

X-ray 成像技术表征金属凝固组织及其演化过程研究进展

帅三三, 王江, 任忠鸣

(上海大学材料科学与工程学院 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200444)

摘要: X-ray 具有较强的穿透性, 可以穿透一定厚度的金属块状材料(毫米级的重金属, 如钢、镍基合金等和厘米级的轻质金属, 如铝、镁合金等), 因而可以用来对其进行成像, 获得其内部二维和三维微观结构。X-ray 成像技术对被表征物体的成像是非破坏性的(non-destructive), 因而在一定的时间和空间分辨率条件下, 还可以对金属材料成形过程的组织演化实时观测, 实现对金属材料成形过程宏/微观结构演化的原位表征。第三代同步辐射光源可以产生高通量、高能量、高分辨率以及高相干性的 X-ray 光束, 利用它可以实现对金属材料从宏观(厘米级)到微观(微米、亚微米、纳米级)结构及其演化过程快速、准确的测量表征。X-ray 成像技术已经成为研究金属凝固科学问题的有力手段。简介了 X-ray 成像技术的基本原理, 综述了 X-ray 成像技术在金属凝固组织三维(3D)表征和组织演化过程二维和四维(3D + 时间)原位表征中的应用。最后对未来 X-ray 成像技术在金属材料凝固领域的应用前景进行了展望。

关键词: X-ray 成像; 同步辐射; 金属凝固; 原位表征; 微观结构演化

中图分类号: TG146; O434.19 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)01-0068-09

Application of Synchrotron X-ray Imaging in Solidification of Metallic Materials

SHUAI Sansan, WANG Jiang, REN Zhongming

(State Key Laboratory of Advanced Special Steel, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: X-ray is able to penetrate bulk metallic materials with specific thickness (millimeter scale for heavy metal like iron or nickel based alloys and centimeter scale for light alloys like aluminum or magnesium) due to its high penetrability. Therefore, it can be used for materials imaging to obtain their two dimensional (2D) and three dimensional (3D) microstructures. Comparing to traditional characterization methods, X-ray imaging is non-destructive and can be applied for in situ and real-time observation of microstructure evolution during material processing under certain space and time resolution. The third generation of synchrotron X-ray source can generate high flux, high energy, high resolution and high coherence X-ray beam with which we can achieve precise and fast real-time characterization and measurement of microstructure evolution of metallic alloy from macro-scale (centimeter) to micro-scale (micron or sub-micron and nanometer). In this paper, the principle theory of X-ray imaging method and its application in metal solidification microstructure static 3D characterization and 2D and 4D (3D plus time) in situ observation of structure evolution are reviewed. Finally, the potential applications of X-ray imaging in solidification of metallic materials are also expected.

Key words: X-ray imaging; synchrotron radiation; metal solidification; in situ observation; microstructure evolution

收稿日期: 2018-05-23 修回日期: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51690162, 51604171 和 51701112); 上海市科学技术委员会项目(17JC1400602); 中国博士后基金项目(2017T100291, 2017M611530); 上海市扬帆计划

第一作者: 帅三三, 男, 1988 年生, 博士后

通讯作者: 王江, 男, 1985 年生, 教授, 博士生导师, Email: jiangwang@i.shu.edu.cn

任忠鸣, 男, 1958 年生, 教授, 博士生导师, Email: zmren@shu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.01.08

1 前言

金属材料是当前应用最为广泛的结构材料及功能材料, 大部分金属材料在成形过程中都要经历凝固过程。例如铸造、焊接、液态模锻等材料成型过程^[1,2]。凝固过程中发生晶粒的形核、生长与粗化, 从而形成具有复杂空间结构和形貌的晶体组织结构。在凝固过程中还会形成形貌多样的二次析出相、金属间化合物以及缩孔、裂纹等缺陷结构。金属凝固过程中形成的微观组织结构

是决定材料最终性能^[3-5]的重要因素,所以掌握和控制合金凝固过程中的组织及其形貌演化是获得高性能金属材料的关键。

金属凝固组织中各相的形貌、体积分数、晶粒分布及形成的初始网状互联枝晶结构对凝固合金的性能至关重要,决定了合金的成分偏析、晶内偏析、孔洞及夹杂的形成及分布,并进一步影响后续的加工过程。如何全面、准确地表征这些组织结构信息以及在此基础上建立能够反映力学性能的组织-性能关系模型,是实现控制组织、调控性能、开发新材料的关键。

对金属凝固过程中微观结构的演化过程进行可视化表征,实现“看得见”的金属凝固研究,是材料科学工作者一直追求的目标。传统的研究方法主要是通过快速淬火来保留该特定条件下的微观结构,例如定向凝固研究固/液界面问题,但是无法消除淬火过程本身对金属微观结构的影响;此外,通过淬火方法无法对凝固过程微观结构的演化进行实时跟踪,无法考察凝固过程中微观结构之间的相互作用对其演化过程带来的影响。通过对凝固过程微观结构演化进行实时跟踪或原位观测,可以消除淬火过程带来的影响。“看得见”的尝试首先是在光学显微镜下对类合金的透明有机物中开展的^[6],Huang 和 Glicksman 等^[7, 8]为了验证 Chalmers 和 Ivantsov 等凝固学家提出的枝晶稳态生长理论^[4],借助光学显微镜对类合金的透明有机物丙烯腈-丙酮中枝晶的生长进行了原位观察,针对不同凝固条件下(温度梯度、生长速率、对流、溶质浓度等)的枝晶生长/粗化行为以及枝晶尖端半径等特征进行了系统的实验表征和理论描述,极大地修正和丰富了凝固枝晶生长理论。类合金的透明有机物虽然可以从一定程度上反映凝固过程枝晶生长行为,但是由于其在热力学特性上表现出与金属材料的巨大差异,使得对金属材料凝固过程枝晶演化行为的原位观察显得十分必要。

