同步辐射 K 边减影成像及其在 多孔金属材料中的应用^{*}

张 强^{1)†} 户田裕之²⁾

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)
 (日本丰桥技术科学大学机械工程系,爱知 441-8550)
 (2011年3月10日收到;2011年6月2日收到修改稿)

基于元素吸收边附近两个能量上线性吸收系数存在差异,开发了同步辐射 K 边减影成像技术来标识元素的三 维分布.采用略高于和略低于 Zn 元素 K 吸收边的能量分别成像,利用其减影像表征了 Al-Zn-Mg 泡沫铝材料中 Zn 元素的三维分布和定量化信息.铸态泡沫铝胞壁上 Zn 的空间分布不均匀,经过长时间固溶处理,Zn 的偏聚情况减 小;分析了该泡沫铝的断裂行为,发现其胞壁的脆性断裂与 Zn 元素的不均匀分布有关.研究结果表明,K 边减影成 像技术为材料三维组织定量表征提供了有力的分析手段.

关键词:同步辐射,K边减影成像,元素分布,三维表征 PACS:41.60.Ap,87.59.-e

1. 引 言

多孔金属材料具有十分优异的吸能、吸声、阻 尼等特性,在缓冲吸能、减震、隔声、阻燃、电磁屏蔽 等领域具有重要的应用价值和良好的发展前景,近 年来得到迅速发展^[1-3].多孔金属材料的性能与其 微观组织密切相关,以往的组织分析主要采用光学 显微镜和扫描电镜等手段,只能反映材料微结构的 二维分布,且属于破坏性的分析方法:制作试样时, 强度较低的多孔材料内部结构容易发生扭曲变形 或破裂,从而导致失真.

X 射线显微 CT 能够以较高的分辨率对材料进 行断层扫描,从而在不破坏试样内部结构的前提下 分析材料的微观组织,并构建出材料内部组织的计 算机三维图像数据集.同步辐射光具有高通量、高 亮度、高准直和能量可选等优越特性^[4-6],成为显微 CT 的理想光源.Grodzins^[7]提出利用同步辐射 X 射 线的可调性(tunability),采用 K 边减影(K-edge subtraction)方法,选择略高于和略低于元素 K 边能 量的 X 射线分别对样品进行成像并相减,可以标识 该元素的三维分布. Flannery 等^[4] 采用此方法分析 了硫酸铜样品中 Cu 的分布,此后该方法被逐步用 于植物学、医学和材料科学的元素分析中^[8–10].但 是,这些研究中仅仅定性标识了元素的空间分布, 未能实现定量化的分析.

本文利用日本的第三代同步辐射光源 (SPring8),采用CT技术与K边减影成像方法相结 合,实现了Al-Zn-Mg泡沫铝材料的三维组织表征, 定量评价了Zn在胞壁中的空间分布,并研究了该 泡沫铝的断裂行为,为材料的三维组织定量表征和 断裂行为分析等基础研究奠定了基础.

2. 试 验

采用熔体发泡法制备泡沫铝材料(Al-10% Zn-1.5% Ca-1.5% Ti-1.0% Mg).首先在铝熔体中加 入增黏剂(Ca)以提高其黏度,然后加入发泡剂 (TiH₂)并迅速搅拌均匀,使其在高温下分解产生气 体,通过保温控制铝熔体中气泡形成和生长过程, 在发泡剂充分分解后快速冷却得到泡沫铝材料.最 终得到的泡沫铝孔径约为 3 mm,密度为 0.291

©2011 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*}国家自然科学基金(批准号: 51001037)和日本同步辐射设施 JASRI 项目(批准号: 2008B1147 和 2009B1374)资助的课题.

[†] E-mail: zhang_tsiang@ hit. edu. cn

g/cm³.图1(a)为泡沫铝材料的宏观形貌,可以清晰 看到椭球状的多孔结构.其虚线方框中胞壁的金相 组织如图1(b)所示,胞壁内部分布着块状的金属间 化合物颗粒,尺寸为几个 µm 到30 µm 左右;同时, 胞壁中还存在微米级的细小微孔.



