fenti közelítést alkalmaztam.

Munkahipotézisként az  $1000K$  fölött mért mintákról feltételeztem, hogy a buborékokban jelen levő kálium teljes egészében gáz fázisú (f.p.  $K: 1032K$ ). Az alacsonyabb hőmérsékletű mérések esetén a szilárd kálium egy része a buborék falán található szilárd állapotban, míg a hőmérséklettől függően - magasabb hőmérsékleten egyre nagyobb mennyiség - a buborék belsejében található gáz fázisban, folyadékfázisba való átmenet nélkül (a nyomásviszonyok miatt [22]).

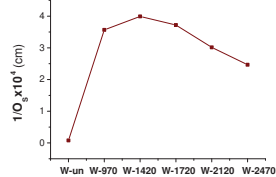
Ha tehát a mérést a kálium forráspontja fölötti hőmérsékleten végeztem csak a volfrám-kálium gáz határfelülettel ( $K_3$ ) kellett számolnom. Így az  $1000K$ -en történt méréseket a minták belső felületeinek - amin a szilárd kálium héj és a buborék belsejében levő kálium gáz közötti nem éles, és kisszögű szórás szempontjából értendő határfelületet értem - meghatározásához használtam. Ekkor az  $IQ^4$ -re az 5.2 egyenlet adódott:

$$IQ^4 = 2\pi O_S K_3^2 + bgQ^4 \quad (5.2)$$

Az adatkiértékelés következő lépésében az  $1000K$ -es méréseket kivontam az alacsonyabb hőmérsékletű mérésekből. Ebben az esetben feltételeztem, hogy a volfrám-szilárd kálium kontrasztja és a volfrám-kálium gáz kontrasztja azonos ( $K_3 \approx K_1$ ). Az  $IQ^4$ -re



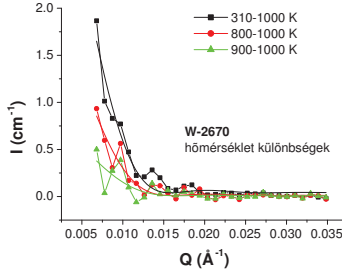
5.5. ábra. A  $W-2670$  minta  $1000K$ ,  $900K$ ,  $800K$ ,  $310K$ -en mért SANS görbéi. Porod ábrázolás. A folytonos vonalak az illesztett egyeneseket jelzik



5.6. ábra. A hőkezelés fázisaiból vett minták  $1/O_S$  értékeinek változása a hőkezelés során



5.7. ábra. A kálium héj (sötét) méretének a hőmérséklet emelésével való változása a volfrámban levő buborék belső falán (vázlat)



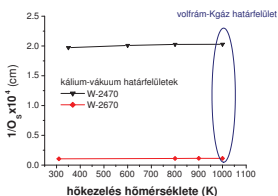
5.8. ábra.  $W - 2470$  nevű minta:  $2470K$ -en előhőkezelt minta. A görbék a különböző hőmérsékleteken mért adatok különbségei:  $800K - 1000K$ ,  $600K - 1000K$ ,  $350K - 1000K$ . Porod ábrázolás és illesztés az 5.3 egyenletet kaptam.

$$IQ^4 = 2\pi O_S K_2^2 \quad (5.3)$$

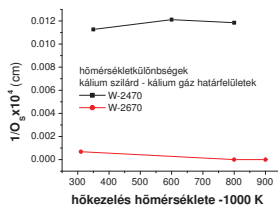
A radiálisan felösszegezt adatokat az  $IQ^4 = f(Q^4)$  görbén ábrázoltam, majd Porod függvénnyel illesztettem. A  $W - 2470$  nevű minta különböző hőmérsékleteken mért intenzitásainak különbségei:  $800K - 1000K$ ,  $600K - 1000K$ ,  $350K - 1000K$  és az illesztett görbe a az 5.8 ábrán láthatók. A  $W - 2670$  jelű minta  $800K$ ,  $900K$  és  $1000K$  hőmérsékleteken mért kisszögű szórás értékei között nem volt különbség. Az  $O_S$  és  $1/O_S$  értékeit az 5.2 táblázat tartalmazza.

Az  $1/O_S$  értékeinek változását a hőmérséklettel a  $W - 2470$  és  $W - 2670$  mintákra a az 5.9 ábra mutatja.

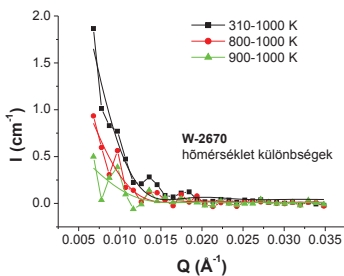
A  $W - 2470$  és  $W - 2670$  jelű előhőkezelt minták különböző hőmérsékleteken és  $1000K$ -en mért méréseinek különbségeiből számolt  $1/O_S$  értékeinek változását a hőmérséklettel az 5.10 ábra mutatja.



5.9. ábra. A  $W - 2470$  és  $W - 2670$  jelű előhőkezelt minták  $1/O_S$  értékeinek változása a hőmérséklettel



5.10. ábra. A  $W - 2470$  és  $W - 2670$  jelű előhőkezelt minták különböző hőmérsékleteken és  $1000K$ -en mért méréseinek különbségeiből számolt  $1/O_S$  értékeinek változása a hőmérséklettel



5.11. ábra.  $W - 2670$  nevű minta:  $2670K$ -en előhőkezelt minta. A görbék a különböző hőmérsékleteken mért adatok különbségei:  $900K - 1000K$ ,  $800K - 1000K$ ,  $310K - 1000K$ , a folytonos vonalak az illesztett gömb-moddelt jelentik

## 5.2.2. Kiértékelés 1D modellillesztéssel

Az  $IQ^4 = f(Q^4)$  görbék azon szakaszán, ahol az ábrázolásból nem egyenest kaptam (kis  $Q$ ), az adatkiértékelésnek másik módját választottam. Így a  $W - 2670$  nevű,  $2670K$ -en hőkezelt minta esetében a mérések különbségeit felösszegzés után a gömb alakú faktórával illesztettem. Ebben a mintában ugyanis a  $2670K$ -es hőkezelés után a mintában levő anizotrópia csaknem teljes egészében eltűnik és az 1D illesztés elegendő a gömbök méreteinek megállapításához. Az előző bekezdésben tárgyalt módon a magasabb hőmérsékleten kapott adatokat kivonva az alacsonyabb hőmérsékleten mértékből jó közelítéssel, a görbe kis  $Q$  értékeinek tartományát illesztve, megkaptam a kálium héj belső méretét.

A felösszegzett és gömb alakú faktórral illesztett görbék az 5.11 ábrán láthatók. A kapott értékeket pedig az 5.3 táblázat tartalmazza.



Minta	Minta jellemzője	$O_S$ ( $cm^{-1}$ )	$1/O_S$ (cm)
hőkezelt minták	előhőkezelés hőmérséklete		
$W - un$	nem hőkezelt	$1,2530 \times 10^5$	$7,9809 \times 10^{-6}$
$W - 970$	970K	$2,8034 \times 10^3$	$3,5671 \times 10^{-4}$
$W - 1420$	1420K	$2,5047 \times 10^3$	$3,9925 \times 10^{-4}$
$W - 1720$	1720K	$2,6881 \times 10^3$	$3,7201 \times 10^{-4}$
$W - 2120$	2120K	$3,3162 \times 10^3$	$3,0155 \times 10^{-4}$
$W - 2470$	2470K	$4,0541 \times 10^3$	$2,4666 \times 10^{-4}$
$W - 2470$	mérés hőmérséklete		
	1000K	$4,9303 \times 10^3$	$2,0283 \times 10^{-4}$
	800K	$4,9344 \times 10^3$	$2,0266 \times 10^{-4}$
	600K	$4,9774 \times 10^3$	$2,0091 \times 10^{-4}$
	350K	$5,0716 \times 10^3$	$1,9718 \times 10^{-4}$
$W - 2470$	hőmérsékletek különbségei		
	800K – 1000K	$8,4383 \times 10^5$	$1,1851 \times 10^{-6}$
	600K – 1000K	$8,2538 \times 10^5$	$1,2116 \times 10^{-6}$
	350K – 1000K	$8,8771 \times 10^5$	$1,1265 \times 10^{-6}$
$W - 2670$	mérés hőmérséklete		
	1000K	$7,6094 \times 10^4$	$1,3142 \times 10^{-5}$
	900K	$8,7973 \times 10^4$	$1,1367 \times 10^{-5}$
	800K	$8,9722 \times 10^4$	$1,1146 \times 10^{-5}$
	310K	$9,4838 \times 10^4$	$1,0544 \times 10^{-5}$
$W - 2670$	hőmérsékletek különbségei		
	900K – 1000K	0	0
	800K – 1000K	0	0
	310K – 1000K	$1,4658 \times 10^7$	$6,8222 \times 10^{-8}$

5.2. táblázat.  $O_S$  Porod invariánsból számolt értékei

$W - 2670$	
hőmérsékletek különbsége	$R$ (Å)
900K – 1000K	284
800K – 1000K	284
310K – 1000K	270

5.3. táblázat. A 2670K-en előhőkezelt minta különböző hőmérsékleteken mért szórásainak különbségei, gömb alakú faktorialis illesztett görbe

W – 2470		W – 2670	
hőmérsékletek különbsége	$R_e - R_i$ (Å)	hőmérsékletek különbsége	$R_e - R_i$ (Å)
310K – 1000K	171	300K – 1000K	150
600K – 1000K	56	800K – 1000K	79
800K – 1000K	48	900K – 1000K	59

5.4. táblázat. A kálium héj vastagsága a különbségek illesztési paramétereiből. Az  $R_e - R_i$  hibája  $\pm 2nm$

Ha figyelembe vesszük a volfrám-szilárd kálium és a volfrám-kálium gáz kontrasztjai közötti különbséget a különböző hőmérsékleteken mért értékek egymásból való kivonása után, akkor egy kálium héj szórását kapjuk, amelynek a alaki faktorával való illesztés megadja a héj vastagságát [36].

Az illesztéshez használt héj-modell analitikusan levezethető a gömbhéj függvényének Fourier transzformációjával (5.4 egyenlet) [20]. Az egyenlet jelölései:  $R_e$  a héj külső sugara és  $R_i$  a belső sugár. A buborékméret polidiszperzitását rögzített féltértékszerű Gauss függvénnyel vettem figyelembe.

$$I(q) = A \left\{ \left[ \frac{R_e^3(\sin(qR_e) - qR_e \cos(qR_e))}{(qR_e)^3} \right] - \left[ \frac{R_i^3(\sin(qR_i) - qR_i \cos(qR_i))}{(qR_i)^3} \right] \right\}^2 \quad (5.4)$$

Az illesztés eredményeit az 5.4 táblázat mutatja. Az  $R_e - R_i$  a szilárd kálium héj vastagságát jelenti.

A méréseket a hőmérséklet csökkenésének irányában is elvégeztem, kizárva, hogy a hőkezelés bármilyen változást okozna a volfrám mátrixban.

### 5.3. Orientált szórófelületek arányainak meghatározása

A szálhúzás során a buborékok elnyúlnak, hosszú buborékokat képezve a huzal tengelyével párhuzamosan, amelyek a hőkezelés során különböző strukturális változásokon mennek át. Amint az előzőekben már bemutattam, ezeket a változásokat nyomon lehet követni ID-ben történő adatkértékeléssel, elsősorban összfelületekre nyerve információt. Ahhoz, hogy a buborékok orientációját figyelembe véve nyomon tudjam követni az elnyúlt buborékok a huzal tengelyének irányába eső és erre merőleges felületeinek változását, egy egyszerű adatkértékelési módszert alkalmaztam.

A szálhúzás folyamatából vett kilenc minta buborékszerkezetének vizsgálatát a budapesti YS berendezésen végeztem el. A mérés körülményei a következők voltak: minta-

detektor távolság: 5,6m, hullámhossz: 9,14Å, hullámhossz felbontás: 18%, alumínium mintatartóba helyezett minták, 2 ÷ 4 rétegben a fentebb leírt módon.