随着高能 X-ray 成像技术的逐步发展,尤其是第三代同步辐射光源的建立,使材料尤其是金属材料的三维及四维研究工作成为了可能。第一代同步辐射光源是以高能物理实验为主的兼用光源,主要为储存环或同步加速器;第二代同步辐射是专用光源,其典型设计是利用弯转磁铁产生同步辐射,都是电子储存环,通常能量较低(0.8~1.37 GeV);第三代同步辐射光源也是专用光源,与第二代相比其光源能量更高(1.7~8 GeV)。基于第三代同步辐射的 X-ray 成像技术具有许多方面的优势,如大尺寸试样(~cm 级)的表征。传统三维表征手段(金相序列层切, FIB-SEM, 三维原子探针等)只能对微米级甚至是纳米级尺寸的试样进行分析,而同步辐射 X-ray

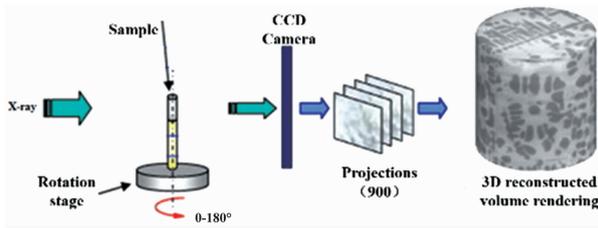
微观断层扫描技术可以对毫米级别的宏观尺度试样进行三维表征,实现微米甚至是亚微米级别的分辨率,这对获得具有实际工程意义的大规模统计数据极为重要。

借助同步辐射超快 X-ray 成像技术,可以实现对合金凝固过程实时(real-time and in situ)动态观察,获取合金在凝固过程中各相析出的温度区间以及各析出相在不同温度条件和外场(如电场、超声、磁场等)作用下的二维 & 三维形貌、体积分数、晶粒大小以及生长动力学等参数,这些研究结果对实际工艺过程中控制凝固微观组织结构、改善材料性能等具有重要的指导意义。

2 X-ray 成像技术原理: 二维(computed radiography, CR)及三维(X-ray computed tomography, XCT)

目前基于 X-ray 的成像平台主要分为两大类: 实验室 X-ray 成像技术和同步辐射 X-ray 成像技术。实验室 X-ray 按照其使用目的和分辨率可以分为工业 CT(computed tomography)、微米 CT 和纳米 CT,可以对材料进行跨尺度(宏观、微米级和纳米级)的二维和三维表征,其主要原理是利用高压加速电子撞击靶材产生一定能量范围的连续 X-ray。而同步辐射 X-ray 是利用速度接近光速($v \approx c$)的带电粒子在磁场中沿弧形轨道运动时放出的电磁辐射产生 X-ray,是具有从远红外到 X-ray 范围内的连续光谱,且具有高强度、高度准直、高度极化、特性可精确控制等优异性能的脉冲光源。通过对连续 X-ray 进行加工,可以满足实验对波长、尺寸等的要求,实现不同的应用(成像、衍射、散射、荧光等)。实验室 X-ray 获取方便,目前已经可以满足大部分金属材料在静态条件下的二维和三维表征实验,为常规条件下金属制品的无损检测和探伤提供了极大的便利。同步辐射 X-ray 在国家科学实验平台才能获得,目前已经投入使用的三代同步辐射光源有欧洲光源(ESRF)、美国先进中子光源(APS)、日本光源(Spring-8)、瑞士光源(Swiss Light Source, SLS)、英国钻石光源(Diamond)以及国内的北京光源(BSRF)、上海光源(SSRF)等。

X-ray 成像的主要原理是利用被表征对象中不同结构对 X-ray 的吸收衬度差异来获得携带结构信息的灰度值投影图。X-ray 断层扫描(XCT)技术主要原理(如图 1 所示)^[9]是通过探测器收集不同角度位置(通常是 180°或 360°范围内)的二维投影图(通常在 1000 幅以上),然后利用数学重构算法,对系列投影图进行重构获得层状切片,切片中包含的材料微观结构的信息主要反映在图片的灰度值大小上。通过进一步对材料的不同微观组织结构进行分割,最终获得材料的三维结构信息。

图 1 X-ray 微观断层扫描成像原理^[9]Fig. 1 Schematic of X-ray computed tomography^[9]

3 X-ray 成像技术表征金属材料凝固组织及其演化过程研究进展

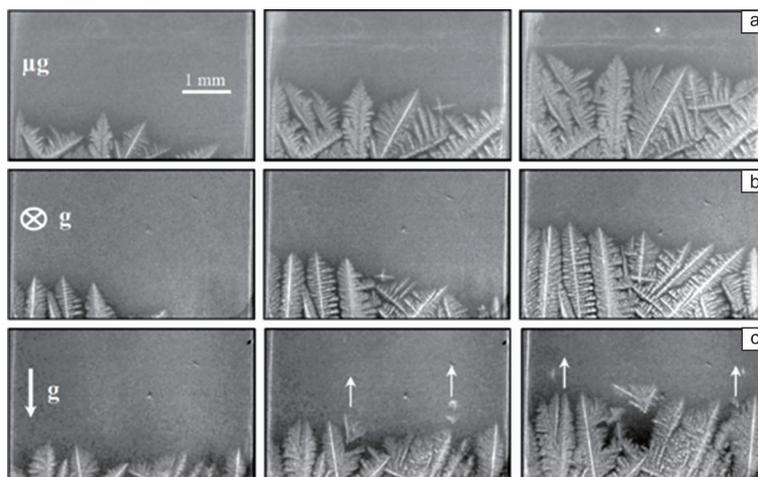
3.1 X-ray 二维成像技术表征金属凝固微观组织演化过程研究进展

1895 年德国物理学家伦琴发现 X-ray 后, 其首先被应用于医学辅助诊断, 随着 X-ray 成像技术的发展, X-ray 被逐渐用于工业上从二维角度对铸件、锻件以及焊件等结构件进行无损检测和探伤等。X-ray 二维成像技术的应用在日常生活中随处可见, 如安检、医学诊断等, 本文不做赘述, 将重点介绍 X-ray 成像技术对金属凝固过程微观结构演化表征的研究进展。

