

● 方克明 著

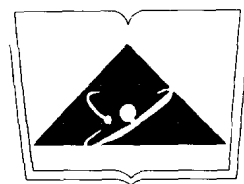
ATLAS

OF THE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF THE GRAPHITE IN CAST IRON

铸铁石墨形态和 微观结构图谱



科学出版社



国家自然科学基金委员会资助出版

铸铁石墨形态和微观结构图谱

ATLAS

OF THE MORPHOLOGY AND MICROSTRUCTURE
OF THE GRAPHITE IN CAST IRON

方克明 著

科学出版社

2000

内 容 简 介

本书为第一部以透射电镜照片为主的铸铁石墨图谱集。本书作者收集透射电镜和高分辨电镜照片 205 幅, 为推动和深入研究铸铁石墨变态机理做出了贡献。

本书可供从事冶金、材料科学、物理、电子等研究的科技工作者及高等院校相关专业师生阅读。

图书在版编目(CIP)数据

铸铁石墨形态和微观结构图谱 / 方克明著. - 北京:
科学出版社, 2000

ISBN 7-03-007438-6

I. 铸… II. 方… III. 石墨, 铸铁中的 - 相图 IV. TG143-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 08782 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717

中 国 科 学 院 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

2000 年 1 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1 / 16

2000 年 1 月第一次印刷 印张: 12 1 / 2

印数: 1—1500 字数: 287 000

定价: 35.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

前 言

铸铁中的石墨形态和微观结构对铸铁的性能起着重要的作用，但迄今为止，人们对铸铁中的石墨形态和微观结构并不十分清楚。

以往的铸铁石墨图谱大多是以光学显微镜或扫描电子显微镜为主要研究手段编制而成的。而用光学显微镜很难清晰地观察到石墨三维空间的立体形态；扫描电子显微镜也只适合观察试样的表面。后来，人们又研制了透射电子显微镜并逐步成为研究试样微观结构的重要仪器之一。透射电子显微镜的放大倍数很高，但是用透射电子显微镜研究铸铁中石墨的微观结构时，必须先把石墨制成电子束可以穿透的薄膜。由于把铸铁中的石墨制成透射电子显微镜可以研究的薄膜比较困难，因此目前用透射电子显微镜系统地研究铸铁中石墨微观结构的工作还不多。

作者经过多年研究，掌握了一种把铸铁中各种形态的石墨制成薄膜以供透射电子显微镜研究的实验技术。利用这一技术获得了铸铁中各种典型石墨微观结构的透射电子显微镜照片。为了推动铸铁中石墨变态机理的深入研究，作者把这些照片编辑成本图谱。为了对不同形态的石墨有比较系统而全面的了解，本图谱还收入了部分光学显微镜照片和扫描电子显微镜照片。

图谱中共收集透射电子显微镜照片 205 幅，扫描电子显微镜照片 101 幅，光学显微镜照片 38 幅。这些照片全部取自作者及其合作者的研究工作。

作者希望本图谱对完善铸铁中石墨的变质理论，以及改进铸铁生产工艺有所帮助。

在研制本图谱的透射电子显微镜、扫描电子显微镜工作中，苗柏和、袁逸、孙继光、裘宝琴、田连地同志和作者进行了密切的合作；王敏、沈安心、袁桂莲、曹永成、葛华勇、蔡艳芝参加了阶段性研究。王福明对照片的英文

说明给予了具体指导。对他们的工作，在此表示衷心的感谢。

作者特别感谢余宗森教授、黄惠松教授、胡汉起教授所给予的指导、支持和帮助。

诚恳感谢国家自然科学基金委员会对本课题及图谱出版给予的资助与支持。

由于作者水平有限，本图谱涉及面又比较宽，编制时间仓促，因此图谱中难免存在着不少缺点、错误，热忱地希望读者批评指正。

目 录

前 言

概 述	(1)
一、用透射电子显微镜研究铸铁中石墨微观结构的必要性	(1)
二、研究方法	(2)
三、铸铁中石墨微观结构特点	(3)
第一章 片状石墨	(4)
第二章 蠕虫状石墨	(37)
第三章 球状石墨	(69)
一、在实验室冶炼条件下,用金属铈(99.95%)处理的球墨铸铁中的 球状石墨	(69)
二、用镁处理的球墨铸铁中的球状石墨	(126)
三、用稀土-镁处理的球墨铸铁中的球状石墨	(134)
四、开花状球状石墨	(148)
五、大断面铸件中心的过球化石墨	(164)
六、深度开花球状石墨	(191)

概 述

一、用透射电子显微镜研究铸铁中石墨微观结构的必要性

铸铁中的石墨是多种多样的。铸铁的成分不同，或者熔炼工艺不同，或者变质剂或变质剂的量不同，都可以引起铸铁中的石墨从一种形态变成另一种形态。几十年来，许多研究工作者对铸铁中石墨的变态机理进行了大量的研究。早期的研究以光学显微镜手段为主，光学显微镜放大倍数和分辨率较低，很难对铸铁中石墨的变态问题进行深入的研究。