A 2D mérési térképeket első lépésben a PXY szoftver segítségével a megfelelő modellekkel illeszttem: forgási ellipszoid vagy gömb alakú faktora vagy a kettő kombinációja (5.5 egyenlet).

$$\begin{aligned}
 I(Q_x, Q_y) &= c_1 * F_{gomb}^2 + c_2 * F_{ellip}^2 + bg \\
 F_{gomb/ellip}(Q_x, Q_y) &= \frac{\sin U - U \cos U}{U^3} \\
 U_{gomb} &= R_{gomb} \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} \\
 U_{ellip} &= R_{ellip} \sqrt{(A Q_x)^2 + Q_y^2}
 \end{aligned} \tag{5.5}$$

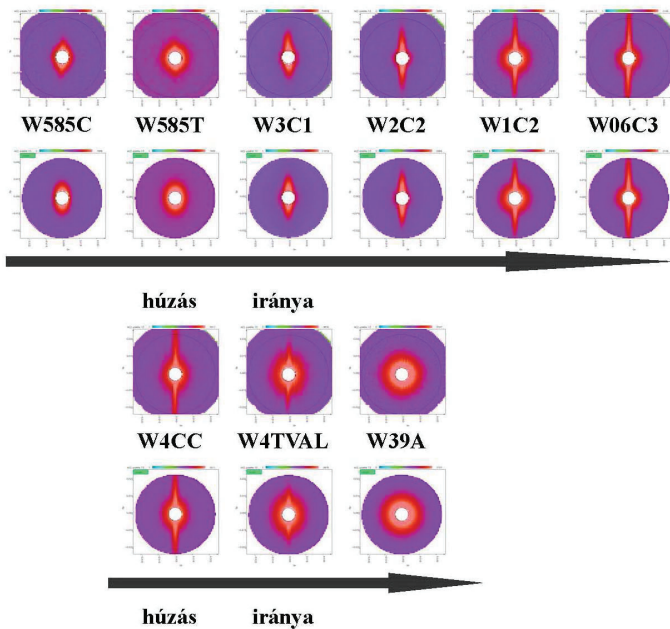
Az 5.5 számú egyenletekben az  $F$  a gömb vagy forgási ellipszoid alakú faktora, a  $Q_x$  és  $Q_y$  a  $Q$  szórásvektor  $x$  és  $y$  irányú összetevője, az  $R_{gomb}$  és  $R_{ellip}$  a gömb sugara és a forgási ellipszoid rövidebb sugara,  $A$  az ellipszoid elnyúltsága,  $c_1$  és  $c_2$ , a berendezés geometriájából és a minta jellemzőiből származó konstansok.

A szálhúzás előrehaladtával az ellipszoidok elnyúltsága megnő, majd az elvárásoknak megfelelően gömbök vagy kevésbé elnyúlt ellipszoidok jelennek meg a szálakban. A húzás folyamatában a gömbök és ellipszoidok aránya megváltozik, amint az a 2D mérési képeken és illesztett modellek képein (az 5.12 ábra) látható.

A modell bonyolultsága, az illesztési paraméterek nagy száma, a széles méreteloszlás (a Schulz-Zimm eloszlás szélességét szintén illeszttem a gömb és ellipszoid sugarakra) és a nagy  $Q$  értéktartomány, amelyben jelen van a felületről jövő kontribúció, azt eredményezi, hogy az illesztett paraméterek csak relatíve adnak kvantitatív információt. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy az ellipszoidok elnyúltsága (kis és nagy sugarak aránya) valamint a gömbök sugarainak az ellipszoidok sugaraihoz viszonyított aránya illeszhető bizottsággal. Az illesztési paraméterekből kapott elnyúltsági arányok ( $Ar_e$  - elnyúlt ellipszoid és  $Ar_g$  - kevésbé elnyúlt ellipszoid) az 5.5 táblázatban található.

Az izotrópan szóró mintáknál, 1D adatkiértékelésnél rutinszerűen használjuk a Porod tartományban való közelítést. Anizotróp szórás képek esetén csak kevés utalás található az irodalomban az anizotrópan szóró objektumok 2D kiértékelésének módjáról. A Ciccariello és társai [6, 7] által leírt interpretálásból kiindulva, feltételeztem, hogy nagy  $Q$  értékek tartományában a  $\vec{Q}$  vektor adott irányában szórt intenzitás arányos az abban az irányban elhelyezkedő felületek nagyságával.

Mivel a vizsgálatoknak ebben a fázisában a gömb alakú és az elnyúlt buborékok mennyi-



5.12. ábra. A szállhúzás lépéseiből vett minták kisszögű neutronszórás képei és a 5.5 függvénnyel való illesztett modellek képei. Az ábrák alatt a minták jelölése van feltüntetve

minta	$Ar_e$	$Ar_g$
<i>W585C</i>	1,769	–
<i>W585T</i>	1,299	–
<i>W3C1</i>	3,884	1,000
<i>W2C2</i>	5,958	1,000
<i>W1C2</i>	9,599	1,000
<i>W06C3</i>	11,584	1,000
<i>W4CC</i>	11,130	1,232
<i>W4TVAL</i>	7,246	1,228
<i>W39A</i>	–	1,000

5.5. táblázat. Az illesztési paramétereiből számított elnyúltsági arányok a szállhúzás fázisaiból vett mintákra

ségének mintáról mintára való változására voltam kíváncsi, ezért a következő egyszerű megoldást választottam: vékony ( $1 \div 4$  pixelnyi) körgyűrűket vágtam ki a 2D detektor-mátrixon. A kör középpontja a 0 szórási szög volt. A kör sugara a  $Q = 0,017\text{\AA}^{-1}$  érték.

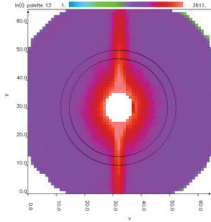
Az így kapott intenzitásokat a szórási szög függvényében ábrázolva (5.14 ábra) megkaptam a maximum és minimum értékeket, amelyek az egyes irányokban elhelyezkedő felületekhez tartoznak. Mivel a detektoron a szóró objektum alak faktorának Fourier transzformáltját látjuk, ezért a maximum intenzitás a forgási ellipszoid rövid sugarának irányára merőleges felületekről, a minimum intenzitás a huzal tengelyének irányával párhuzamos átmérő irányára merőleges felületekről jövő intenzitás. Ha a mintában gömbök vagy kevésbé elnyúlt ellipszoidok is vannak, akkor az ezek felületéről jövő szórás hozzáadódik az elnyúlt ellipszoidok felületéről jövő szóráshoz.

Az intenzitások minimum és maximum értékeit, a szóró ellipszoidok és gömbök elnyúltsági arányait, valamint a határfelületekről jövő szórás tulajdonságait felhasználva egyszerű algebrai levezetés alapján megkaptam az egyes irányokba (horizontális, vertikális) eső gömb és ellipszoid felületekről jövő intenzitásokat, amelyekből az elnyúlt és kevésbé elnyúlt szóró részecskék felületeinek arányát számítottam ki (5.6 egyenlet).

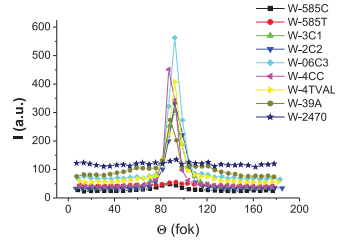
$$\begin{aligned} I_{gv} &= \frac{I_{min}A_e^2 - I_{max}}{A_e^2 - A_g^2} \\ I_{gh} &= I_{gv}A_g^2 \\ I_{ev} &= I_{max} - I_{gh} \\ I_{eh} &= I_{min} - I_{gv} \end{aligned} \quad (5.6)$$

$A_g$  és  $A_e$  a kétféle buborékra vonatkozó elnyúltság,  $I_{gh}$  a huzal tengelyével párhuzamos,  $I_{gv}$  a huzal tengelyére merőleges irányba vett szórási intenzitás gömbökre.  $I_{eh}$  és  $I_{ev}$  analóg módon értendők ellipszoidokra (5.13).  $I_{min}$  és  $I_{max}$  a minimum és maximum intenzitások a  $Q = 0,017\text{\AA}^{-1}$  értéknél kivágott gyűrűn belül (5.14 ábra). Az így kapott százalékos elnyúlás az 5.6 táblázatban és az 5.15 ábrán láthatók. Az I. szakasz a húzás első lépését jelenti, itt a gömbfelületek aránya nagyobb, majd a húzás mértékének növekedésével a gömbök elnyúlnak (II. szakasz), mígnem a III. szakaszban egy teljesen kihőkezelt mintában bekövetkező gömbösödést látunk.

A hőkezelés fázisából vett mintasorozat első mintája a húzás befejezése utáni, hőkezelés előtti gyártási szakaszból való. A sorozat többi mintáját a következő hőmérsékleteken hőkezelték:  $970K$ ,  $1420K$ ,  $1720K$ ,  $2120K$  és  $2470K$ . A mérések célja az elnyúltsági hányad változásának követése volt a hőkezelés lépéseiben. A méréseket a Saclayban mű-



5.13. ábra. Minta:  $W4CC$ .  $Q = 0,017\text{\AA}^{-1}$  értéknél kivágott körgyűrű



5.14. ábra. A  $Q = 0,017\text{\AA}^{-1}$  értéknél kivágott körgyűrű intenzitás értékei a szórási szög függvényében

minta	$Ar_g\%$	$Ar_e\%$
$W585C$	0	100
$W585T$	0	100
$W3C1$	59, 15	40, 85
$W2C2$	37, 15	62, 85
$W1C2$	19, 24	80, 76
$W06C3$	13, 81	86, 19
$W4CC$	6, 24	93, 76
$W4TVAL$	0, 73	99, 27
$W39A$	100	0

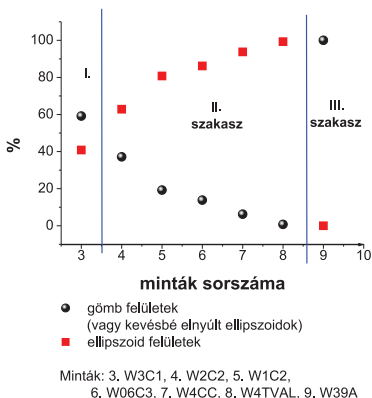
5.6. táblázat. A hűzés fázisaiból vett minták elnyúlás irányába eső és erre merőleges felületeinek százalékos aránya.  $Ar_e$  a huzal tengelyével párhuzamos felületek,  $Ar_g$  a huzal tengelyére merőleges felületek arányát jelöli

ködő PAXE kisszögű szórásvizsgáló berendezésen végeztem. A minta-detektor távolságot  $5,04m$ -nek, a hullámhosszat  $8\text{\AA}$ -nek választottam.

Mivel a mérések során nem volt lehetőség hosszú kalibrációs mérések elvégzésére, ezért az intenzitásértékeket nem abszolút értékekben adom meg, a mérés céljának szempontjából elegendő volt a minták transzmissziójának valamint a detektor cellák érzékenységeinek figyelembevétele.

A mérések kiértékelésének első lépése itt is egy 2D illesztés volt. Az illesztést a PXY szoftverrel végeztem, a használt modell két alaki faktornak az összege volt [20], amint az 5.5 egyenlet mutatja.