在利用 X-ray 成像技术对金属凝固微观组织结构二维原位表征研究方面, 欧洲的 Mathiesen 和 Nguyen-Thi 等^[10-13] 利用 Computed Radiography (CR) 率先在这一领域做了大量的研究工作。他们在 ESRF 利用同步辐射 X-ray 原位成像技术对 Al-Cu、Sn-Bi、Sn-Pb、Al-Si 等合金在不同结晶条件下的枝晶生长行为开展了原位成像研究, 观察到了包括枝晶的等轴和柱状晶生长、胞状和平面共晶生长、凝固过程中气孔和缩松等的形成以及枝晶发生柱状生长向等轴生长 (CET) 转化的现象, 揭示了枝晶臂

发生断裂并游离至柱状枝晶生长界面前沿, 从而产生柱状晶-等轴晶转变的机理。此外, 如图 2 所示, Nguyen-Thi 等^[14-16] 在空间站和加速器上研究了微重力条件以及超重力条件下 Al 基合金的凝固行为, 揭示了重力因素对晶粒细化、枝晶生长固/液界面稳定性以及枝晶臂弯曲断裂等的影响机理。日本的 Yasuda 等^[17, 18] 在 Spring-8 利用该技术研究了枝晶生长行为, 发现了 Sn-Bi 合金在枝晶臂根部发生断裂的现象, 从实验角度揭示了枝晶“缩颈”理论的正确性。Yasuda 等^[19] 还率先尝试对高熔点的 Fe-Si 合金枝晶生长过程进行原位成像, 获得了二维条件下高熔点合金枝晶形貌的演化过程。实验结果表明, X-ray 成像技术不仅可以用于低熔点合金凝固行为的表征, 也能实现对 Fe 基、Ni 基等高熔点合金凝固过程的观察。在国内, 上海交通大学的 Dong 等^[20, 21] 通过控制冷却速度实现了 Cu 质量分数为 15% 的 Al-Cu 合金定向生长过程中的 CET 转变, 利用 X-ray 成像技术追踪固/液界面前沿, 研究了界面前沿枝晶生长、断裂、以及溶质的分布情况。研究发现, 固液两相的密度差是产生枝晶分离和断裂从而引发 CET 转变的主要因素。Li 等^[22, 23] 利用同步辐射原位成像技术发现了 Sn-Bi 合金凝固过程中由于部分枝晶臂的重熔、枝晶臂的合并以及断裂等现象导致的粗化过程, 揭示了凝固过程中枝晶臂的粗化机制。

通过 X-ray 二维成像技术对金属材料的凝固过程进行观察, 可以获得合金在凝固过程中微观结构的演化过程, 如枝晶生长、粗化、断裂等结晶动力学行为, 真正实现“看得见”的金属凝固过程。这些原位观察结果不仅从实验角度验证了先前研究学者基于凝固科学理论提出的枝晶生长模型, 也从一定程度上揭示了金属凝固过程中一些新的微观组织演化行为。

图 2 二维原位观察重力因素对柱状生长枝晶形貌的影响: (a) 微重力, (b) 水平生长, (c) 竖直生长^[14]Fig. 2 2D in situ observation of the influence of gravity on the columnar growth dendrite morphology: (a) microgravity, (b) sample in horizontal position, (c) sample in vertical position^[14]

3.2 X-ray 断层扫描三维表征金属凝固组织研究进展

工程材料的微观组织结构表现为典型的三维、多晶结构,全面、准确地认识材料的组织特征尤其是三维微观结构,对深入研究材料性能及实际工况下的服役行为具有重要意义。近年来,随着三维表征技术的逐步发展,对合金凝固组织结构进行三维表征研究已成为材料科学的研究热点之一。XCT 三维表征技术已经广泛用于金属材料^[24]、纳米材料^[25]、纳米复合材料^[26]、高分子材料^[27]、多孔材料^[28]、生物材料^[29]等多学科领域,获得了诸多材料的三维微观组织特征,并以此为基础建立了相应的三维微观结构演化数值模型。

Maire 等^[30, 31]利用 XCT 技术对蜂窝陶瓷、泡沫铝以及泡沫陶瓷等材料的三维形貌进行了表征研究,分析了较大范围内的孔洞百分比,从三维角度呈现了具有复杂孔洞特征的材料空间网状结构。如图 3 所示,英国曼彻斯特大学的 King 等^[32]在 ESRF 基于 X-ray 衍射衬度成像技术(diffraction contrast tomography, DCT)研究了不锈钢

材料晶粒形状、晶体学取向、晶界几何形状分布,以及晶间应力腐蚀裂纹和微观结构的交互作用、裂纹的动态生长过程,使得材料科学研究者从全新的角度认识了晶间应力腐蚀裂纹的机理和演化机制。在合金凝固组织表征方面, Rappaz 等^[24]在瑞士光源对不同 Zn 含量的定向凝固 Al-Zn 合金中 α -Al 枝晶的形貌进行表征,获得了不同 Zn 含量的定向凝固 Al-Zn 合金中 α -Al 枝晶的三维形貌和枝晶分支结构,进一步验证了 Al-Zn 合金中 α -Al 枝晶取向由 $\langle 100 \rangle$ 向 $\langle 320 \rangle$, 进一步向 $\langle 110 \rangle$ 的转变过程,从三维角度揭示了 Al-Zn 合金中枝晶取向转变(dendrite orientation transition)现象。Wang 等^[33, 34]在 APS 以及 SSRF 的 BL13W 成像线站对 Mg-Al 和 Mg-Zn 等合金中 α -Mg 三维枝晶形貌进行了表征,发现在 Mg-Al 合金中, α -Mg 枝晶倾向于以一种六次对称的板状结构生长,而在 Mg-Zn 合金中,其枝晶形貌更加复杂多样,基于实验观察到的三维枝晶形貌和分支机制,提出了一种双晶格择优生长的枝晶三维模型。