多年来许多研究者采用扫描电子显微镜对铸铁中的石墨开展了较深入的研究。扫描电子显微镜对研究石墨的立体形貌比光学显微镜进了一步。但扫描电镜一般常用来研究试样的表面，对研究试样的微观结构仍不理想。

透射电子显微镜是研究物质微观结构的重要仪器之一，但是，用透射电子显微镜研究物质结构时，必须首先把试样制成电子束可以穿透的薄膜，薄膜的厚度一般应为纳米数量级。

迄今为止，用透射电子显微镜研究铸铁中石墨微观结构的工作还不多或者还不系统。其重要原因之一是把铸铁中的石墨制成完整的纳米数量级薄膜比较困难，或者效率很低。基于上述原因，目前，铸铁中各种形态石墨的微观结构特点还不十分清楚。

经过多年研究，作者提出了一种把铸铁中的石墨制成薄膜以供透射电子显微镜研究的新方法。应用这一技术，用透射电子显微镜对铸铁中几种典型石墨的微观结构进行了研究。

要弄清铸铁中石墨的变态机理，首先必须深入研究铸铁中各种形态石墨的微观结构特点，因此用透射电子显微镜系统地研究铸铁中几种典型石墨的微观结构是非常必要的。

二、研究方法

1. 光学显微镜研究

在研制本图谱时，光学显微镜是一种辅助手段。采用光学显微镜主要是为了挑选有代表性的典型试样，对铸铁中不同形态的石墨进行初步观察。由于以光学显微镜照片为主的铸铁石墨图谱比较容易查到，因此本图谱只收入少量光学显微镜照片。

2. 扫描电镜研究

采用扫描电镜主要是研究铸铁中石墨的形态及其表面特征。

在把石墨制备成扫描电镜样品时，以往的工作常采用深腐蚀、离子轰击或热氧腐蚀处理。这些处理方法可能对试样有不同程度的损伤。

为了获得石墨的原始形貌，作者在制备石墨的扫描电镜样品时，采用了非水电解液电溶铸铁基体的方法，电解液的主要成分为无水甲醇、三乙醇胺、丙三醇、四甲基氯化铵，电解液的 pH 值为 8。用放射性同位素示踪法考查的结果证明，采用上述非水溶液电溶铸铁基体不损伤石墨。

扫描电镜的样品分两种，一种是把石墨从铸铁中完全萃取出来，然后重新放置在同一平面上进行扫描电镜研究。另一种是把铸铁磨成金相样后，再用非水溶液电溶法使原来处于金相面以下的石墨显露出来，石墨仍附着在基体的原来位置，用这种方法可以观察到石墨在铸铁中的存在状态。

3. 透射电镜及高分辨电镜研究石墨的微观结构

为了用透射电子显微镜和高分辨电子显微镜高效率地研究铸铁中几种典型石墨的微观结构，实验中采用了一种把石墨制备成薄膜的特殊方法。从石墨中切取薄膜的步骤是：

- (1) 用非水溶液电解法把铸铁试样中的石墨完全萃取出来；
- (2) 将萃取出来的石墨单层地镶置在金属铜中；
- (3) 用磨抛金相样的方法分别从单层石墨的两面进行磨抛，最后得到微米数量级的石墨薄膜；
- (4) 用离子减薄仪将微米数量级的薄膜减薄至纳米数量级；

(5) 对石墨进行透射电子显微镜和高分辨电子显微镜观察研究。

用上述方法制样，有如下特点：在一片 $\phi 3.0\text{mm}$ 或 $\phi 2.3\text{mm}$ 的透射电镜样品薄膜上可以同时获得许多石墨薄膜，因此提高了研究效率；从铸铁中萃取石墨和把石墨制成薄膜的过程中，不接触酸、碱和高温，因此不损伤石墨的原组织；薄膜的薄区大，石墨薄膜的完整性好，便于认识石墨的整体结构特点；由于采用定位镶样，可以比较准确地切取石墨中所期望位置的薄膜，从而为实现某些特殊研究目标提供了条件。例如：为了观察研究球状石墨的中心是否存在外来夹杂物核心，用上述制样方法切取了大量球状石墨直径附近的薄膜，获得了含有球化剂夹杂物核心的球状石墨的透射电子显微镜照片。

三、铸铁中石墨微观结构特点

铸铁中的石墨晶体属六方晶体。呈六角形排列的平面层内，原子间靠共价键结合。层间原子靠范德瓦尔斯力结合，层间结合力较弱，层间距为 $3.354\text{\AA}$ ，晶格常数为 $a=1.421\text{\AA}$ ， $c=6.708\text{\AA}$ 。沿六角形片层的方向为 $[10\bar{1}0]$ 方向，垂直片层的方向为 $[0001]$ 方向。