A kálium buborékokat gömbbel vagy forgási ellipszoidokkal közelítettem. Az 5.5 számú egyenlet két alaki faktorához hozzáadtam a  $c_3 * P$  tagot, ahol a  $P$  (5.7 egyenlet) hat-



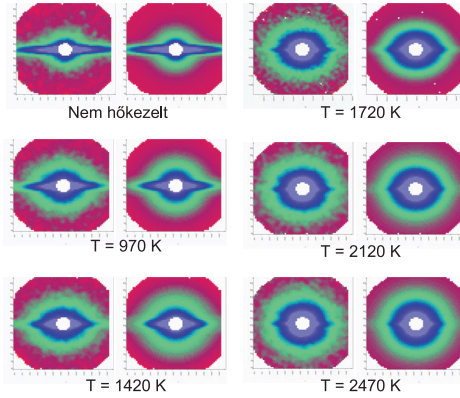
5.15. ábra. A húzás fázisaiból vett minták elnyúlt és kevésbé elnyúlt buborékok felületeinek százalékos aránya

ványfüggvény, amelynek kitevője ( $p$ ) a buborékok felületéről ad információt. Ennek a hozzáadására azért volt szükség, mert az a  $Q$  tartomány, amelyen a méréseket végeztem a kisebb buborékok méretéről ad ugyan információt, de a nagy buborékoknak csak a felületét „látja”. A minták anizotróp volta miatt pedig - bár éles határfelület van a volfrám és a szilárd kálium között - a  $p$  kitevő értéke ebben a  $Q$  tartományban kisebb 4-nél. Ez az anizotrópiának [6, 7] valamint a szilárd kálium héj belső felületének köszönhető, amely a valóságban nem éles kálium-vákuum felület. A  $p$  értékei ezen minták esetében 2 és 3 között változnak.

Mivel minden mintában különböző arányban, de jelen vannak kis, közepes és nagy, gömb alakú, kevésbé elnyúlt és elnyúlt buborékok is, és ezeknek a méreteloszlása is igen széles lehet adott esetben, ennek a komplex rendszernek az illesztése csak egy komplex, sok illesztési paramétert tartalmazó függvénnyel lehetséges. A széles méreteloszlás szintén a hatványfüggvény illesztési modellhez való hozzáadását indokolja [53].

$$P(Q_x, Q_y) = \left( \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2} \right)^{-p} \quad (5.7)$$

A hőkezelés első lépéseiben a hosszú, elnyúlt ellipszoidok felszakadoznak és a kisebb méretű buborékok alakja kevésbé elnyúlt ellipszoidokkal közelíthető, ezért ezekben az esetekben a gömb alakú faktora helyett egy második ellipszoid alakú faktort használtam. A kétdimenziós mérési képek és illesztett modellek az 5.16 ábrán láthatóak.



5.16. ábra. A hőkezelés különböző lépéseiből vett minták kisszögű neutronszórás képei és a 5.5 függvényen való illesztett modellek képei. Az ábrák alatt a minták előzetes hőkezelésének hőmérsékletei vannak feltüntetve

Mivel a vizsgálatoknak ebben a fázisában is a gömb alakú és az elnyúlt buborékok mennyiségének mintáról mintára való változására voltam kíváncsi, az így kapott információ interpretálására a szálhúzás fázisaiból vett mintáknál már bemutatott módszert használtam.

Vékony ( $1 \div 4$  pixelnyi) körgyűrűket vágtam ki a 2D detektormátrixon. A kör középpontja a 0 szórási szög volt. A kör sugarai a  $Q = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$  értékei. A gyűrűt a  $Q = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$  értéknél vettem fel. A kiértékelést más  $Q$  értékekre is elvégeztem, azonos eredményeket kaptam.

A körgyűrűn belüli intenzitásokat a szórási szög függvényében ábrázoltam, és feltételeztem, hogy a megfelelő intenzitásértékek megfelelő irányokban elhelyezkedő felületekkel arányosak (ld. 3.3 alfejezetet).

Az 5.6 egyenleteket használva kiszámoltam a felületek nagyságának változását a két különböző típusú (elnyúlt és kevésbé elnyúlt/gömbös) buboréokra. A szórt intenzitások nem abszolút értékben vannak megadva, de a mintákat azonos körülmények közt mértem, a kapott értékek a sorozaton belüli mintákban levő változásokat tükrözik.

Az elnyúltsági arányokat az 5.7 táblázat mutatja. Feltételeztem, hogy minden minta kétféle, különböző mértékben elnyúlt populációt tartalmaz. Az  $A_g$  a kevésbé elnyúlt buborékok sugarainak aránya:  $A_g = R_g/r_g$ ; analóg módon az elnyúlt buborékokra:  $A_e = R_e/r_e$ . A  $R$  és  $r$  a buborékok sugarai, a  $R$  és  $r$  között ebben az interpretációban nincs



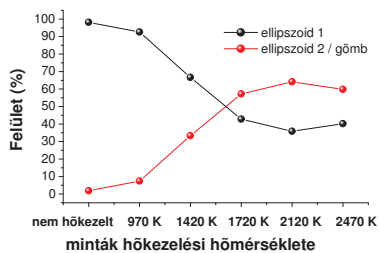
minta	$A_e$	$A_g$
nem hőkezelt	9,5	1
970K	6,8	1
1420K	5,6	1,8
1720K	5,8	1,2
2120K	6,2	1,2
2470K	6,1	1

5.7. táblázat. Az elnyúlt ( $A_e = R_e/r_e$ ) és a kevésbé elnyúlt buborékok sugarainak aránya ( $A_g = R_g/r_g$ )

minta	ellipszoid 1	ellipszoid 2
nem hőkezelt	98,1	1,9
970K	92,6	7,4
1420K	66,7	33,3
1720K	42,8	57,2
2120K	35,9	64,1
2470K	40,2	59,8

5.8. táblázat. A két buborékpopoláció összfelületének százalékos változása

összefüggés. Kiszámoltam azonban a két populációt képviselő felületek százalékos arányainak változását a gyártás során, az így kapott értékeket az 5.8 táblázat és az 5.17 ábrák mutatják.



5.17. ábra. A két buborékpopoláció összfelületének százalékos változása

## 5.4. Kálium buborékok méreteinek meghatározása 2D modellillesztéssel, in situ hőkezeléssel

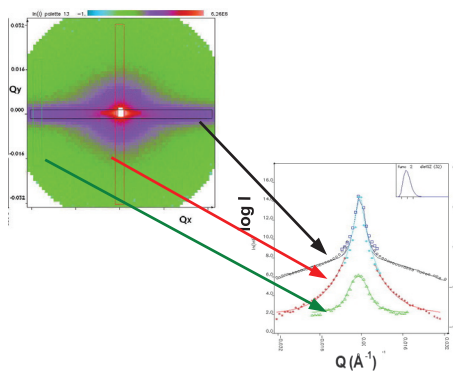
A volfrám huzal gyártása során (ld. 2.3 alfejezetet) a kálium buborékok tehát nagymértékű változáson mennek át. A változás nyomkövetésének különböző aspektusai megkövetelnek különböző feltételezéseket, közelítéseket. Mivel a nagy  $Q$  értékek tartományában a felületről nyerünk információt, ebben a tartományban csak feltételezhetjük, hogy a buborékok alakja ellipszoid vagy gömb. Ahhoz, hogy bizonyítékot szerezzek a feltételezésnek, miszerint az elnyúlt buborékokat ellipszoidokként vagy gömbként írhatjuk le, kisebb  $Q$  értékek tartományában kellett méréseket végezni.

Ezek a mérések Grenobleban található D11 SANS berendezésen, a mérés idején még Jülichben található KWS1 SANS berendezésen valamint az akkor még szintén Jülichben található USANS berendezéseken történtek.

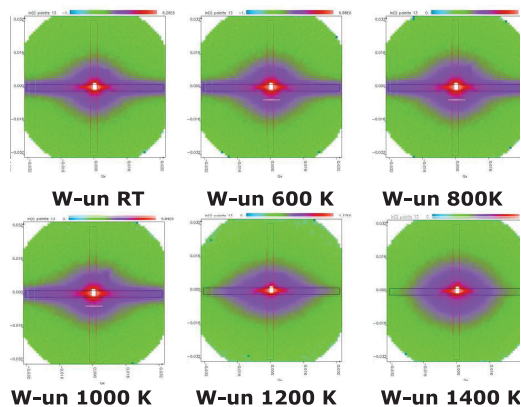
A D11-en mért minták:  $W - un$  és  $W - 2470$ .  $Q$  tartomány:  $0,0015\text{\AA}^{-1} - 0,015\text{\AA}^{-1}$ . A használt minta detektor távolságok:  $6m$  és  $28m$ , hullámhossz:  $10\text{\AA}$ . A méréseket magashőmérsékletű kályhában végeztem el.

A  $W - un$  jelű mintát, amely előzetesen nem hőkezelt minta, a neutronnyalámban, in situ hőkezelttem. A hőkezelés hőmérsékletei a következők voltak: szobahőmérséklet ( $RT$ ),  $600K$ ,  $800K$ ,  $1000K$ ,  $1200K$ ,  $1400K$ . A hőkezelés lépéseit az 5.21 ábra mutatja. Minden egyes újabb hőkezelési lépés után egy alacsonyabb, a kálium forráspontja alatti hőmérsékleten végeztem egy mérést, a reverzibilitás valamint a kálium, buborékon belüli viselkedésének megfigyelése céljából. A két különböző detektortávolságon való mérések 2D-ben való illesztését a  $PXY$  szoftver segítségével végeztem. Az illesztések minden esetben 2D-ben történtek, az illusztráció kedvéért a 2D mátrixból három szűrőt vágtam ki, a három görbe a három szűrőn belüli összegzett intenzitások illesztését mutatja minden hőmérsékletre az 5.18. Az 5.19 és 5.20 ábrákon a 2D térképek ( $6m + 28m$ ) valamint az illesztett görbék láthatók.

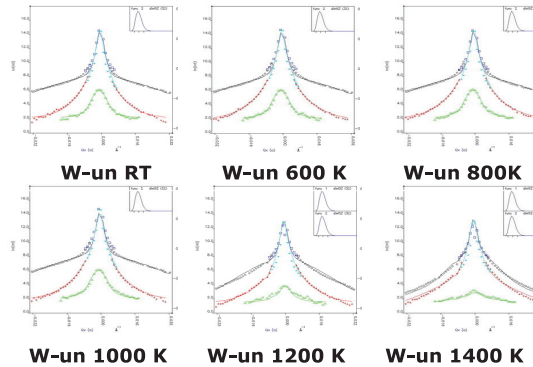
Az 5.9 táblázatban feltüntettem az ellipszoid alakú kálium buborékok sugarait valamint az  $1200K$ -en való mérés esetén a jelenlevő gömbök sugarainak méretét. A hőkezelés eredményeképpen tehát az ellipszoidok sugarait kapjuk meg. A hőkezelés előrehaladtával az ellipszoidok hossza csökken, a rövidebb - huzal tengelyére merőleges - sugár pedig nő, mígnem megjelennek a teljesen gömbbé hőkezelt buborékok. Az illesztéseket az ellipszoid valamint gömb alakú faktorát használva végeztem el (5.5 egyenlet). Minden esetben



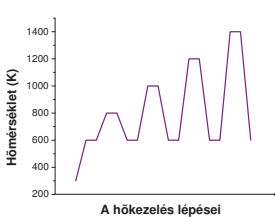
5.18. ábra. Egy 2D szórás képből ( $6m + 28m$ ) kivágtott szeletek  $Q$  szerinti intenzitás értékei (pontok) a szintén 2D illesztett modellből kivágtott értékekkel (vonal)



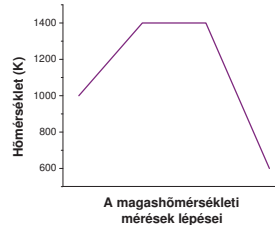
5.19. ábra. A *W-un* nevű minta in situ hőkezelése során kapott 2D szórásképek ( $6m + 28m$ )



5.20. ábra. A  $W-un$  nevű minta in situ hőkezelése során kapott 2D szórásképekből kivágtott szeletek  $Q$  szerinti intenzitás értékei (pontok) a szintén 2D illesztett modellből kivágtott értékekkel (vonal)



5.21. ábra. A  $W-un$  jelű minta in situ hőkezelésének lépései



5.22. ábra. A  $W-2470$  jelű minta magashőmérsékletű méréseinek lépései

ezekhez a alak faktorokhoz hozzá kellett adni egy 4-es kitevőjű Porod függvényt (3.3 alfejezet).

