

同步辐射成像技术在材料科学中的应用*

——金属合金晶体生长原位可视化

王同敏^{1,†} 王琨² 朱晶¹ 曹飞¹ 谢红兰³ 黄万霞⁴ 包永明²

(1 大连理工大学材料科学与工程学院 大连 116024)

(2 大连理工大学生命科学与技术学院 大连 116024)

(3 中国科学院上海应用物理研究所 上海 205600)

(4 中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 金属及其合金是一类重要的结构和功能材料,广泛应用于航空航天、汽车、造船等行业.金属合金的宏观性能实质上取决于其微观组织,微观组织的演变通常是一个微米范畴的晶体生长过程.由于金属合金的不透明性以及结晶过程的高温环境,长期以来,金属合金的晶体生长过程如同一个黑匣子,一直不为人们所知,只能通过分析最终微观组织或者中间淬火组织来推断黑匣子里可能发生了哪些现象.同步辐射 X 射线实时成像技术的出现,为实现金属合金晶体生长的原位可视化提供了可能,从而找到了打开这一黑匣子的钥匙.文章介绍了金属合金晶体生长原位可视化研究工作的历程及最新进展,列举了应用同步辐射实时成像技术原位观察合金晶体生长行为的典型研究结果,并对该成像技术在金属材料领域的未来应用进行了展望.

关键词 同步辐射,金属合金,晶体生长,可视化

Applications of synchrotron microradiography in materials science —— in situ visualization of the growth of metallic alloy crystals

WANG Tong-Min^{1,†} WANG Kun² ZHU Jing¹

CAO Fei¹ XIE Hong-Lan³ HUANG Wan-Xia⁴ BAO Yong-Ming²

(1 School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2 School of Life Science and Biotechnology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(3 Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 215600, China)

(4 Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Metals and their alloys are an important type of structural and functional material and have been widely used in the aerospace, automobile, shipbuilding and other industries. The macro-properties of metallic alloys actually depend on their microstructures. The evolution of their microstructures generally involves a dynamic process of crystal growth on the scale of micrometers. The crystal growth of these alloys is still a puzzle to us due to their opacity. Conventional metallography techniques are limited by the high temperature of the phase changes so it is not possible to perform in situ observation of the evolving crystal morphology. The in situ visualization of the crystal growth has now become possible with the application of synchrotron radiation imaging techniques, which are just the right key to unravel the mystery mentioned above. In this paper, the development and current state-of-the-art of in situ crystal growth visualization are reviewed. Some typical application examples are presented, and promising applications in materials science are further expected.

Keywords synchrotron radiation, metallic alloy, crystal growth, visualization

* 国家自然科学基金(批准号:50601003,50971032,51071035)、中央高校基本科研业务费专项资金资助项目;辽宁百千万人才工程项目 2011-09-20 收到

† 通讯联系人. Email: tmwang@dlut.edu.cn

1 引言

金属及其合金是一类重要的结构和功能材料,大部分的金属合金制品成形过程都需经过一次熔化和结晶过程^[1],而结晶组织往往对制品的性能有着决定性的影响,深入理解结晶动力学规律是有效预测和控制结晶组织的关键.和大多数的晶体结晶过程类似,金属合金的结晶过程主要包括晶体的生核与长大,其尺度为微米范畴,因而不像我们常见的凝结在房屋窗户和汽车挡风玻璃上的冰花晶体那样能够被肉眼直接看到.而且由于金属合金的凝固结晶过程是从高温的金属液体变成固体,通常处于成百上千度的高温,因而在很大程度上限制了常规检测仪器的使用.

通常是利用金相显微镜来观察合金结晶结束后的凝固组织,然后推断结晶过程中可能发生了哪些现象.或者对结晶过程中的合金采用快速淬火瞬间保留其晶体组织的方法,利用这个方法可以对结晶过程中淬火时刻的晶体组织进行形貌分析^[2-5],但这样势必会丢掉此前和此后的晶体生长信息.20世纪80年代起,就有学者利用透明有机物,如 NH_4Cl 水溶液来模拟金属的结晶过程,实时观察其晶体生长过程,进行理论分析和研究,取得了一定的进展^[6],但透明有机物与金属材料在一些重要的物理化学性能参数上存在明显的差别,使得学者们不能将有机物结晶的实时观察结果照搬至金属合金的结晶过程.近年来也有学者利用X射线对金属在平衡凝固条件下的晶体生长行为进行了实时观察^[7,8],但由于普通X射线光源亮度低、穿透力差等原因,使得成像的空间和时间分辨率均较低,实验观察结果差强人意,难以清晰地观察到微米级的晶体生长行为.除此之外,学者们还建立和发展了多种晶体生长的确定论和随机论数学物理模型,并利用这些模型,结合先进的计算机数值计算技术,模拟研究了金属合金的晶体生长过程(如非均质生核、枝晶生长、晶体间竞争生长等)的结晶动力学行为^[9-13],但是数学物理模型的建立通常包含特定的假设,也存在一定的计算误差,因而其准确性也需要得到直接的实验验证.