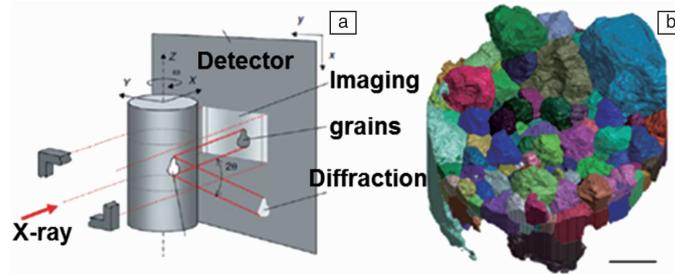


图 3 基于 DCT 衍射技术的同步辐射高能 3D-XRD 成像技术示意图 (a) 和多晶材料的晶粒三维形貌和取向信息 (b) (标尺 = 100 μm)^[32]
Fig. 3 Schematic of 3D X-ray diffraction contrast tomography (a) and 3D crystal morphology and orientation selection in polycrystalline material (b) (scale = 100 μm)^[32]

Shuai 等^[35-37]借助上海同步辐射光源 X-ray 微观断层扫描技术研究了镁合金凝固过程中 α -Mg (X) 枝晶生长选择多样性的形成机理以及固溶合金元素 ($X = \text{Al}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Sn}$ 等)、固溶元素含量(溶质浓度)等因素对 α -Mg 枝晶生长选择和演化的影响。研究表明,固溶元素种类及含量等因素都会对镁合金中 α -Mg 三维枝晶形貌和择优取向产生重要影响。在 Mg-Ca 和 Mg-Al (hcp-fcc) 合金中,枝晶倾向于以 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 或 $\langle 2\bar{2}45 \rangle$ 为择优方向生长。在 Mg-Sn (hcp-bct) 合金中,如图 4 所示,等轴生长的枝晶沿着基面上 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 和偏离基面的 $\langle 11\bar{2}2X \rangle$ ($X \approx 2$) 方向形成一种 18 次分支的结构。在 Mg-Zn (hcp-hcp) 合金中,如图 5 所示, α -Mg 枝晶的择优取向会随着 Zn 含量的增加从 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向朝偏离基面的 $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ 方向发生连续转变,并在转变的过渡区,发现了超支化的藻状枝晶结构,其原因可能是高各向异性 Zn 元素的引入带来的固/液界面自由能各向异性的变化。

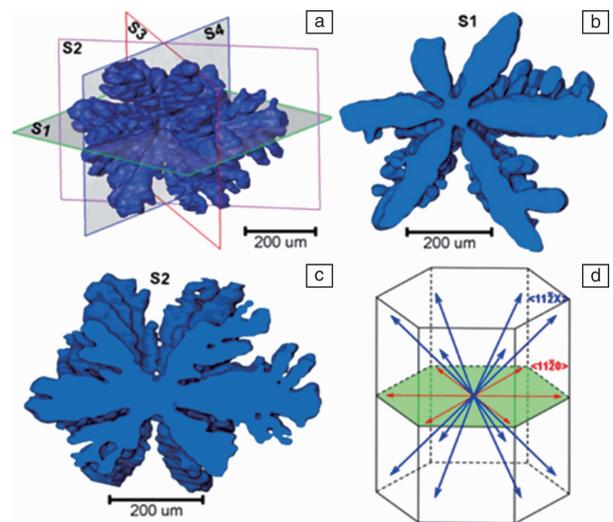


图 4 Mg-Sn 合金等轴生长 α -Mg 枝晶三维形貌 (a), 分支结构 (b, c) 和生长模型 (d)^[36]

Fig. 4 Morphology (a), branching structure (b, c) and growth pattern (d) of an α -Mg dendrite in Mg-Sn alloy^[36]

基于 XCT 技术可以获得诸多材料的三维微观组织结构, 相比于传统二维表征技术, 可以提供更加真实准确的材料三维微观组织结构, 揭示更多具有复杂空间三维形貌的金属材料微观组织。

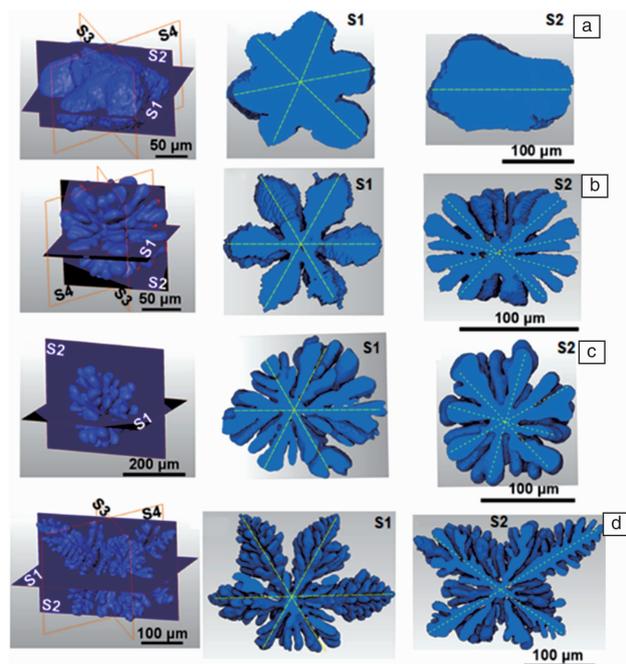


图 5 不同 Zn 含量 Mg-Zn 合金中 α -Mg 三维枝晶形貌和枝晶分支结构: (a) Mg-10% Zn, (b) Mg-25% Zn, (c) Mg-38% Zn, (d) Mg-50% Zn^[37]

Fig. 5 3D α -Mg dendritic morphologies and branching structures in Mg-Zn alloys with different Zn contents (S1 is the basal plane, S2, S3 and S4 indicate the cylindrical plane): (a) Mg-10% Zn, (b) Mg-25% Zn, (c) Mg-38% Zn, (d) Mg-50% Zn^[37]