A  $W-2470$  minta magashőmérsékletű kályhában való mérési hőmérsékletei a következők voltak:  $600K$ ,  $1000K$ ,  $1200K$ . A hőkezelés lépéseit az 5.22 ábra mutatja.

A két különböző detektortávolságon való mérések 2D-ben való illesztését ebben az esetben is a  $PXY$  szoftver segítségével végeztem. A modell a felületet leíró Porod függvényből (Modell A), a gömb alak faktorából (Modell B) és az ellipszoid alak faktorából (Modell C) állt. A modell e három komponensét mutatja be az 5.23 ábra. A 2D képek mutatják az illesztett modell komponenseinek hozzájárulását a modellhez, a grafikonok pedig a szög szerinti felösszegzett mérési intenzitást (pontok) illetve a modell adott komponensének hozzájárulását (folytonos vonal). Ha a modell-komponenseket kettőnként összeadva

$W - un$ hőmérséklet	$R_1$ Å	$R_2$ Å	$Ar$ Å	$R_{gomb}$
300K	677	5280	7,80	
600K	675	5200	7,70	
800K	686	5270	7,67	
1000K	718	5150	7,18	
1200K	1070	7480	6,99	1220

5.9. táblázat.  $W - un$  jelű minta fittelési paraméterei.  $R_1$  a forgási ellipszoid rövid sugara,  $R_2$  az ellipszoid hosszú sugara,  $Ar$  az elnyúltsági arány,  $R_{gomb}$  gömb sugara

$W - 2470$ hőmérséklet	$R_1$ Å	$R_2$ Å	$Ar$	$R_{gomb}$ Å
600K	3660	790	4,63	1280
1000K	4780	1070	4,47	1210
1400K	4000	750	5,33	1250

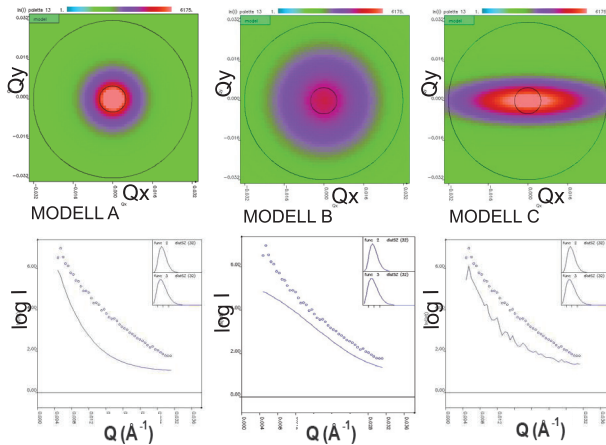
5.10. táblázat.  $W - 2470$  jelű minta fittelési paraméterei.  $R_1$  a forgási ellipszoid rövid sugara,  $R_2$  az ellipszoid hosszú sugara,  $Ar$  az elnyúltsági arány,  $R_{gomb}$  gömb sugara

ábrázoljuk (5.24 ábra), világosan látszik, hogy - bár a gömb és ellipszoid alakú faktorainak összegei (Modell B+C) a felületet leíró függvény nélkül is megközelítik a mérési pontokat - mindhárom komponensre szükség van a kálium buborékok rendszerének leírásához.

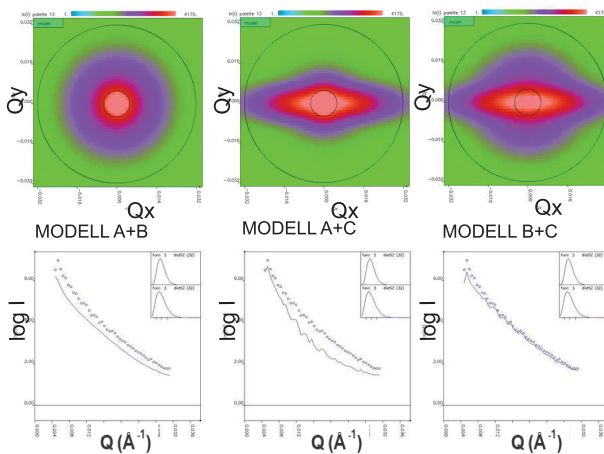
Az 5.23 ábrán látható modell komponensek összege adja a az 5.25 ábrán látható 2D képet. A szórásvektor szerint ábrázolt mérési intenzitások (pontok) valamint a 2D-ben illesztett modell felösszegzett görbéje (folytonos vonal) szintén az 5.25 ábrán látható.

Az 5.10 táblázat tartalmazza a volfrám mátrixban található ellipszoidok és gömbök méreteit. Az 5.26 ábrán látható, hogy a 2470K-es előhőkezelés után is maradnak a huzalban elnyúlt kálium buborékok. Hasonló eredményt kaptam a felületmeghatározásokból (ld. pl 5.17 ábrát).

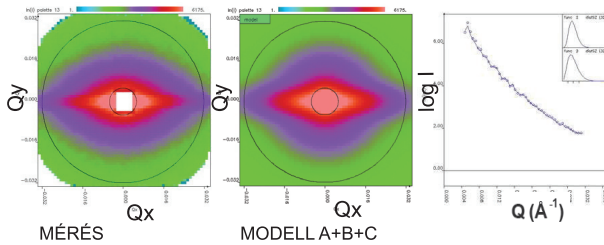
Ha az 1D adatkiértékelési módszerekhez hasonlóan a magas hőmérsékleten kapott intenzitásokat kivontam az alacsonyabb hőmérsékleten kapott intenzitásokról, a kálium buborékok kálium tartalmáról nyertem információt. Mivel a D11 berendezés  $Q$  tartománya tipikusan a buborékok méretére enged következtetni, ezért azt vártam, hogy ezen különbség görbék illesztéséből a kálium-vákuum felületről jövő szóródás következtében a kálium héj belső sugarát kaphatom meg. A kis különbségek azonban nem tették lehetővé 2D illesztéseket, mégis a különbségek 2D ábrái (5.27) bizonyítják, hogy a kálium a buborékok



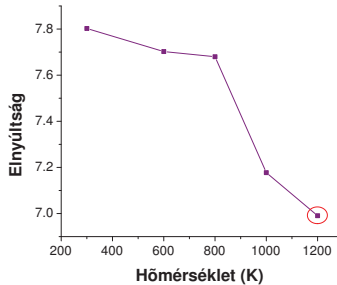
5.23. ábra.  $W - un$  jelű minta, mérés hőmérséklete:  $327K$ . Felső sor: Modell A: felületet leíró Porod függvény, Modell B: gömb alakú faktor, Modell C: ellipszoid alakú faktor. Alsó sor: a szög szerint felösszegzett mérési intenzitások (pontok) illetve az A, B, C modell szög szerint felösszegzett görbéi (folytonos vonal)



5.24. ábra.  $W - un$  jelű minta, mérés hőmérséklete:  $327K$ . Felső sor: Modell A: felületet leíró Porod függvény, Modell B: gömb alakú faktor, Modell C: ellipszoid alakú faktor. Alsó sor: a szög szerint felösszegzett mérési intenzitások (pontok) illetve az A, B, C modell kombinációinak szög szerint felösszegzett görbéi (folytonos vonal)



5.25. ábra.  $W-un$  jelű minta, mérés hőmérséklete:  $327\text{ K}$ . Modell A: felületet leíró Porod függvény, Modell B: gömb alakú faktor, Modell C: ellipszoid alakú faktor. Bal oldali ábra: mérési kép, középen: modell, jobb oldali ábra: szög szerint felösszegezt mérési intenzitások (pontok) a végső modell szög szerint felösszegezt görbéje (folytonos vonal)



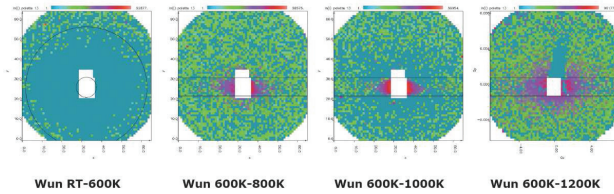
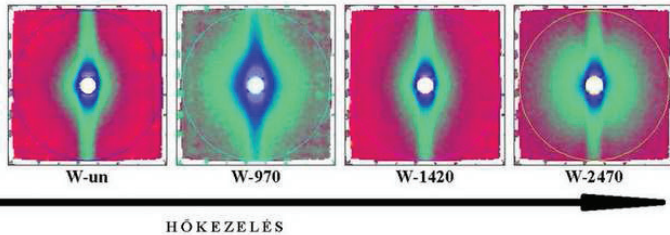
5.26. ábra. A  $W - 2470$  jelű mintában található kálium buborékok elnyúltsági arányai

falán található, változik a vastagsága a hőmérséklettel és ha kivonjuk a 4-es kitevőjű Porod hozzájárulást, akkor szintén anizotróp szórást kapunk, tehát az ellipszoidok belsejében levő kálium héj belső felületéről jövő szórást látjuk.

A KWS1 berendezésen mért 2D ábrákat az 5.28 ábra mutatja. A mérés  $Q$  tartománya  $0,002\text{Å}^{-1} - 0,010\text{Å}^{-1}$ , a használt minta-detektor távolság  $20\text{ m}$ , a hullámhossz  $10\text{Å}$ . Az így kapott eredmények a fenti eredmények ellenőrzésére szolgáltak.

## 5.5. Vizsgálatok összegzése széles $Q$ tartományban

Az elérhető legkisebb  $Q$  tartománnyal a jülichi fókuszáló kisszőgű berendezés rendelkezik. 2D detektort használva a nyálábót a detektorra fókuszálják, majd a pin-hole SANS-al azonos, 2D intenzitáseloszlásokat kapnak. A jülichi USANS berendezésen mért 2D inten-

5.27. ábra. A  $W - un$  jelű minta magashőmérsékleti szórásképeinek különbségei5.28. ábra. A hőkezelés fázisaiból vett minták 2D ábrái a  $0,002\text{Å}^{-1} - 0,010\text{Å}^{-1}$  szórásvektor tartományban (KWS1)

zításképek az 5.29 ábrán láthatóak. A használt minta-detektor távolság  $9,3m$ , a hullámhossz  $12,7\text{Å}$  volt.

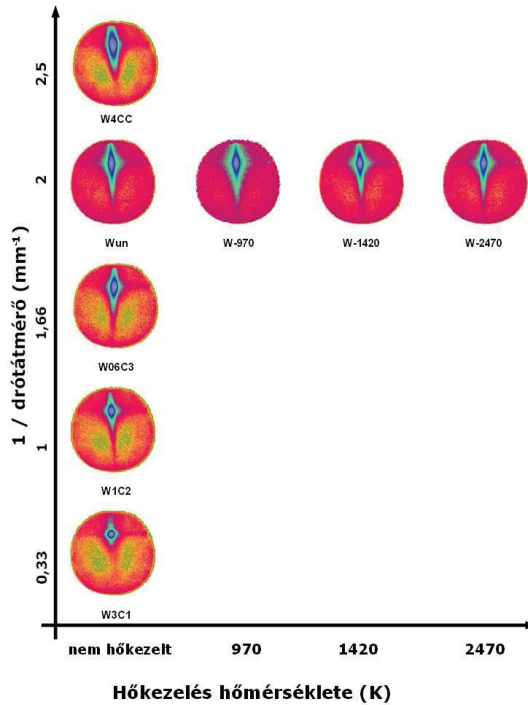
Az 5.29 ábrán látható 2D szórásképek a húzás illetve hőkezelés fázisaiból vett minták szórásképei. Világosan látható, hogy a húzás előrehaladtával a képek anizotrópiája növekszik, azonban összehasonlítva a hőkezelés fázisaiból vett képeket, azt kaptam, hogy a szórási intenzitások közt gyakorlatilag nincs, ami első látásra ellentmond a D11 illetve Yellow Submarine berendezéseken kapott eredményeknek.