为了实现金属合金晶体生长行为的原位可视化,需要具有强的能够穿透金属内部的高能光源.具有高能量、高亮度、强穿透性等特点的同步辐射光源的出现为实现金属合金晶体生长原位可视化提供了

可能.同步辐射就是高速的荷电粒子在速度改变时放出的电磁辐射^[14].它是一种相对论效应,这种现象首次于1947年在美国通用电气公司的70 MeV的电子同步加速器上被观察到,因而称之为“同步辐射”^[15].同步辐射具有其他辐射源难以比拟的优异特点,如光谱连续平滑、微秒级脉冲、光强度高、穿透性强、准直性好等.当前利用同步辐射X射线成像技术可以获得微米级的空间分辨率和微秒级的时间分辨率,而普通的医学X射线CT与磁共振MRI影像技术的空间分辨率只达到毫米数量级^[16],因此,同步辐射X射线实时成像技术几乎是目前唯一可实现金属合金晶体生长原位可视化的实验手段.世界各地已经建造了数十台科学研究专用的同步辐射装置,我国先后建成北京同步辐射装置(BSRF,第一代同步辐射光源),合肥国家同步辐射实验室(NSRL,第二代同步辐射光源),上海光源(SSRF,第三代同步辐射光源),其中SSRF的能量居世界第四(仅次于日本的SPring-8、美国的APS、欧洲的ESRF).

2 二维晶体生长原位可视化

1999年,Mathiesen等人在*Physics Review Letter*上最先宣布他们基于第三代高能同步辐射光源,采用X射线原位成像技术,成功实现了二元金属合金晶体生长的二维实时成像,成像结果可以较清晰地观察到低熔点Sn-Bi和Sn-Pb合金的胞晶和枝晶形貌演变过程以及动态生长行为^[17].之后,很快掀起了合金凝固过程晶体生长行为原位成像研究的高潮,研究者们分别利用欧洲同步辐射装置(ESRF)^[17-19]、日本同步辐射装置(SPring-8)^[20,21]、美国康奈尔高能同步辐射源(CHESS)^[22,23]、中国北京同步辐射装置(BSRF)^[24,25],对Sn基低熔点合金、Al基和Fe基等中高熔点合金的枝晶生长行为进行二维实时成像.实时观察到枝晶臂断裂游离、柱状晶向等轴晶转变、枝晶间竞争生长、枝晶臂粗化等一系列结晶动力学微观现象,这些原位成像结果为验证和完善金属合金结晶动力学模型提供了最为直接的“眼见为实”的数据.图1显示的是在Al-Cu合金柱状枝晶生长过程中,其中一个枝晶臂发生了断裂,在浮力作用下断裂的枝晶臂上浮,并最终游离至柱状枝晶生长前沿,阻碍了柱状枝晶的进一步生长,发生了典型的柱状晶向等轴晶转变现象.图2的原位成像结果则更加清晰地记录了Sn-Bi合金柱状胞晶由根部开始逐渐缩颈并最终从根部完全断裂的动态过程,从而

直接验证了金属合金晶体生长的缩颈理论。

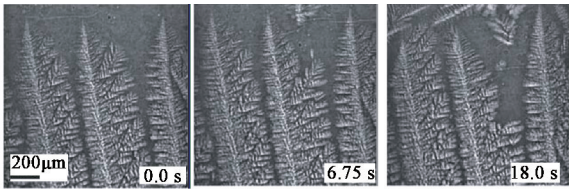


图1 Al-Cu合金枝晶臂断裂、游离及柱状晶向等轴晶转变行为同步辐射原位成像^[26]

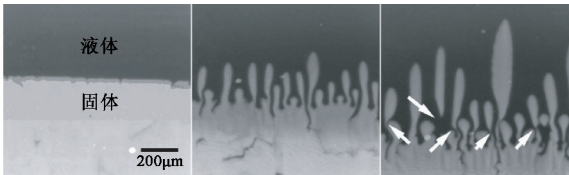


图2 Sn-Bi合金柱状胞晶缩颈断裂过程同步辐射原位成像^[21]