铸铁中的石墨为多晶体。由于石墨的生长条件与环境不同，石墨晶体沿 $[0001]$ 方向与沿 $[10\bar{1}0]$ 方向生长的速度亦不同。沿不同方向生长速度不同的晶体排列组合成一定形态的石墨。石墨在不同方向生长速度的变化和不同的排列组合方式是铸铁中石墨变态有待深入探讨的重要问题。

由光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、高分辨电子显微镜研究结果可以得出：

(1) 铸铁中的球状石墨的中心有一组含有球化剂的夹杂物核心；

(2) 铸铁中石墨相中球化剂的含量比基体中球化剂的含量高得多；

(3) 根据石墨的结构分析，铸铁中石墨变态的基本规律是：随着石墨晶体沿 $[0001]$ 方向生长速度的增加，石墨由片状石墨 $\rightarrow$ 蠕虫状石墨 $\rightarrow$ 球状石墨 $\rightarrow$ 开花状石墨 $\rightarrow$ 过球化石墨。

第一章 片状石墨(Flake Graphite)

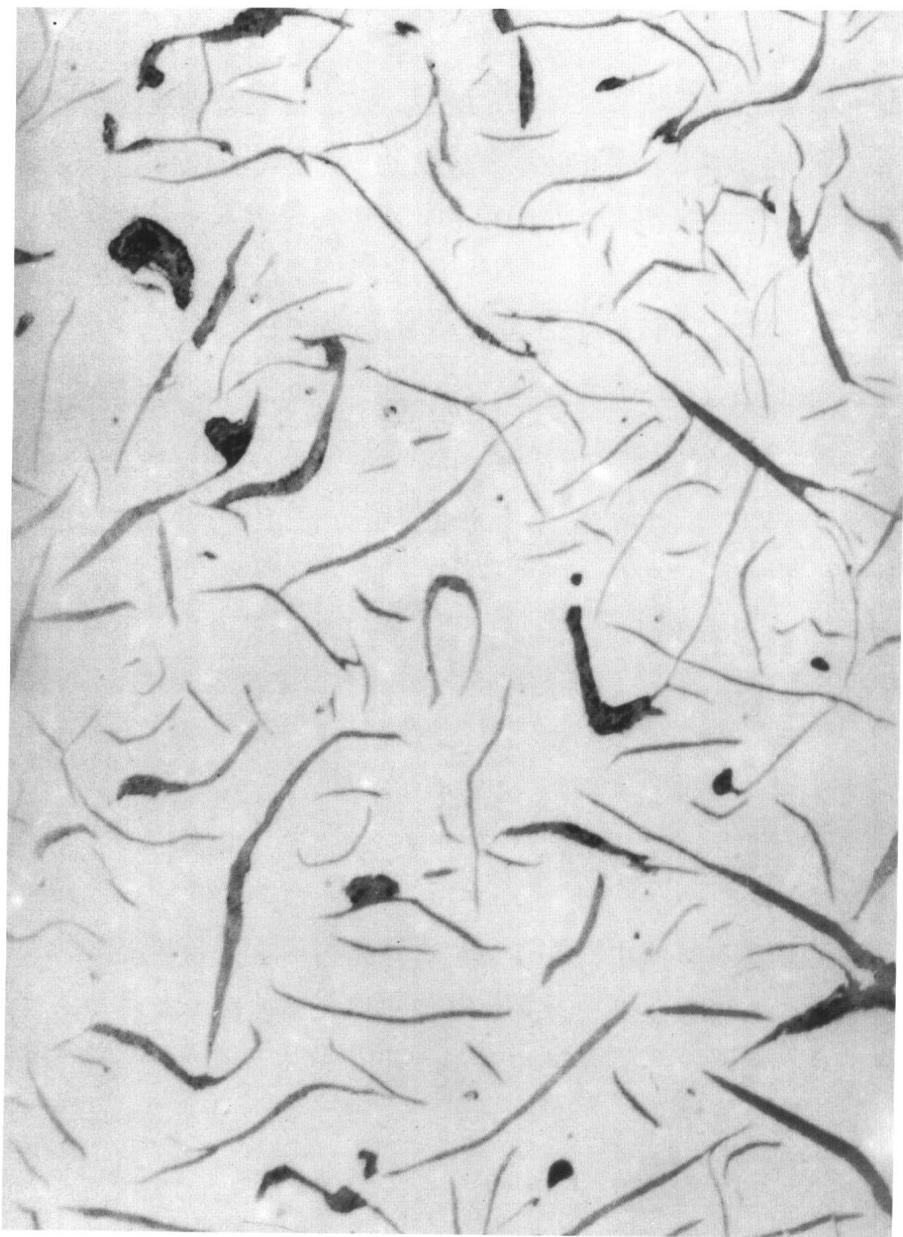


图 1-1 片状石墨的光学显微镜照片 300 ×

Fig.1-1 Optical micrograph of flake graphite 300 ×



图 1-2 萃取出来的片状石墨重新镶置后的光学显微镜照片 400 ×

Fig.1-2 Optical micrograph of flake graphite extracted from cast iron and then inlaid in metal 400 ×