3.3 X-ray 成像技术四维 (3D + 时间) 原位表征金属凝固过程组织结构演化研究进展

利用同步辐射 X-ray 成像技术对金属薄片 (100 ~ 200 μm) 凝固过程枝晶生长进行二维原位表征取得了重要进展, 加深了研究者对合金凝固过程枝晶演化、生长以及固/液界面形态变化的认识, 同时也为合金凝固过程三维微观结构演化的原位表征打下了良好的基础。从二维角度上观察到的结果通常不足以代表三维空间结构, 特别是材料中微观孔洞的生长以及裂纹的三维空间扩展等。因此有必要开展材料三维组织及其基于时间分辨率的四维表征研究。

Ludwig 等^[38] 率先在 ESRF 的 ID15 线站上利用对 Al-Cu 合金枝晶生长过程固/液相形貌演化进行了三维原位表征, 获得了三维枝晶结构的演化过程, 并对凝固过程中不同温度条件下的固相率、固/液界面表面积、各相体积分数、缩孔缺陷等参数进行了定性和定量分析,

为合金凝固过程三维原位表征研究做出了开创性的工作。

在 Ludwig 等的工作基础上, Limodin 等^[9] 在 ESRF 的 ID19 光束线上利用快速 X-ray 微观断层扫描技术对 Al-Cu 合金凝固过程枝晶的生长和粗化进行了三维原位成像, 通过实验获得了 Al-Cu 合金等温凝固过程中三维微观结构演化过程, 研究了随温度变化的固相率、固/液界面比表面积和固相局部曲率分布等参数, 揭示了多种枝晶的粗化机制。研究表明, 凝固过程中枝晶微观结构演化与二维观察结果和理论分析预测结果存在较大差异, 枝晶形貌演化在三维空间下更加复杂多样并且存在多种生长机制。同时, 该团队还基于此方法研究了 Al-Cu 合金在半固态条件下部分重熔 (partial remelting) 过程整体和局部微观结构的变化 (如图 6), 对整个区域固相颗粒的尺寸和比表面积等进行定量分析, 发现合金在半固态条件下这些参数随时间的变化与传统的幂次定律存在差异, 演化过程更加缓慢; 在分析局部颗粒间的颈缩时发现小颗粒的溶解以及颗粒间缩颈部位的生长这两种粗化机制在固相微观结构演化中具有同等的作用^[39]。这些结果从实验角度揭示了金属凝固过程枝晶的生长与粗化机制, 验证了相应理论模型并为模型的修正提供了参考依据。

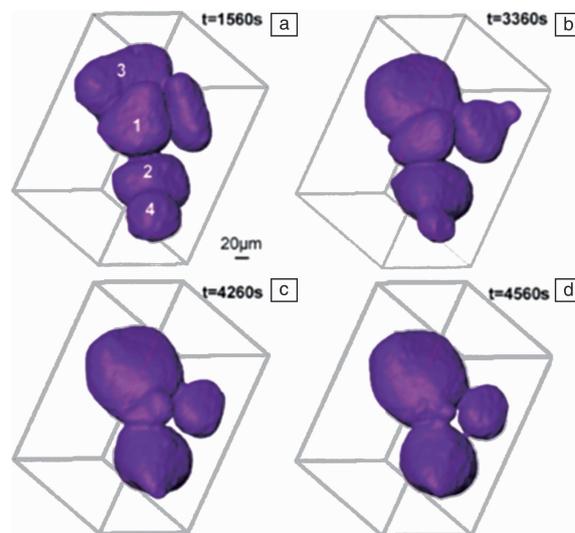


图 6 半固态 Al-Cu 合金晶粒粗化机制-小颗粒重熔和颈缩生长^[39]
Fig. 6 Coarsening mechanism of semi-solid Al-Cu dendrite-remelting of small particles and neck growth^[39]

同样在 ESRF, Terzi 等^[40] 对 Al-Si (Al-8Si-4Cu-0.8Fe) 铸造合金中 α -Al/ β -Al₃FeSi 非规则共晶相的形核和生长过程进行了深入的研究和分析, 观察到了凝固过程中各相析出的过程, 包括初生 α -Al、板状 β -Al₃FeSi 和共晶硅的演化。他们以非规则 α -Al/ β -Al₃FeSi 共晶相为研究对象, 发现在共晶反应的初始阶段只有 4 个异质形核的板状 β 相在靠近试样表面的位置形核, 如图 7 所示, 在后续的冷却过程中没有新的 β 相形成。 β 相在初

始生长阶段沿着横向快速生长, 在厚度方向生长由于 α -Al 相的存在而受到抑制。 β 相在晶体学结构上表现为复杂的枝晶分枝结构, 从而导致产生非常复杂的相互连接的板状结构。这些研究结果使得研究者对合金凝固过程中规则(非规则)共晶相、固溶颗粒相等二/三次析出的形成有了全新的认识, 为通过改善微观组织提高材料性能提供了重要的参考依据。

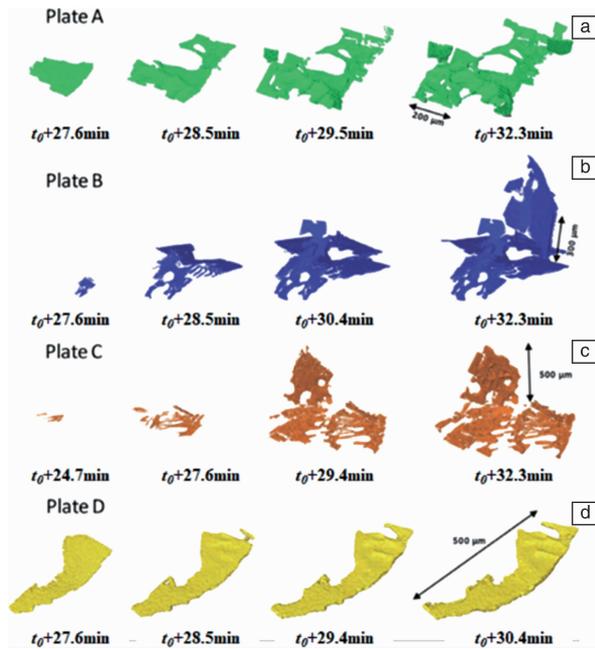


图 7 Al-Si 合金凝固 β -Al₅FeSi 相的形核及生长演化过程: (a) plate A, (b) plate B, (c) plate C, (d) plate D^[40]