3 三维晶体生长原位可视化

同步辐射 X 射线成像技术的出现,尤其是基于第三代光源和新一代 CCD 的 CT 断层快速扫描三维重构技术,为实现金属合金三维晶体生长行为的原位可视化提供了可能. Ludwig 等人在欧洲 ESRF 的 ID15 光束线上尝试对 Al-Cu 合金的晶体生长过程进行三维原位成像^[27], X 射线探测器采用的是 Dalsa 相机. 在 Ludwig 等人的工作基础上, Limodin 等人在欧洲 ESRF 的 ID19 光束线上对 Al-Cu 合金的枝晶生长过程进行了三维原位成像,采用的是 ESRF 自行开发的超快速低噪音的 FReLoN 相机,成像质量有了很大的提高,如图 3 所示^[28]. 主要原理就是在同步辐射光线穿过样品的同时,样品本身按照一定的角速度自转 180°,每隔一特定的时间,做一次二维断层扫描成像(图 3(a)),然后将若干个记录样品二维结构特征信息的图像,经计算机三维重构后获得三维立体图像(图 3(b)). 同步辐射 X 射线三维成像技术彻底突破了常规电镜技术无法表征样品的三维微观结构的瓶颈,成为研究样品内部三维结构信息不可或缺的检测分析手段.

2001 年, Margulies 等人在 *Science* 上发表了利用高能同步辐射聚焦硬 X 射线三维衍射技术原位观察纯铝在受拉变形时内部晶粒演化行为的研究工作^[29]. 翌年, Offerman 等人在 *Science* 上报道了利用该技术研究合金钢相变动力学的成果,获得了铁素体形核率与晶粒半径随温度(时间)的定量统计关系^[30]. 两年后, Schmidt 等在以上工作的基础上进一步发展了同步辐射三维衍射技术,直接获得纯铝变形

后再结晶晶粒形貌演变的时间序列三维图像,该研究成果发表在当年 7 月份的 *Science* 上^[31], Offerman 在同期的 *Science* 上专门撰文评述了该项研究成果,称之为真正的微观组织 4D 衍射成像技术^[32]. 相关的工作还包括 Larson 等人在 *Nature* 上报道的晶粒、晶向、应变张量等的三维 X 射线衍射测定技术^[33], Iqbal 等人发现的 Al-Ti-B 细化铝合金的微观机理^[34].

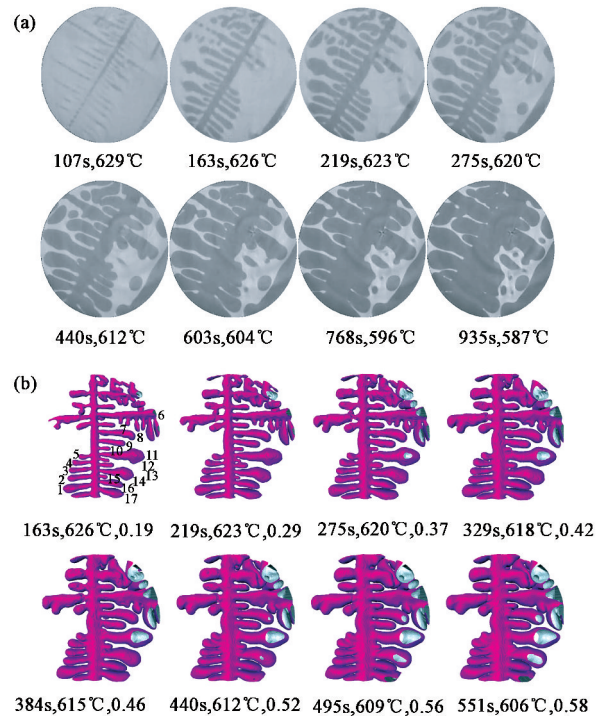


图3 Al-Cu合金枝晶生长过程同步辐射三维原位成像^[28]
(a)枝晶生长二维断层扫描图像;(b)计算机三维重构后的枝晶生长三维图像

4 外场调控下晶体生长行为

外加物理场(电场、磁场、超声场等)对细化合金晶粒和消除成分偏析等有明显效果. 在金属凝固过程中施加电流的研究可以追溯到上世纪 60 年代, 研究发现电流能够改变金属的结晶行为^[35,36]. 人们先后研究了直流电^[37,38]、交流电^[39]、脉冲电流^[40-42]等不同电源种类及电参数对结晶组织的影响,发现电流对低熔点的 Sn-Pb 合金,中高熔点的 Al-Cu、Al-Si 等合金,乃至高熔点的钢铁均有细化晶粒效果. 目前已经知道,电流是通过电磁力、电迁移、电致热效应来改变熔体内部的对流模式、溶质扩散、温度传输及界面能态,从而影响了晶粒生长的热力学和动力学过程. 但常规的检测分析技术大都属于静态