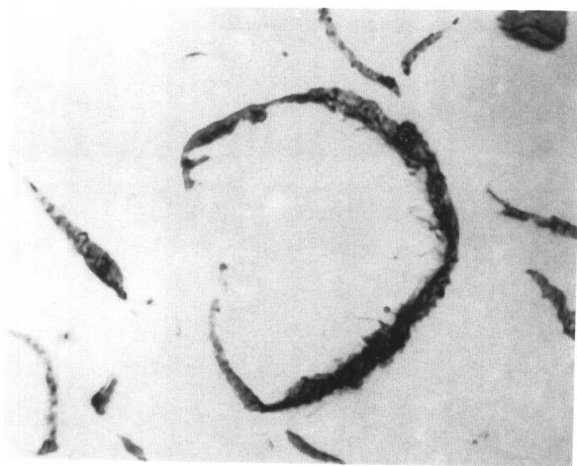


图 1-3 萃取出来的片状石墨重新镶置后的光学显微镜照片 400 ×

Fig.1-3 Optical micrograph of flake graphite extracted from cast iron and then inlaid in metal 400 ×

图 1-2 和图 1-3 中石墨截面呈环状，是由于萃取出来的片状石墨重新镶置时取重心最稳的状态所造成的。环形截面是片状石墨边周的截面。

The graphite in Fig.1-2 and Fig.1-3 are in the shape of ring since the flake graphite extracted from cast iron and then inlaid in metal take the most stable position for its center of gravity. The ring cross section is the section of the edge of the flake graphite.

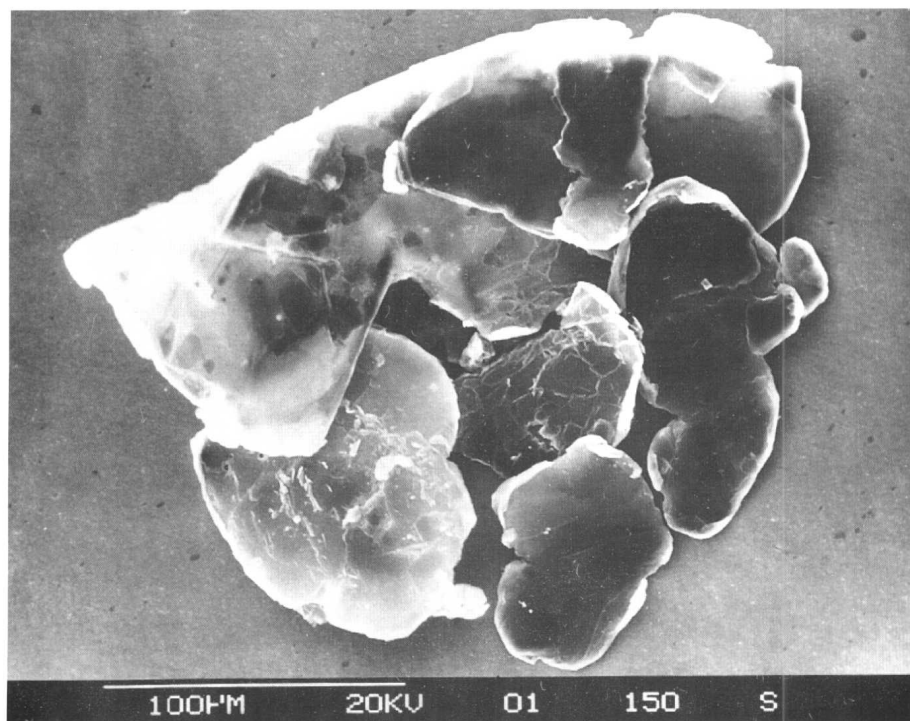


图 1-4 从一般灰口铁中萃取出来的片状石墨 (SEM)

Fig.1-4 SEM micrograph of flake graphite extracted from gray cast iron

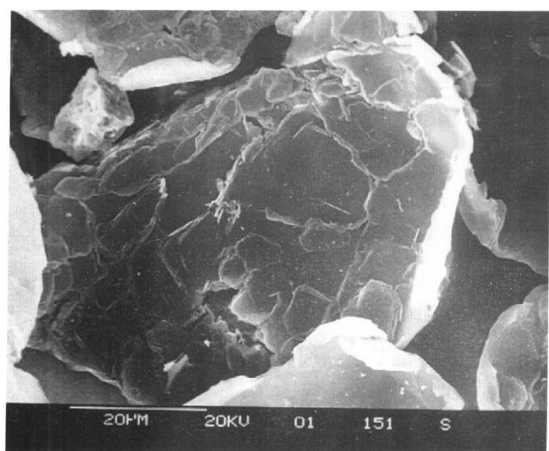


图 1-5 图 1-4 中片状石墨的局部 (SEM)