A D11 berendezésen mért adatok modell illesztése azonban csak akkor lehetséges, ha az alaki faktorokhoz egy  $-4$  es kitevőjű Porod görbét adunk hozzá.

A fenti tényeket megfontolva megállapítottam, hogy a a volfrám mátrix az ellipszoid és/vagy gömb alakú kálium tartalmú buborékokon kívül tartalmaz azoknál lényegesen nagyobb méretű, a huzal tengelyének irányába elnyújtott és ellapított szóró objektumokat. Az USANS 2D intenzitásfelületekből arra következtettem, hogy ezek a részecskék a szál irányába orientáltak, a  $Q$  tartományból pedig megbecsültem ezek átlagméretét, amely  $15000\text{Å}$ -nek adódott.

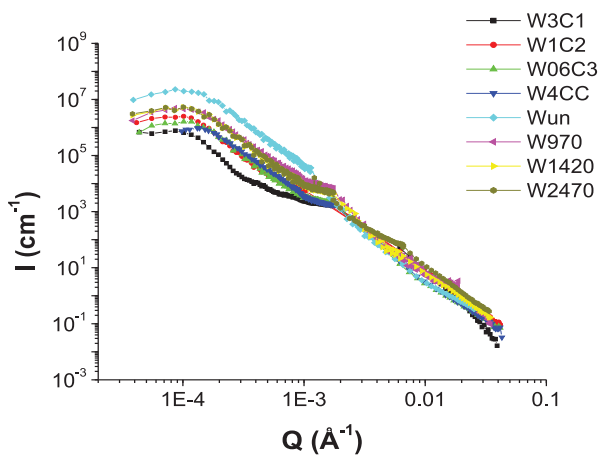
A különböző berendezéseken mért adatokat radiálisan felösszegeztem, a különböző





5.29. ábra. A húzás és hőkezelés fázisaiból vett minták 2D ábrái a  $0,0001 - 0,006 \text{ \AA}^{-1}$  szórásvektor tartományban

$Q$  tartományokat összeillesztettem és az intenzitásokat ábrázoltam a szórásvektor függvényében. A görbék a 5.30 ábrán láthatók. Ezen az ábrán jól látható a kis  $Q$  értékek tartományban az alakifaktorra jellemző plató, amely a közepes (D11) és nagy (YS)  $Q$  értéktartományban adja a  $-4$  es meredekségű Porod hozzájárulást, vagyis a nagy  $Q$  értéktartományban a nagyméretű, orientált kisszögű szórást adó részecskék felületének szórása hozzátevéődik az ellipszoidoktól illetve gömböktől jövő szóráshoz.

5.30. ábra. Húzás-hőkezelés összefoglaló diagram. Szórásvektor tartomány:  $0,0001\text{\AA}^{-1}$  -  $0,006\text{\AA}^{-1}$

## 6. fejezet

# Következtetések

### 6.1. Eredmények diszkussziója

#### 6.1.1. Metodikai fejlesztésekre vonatkozó következtetések

##### Nyalábosztó kollimátor

A nyalábosztó kollimátor ötlete régebben ismert a SANS irodalomban. Léteznek olyan publikációk, amelyek a neutronnyaláb négy, kilenc vagy tizenhat individuális nyalábra való felosztásáról beszélnek. A nyalábok alakjára is több ötlet született: négyzet keresztmetszetű, méhsejt keresztmetszetű nyalábok; de van olyan ötlet is, amely mozgatható kollimátort javasol: adott vastagságú, neutronelnyelő anyagból készült szálakból rakná össze a kollimátort. Mindezen ötletek létezése alátámasztja a szükségességét annak, hogy a mintára eső neutronintenzitást megnöveljük, anélkül, hogy ez a felbontás rovására menne. Az általam épített nyalábosztó kollimátor az első, valóságban is megépített és tesztelt olyan kollimátor, amely ennek a követelménynek megfelel. A nyalábokon áthaladó neutronnyaláb felbontása nem csökken, azonban a mintára jutó neutronok száma nagyobb lesz, mint egy nyaláb esetében. Az elvárás ezen nyalábosztó kollimátorral szemben az, hogy megnégyszerezze az ugyanakkora nyalábméretűvel rendelkező neutronnyaláb intenzitását. Mivel a klasszikus kollimátor tengelye a neutronvezető utolsó - kollimátor előtti - szakaszának tengelyét hosszabbítja meg, ezért a neutronvezetőt elhagyó neutronnyalábnak a közepét használja, a kívánt felbontás és nyalábméret mérő méretétől függően megválasztott blendemérettel. A YS berendezésen használt maximális blendeátmérő  $35\text{mm}$ , a neutronvezető keresztmetszete pedig  $40\text{mm} \times 40\text{mm}$ , tehát még ebben az esetben is lesz a neutronvezetőt elhagyó nyalábnak kihasználatlan része. Azoknál a méréseknél, ahol szükség

van a felbontás növelésére, csökkenteni kell a blendeátmérőt. A 4.4 alfejezetben bemutatam, hogy a minta előtti blendeméret csökkentése alig van befolyással a felbontásra, tehát a neutronvezető és a kollimátor közötti blendeméret csökkentésével érhetünk el jobb felbontást. Vagyis ha például a jobb felbontás érdekében a neutronvezető végén levő blende méretét  $16\text{mm} \times 16\text{mm}$  méretűre csökkentjük, akkor a neutronvezetőt elhagyó nyaláb 16%-át használjuk ki. A nyalábosztó kollimátor a  $40\text{mm} \times 40\text{mm}$  méretű neutronvezetőből négy darab  $16\text{mm} \times 16\text{mm}$  méretű nyalábot vág ki, amely a nyaláb 64%-át használja ki. Nyalábosztót használva az intenzitás értékét  $4 (\pm 15\%)$ -os faktorial lehetett megnövelni. A négy nyaláb mindenkét külön tesztelve azt vettem észre, hogy a nyalábok intenzitása eltér egymástól. Ez az eltérés a neutronvezetőt elhagyó nyaláb inhomogenitásából származott, amely a neutronvezető görbültségével magyarázható. Egy Li konverter segítségével különböző hullámhosszakon lefényképeztem a neutronvezetőt elhagyó neutronnyaláb intenzitás eloszlását, így a nyalábprofil segítségével meghatároztam a nyaláb legintenzívebb részét a neutronvezető keresztmetszetében. Mivel ez minden hullámhosszon ugyanarra a térrészre koncentrált, a nyalábosztó kollimátornak, de a klasszikus kollimátornak is, az optimálisabb beállítását tette lehetővé.

Tesztelve a fókuszáló kollimátort azt az eredményt kaptam, hogy e kollimátor megnöveli a neutronintenzitást, anélkül, hogy a berendezés felbontása elromlana.

A volfrám huzalokból elkészített minták mérete lehetővé tette ezen minták nyalábosztóval való mérését, jelentősen javítva a 2D adatfeldolgozáshoz szükséges mérési statisztikán [35, 37].

Az általam épített nyalábosztó kollimátor hátránya, hogy úgy kell megválasztani a minta-detektor távolságot, hogy a nyalábok fókusza mindig a detektorra essen. Bár a kollimátor hossza nem változtatható, a blendék mérete változtatható, ami a nyalábok fókusz távolságának változtatását is megengedi.

### Hullámhossz kalibráció

A SANS berendezések monokromátora hullámhossz szelektor. Ennek különböző típusai ismertek, azonban minden típusnál létezik egy összefüggés a hullámhossz és a szelektor fordulatszáma között. Az összefüggés megállapításának legegyszerűbb módja adott fordulatszámra megmérni a hullámhosszat, majd az első közelítésben érvényes fordulatszám  $\times$  hullámhossz konstansból kiszámítani az többi fordulatszámra érvényes hullámhosszakat. Ez azt jelentené, hogy minden szelektor jellemezhető egy 0 tengelyszögnek megfelelő

konstans értékkel, amelyet elosztva a fordulatszámmal megkapjuk a szelektort elhagyó neutronok hullámhosszát. Eszerint a reaktor hullámhossz-eloszlásának spektruma nem befolyásolja a szelektort elhagyó neutronok hullámhosszát. Ez azonban csak akkor igaz, ha a hullámhossz a reaktort elhagyó neutronok hullámhosszeloszlásának maximumával esik egybe. A reális hullámhossz érték tehát a reaktort elhagyó spektrum és a szelektorablak transzmissziójának konvolúciójából határozható meg. A szelektorablak transzmissziója egy háromszög eloszlást jelent, a reaktor hullámhossz eloszlását az adott háromszögon belül egy egyenessel közelítettem. Az így kiszámított hullámhossz értékeket pedig TOF és SIBE mérésekkel ellenőriztem, meghatározva a helyes összefüggést a fordulatszám és a hullámhossz között.

Mivel a szelektor tengelye és a neutronnyaláb tengelyének szöge hatással van a szelektor által átengedett hullámhosszakra, fontos, hogy a szelektor különböző okok miatt valószínűbből való kiemelése után újból elvégezzük a hullámhossz kalibrációt. Mivel a TOF mérés a berendezés átépítését feltételezi, összehasonlítottam a TOF és a SIBE méréseket, és megállapítottam, hogy a hullámhossz értékek azonos szelektor állásnál 3%-os eltérésen belül megegyeznek. Ez az eltérés a mérési hibákból és a detektorok különbözőségéből - amellyel a két mérést végeztem - származik. A SIBE mérés tehát jó megbízhatósággal használható hullámhossz kalibrációra.

### **Abszolút kalibráció**

A tipikus SANS mérési görbéken a szórt neutronok intenzitását ábrázoljuk a szórásvektor függvényében. Ahhoz, hogy a detektor által számolt beütésszámokból differenciális szórás hatáskeresztmetszetet kapjunk, figyelembe kell vennünk a berendezés, valamint a minta összes jellemzőjét. Ilyenek a környezeti háttér, a neutronfluxus, a minta inkohérens szórása és transzmissziója, a detektor érzékenysége és a pixelek homogenitása. Ezen tényezők összességének figyelembevétele általában nehézkes feladat, ezért a gyakorlatban a minta szórását egy ismert szórás hatáskeresztmetszetű mintának a szórásával hasonlítjuk össze. A YS berendezésen leggyakrabban használt standard a könnyűvíz, amely megfelel a SANS-ban használt standardokkal szembeni követelmények majdnem mindegyikének, azonban a víz inkohérens szórása rugalmatlan szórás, ezért a mért differenciális hatáskeresztmetszete a detektor adott hullámhosszakra adott választól függ. Így csak másodlagos standardként használható, ami azt jelenti, hogy egy elsődleges standarddal való előkalibrációra van szükség. 1976-ban Jacrot megállapított egy empirikus összefüggést a vízre,

mint másodlagos standardra, amely az adott berendezésre volt érvényes. Ez az összefüggés nem ad helyes eredményt a különböző berendezésekre. A YS-ra elvégeztem a víznek vanádium elsődleges standarddal való kalibrációját. A méréseket jó mérési statisztikával, több hullámhosszra és detektortávolságra végeztem el, körültekintően figyelembe véve a környezeti neutronhátteret, a vanádium és víz transzmisszióját és a transzmissziótól függő saját nyalábból jövő hátteret. Az így kalibrált víz differenciális hatáskeresztmetszetét használtam kalibrációra volfrám (és más) mintáknál a YS berendezésen mért mérésekre, különböző minta-detektor távolságokra és különböző hullámhosszakra. Az így kapott görbéket összehasonlítottam más berendezéseken mért és abszolút kalibrált volfrám mérésekkel és megállapítottam, hogy a YS berendezésre kapott víz differenciális hatáskeresztmetszettel számolt abszolút intenzitás értékek jó egyezést mutatnak a többi berendezéseken kapott abszolút intenzitás értékekkel. A YS különböző  $Q$  értékek tartományainak így számított intenzitás értékei között szintén jó átfedés van.

A vízre így meghatározott makroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszet 15 – 20%-os eltérést mutat a Jacrot faktorból számolt értéktől.