分析方法,一直无法原位观察电流对金属合金晶体生长的动态调控过程,因而限制了对金属晶体生长电场调控机理的深入理解.王同敏等人利用第三代上海同步辐射光源,基于类同轴成像技术,实时观察直流电流(图4)、脉冲电流(图5)作用下Sn-Bi合金凝固过程中枝晶形貌演变行为,揭示了电流抑制枝晶分枝以及促进枝晶细化机理,发现了电流致枝晶尖端分裂现象,并给出了合理的解释^[43-45].

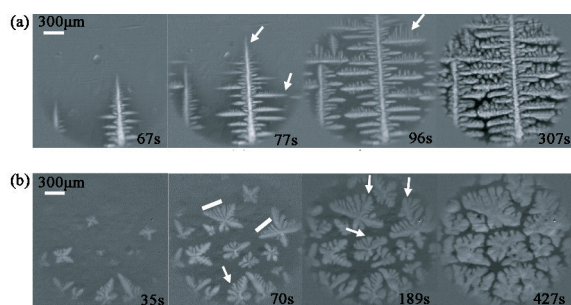


图4 直流电流调控下 Sn-12wt.%Bi 合金枝晶形貌演变同步辐射原位成像^[43](a) 电流密度为 0 A/cm²; (b) 电流密度为 19 A/cm²

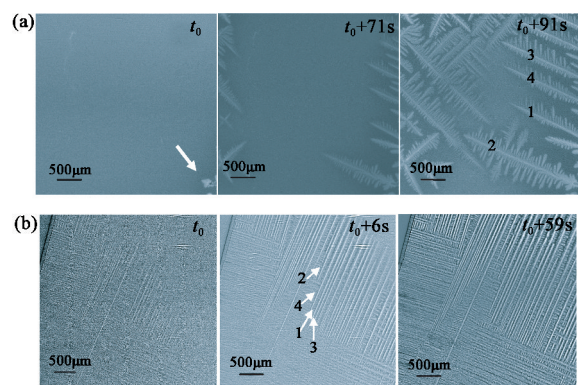


图5 脉冲电流作用下 Sn-12wt.%Bi 合金的枝晶生长行为^[45](a) 未施加脉冲电流; (b) 电压为 7V, 电流为 2.7A, 换向时间为 0.5s(图中 t_0 为成像实验中开始出现枝晶的时刻, s 为时间单位秒)

5 结论与展望

同步辐射 X 射线成像具有强的穿透性、高的时空分辨率、无损、非接触的特征,是实现金属合金高温液固相变过程晶体生长行为原位可视化不可或缺的实验技术.不仅如此,该技术已经在非晶和准晶材料的生长动力学、材料微裂纹的萌生和扩展等方面研究中得到了很好的应用.尤其是该技术具有二维断层扫描三维重构能力,这是常规的电镜分析技术所无法达到的.因此,同步辐射多维原位成像技术必将成为材料科学与工程领域强有力的技术手段之

一.相信该技术会在这一领域得到越来越多的广泛应用.例如可以利用同步辐射成像技术实时观察金属熔体中异质颗粒的运动行为和材料内部缺陷立体成像解析等.

致谢 感谢上海同步辐射光源及 BL13W1 线站上的工作人员,感谢北京同步辐射光源及 4W1A 线站上的工作人员.