Fig. 7 Nucleation and growth process of β -Al₅FeSi during solidification of Al-Si alloy: evolution of plate A (a), plate B (b), plate C (c), plate D (d) with solidification time^[40]

在合金凝固过程各相析出动力学研究方面, Tolnai 等^[41]对 AlMg_{4.7}Si₈ 合金凝固过程进行了三维原位成像, 获得了该合金从液相到固相转变过程中 α -Al 枝晶、共晶 α -Al/Mg₂Si 相、FeAl 化合物和 α -Al/Mg₂Si/Si 三元共晶相形成和生长的起始温度, 并用差示扫描量热仪对合金凝固过程进行分析验证, 更为直观地获得了各相的析出温度范围。这些基于真实合金三维原位观察的研究工作, 使得材料科学研究工作者对金属材料凝固过程有了更加清晰的认识, 通过研究凝固过程中的动力学因素, 可以更好地理解工艺参数如冷却速率、温度梯度是如何影响合金在凝固过程中微观结构的演化从而决定其最终力学性能的。

镁合金作为目前最轻的金属结构材料之一, 在高温条件下容易氧化, 因而在开展镁合金凝固过程微观结构原位表征时存在诸多困难, 尤其是实验过程中对试样的保护方面。基于如图 8 所示实验设计方法和原理, Shuai 等^[36]利用上海光源、英国钻石光源等同步辐射光源, 对

镁合金凝固过程中 α -Mg 初生枝晶相三维形貌的演化进行了表征, 如图 9 和图 10 所示, 获得了镁合金凝固过程三维枝晶形貌的演化, 揭示了 Mg-Sn 合金中具有 18 次分支结构的 α -Mg 枝晶形貌。同时通过量化分析, 获得了凝固过程固相率变化、枝晶生长速率、比表面积变化等结

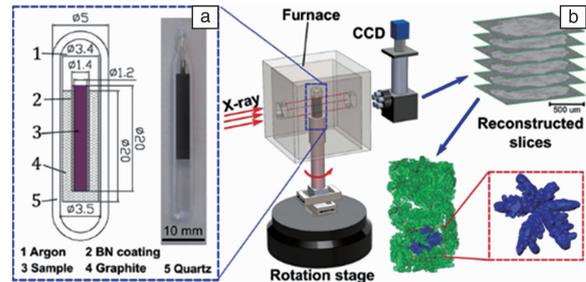


图 8 镁合金凝固过程微观结构演化三维原位表征实验装置原理图: (a) 试样封装方法, (b) 实验装置原理^[36]

Fig. 8 Schematic of sample encapsulation, experimental set-up and image processing for in situ solidification experiment of Mg-Sn alloy: (a) sample encapsulated in graphite with thin BN coating on the surface, (b) experimental set-up on the beamline^[36]

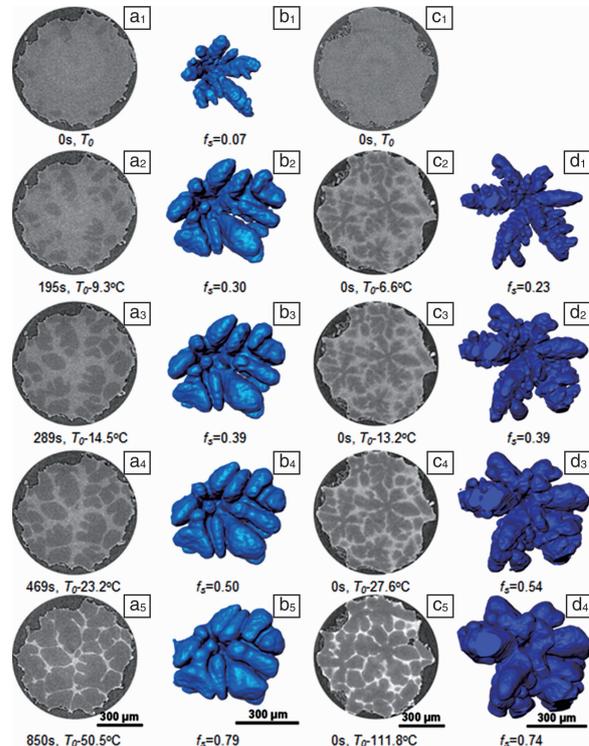


图 9 冷却速率 3 °C/min (a₁ ~ a₅, b₁ ~ b₅) 和 12 °C/min (c₁ ~ c₅, d₁ ~ d₄) 下 Mg-15% Sn 合金凝固过程中枝晶二维 & 三维形貌演化^[36]

Fig. 9 Series of 2D slices & 3D rendering of dendrite morphology evolution with time during solidification for the cooling rates of 3 °C/min (a₁ ~ a₅, b₁ ~ b₅) and 12 °C/min (c₁ ~ c₅, d₁ ~ d₄)^[36]

晶动力学参数, 并将实验结果与 Poirier 和 Cahn 等提出的模型进行参数拟合, 建立了凝固条件与拟合参数之间的对应关系, 不仅验证该数学模型的准确性, 也拓展了该模型在表征金属凝固过程枝晶形貌演化应用^[36]。

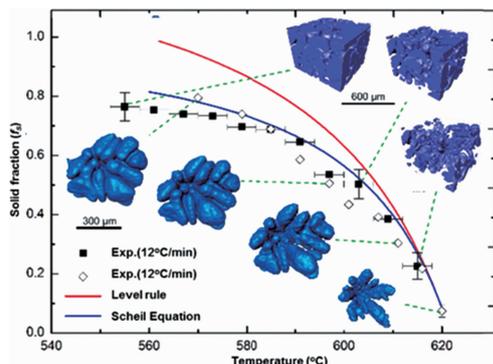


图 10 Mg-Sn 合金不同凝固速率条件(3 和 12 °C/min) 初生相体积分数随温度变化曲线以及和基于相图推导的杠杆定律、Scheil 方程准则对比^[36]