图1 泡沫铝形貌(a)及其胞壁的金相组织(b)

X 射线显微 CT 试验在第三代同步辐射光源 SPring8 的 BL20XU 线站上进行.采用液氮冷却的 Si (111)作为双晶单色器,采用掺铈硅酸镥(Lu₂SiO₅: Ce)单晶作为闪烁器.投影像采用 X 射线 CCD(尺寸 4000×2624 像素,像素尺寸 5.9 μm×5.9 μm)进 行采集,光学棱镜的放大倍数为 20 倍.为进行 K 边 减影成像,采用的 X 射线能量分别为 9.71 keV 和 9.61 keV.每次扫描时间约为 25 min,试样旋转 180°.每旋转 0.12°投影一次,共投影成像 1500 次, 曝光时间为 300 ms.采用卷积反投影法(convolution back projection)进行数学运算,进行图像重建,图像 的体像素为 0.5 μm.

3. K边减影成像技术原理

K 边减影成像技术的基本原理利用了所分析元 素的吸收系数在其吸收边处的不连续性,采用略高 于和略低于元素 K 边能量的 X 射线分别对样品进 行成像,然后对这两幅图像进行相减,从而表征该 元素的空间分布^[6].

针对某一试样,其在能量 E 时的质量吸收系数 (μ/ρ) 与组成它的各个元素(i) 相关:

$$\mu/\rho = \sum_{i} g_i(\mu/\rho)_i, \qquad (1)$$

其中 μ 为线性吸收系数, ρ 为密度, g_i 为元素 i的质量分数,其质量吸收系数为(μ/ρ)_i.

对于本文的泡沫铝,略高(9.71 keV)、低(9.61 keV)于 Zn 吸收边时的线性吸收系数可以分别写成

$$\mu_{9.61} = \rho \Big[g_{Zn} \Big(\frac{\mu_{9.61}}{\rho} \Big)_{Zn} + \sum_{j} g_{j} \Big(\frac{\mu_{9.61}}{\rho} \Big)_{j} \Big], \quad (2)$$

$$\mu_{9.71} = \rho \left[g_{\text{Zn}} \left(\frac{\mu_{9.71}}{\rho} \right)_{\text{Zn}} + \sum_{j} g_{j} \left(\frac{\mu_{9.71}}{\rho} \right)_{j} \right], \quad (3)$$

其中 g_{Z_n} 为 Zn 的质量分数, *j* 代表除 Zn 外的其他元素. 这些元素的吸收边都远离所选取的能量(9.71 keV 和 9.61 keV), 线性吸收系数变化很小, 且近似反比于能量的三次方 $\left(\frac{\mu}{\rho} = k \cdot \frac{Z^4}{E^4}\right)^{[11]}$, 其中 k 为常数, Z 为原子序数.

因此,当(3)式和(2)式相减时,其他元素的影 响可以通过一个系数 $k' \left(k' = \frac{\mu_{j(9.61)}}{\mu_{j(9.71)}} = \left(\frac{9.71}{9.61}\right)^3 =$ 1.03)来消除.同时,本文利用 Victoreen 公式^[12]计 算了 Al,Mg,Ti,Ca 等几种元素在 9.61 keV 和 9.71 keV 的线性吸收系数,其比值均近似为 1.03.因此, 可以利用系数 k'来消除其他元素的影响,从而得到 Zn 含量定量化的表达式

$$g_{\rm Zn} = \frac{\Delta \mu}{k' \mu_{\rm Zn(9.71)} - \mu_{\rm Zn(9.61)}} \times \frac{\rho_{\rm Zn}}{\rho}, \qquad (4)$$

其中 $\Delta \mu = k' \mu_{9.71} - \mu_{9.61}$. 因此, Zn 的定量化分布结 果可以通过在 9.71 keV 和 9.61 keV 下得到的图像 相减($\Delta \mu$)后得到.