Fig.1-5 SEM micrograph of a part of flake graphite in Fig. 1-4

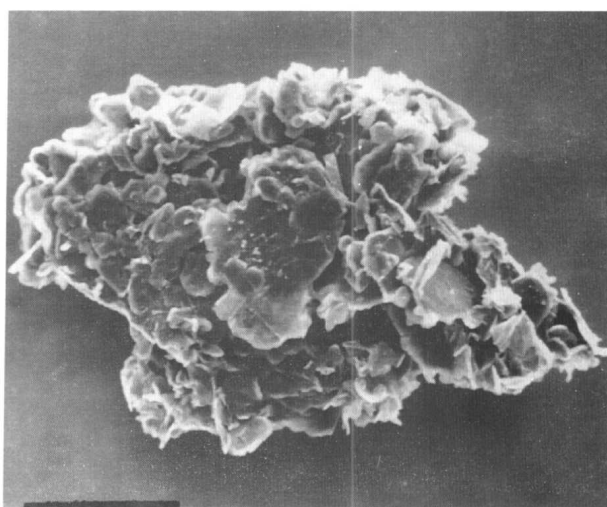


图 1-6 萃取出来的片状石墨的形貌 (SEM)

Fig.1-6 SEM micrograph of flake graphite extracted from cast iron

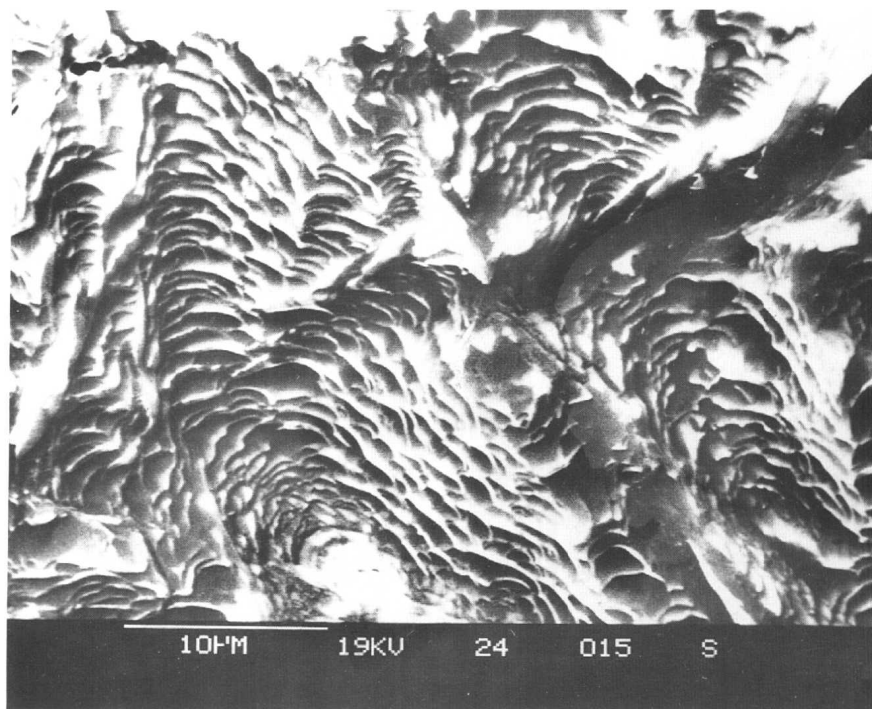


图 1-7 深腐蚀后片状石墨的形貌(SEM)