Fig. 10 Evolution of the volume fraction of α -Mg primary phase with temperature under different cooling rates (3 and 12 °C/min) and comparison to level rule and Scheil Equation^[36]

3.4 外加物理场作用下金属凝固行为及半固态变形机理研究进展

外加物理场(电场、磁场、超声场、力场等)可以有效地改变金属凝固过程中枝晶的形核、生长、粗化等行为, 是调控金属凝固微观组织结构行之有效的方法。理解外加场在金属凝固过程中作用机理, 能够让研究者更加有效地利用外加物理场条件对金属凝固过程微观组织结构进行调控, 获得理想的凝固组织。

Wang 等^[42, 43] 在 ESRF 基于二维 X-ray 成像技术对电磁场作用下 Cu 质量分数为 4% 的 Al-Cu 合金定向生长固/液界面形貌演化进行研究, 如图 11 所示, 发现固/液界面形貌由无磁场时的倾斜界面转化为有磁场作用时的平直界面, 从实验角度确证了热电磁对流的存在。同时, 该团队还研究了磁场作用下热电磁力对固相产生的作用力, 结果表明, 热电磁力促进枝晶臂断裂从而影响凝固组织。Liotti 等^[44] 在英国钻石光源研究了脉冲电磁场作用对 Al-Cu 合金枝晶断裂的影响, 发现脉冲磁场的作用极大地促进了枝晶臂断裂的速率和频率, 通过对断裂枝晶根部的温度、溶质以及曲率分析表明, 枝晶臂断裂的主要原因是脉冲磁场作用下溶质富集导致枝晶根部重熔。

如图 12 所示, Karez 等^[45] 基于 X-ray 微观断层扫描原位观察, 对不同固相率的半固态 Al-Cu 合金进行单向压缩变形, 获得了变形过程中液相通道、球状晶粒等三维微观结构的演化, 揭示了半固态金属在外加载荷下的

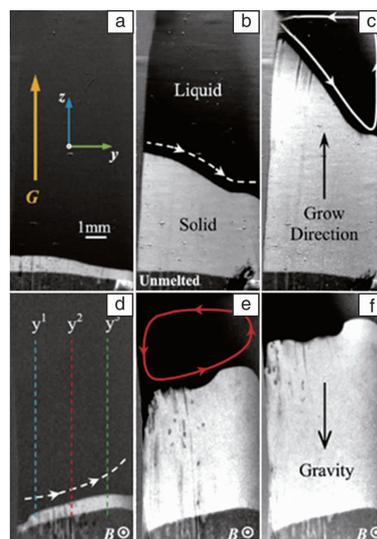


图 11 二维原位观察热电磁对流对固/液界面形态的影响: (a~c) 无磁场作用, (d~f) 横向磁场作用^[42]

Fig. 11 2D in situ observation of the effect of thermoelectric magnetic convection on the solid-liquid interface during solidification; (a~c) without magnetic field, (d~f) with transverse magnetic field^[42]

微观变形机制。实验结果不仅对金属半固态变形工艺具有指导意义, 同时也在一定程度上揭示了土壤、岩石和岩浆流等固液混合物的变形机理。Wang 等^[46] 在 BSRF 和 SSRF 对外加电流场作用下的 Sn-Bi 合金和 Sn-Pb 合金的凝固过程进行了二维原位表征。其研究发现, 与无电流场作用下的枝晶生长相比, 在直流电流场作用下枝晶的生长受到抑制, 晶粒被细化, 枝晶尖端出现分叉, 在枝晶生长过程几乎不出现三次枝晶臂。总而言之, 基于

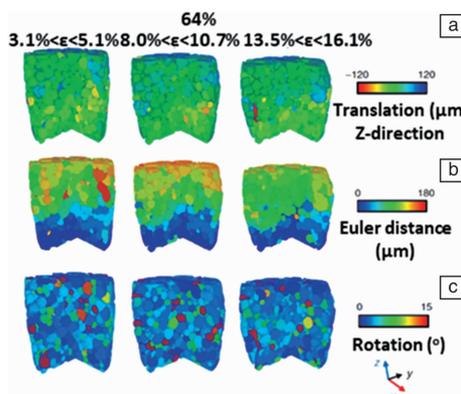


图 12 固相率为 64% 时每个晶粒对载荷的响应: (a) 晶粒在 z 方向的平移, (b) 欧拉位移, (c) 晶粒旋转角度^[45]

Fig. 12 Discrete grain response of the whole specimen at 64% solid fraction: (a) the translation of each grain in the z-direction, (b) the Euler distances travelled by each grain, (c) the rotation of each grain^[45]

X-ray 成像技术对外场作用下金属凝固和半固态变形过程的原位观察, 直观地揭示了外场作用对微观组织结构演化的影响机理和调控机制, 可以为实际过程利用外场作用调控和改善凝固微观组织提供有效的实验和数据支撑。

4 结 语

综上所述, X-ray 成像技术在金属材料凝固领域已取得十分广泛的应用, 基于 X-ray 成像技术对金属凝固过程微观结构演化的研究丰富了凝固理论, 验证了凝固过程中如枝晶生长、粗化以及形貌演化等诸多理论模型, 也揭示了诸多金属凝固过程微观结构演化的新机理, 使得研究者对金属凝固过程有了全新的认识。同时, 基于 X-ray 成像技术对外加物理场作用下金属凝固和半固态变形机理的研究, 为调控凝固过程微观结构形成提供了指导。