### 6.1.2. Volfrám huzalok vizsgálatára vonatkozó következtetések

#### Volfrám-kálium felületek meghatározása

A volfrám huzalok kisszögű neutronszórását a volfrám mátrixban levő kálium buborékok volfrám-kálium felületei okozzák. Ezen felületek jól meghatározott, éles határfelületek, a buborékok egymástól jól elkülönültek. A buborékok alakja a húzás és hőkezelés folyamatában változik és mindig a huzal tengelyével párhuzamosan orientált. A 2D detektoron kapott szórási intenzitáseloszlás a berendezés elérhető  $Q$  értéktartományától függően a buborékok alakjára vagy a buborékok felületére ad információt.

Nagy  $Q$  értékek tartományán ( $0,002\text{\AA}^{-1} - 0,5\text{\AA}^{-1}$ ) a buborékok felületét határozhatjuk meg. Mivel a buborékok kálium tartalma kálium héj formájában van jelen a buborék belsejében, a „külső” volfrám-kálium határfelületen kívül egy kisebb kontraszttal rendelkező, nem éles, de kisszögben szóró „belső felületről” jövő szórását is regisztrálunk a detektoron. A kétféle felületről jövő szórás szétválasztása egy mérésből nem lehetséges, ezért az ún. Porod invariáns meghatározásával az összfelületek mintáról-mintára való változását lehet nyomonkövetni.

Szobahőmérsékleten történt méréseknél, a kálium héj vékonysága miatt, azt feltételeztem, hogy a külső és belső héj felülete ugyanakkora. Ezzel a közelítéssel a hőkeze-

lési folyamatból vett mintáknál ( $W - un$ ,  $W - 970$ ,  $W - 1420$ ,  $W - 1720$ ,  $W - 2120$ ,  $W - 2470$ ) a külső és belső felületekre kiszámítottam az összszórási felületeket, és nyomon követtem a határfelületek alakulását a hőkezelés folyamatában. A hőkezelés első két lépésében -  $970K$ ,  $1420K$  - a volfrám-kálium határfelület jelentősen megnő, amely összhangban van azzal a feltevéssel, miszerint az elnyúlt kálium buborékok felszakadoznak. Ahogy nő a hőkezelés hőmérséklete a volfrám-kálium felület lecsökken, amely az elnyúlt buborékok gömbösödését támasztja alá. A legnagyobb a buborékok felületének aránya az  $1420K$ -es hőkezelés után, ami azt jelenti, hogy a nagy elnyúltsági aránnyal rendelkező buborékok felszakadozása kevésbé elnyúlt buborékokra az  $1400K$  körüli hőmérséklettartományban fejeződik be. Ezután az összfelület csökken, a gömbösödést a felületi feszültség minimalizálása vezérli.  $2470K$ -es hőkezelés után az összfelület másfélszer kisebb lesz, mint közvetlenül a gömbök felszakadozása utáni ( $1420K$ ) fázisban.

Hasonló adatkértékelést végeztem a  $W - 2470$  és  $W - 2670$  mintákra. Ezen mintákat több hőmérsékleten mértem  $300K$  és  $1000K$  között. Ebben az esetben is az összfelületek méretét tudtam meghatározni az egyes mintákra és egyes hőmérsékletekre. A magas előhőkezelési hőmérséklet ( $2470K$  és  $2670K$ ) miatt a mérési hőmérséklet változása alig befolyásolja az összfelületek változását. Ez a kis változás mindkét mintánál kismértékű hőmérséklettel való növekedést mutat, ami egyezik azzal a feltevéssel, hogy a külső felület változatlansága mellett a belső felület megnő, mert a héj a kálium elpárolgása miatt vékonyabb lesz. A héj külső és belső felületének egyenlővé tétele miatt (közelítés) azt vártam, hogy az  $1000K$ -es mérésből kapott összfelület mindkét mintánál körülbelül fele legyen az alacsonyabb hőmérsékleteken mért összfelületeknek, ugyanis itt a kálium forráspontja fölötti hőmérséklet miatt eltűnik a belső felület, a kálium teljes egészében gáz fázisban van a buborék belsejében. Ezzel ellentétben az  $1000K$ -en mért felületek ugyanakkorának adódtak, mint az alacsonyabb hőmérsékleten mértek.

Összehasonlítottam a két minta összfelületeit és azt kaptam, hogy a  $2670K$ -en hőkezelt minta összfelülete kisebbnek adódik, mint a  $2470K$ -en előhőkezelt mintáé. Vagyis a felületek csökkenése a hőmérséklet emelésével valóban bekövetkezik.

A  $2470K$ -en és  $2670K$ -en hőkezelt minták volfrám-kálium (külső) határfelülete  $1000K$  alatti hőmérsékleteken nem változik, ezért az  $1000K$ -es mérést kivontam az alacsonyabb hőmérsékletek méréseiből, hogy megkapjam a belső határfelületek szórását. Ezen különbségeket képezve, majd a Porod invariánsból a határfelületeket meghatározva megkaptam a belső határfelületeket. Ezen határfelületek a  $W - 2470$  minta esetében kismértékben nőnek

a hőmérséklet növekedésével, a  $W - 2670$  mintánál pedig nincs különbség a  $800K$ ,  $900K$  és  $1000K$ -es mérések között, így csak a  $310K - 1000K$  különbséget tudtam képezni.

Azt vártam, tehát, hogy a különbségekből meghatározott belső felületek és az összfelületek közötti különbség kétszeres legyen, ezzel ellentétben azt kaptam, hogy a különbségekből meghatározott felületek két nagyságrenddel kisebbek, mint az összfelületek. Vagyis van a mintában olyan kisszögű szórást adó felület, amely a különbségek képzése által eltűnik, mert minden hőmérsékleten jelen van.

A fentebb leírtakat megfontolva azt a következtetést vontam le, hogy a szemcsékben található zárt kálium buborékokon kívül kell lennie a rendszerben más, kisszögű szórást mutató határfelületnek is.

Az 1D adatkiértékelés tehát az összfelületekre enged következtetni; eltekint azonban a buborékok orientációjától. Nagy  $Q$  értékek tartományán a 2D modellillesztésből csak az elnyúltsági arányok nyerhetők ki, amit viszont egy egyszerű adatkiértékelési módszer részeként arra használtam, hogy meghatározzam a huzal tengelyének irányába és az erre merőlegesen elhelyezkedő felületeket. A 2D szórási képekből kivágtam egy vékony, néhány pixelnyi, körgyűrűt, majd a gyűrűn belüli intenzitásokat szög függvényében összegeztem. A  $0$  és  $90$  foknál kapott maximum és minimum intenzitás értékek az anizotróp Porod kiértékelésnek megfelelően, arányosak az ezekben az irányokban elhelyezkedő felületekkel. Mivel a detektoron a szóró objektum alakjának Fourier transzformáltját látjuk, ezért a maximum intenzitás a forgási ellipszoid rövid sugarának irányára merőleges felületekről, a minimum intenzitás a huzal tengelyének irányával párhuzamos átmérő irányára merőleges felületekről jövő intenzitás. A húzott, de nem hőkezelt minták huzal tengelyével párhuzamos és erre merőleges felületeinek arányát vizsgálva azt a következtetést vontam le, hogy a húzás mértékével nő a buborékok tengellyel párhuzamos felületeinek aránya. A húzás utolsó fázisában ( $0,4\text{mm}$  átmérő) a tengellyel párhuzamos felületek dominálnak. A hőkezelés előrehaladtával az elnyúlt felületek aránya lecsökken, ami a gömbösödést támasztja alá, azonban a  $2470K$ -es hőkezeléssel, bár minimálisra csökken az elnyúlt buborékok felülete, nem tűnik el teljesen az orientált objektumokról jövő szórás, amint azt feltételezték. A teljes gömbösödés a teljes kihőkezeléssel valósul meg.

A  $W - 2470K$  és  $W - 2670K$  mintákat izotrópan szóró mintákként kezelve radiálisan összegeztem a képezett különbségek intenzitásait, majd figyelembe véve a volfrám és a szilárd és gázfázisú kálium kontrasztjai közötti különbségeket, a kis  $Q$  értékekre illeszttem egy héj alakú faktort, amiből megkaptam a kálium gömbhéjak méreteit a kihőkezelés



mintákra. A héj valóban vékony ( $100\text{\AA}$ ) a buborék méretéhez képest ( $5000\text{\AA}$ ).

### In situ hőkezelés

In situ hőkezelésen a minta magashőmérsékletű kályhában való felfűtését és ezzel egy időben való SANS mérését értem. A  $W - un$  jelű mintát e célból Ti mintatartóban, szobahőmérsékletre indulva  $1000\text{K}$ -es hőmérsékletig hőkezelttem és mértem. A mérés  $Q$  tartománya ( $0, 0003\text{\AA}^{-1} - 1\text{\AA}^{-1}$ ) buborékméreték meghatározását tette lehetővé. Két különböző detektorállásban mért adatokat 2D-ben együtt fittelve kaptam meg azt a modellt, amely leírja a volfrám mátrixban található buborékok rendszerét. Ez egy gömb és egy ellipszoid alakú faktorából áll, amihez minden esetben egy  $-4$ -es kitevőjű Porod függvényt adtam hozzá, ami szintén meglepő eredmény és feltevődik a kérdés, hogy miért nem lehet illeszteni a gömbök és ellipszoidok rendszerét e Porod függvény hozzáadása nélkül. Figyelembe véve a felületszámításokból kapott eredményeket, azt a következtetést vontam le, hogy ebben a  $Q$  tartományban a Porod szórás jelenlétét csak a kálium buborékoknál nagyobb felületekről jövő szórás indokolhatja.

### USANS mérés

A húzás illetve hőkezelés fázisaiból vett minták 2D szórásképein világosan látható, hogy a húzás előrehaladtával a szórás anizotrópiája növekszik, azonban, összehasonlítva a hőkezelés fázisaiból vett minták szórási intenzitásait, azt vettem észre, hogy a szórásképek közt gyakorlatilag elhanyagolható a különbség, ami látszólag ellentmond a D11 illetve Yellow Submarine berendezéseken kapott eredményeknek. A D11 berendezésen mért adatok modell illesztése azonban csak akkor lehetséges, ha az alakú faktorokhoz egy  $-4$ -es kitevőjű Porod függvényt adunk hozzá. Az 1D-ben való felületmeghatározásból megállapítottam, hogy az  $1000\text{K}$ -es mérés felületei valamint a kálium héj belső felületére kapott értékek nagyobbak, mint azt várnánk.

A fenti tényeket megfontolva megállapítottam, hogy a volfrám mátrix az ellipszoid és/vagy gömb alakú kálium tartalmú buborékokon kívül tartalmaz azoknál lényegesen nagyobb méretű, a huzal tengelyével párhuzamosan orientált szóró objektumokat.

A különböző berendezéseken mért adatokat radiálisan összegeztem, a különböző  $Q$  tartományokat összeillesztettem és az intenzitásokat ábrázoltam a szórásvektor függvényében. Az így kapott grafikon jól mutatja a kis  $Q$  értékek tartományában a nagy szóró objektumok jelenlétét bizonyító alakú faktorra jellemző platót, amely a közepes (D11) és nagy

(YS)  $Q$  értékek tartományában adja a  $-4$ -es meredekségű Porod hozzájárulást, vagyis a nagy  $Q$  értékek tartományában a nagyméretű kálium buborékok felületének szórása hozzátevédik az ellipszoidoktól illetve gömböktől jövő szóráshoz.

Az USANS 2D intenzitásfelületekből arra következtettem, hogy ezek a részecskék a drót irányába orientáltak, a  $Q$  tartományból pedig megbecsültem ezek átlagméretét, amely  $15000\text{Å}$ -nek adódott.