4. 试验结果与讨论

4.1. K 边减影成像的能量选择

图 2 为纯 Zn 标样的吸收曲线测试结果. 试验 中,采用了厚度为 25 μm 的纯 Zn 标样,在 2 个电离 室分别测试了不同能量下 Zn 标样前后的辐射强 度,根据朗伯-比尔定律(Beer-Lambert's law),得到 图 2 所示的吸收曲线. 可以看到, Zn 的吸收边为 9.66 keV,与文献[13]中的测试结果(9.67 keV)相 当.线性吸收系数在吸收边处两侧发生了突变.本 文选择了9.71 keV 和9.61 keV 作为吸收边减影成 像的两个能量(如图中虚线所示),在这两个能量附 近,吸收系数的变化比较稳定,且能够保证 Zn 的吸 收系数在这两个能量处存在一定差异,从而满足增 强 Zn 影像衬度的要求.



图 2 纯 Zn 标样的吸收曲线

4.2. Zn 含量三维表征

本文中成像系统的分辨率为 1.24 µm,利用 X 射线成像方法可以较好地确定 Zn 的分布.图 3(a) 和(b)为泡沫铝胞壁在能量分别为 9.71 keV 和 9.61 keV 时的断层图像.由于泡沫铝中其他元素的 吸收边都远离这两个能量,线性吸收系数变化很 小;而 Zn 的线性吸收系数发生突变,导致能量 9.71 keV 时的吸收显著强于 9.61 keV 时的吸收.因此, 图 3(a)和(b)图像中衬度差别较大的地方,如图 3 (a)中箭头所示的块状区域,表明该区域含有元素 Zn.图 3(c)为(a),(b)相减后的结果.在这个图像 中,只有 Zn 的信息被保留,图像的灰度对应 Zn 的 含量,其中白色、衬度较高的区域表示含 Zn 量较高 的区域.

如前所述,将 9.71 keV 和 9.61 keV 时的 2 套 CT 图像相减,可以计算得到泡沫铝胞壁内部 Zn 含 量分布的定量化结果,如图 4 所示.图中给出了 xy



图 3 泡沫铝胞壁在 9.71 keV(a)和 9.61 keV(b)的断层图像及其减影像(c)

和 yz 两个平面上的分析结果.可以看到,铸态材料 中 Zn 的分布非常不均匀,高衬度白色区域表明高 Zn 含量的区域,为含 Zn 的金属间化合物,这种不均 匀分布将影响泡沫铝的性能. Ikeda 等^[14]采用此方 法分析了花岗岩中 Cs₂O 的三维分布,并比较了其 中一个断层面的分布与 EPMA 的二维数据,结果符 合良好.表明 K 边减影成像方法可以有效地标识材 料中元素的三维分布.

4.3.K 边减影成像的应用

利用 K 边减影成像技术,分析了泡沫铝材料固 溶处理过程中 Zn 元素分布及其演变.图5 为泡沫铝 胞壁的三维形貌及其在不同固溶时间处理后的元 素分布.图中仅仅显示了 Zn 含量大于 12% 的区域. 铸态材料中 Zn 的分布非常不均匀.经过长时间的 固溶处理后,Zn 的偏聚情况有所好转,特别是当固



图4 泡沫铝材料胞壁内部 Zn 含量分布

溶时间达到 10⁴s 后,高 Zn 含量的区域减小. 在固溶 处理过程中,第二相溶解、再分布,从而有效地消除 元素偏聚,达到均匀化的效果. Singh^[15]的研究结果 表明,铝合金中在固溶处理过程中,存在下列关系:

$$\frac{4}{\pi^2} \ln\left(\frac{g_0 + a}{g + a}\right) = -D\left(\frac{t}{L_0^2}\right),\tag{5}$$

其中 t 为固溶时间, g_0 和 g 为初始状态和固溶时间 为 t 时第二相的体积分数,a 为常数,D 为该温度下 的扩散系数(m^2/s), L_0 为第二相间距的二分之一. 随着时间的延长,非平衡第二相的数量将减少,与 本文中的结果一致.