Fig.1-7 SEM micrograph of flake graphite,deeply etched

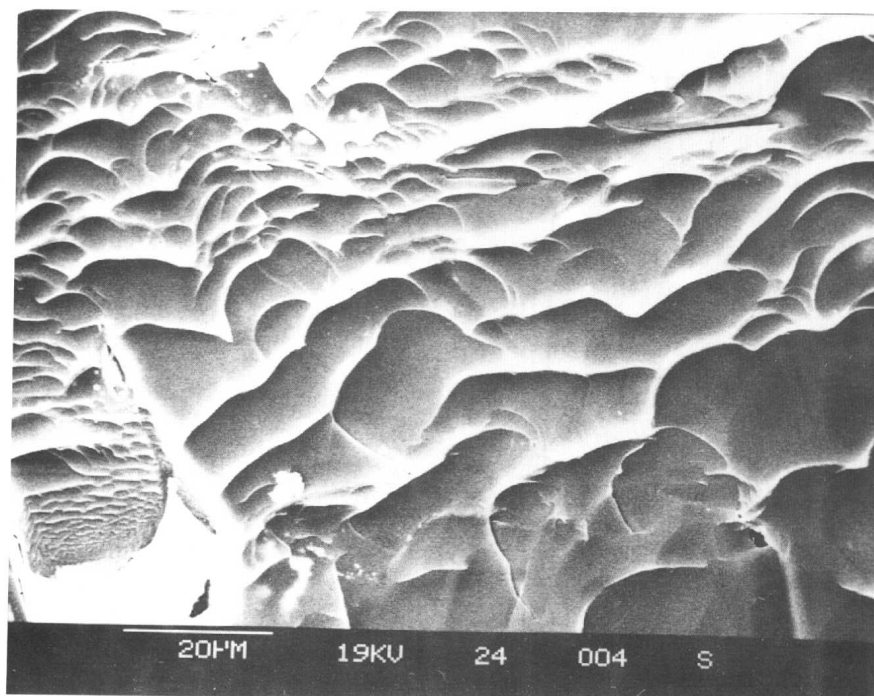


图 1-8 深腐蚀后片状石墨的形貌(SEM)

Fig.1-8 SEM micrograph of flake graphite,deeply etched

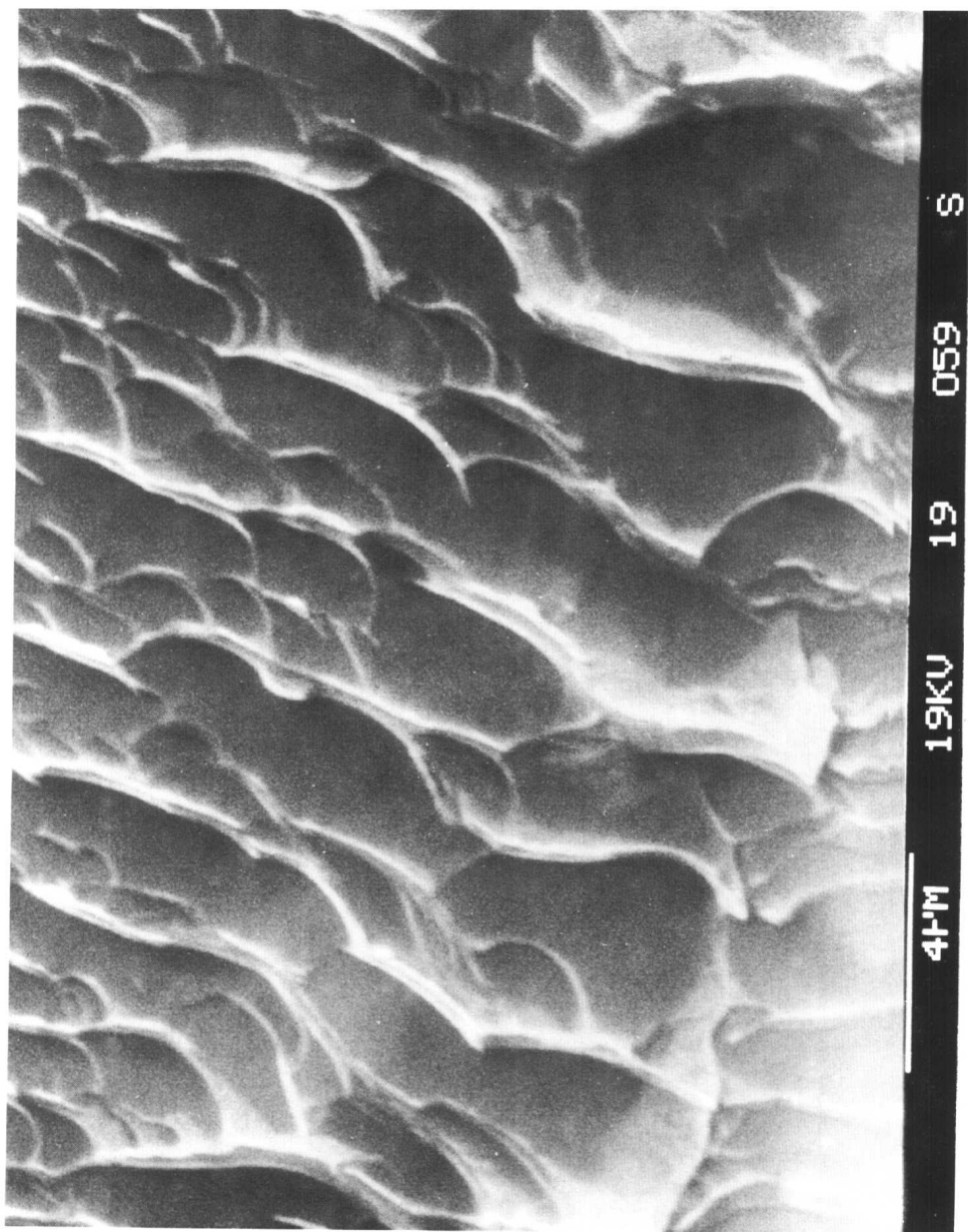


图 1-9 片状石墨断口的形貌 (SEM)