然而, X-ray 在研究材料成形过程的微观结构演化时仍存在不足, 最主要体现在空间分辨率和时间分辨率两个方面。诸多先进材料尤其是功能材料的综合性能都取决于它们在纳米尺度的微观组织结构以及在成形过程中的物理机制, 这对材料三维微观结构的精确表征提出了更高的要求。X-ray 光束和试样的稳定性、有效的空间分辨率和扫描时间都极大地限制了纳米尺度四维原位表征的应用, 特别是在高温高压等极端条件下^[47]。Voorhees 等^[48]在美国 APS 结合迭代算法和 X-ray 快速成像技术实现了时间分辨率小于 2 s 的 CT 实验, 将时间分辨率提高了一个数量级。未来, 超高分辨率、超高速 X-ray 成像技术的发展将为金属凝固过程研究乃至材料科学的研究做出重要贡献。

参考文献 References

- [1] Dantzig J A, Rappaz M. *Solidification*[M]. Boca Raton: EPFL press, 2009: 1-3.
- [2] Glicksman M E. *Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts* [M]. Springer Science & Business Media, 2010: 1-2.
- [3] Asta M, Beckermann C, Karma A, et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(4): 941-971.
- [4] Fisher K, Kurz W. *Fundamentals of Solidification*[M]. Zurich: Trans Tech Publications, 1986: 1-6.
- [5] Trivedi R. *Journal of Crystal Growth*[J], 1980, 49(2): 219-232.
- [6] Huang W, Wang L. *Science China Technological Sciences*[J], 2012, 55(2): 377-386.
- [7] Huang S C, Glicksman M. *Acta Metallurgica*[J], 1981(29): 717-734.
- [8] Huang S C, Glicksman M. *Acta Metallurgica*[J], 1981(29): 701-715.
- [9] Limodin N, Salvo L, Boller E, et al. *Acta Materialia* [J], 2009, 57(7): 2300-2310.
- [10] Mathiesen R H, Arnberg L, Bleuet P, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* [J], 2006, 37(8): 2515-2524.
- [11] Mathiesen R H, Arnberg L. *Acta Materialia*[J], 2005, 53: 947-956.
- [12] Ruvalcaba D, Mathiesen R H, Eskin D G, et al. *Acta Materialia*[J], 2007, 55: 4287-4292.
- [13] Ruvalcaba D, Mathiesen R H, Eskin D G, et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2009, 40(3): 312-316.
- [14] Nguyen-Thi H, Reinhart G, Salloum Abou Jaoude G, et al. *Journal of Crystal Growth*[J], 2013, 374: 23-30.
- [15] Murphy A G, Li J, Janson O, et al. *Materials Science Forum*[J], 2014(790-791): 52-58.
- [16] Nguyen-Thi H, Bogno A, Reinhart G, et al. *Journal of Physics: Conference Series*[J], 2011, 327: 012012.
- [17] Yasuda H, Ohnaka I, Kawasaki K, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2004, 262(1-4): 645-652.
- [18] Prasad A, McDonald S D, Yasuda H, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2015, 430: 122-137.
- [19] Yasuda H, Yamamoto Y, Nakatsuka N, et al. *International Journal of Cast Metals Research*[J], 2009, 22(1-4): 15-21.
- [20] Dong Q, Zhang J, Dong J, et al. *Materials Science and Engineering A* [J], 2011, 530: 271-276.
- [21] Li F, Zhang J, Dong Q, et al. *Materials Characterization*[J], 2015, 109: 9-18.
- [22] Li B, Brody H D, Kazimirov A. *Physical Review E-Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*[J], 2004(70): 2-5.
- [23] Li B, Brody H D, Kazimirov A. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2007, 38(3): 599-605.
- [24] Friedli J, Fife J L, Di Napoli P, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy And Materials Science*[J], 2013, 44(12): 5522-5531
- [25] Chen-Wiegart Y K, Liu Z, Faber K T, et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2013, 28: 127-130
- [26] Maire E, Babout L, Buffiere J Y, et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001(319-321): 216-219.
- [27] Schilling P J, Karedla B R, Tatiparthi A K, et al. *Composites Science and Technology*[J], 2005, 65(14): 2071-2078.
- [28] Salvo L, Cloetens P, Maire E, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*[J], 2003, 200: 273-286.
- [29] Jones J R, Poologasundarampillai G, Atwood R C, et al. *Biomaterials* [J], 2007, 28(7): 1404-1413.
- [30] Maire E, Withers P J. *International Materials Reviews*[J], 2014, 59: 1-43.
- [31] Maire E, Colombo P, Adrien J, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2007, 27(4): 1973-1981.
- [32] King A, Ludwig W, Herbig M, et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(17): 6761-6771.

- [33] Wang M Y, Williams J J, Jiang L, *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 65(10): 855–858.
- [34] Wang M Y, Xu Y J, Jing T, *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 67(7–8): 629–632.
- [35] Shuai S, Guo E, Zheng Q, *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 111: 170–176.
- [36] Shuai S, Guo E, Phillion A B, *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 118: 260–269.
- [37] Shuai S, Guo E, Zheng Q, *et al. Materials Characterization*[J], 2016, 118: 304–308.
- [38] Ludwig O, Dimichiel M, Salvo L, *et al. Metallurgical And Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*[J], 2005, 36(6): 1515–1523.
- [39] Limodin N, Salvo L, Suery M, *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(9): 3177–3191.
- [40] Terzi S, Taylor J A, Cho Y H, *et al. Acta Materialia*[J], 2010, 58(16): 5370–5380.
- [41] Tolnai D, Townsend P, Requena G, *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(6–7): 2568–2577.
- [42] Wang J, Fautrelle Y, Ren Z M, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(12): 121916.
- [43] Wang J, Fautrelle Y, Ren Z M, *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(25): 251904.
- [44] Liotti E, Lui A, Vincent R, *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 70: 228–239.
- [45] Karez K M, Lee P D, Atwood R C, *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5: 4464.
- [46] Wang T, Xu J, Xiao T, *et al. Physical Review E-Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*[J], 2010, 81(4): 1–4.
- [47] Villanova J, Daudin R, Lhuissier P, *et al. Materials Today*[J], 2017, 20(7): 354–359.
- [48] Gibbs J W, Mohan K A, Gulsoy E B, *et al. Scientific Reports*[J], 2015, 5: 1182.

(本文为本刊约稿, 编辑 张雨明)