图 5 泡沫铝胞壁三维形貌及其在固溶处理过程中的 Zn 元素分布 (a) 三维形貌; (b) 铸态; (c) 10²s; (d) 10⁴s

在图1(b)的金相组织和图3的断层图像中 均可以看到,泡沫铝胞壁中存在着微米级的细小 微孔.进一步研究发现,长时间保温将导致胞壁 中微孔的含量增加.定量分析结果表明,随着固 溶时间的延长,微孔的数量由铸态时的1486 增 加到1709和1794.泡沫铝胞壁中大量微孔的存 在不仅将影响泡沫铝的强度,且压缩变形时泡沫 铝中三分之一的微裂纹起源于微孔^[16],从而影 响其断裂行为.因此,应合理选择热处理的保温 时间. 最后,对柱状泡沫铝(φ7 × 7 mm)材料进行 了压缩实验.当应变达到10%后,切取一小块开 裂的泡沫铝胞壁进行 K 边减影成像,研究了胞壁 的断裂行为及断裂路径与元素分布、微孔的关 系.图6为一个典型的断裂形貌3D 图像及通过 吸收边减影成像方法得到的 Zn 分布结果.泡沫 铝胞壁中存在一些白色的区域,为 Zn 含量较高 的区域,其分布并不均匀.特别是在中部区域,含 Zn 的颗粒沿着一直线偏聚.在此区域存在微裂 纹,沿着 Zn 偏聚区域扩展,表明元素偏聚对材料 断裂产生不利影响.同时,裂纹前端存在一个粗大的微孔,由于微孔的反屏蔽效应^[17],将加速胞壁的断裂失效.研究表明^[18],胞壁的脆性开裂通常伴随着 Al-Zn-Mg泡沫铝的快速失效.因此,借助 K 吸收边减影成像技术可以确认元素偏聚和微孔存在对裂纹扩展的不利影响,从而有效分析多孔金属材料的断裂行为.



图 6 泡沫铝胞壁形貌 3D 图像与 Zn 含量分布

- [1] Banhart J, Weaire D 2002 Phys. Today 55 37
- [2] Liu C S, Han F S, Zhu Z G 1997 Acta Phys. Sin. 46 1585 (in Chinese) [刘长松、韩福生、朱震刚 1997 物理学报 46 1585]
- [3] Lefebvre L P, Banhart J, Dunand D C 2008 Adv. Eng. Mater. 10 775
- [4] Flannery B P, Deckman H W, Roberge W G, D'Amico K L 1987 Science 237 1439
- [5] Wang M, Hu X F, Wu X P 2006 Acta Phys. Sin. 55 4065 (in Chinese) [汪 敏、胡小方、伍小平 2006 物理学报 55 4065]
- [6] Zhang X Z, Xu Z J, Zhen X J, Wang Y, Guo Z, Yan R, Chang R, Zhou R R, Tai R Z 2010 Acta Phys. Sin. 59 4535 (in Chinese) [张祥志、许子健、甄香君、王 勇、郭 智、严 睿、常 睿、周冉冉、邰仁忠 2010 物理学报 59 4535]
- [7] Grodzins L 1983 Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 206 547
- [8] Scheckel K, Hamon R, Jassogne L, Rivers M, Lombi E 2007 Plant Soil 290 51
- [9] Guo R Y, Ma H J, Xue Y L, Xie H L, Deng B, Du G H, Wang M, Xiao T Q 2010 Acta Opt. Sin. 30 2898 (in Chinese) [郭荣 怡、马红娟、薛艳玲、谢红兰、邓 彪、杜国浩、王 敏、肖体乔 2010 光学学报 30 2898]
- [10] Rau C, Somogyi A, Simionovici A 2003 Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 200 444
- [11] Baruchel J, Buffière J Y, Maire E, Merle P, Peix G 2000 X-Ray