Fig.1-9 SEM micrograph of the fracture of flake graphite

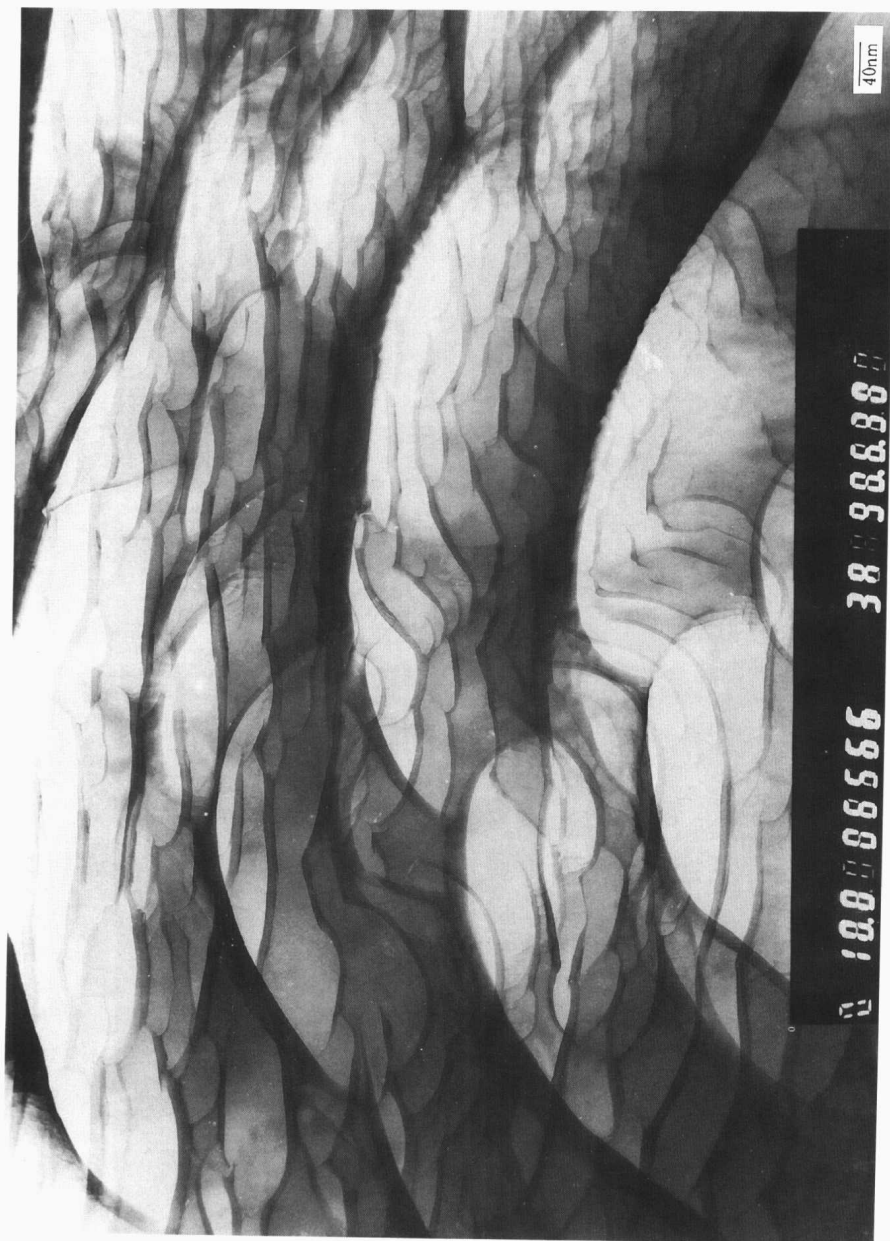


图 1-10 透射电镜下片状石墨的形貌 (TEM), 片层厚度为 $0.04-0.08\mu\text{m}$.

Fig.1-10 TEM micrograph of flake graphite, the thickness of graphite lamina is about $0.04-0.08\mu\text{m}$



图 1-11 图 1-10 中片状石墨局部的形貌(TEM, 明场)

Fig.1-11 TEM micrograph of a part of flake graphite in Fig.1-10(bright field)