参考文献

- [1] 大野笃美. 金属凝固学. 北京:机械工业出版社,1983年,第1—2页
- [2] Young K P, Kirkwood D H. Metall. Trans. A, 1975, 6A:197
- [3] Peterson P W, Kattamis T Z, Giamei A F. Metall. Trans. A, 1980, 11A:1059
- [4] Grugel R N. J. Mater. Sci., 1993, 28:677
- [5] Flemings M C, Kattamis T Z, Bardes B P. Trans. AFS, 1991, 176:501
- [6] 介万奇,周尧和.西北工业大学学报,1988,6:29 [Jie W Q, Zhou Y H. Journal of Northwest Polytechnical University, 1988, 6:29 (in Chinese)]
- [7] Grange G, Gastaldi J, Jourdan C *et al.* J. Cryst. Growth, 1995, 151:192
- [8] Kauler W F, Rosenberger F, Currei P A. Metallurgical and Materials Transactions A, 1997, 28(8):1705
- [9] 朱鸣芳,戴挺,李成允等.中国科学, E 辑, 2005, 35:673 [Zhu M F, Dai T, Li C Y *et al.* Science China E, 2005, 35:673 (in Chinese)]
- [10] 朱昌盛,王智平,荆涛等.材料导报,2004,18:26 [Zhu C S, Wang Z P, Jing T *et al.* Materials Review, 2004, 18:26 (in Chinese)]
- [11] Lan C W, Hsu C M, Liu C C *et al.* Phys. Rev. E, 2002, 65:061601
- [12] 许庆彦,熊守美,柳百成.材料导报,2002,16:11 [Xu Q Y, Xiong S M, Liu B C. Materials Review, 2002, 16:11 (in Chinese)]
- [13] Tönhardt R, Amberg G. J. Crystal Growth, 2000, 213:161
- [14] 洗鼎昌.中国科学基金,2005,6:321 [Xian D C. Bulletin of National Natural Science Foundation in China, 2005, 6:321 (in Chinese)]
- [15] 张玉烜,张新夷.物理学进展,2001,21(1):12 [Zhang Y X, Zhang X Y. Progress in Physics, 2001, 21(1):12 (in Chinese)]
- [16] 陈志华,潘琳,李红艳等. CT 理论与应用研究, 2005, 14(1):52 [Chen Z H, Pan L, Li H Y *et al.* Computerized Tomography Theory and Application, 2005, 14(1):52 (in Chinese)]
- [17] Mathiesen R H *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83:5062
- [18] Ruvalcaba D, Mathiesen R H, Eskin D G *et al.* Acta Materialia, 2007, 55:4287
- [19] Billia B, Bergeon N, Nguyen H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004,

- 93;126105-1
- [20] Yasuda H, Ohnaka I, Kawasaki K *et al.* J. Crystal Growth, 2004, 262: 645
- [21] Yasuda H *et al.* Int. J. Cast Met. Res., 2009, 22(1—4): 15
- [22] Li B, Brody H D, Kazimirov A. Phys. Rev. E, 2004, 70: 062602
- [23] Li B, Brody H D, Kazimirov A. Metall. Mater. Trans. A, 2007, 38A: 599
- [24] Wang T M, Xu J J, Li J *et al.* Science in China, E, 2010, 53: 1278
- [25] 王同敏, 许菁菁, 黄万霞等. 核技术, 2010, 33(6): 443 [Wang T M, Xu J J, Huang W X *et al.* Nuclear Techniques, 2010, 33(6): 443 (in Chinese)]
- [26] Arnberg L, Mathiesen R H. Journal of Metals, 2007, (8): 20
- [27] Ludwig O *et al.* Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(6): 1515
- [28] Limodin N, Salvo L, Boller E *et al.* Acta Materialia, 2009, 57: 2300
- [29] Margulies L *et al.* Science, 2001, 291: 2392
- [30] Offerman S E *et al.* Science, 2002, 298: 1003
- [31] Schmidt S *et al.* Science, 2004, 305: 229
- [32] Offerman S E, Science, 2004, 305: 190
- [33] Larson B C *et al.* Nature, 2002, 415: 887
- [34] Iqbal N *et al.* Acta Materialia, 2005, 53: 2875
- [35] 范金辉, 翟启杰. 机械工程学报, 2004, 40(4): 10 [Fan J H, Zhai Q J. Journal of Mechanical Engineering, 2004, 40(4): 10 (in Chinese)]
- [36] Asai S. Science and Technology of Advanced Materials, 2000, 1: 191
- [37] Misra A K. Met. Trans., 1985, 16A: 1354
- [38] Chang G W, Yuan J P, Wang Z D. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2000, 10: 611
- [39] Coriell S R, McFadden G B, Wheeler A A *et al.* J. Cryst. Growth., 1989, 94: 334
- [40] Nakada M, Shiohara Y, Flemings M C. ISIJ international, 1990, 30: 27
- [41] Barnak J P, Sprecher A F, Conrad H. Scripta Metall. Mater., 1995, 32: 879
- [42] Liao X L, Zhai Q J, Luo J *et al.* Acta Mater., 2007, 55: 3103
- [43] Wang T M, Xu J J, Xiao T Q *et al.* Physical Review E, 2010, 81: 042601
- [44] 王同敏, 朱晶, 陈宗宁等. 中国科学 G 辑, 2011, 41(1): 23 [Wang T M, Zhu J, Chen Z N *et al.* Science China G, 2011, 41(1): 23 (in Chinese)]
- [45] Zhu J, Wang T M, Xu J J *et al.* Materials Science Forum, 2011, 675—677: 759