1978-ban Menyhárd Miklós [45] mikroszkópai adatokra hivatkozva kijelentette, hogy a volfrám huzalok kálium tartalma sokkal nagyobb, mint az a kálium térfogat, amely a zárt, szemcsékben levő buborékokban található. Így felmerül a kérdés, hogy ezen nagyméretű orientált objektumok nem tartalmazhatják-e azt a többlet káliumot, aminek a jelenlétét a fenti publikáció említi, azonban ennek a megállapítására további modellek keresésére valamint mérésekre van szükség.

## 6.2. A kutatás további iránya

A kis  $Q$  értékek tartományában kisszögű szórást mutató, nagyméretű objektumok jelenléte meglepő eredmény, és további vizsgálatokat igényel. Ezen szóró részecskék alakjának, felületi tulajdonságainak, méretének feltérképezése, hőmérséklettel való változása, valamint a kálium esetleges jelenléte a részecske belsejében, USANS tartományban való in situ hőkezelés, mind elvégzendő feladatok. A két- vagy többfázisú, szintereléssel, húzással vagy hőkezeléssel előállított más fémek, ötvözetek tulajdonságainak vizsgálata pedig újabb irányt adhat a kutatásnak úgy a mérések, mint az adatkiértékelés illetve a rendszerek viselkedésének megértése szempontjából.

## 6.3. Új tudományos eredmények

1. A Budapesti Kutatóreaktor kisszögű szórásvizsgáló berendezésénél működő nyalábosztó kollimátor megtervezésével, megépítésével, majd volfrám mintákon való tesztelésével, az összefebontás csökkenése nélkül négyzeresére tudtam növelni a neutronintenzitást. A nyalábosztó kollimátor minden berendezésre és minden olyan mintánál használható, amelynek felülete nem kisebb, mint a detektorra fókuszált nyalábok teljes keresztmetszete a minta helyén [37].

2. A Budapesti Kutatóreaktor kisszögű szórásvizsgáló berendezésére meghatároztam a szelektor-fordulatszám és a hullámhossz közötti helyes összefüggést, valamint összeha-

---

sonlítottam a különböző hullámhossz kalibrációs módszereket, javaslatot téve a gyakorlatban optimálisan alkalmazható megoldásra (TOF módszerrel validált SIBE eljárás) [1].

3. Bizonyítottam, hogy az egyszerűsége miatt a legtöbb SANS berendezésen gyakorlatban használt ún. Jacrot faktor, amely empirikusan megadja a könnyű víz makroszkopikus differenciális hatáskeresztmetszetét, csak a Jacrot által használt berendezésre érvényes. Megadtam a Yellow Submarin-ra érvényes empirikus képletet.

4. A K, Al, Si adalékolt volfrám huzalokban található kálium buborékok felületének meghatározására olyan megfelelő kiértékelési módszereket találtam, amelyeket azokban az esetekben alkalmaztam, amikor az anyagszerkezet komplexitása miatt nem volt lehetőség a méretek meghatározására. A húzott, majd fokozatosan hőkezelt minták esetében a felületmeghatározásból azt a következtetést vontam le, hogy a legnagyobb tanulmányozott hőkezelési hőmérsékleten is jelentős mennyiségű elnyúlt buborék marad a huzalban. A fokozatosan húzott, majd a legvégén hőkezelt minták esetében, az előzőtől eltérően, az elnyúlt buborékok megjelenése lesz fokozatosan domináns [35].

5. A buborékok méretének meghatározása céljából in situ hőkezelt alkalmazva megmértem a  $0,5\text{ mm}$  átmérőjűre lehúzott, nem hőkezelt, K, Al, Si adalékolt volfrám huzal kisszögű neutronsórási intenzitásait. Kétdimenziós modellillesztéssel meghatároztam a kálium buborékok méreteit a hőkezelt ezen lépéseiben. Magas hőmérsékletű mérési intenzitások különbségeit képezve meghatároztam a buborékok falán héjként jelen levő kálium héjvastagságának változását a hőmérséklet emelésével [36].

6. Széles szórásvektor tartományon mérve és különböző berendezéseken mért intenzitások adatait egyesítve megállapítottam, hogy a volfrám mátrix az ellipszoid és/vagy gömb alakú kálium tartalmú buborékokon kívül tartalmaz azoknál lényegesen nagyobb méretű, kisszögű neutronsórást adó szóró részecskéket, amelyeket nem befolyásol a magas hőmérsékletű hőkezelés.

# Publikációs jegyzék

## A dolgozat témájában megjelent közlemények

### Referált folyóiratok

1. A. Len, P. Harmat, G. Pépy, L. Rosta: SANS Investigation of Potassium Morphology in Bubble Inclusions of Sintered Tungsten, *Appl. Phys. A* **74** (2002) S1418-S1420 IF: 2.231
2. A. Len, P. Harmat, G. Pépy, L. Rosta, P. Schade: Analysis of potassium bubble inclusions in sintered tungsten wires, *J. Appl. Cryst.* **36** (2003) 621-623 IF: 2.324
3. A. Len, G. Pépy, L. Rosta: Multibeam focussing in SANS technique, *Physica B* **350** (2004) E771-E773 IF: 0.679
4. L. Almásy, A. Len, M. Markó, E. Rétfalvi: The effective wavelength in SANS experiment using mechanical velocity selector *Zeitschrift für Kristallographie Suppl.* **23** (2006) 211 IF: 1.897

### Nem referált közlemények, konferenciakiadványok

1. E. Rétfalvi, L. Almásy, Gy. Török, A. Len, L. Rosta: The Small Angle Neutron Scattering spectrometer at the Budapest Research Reactor, International Workshop on New Opportunities in Single Crystal Spectroscopy with neutrons 2001 Révfülöp, Hungary (2001) 56
2. A. Len, L. Rosta: Materials study by small angle neutron scattering, Tavaszi Szél 2003 Sopron, Hungary (2003) 227
3. A. Len, L. Almásy, L. Rosta, N.K. Székely, Cs. Muzsnay: Study of materials structure by SANS, 9th International Conference on Chemistry Kolozsvár, Romania (2003) 289-292
4. A. Len, L. Rosta, P. Harmat, E. Rétfalvi, M. Rogante: Study of materials nanostructure by SANS *Studia UBB - Physica XLIX* **2** (2004) 81-84

## Más közlemények

### Referált folyóiratok

1. L. Almásy, A. Len, N.K. Székely, J. Plestil: Solute aggregation in dilute aqueous solutions of tetramethylurea, **Fluid Phase Equilibria** **257/1** (2007) 114-119 IF: 1.506
2. L. Almásy, N.K. Székely, A. Len, K. Király, Cs. Muzsnay: Small-angle neutron scattering study of aqueous solutions of 1,7-heptanediol *Journal of Molecular Liquids* **118/1-3** (2005) 141-143 IF: 0.832
3. C. A. Dragolici, A. Len: Structure investigations on Portland cement paste by small angle neutron scattering, *Romanian Journal of Physics* **49/7-8** (2004) 611-616
4. T. Ficker, A. Len, R. Chmelk, L. Lovicar, D. Martisek and P. Nemeč: Fracture surfaces of porous materials, *EPL/www.epljournal.org* doi: 10.1209/0295-5075/80/16002 **80** (2007) 16002
5. T. Ficker, A. Len, P. Nemeč: Notes on cement fractals investigated by SANS, *Journal of Physics D - Applied Physics* **40/13** (2007) 4055-4059 IF: 2.200
6. M. E. Heaton, M. Rogante, A. Len: A feasibility study for a SANS investigation of a heat cured and laser machined organic resin microturbine as used for airflow sensing, *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures* **4/2** (2008) 155-162
7. A.O. Khokhryakov, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, A. Len, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov: Colloidal structure and nature of stabilization of nonmodified fullerene water solutions, **Crystallogr. Rep.** **52/3** (2007) 532-537
8. A.O. Khokhryakov, O.A. Kyzyma, L.A. Bulavin, A. Len, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov: Colloidal structure and stabilization mechanism of aqueous solutions of unmodified fullerene C-60, *Crystallogr. Rep.* **52/3** (2007) 487-491 IF: 0.38
9. V. Lebedev, Gy. Török, L. Cser, A. Len, D. Orlova, V. Zgonnik, E. Melenevskaya, L. Vinogradova and W. Treimer: Fullerene - polymer complexes: fractal crossover in solutions, *Journal of Applied Crystallography* **36** (2003) 646-648 IF: 2.324
10. A. Len: A kisszögű neutronszórás archeometriai alkalmazási lehetőségei, *Archeometriai Műhely - Elektronikus folyóirat*: [http://www.ace.hu/am/2006\\_2/AM-2006-2-LA.pdf](http://www.ace.hu/am/2006_2/AM-2006-2-LA.pdf) Magyar Nemzeti Múzeum (2007) 27-31
11. Gy. Török, A. Len, L. Rosta, M. Balasoiu, M. V. Avdeev, V. L. Aksenov, I. Ghenescu, D. Hasegan, D. Bica, L. Vékás: Interaction effects in non-polar and polar ferrofluids by

small-angle neutron scattering, *Romanian Reports in Physics* **58/3** (2006) 293-298

**Nem referált közlemények, konferenciakiadványok:**

1. L. Almásy, N. K. Székely, A. Len, Cs. Muzsnay, K. N. Király: SANS studies of 1,7-heptanediol solutions, 9th International Conference on Chemistry, Kolozsvár, Romania, (2003) 303-306
2. C. Ionescu, C. Savii, M. Popovici, M. Balasoiu, A. Kuklin, A. Islamov, Y. Kovalev, L. Rosta, L. Almásy, A. Len, N.K. Székely: Nanocomposites xerogels microstructure evolution with temperature, Vth International Symposium "Young People and Multidisciplinary Research", Timisoara, Romania-Serbia-Hungary; CD (2003) 540-545
3. A. Len, L. Almásy, Cs. Muzsnay, N. K. Székely, K. Király: Néhány polioli-víz biner elegy vizsgálata kisszögű neutronszereléssel, *New Series of Museum Booklets; Transylvanian Museum Society* **14** (2005) 16-21
4. Cs. Muzsnay, A. Len, L. Rosta: Study of the swelling, solubility and gelatinisation of starch granules in water by small angle neutron scattering, Proceedings of 11th International Conference on Chemistry, Kolozsvár, Romania, (2005) 149-153
5. Cs. Muzsnay, A. Len, L. Rosta: A keményítő szemcsék vízben való duzzadásának, oldódásának és gélesedésének vizsgálata kisszögű neutronszereléssel, Proceedings of the 11th International Conference of Chemistry, Kolozsvár, Romania, (2005) 149-153
6. A. Len, L. Rosta: Budapest Research Reactor hosts the third regional neutron training school, *Neutron News* **16** (2005) 5-6

# Irodalomjegyzék

- [1] L. Almásy, A. Len, M. Markó, E. Rétfálvi, *Zeitschrift für Kristallographie* **23** (2006) 211
- [2] L. Bartha, P. Harmat, O. Horáček, T. Grósz, L. Rosta, *Refractory Metals and Alloys Processing, Properties and Applications Proceedings of the 4th International Conference on Tungsten*(1998) 203-210
- [3] G. Baldauf, B. Kieback: Powder Metallurgy: materials, processes, applications, *CD*, TU Dresden, Germany, 2001
- [4] J. Brett, S. Friedmann *Metall. Trans.* **3** (1972) 769
- [5] S. Ciccariello, G. Cocco, A. Benedetti, S. Enzo, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 6474-6485
- [6] S. Ciccariello, J.-M. Schneider, G. Kostorz, *Europhys. Lett.* **50** (2000) 601-607
- [7] S. Ciccariello, J.-M. Schneider, B. Schönfeld, G. Kostorz, *J. Appl. Cryst.* **35** (2002) 304-313
- [8] J. R. D. Copley, *J. Appl. Cryst.*, **21** (1998) 639-644
- [9] C. W. Dawson, *Metall. Trans.* **3** 3103
- [10] G. Das, S. V. Radcliffe, *Trans. AIME* (1968) **242** 2191
- [11] P. Debye, A. Bueche, *Appl. Phys.* **20** (1949) 518
- [12] A. N. Falcão, F. M. A. Margaça, F. G. Carvalho, *Appl. Phys. A* **74**[Suppl.] (2002) S1462
- [13] F. F. Freeman, B. H. Meardon, W. G. Williams, *J. Appl. Cryst.* **11** (1978) 80-86
- [14] S. Friedmann, J. Brett, *Metall. Trans.* **1** 3225
- [15] H. Friedrich, V. Wagner, P. Wille, *Physica B* **156-157** (1989) 547