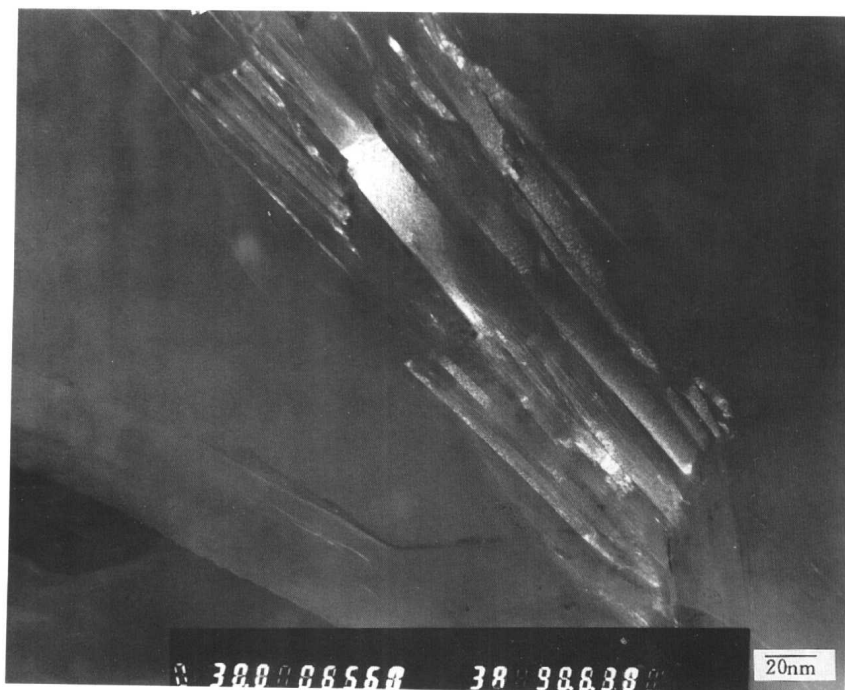


图 1-12 图 1-10 中片状石墨局部的形貌(TEM, 暗场)

Fig.1-12 TEM micrograph of a part of flake graphite in Fig.1-10(dark field)



图 1-13 图 1-11 中条状区衍射图

Fig.1-13 Diffraction patterns of area A in Fig.1-11



图 1-14 图 1-11 中条状区衍射图

Fig.1-14 Diffraction patterns of area A in Fig.1-11

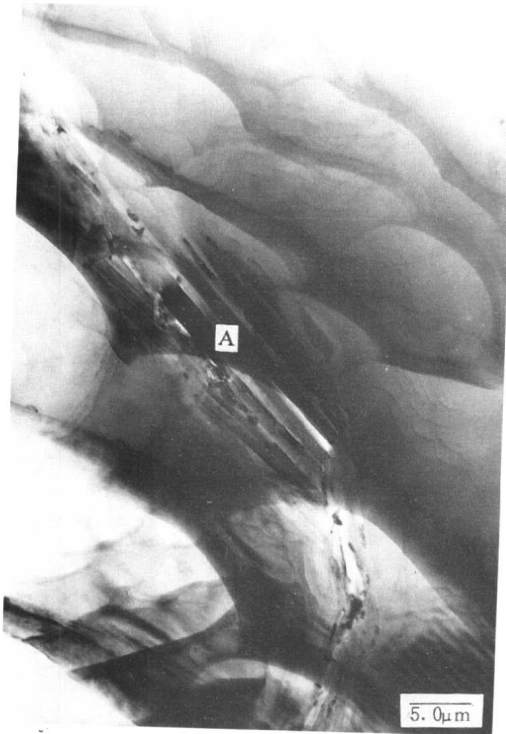


图 1-15 片状石墨局部形貌(TEM)

Fig.1-15 TEM micrograph of a magnified part of flake graphite

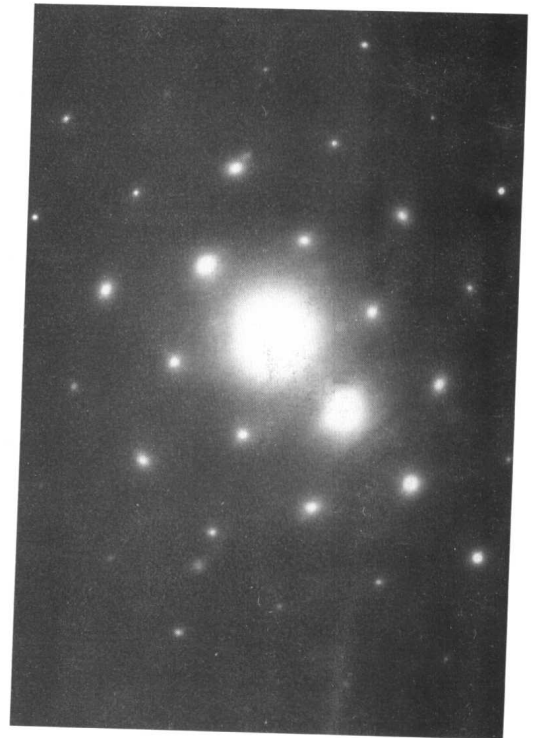


图 1-16 图 1-15 中 A 区衍射图

Fig.1-16 Diffraction patterns of area A in Fig.1-15