5. 结 论

利用元素吸收边附近两个能量上线性吸收系数的差别来标识和定量化评价元素的空间分布,与 CT技术相结合,成功地将 K 边减影成像技术运用 到泡沫铝材料的分析研究中.基于减影像得到了 Al-Zn-Mg泡沫铝材料胞壁上 Zn 分布的三维影像,直观 地表征 Zn 元素在胞壁上的三维分布情况和定量化 信息.同时与时间减影技术结合,直接观察了泡沫 铝胞壁中 Zn 元素在热处理过程中的变化,发现随 着固溶时间的延长,Zn 的偏聚情况逐渐减小.利用 该方法分析了泡沫铝的断裂行为,Zn 元素的不均匀 分布将影响泡沫铝胞壁的脆性断裂.研究结果表 明,K 边减影成像技术为材料中微量元素的三维表 征提供了一种有效手段.

感谢日本同步辐射研究所的铃木芳生博士和上杉健太 朗博士在本文实验工作中的帮助.

Tomography in Materials Science (Paris: Hermes Science Publications) p19

- Macgillavry C H, Rieck G D 1985 International Tables for X-Ray Crystallography. Volume III: Physical and Chemical Tables 2nd Edition (Dordrecht, Holland: D. Reidel Publishing Company) p161
- Prince E 2004 International Tables for Crystallography Volume
 C: Mathematical, Physical and Chemical Tables 3rd Edition (The Netherlands: Kluwer Academic Publishers) p206
- [14] Ikeda S, Nakano T, Tsuchiyama A, Uesugi K, Suzuki Y, Nakamura K I, Nakashima Y, Yoshida H 2004 Am. Mineral. 89 1304
- [15] Singh S N 1970 Scr. Metall. 4 147
- [16] Ohgaki T, Toda H, Kobayashi M, Uesugi K, Niinomi M, Akahori T, Kobayash T, Makii K, Aruga Y 2006 Philos. Mag. 86 4417
- [17] Zhang H, Toda H, Hara H, Kobayashi M, Kobayashi T, Sugiyama D, Kuroda N, Uesugi K 2007 Metall. Mater. Trans. A 38 1774
- [18] Toda H, Ohgaki T, Uesugi K, Kobayashi M, Kuroda N, Kobayashi T, Niinomi M, Akahori T, Makii K, Aruga Y 2006 Metall. Mater. Trans. A 37 1211

Synchrotron K-edge subtraction imaging and its application to metallic foams^{*}

Zhang Qiang^{1)†} Hiroyuki Toda²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

2) (Department of Mechanical Engineering, Toyohashi University of Technology, Aichi 441-8550, Japan)

(Received 10 March 2011; revised manuscript received 2 June 2011)

Abstract

On the basis of sudden change of linear absorption coefficient (LACs) in the vicinity of absorption edge, the synchrotron K-edge subtraction technique is developed to label the three-dimensional (3D) distribution of element. In this work, tomographic scans above and below the specific absorption edge of Zn are carried out and the subtracted image is used to identify and quantify the 3D distribution of Zn element inside the cell wall of Al-Zn-Mg foam. A non-uniform spatial distribution of Zn element is found in the cell wall of as-cast foam. After long solution tratment, the concentration of Zn element tended to be homogeneous. It is confirmed that the local agglomerated Zn-bearing particles exerta negative influence on the brittle cracking of the cell wall. The K-edge subtraction technique provides a powerful tool for the quantitative microstructure characterization of three-dimensional tissues.

Keywords: synchrotron radiation, K-edge subtraction imaging, element distribution, three-dimensional characterization **PACS**: 41.60. Ap, 87.59.-e

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51001037) and the JASRI Proposal, Japan (Grant Nos. 2008B1147, 2009B1374).

[†] E-mail: zhang_tsiang@ hit. edu. cn