- 
- [16] R. E. Ghosh, S. U. Egelhaaf, A. R. Rennie, *Institut Max von Laue Paul Langevin* (1998)
- [17] R. Gilles, U. Keiderling, A. Wiedenmann, *J. Appl. Cryst.* **31** (1998) 957
- [18] R. Gilles, U. Keiderling, P. Strunz, A. Wiedenmann, H. Fuess, *Materials Science Forum*, **321-324** (2000) 264-269
- [19] R. Gilles, U. Kiederling, A. Wiedenmann, *J. Appl. Cryst.*, **31** (1998) 957-959
- [20] O. Glatter, O. Kratky, *Academic Press INC, London* (1982)
- [21] C. J. Glinka, J. M. Rowe, J. G. LaRock, *J. Appl. Cryst.* **19** (1986) 427
- [22] P. Harmat, *Candidate thesis* (1989)
- [23] P. Harmat, L. Bartha, T. Grosz, L. Rosta, *Physica B* **276-278** (2000) 826-829
- [24] P. Harmat, T. Grosz, L. Rosta, *Powder Metallurgy Science and Technology Cluj-Napoca, U.T. Cluj Press.* (2000)
- [25] H. Hayashi, P. Flory, G. D. Wignall, *Macromolecules* **16** (1983) 1328-1335
- [26] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton, Y. Wu, *J. Appl. Cryst.* **26** (1993) 180-184
- [27] J. Higgins, H. C. Benoit, (1994) Clarendon Press, Oxford
- [28] P. Harmat, G. Pépy, L. Rosta, *Proceedings of the Second International Conference on Powder Metallurgy Cluj-Napoca, U. T. Cluj Press.* (2000) 81-86
- [29] O. Horacek, L. Bartha, *Metallwerk Plansee - Proc. 10th Plansee Seminar, Reutte, Austria* **1** (1981) 179
- [30] B. Jacrot, G. Zaccari, *Biopolymers* **20** (1981) 2413
- [31] B. Jacrot, *Rep. prog. Phys.*, **39** (1976) 911
- [32] U. Keiderling, R. Gilles, A. Wiedenmann, *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 456
- [33] W. Knoll, G. Schmidt, *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 61-64
- [34] R. C. Koo: *Trans. AIME* (1967) **239** 1996
- [35] A. Len, P. Harmat, G. Pépy, L. Rosta, P. Schade, *J. Appl. Cryst.* **36** (2003) 621
- [36] A. Len, P. Harmat, G. Pépy, L. Rosta, *Applied Physics A* **74** (2002) S1418-S1420



- [37] A. Len, G. Pépy, L. Rosta, *Physica B* **350** (2004) E771-E773
- [38] P. Lindner, *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 807-811
- [39] P. Lindner, *J. Appl. Cryst.* **33** (2000) 807 - 811
- [40] P. Lindner: Wavelength calibration and flux measurements with the new D11-DORNIER selector, (1998) ILL Technical Report ILL98 / LI 11T
- [41] A. Liu, B. Shao, W. Xu, Y. Li, *Mat. Res. Bull. - USA* (1986) **21** 807
- [42] F. M. A. Margaça, A. N. Petrillo, A. N. Falcão, J.F. Salgado, F. G. Carvalho, *Physica B*, **276-278** (2000) 189
- [43] R. P. May, *J. Appl. Cryst.* **27** (1994) 298
- [44] R. P. May, K. Ibel, J. Haas, *J. Appl. Cryst.*, **15** (1982) 15-19
- [45] M. Menyhárd, *Scripta metallurgica et materialia* **12:6** (1978) 499-502
- [46] Mészáros István, *Fizikai Szemle* **5** (1992) 188
- [47] D. F. R. Mildner, J. M. Carpenter, *J. Appl. Cryst.* **17** (1984) 249
- [48] D. F. R. Mildner, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **290** (1990) 189-196
- [49] D. M. Moon, R. C. Koo, *Metall. Trans.* **2** (1971) 2115
- [50] H. Mori, *Nippon Tungsten Review* **13** (1980) 1
- [51] D. M. Moon, R. Stickler, A. L. Wolfe, *Springer - Proc. 6th Plansee Seminar, Vienna-New York Edt. Benesovsky* (1968) 67
- [52] J. L. Meijering, G. D. Rieck, *Philips Techn. Rdsch.* **19** (1957) 113
- [53] J. S. Pedersen, A. Horsewell, M. Eldrup, *J. Phys.* **8** (1996) 8431-8455
- [54] C. Petrillo, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **489** (2002) 304
- [55] G. Pépy, *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) s422-s438
- [56] E. Pink., L. Bartha: *The metallurgy of Doped Non-Sag Tungsten*, Elsevier Applied Science, London and New York, (1989)
- [57] G. Porod G, *Kolloid-Z* **124** (1951) 83

- 
- [58] E. Rétfalvi: Szerkezeti anyagok sugárkárosodásának vizsgálata kisszögű neutronszórással *BME* (2003) PhD dolgozat
- [59] L. Rosta, *Physica B* **174** (1991) 562-565
- [60] L. Rosta, *Appl. Phys. A* **74** (2002) S52
- [61] L. Rosta, *Appl. Phys. A* **74** (2002) S292
- [62] L. Rosta, T. Grósz, T. Hargitai, *Appl. Phys. A* **74** (2002) S240
- [63] L. Rosta, *Appl. Phys. A* **74** (2002) S52-S54
- [64] J. Schelten, W. Schmatz, *J. Appl. Cryst.* **13** (1980) 385-390
- [65] J. Schelten, W. Schmatz, *J. Appl. Cryst.* **13** (1980) 385-390
- [66] V. F. Sears: Neutron Scattering lengths and cross sections, *Neutron News*: **3** No. 3 (1992) 26-36
- [67] P. A. Seeger, *Physica B* **136** (1986) 106
- [68] V. Sherer, L. Scheiner, H. H. Kuhlmann, *Metall* (1975) **29** 694
- [69] P. Schade, *Planseeber. Pulvermetallurgie* **24** 243
- [70] J. M. Schneider, S. Ciccariello, B. Schönfeld, G. Kistorz, *Acta Cryst.* **A58** (2002) 221-231
- [71] D. Struik, *Courier Dover Publications* (1988)
- [72] P. Von Höhne, *Annalen der Phys.* **7** (1961) 50
- [73] G. D. Wignall, F. S. Bates, *J. Appl. Cryst.* **20**(1987) 28-40
- [74] J. L. Walter, *Trans. AIME* (1967) **242** 272
- [75] S. Yamazaki, I. Koseki, S. Ogura, R. Akiyama, *Planseeber Pulvermetallurgie* **22** (1974) 243
- [76] S. Yamazaki, S. Ogura, Y. Fukazawa, N. Hatae, *High Temp. - High Press* (1978) **10** 329

## Összefoglalás

A kisszögű neutronszórás-vizsgáló (SANS) berendezés világszerte egyike a neutronszórási kísérletekre leginkább igénybevett berendezéseknek, ezért a berendezések fejlesztése illetve az adatkiértékelési módszerek korszerűsítése folyamatos kihívás a berendezéseket üzemeltető kutatók számára.

A dolgozatban leírt eredmények első csoportja a kisszögű szórásvizsgáló berendezés fejlesztését érintik. Megterveztem egy nyalábosztó kollimátort, amely segítségével megnegyezredezhető a neutronintenzitás; megépíttem és beépíttem a Budapesti kutatóreaktorban működő Yellow Submarinenak (YS) nevezett SANS berendezés kollimációs rendszerébe; vizsgáltam a tulajdonságait. A nyalábosztó kollimátort a volfrám anyagszerkezetének vizsgálatánál használtam. Az így kapott adatok megegyeztek a nyalábosztó kollimátor nélkül, valamint a többi berendezéseken kapott adatokkal. A SANS berendezések sokfélesége, az adatok egyesíthetősége és összehasonlíthatósága megkívánta a kalibrációs módszerek fejlesztését. A Jacrot által, 1976-ban megadott empirikus képlet helyett meghatároztam a YS-ra érvényes, berendezés-specifikus képletet. Meghatároztam a YS berendezésnél használt szelektor fordulatszama és a szelektort elhagyó neutronok hullámhossza közötti helyes összefüggést. A két-dimenziós (2D) adatkiértékelési módszer fejlesztése, a 2D illesztési eljárás előnyeinek bizonyítása és a PXY nevű, 2D feldolgozó szoftver fejlesztéséhez való hozzájárulás szintén a doktori munka eredményeihez tartozik.

Az eredmények második csoportja a volfrám kutatás területéről való. Megvizsgáltam a volfrám huzalok volfrám mátrixában jelenlevő kálium kvalitatív és kvantitatív tulajdonságait, választ adva néhány, a kálium-volfrám komplex rendszer huzalgyártás folyamatában való viselkedésében felmerülő kérdésre. A hűzés és hőkezelés fázisaiból vett minták vizsgálata, a volfrámban jelenlevő kálium buborékok széles méreteloszlása és alakjának komplexitása az adatkiértékelési módszerek változatosságát kívánta meg. 1D adatkiértékeléssel valamint egy sajátos, 1D és 2D adatkiértékelés kombinációjával sikerült meghatározni az egyes mintákban jelenlevő volfrám-kálium felületek változását. A 2D adatkiértékelés segítségével a huzal makroszkopikus tulajdonságaiban jelentős szerepet játszó kálium buborékok morfológiai változását követtem nyomon. A neutron nyalábban való, in situ, magashőmérsékleti hőkezeléssel vizsgáltam a kálium viselkedését a buborékok belsejében.

## Summary

Small Angle Neutron Scattering (SANS) is one of the most frequently used neutron scattering technique all over the world. Therefore the improving of these type of instruments as well as the development of the data treatment methods are a continuous challenge for instrument scientists.

The first group of results of the present thesis refers to the improvement of the instrument. I have designed a multibeam focusing collimator, that allows to get four times higher intensity at the sample position. I have built it in and studied it's characteristics in the Budapest Neutron Center's SANS machine, called Yellow Submarine (YS). I used the multibeam collimator in the SANS study of tungsten wires. The obtained results match the results obtained with the classical collimator and also the results obtained on other SANS instruments. The variety of SANS machines, the possibility of combining and comparing the results demanded the improvement of the calibration methods. Instead of the frequently used empirical formula given by Jacrot in 1976 I have defined a valid, instrument-specific formula for YS. This procedure can be easily extended for any other SANS instrument. I have determined the correct relation between the YS's velocity selector and the wavelength of the neutrons passing through the selector. The development of the two-dimensional (2D) data treatment method, the demonstration of advantages of the 2D fitting method and the contribution to the improvement of the PXY 2D SANS data treatment software are part of the research work as well.

The second group of results relates to the research of the tungsten wire properties. I have investigated the potassium bubbles present in the tungsten matrix of the drawn wires, understanding several qualitative and quantitative characteristics of the potassium-tungsten complex system. The study of samples taken from the drawing and annealing steps of the wire production process, the wide size distribution and shape variety of the potassium bubbles required different data treatment methods. With the combination of the one and two-dimensional data treatment I have determined the tungsten-potassium surface changes during the drawing and annealing of the wires. With the aid of the 2D model-fitting method I have followed the morphology changes of the potassium bubbles that play an important role in macroscopic characteristics of the wires. I studied the high temperature behavior of the bubbles: annealing the wires in situ, inside the neutron beam, the behavior of the potassium inside the bubbles was revealed.