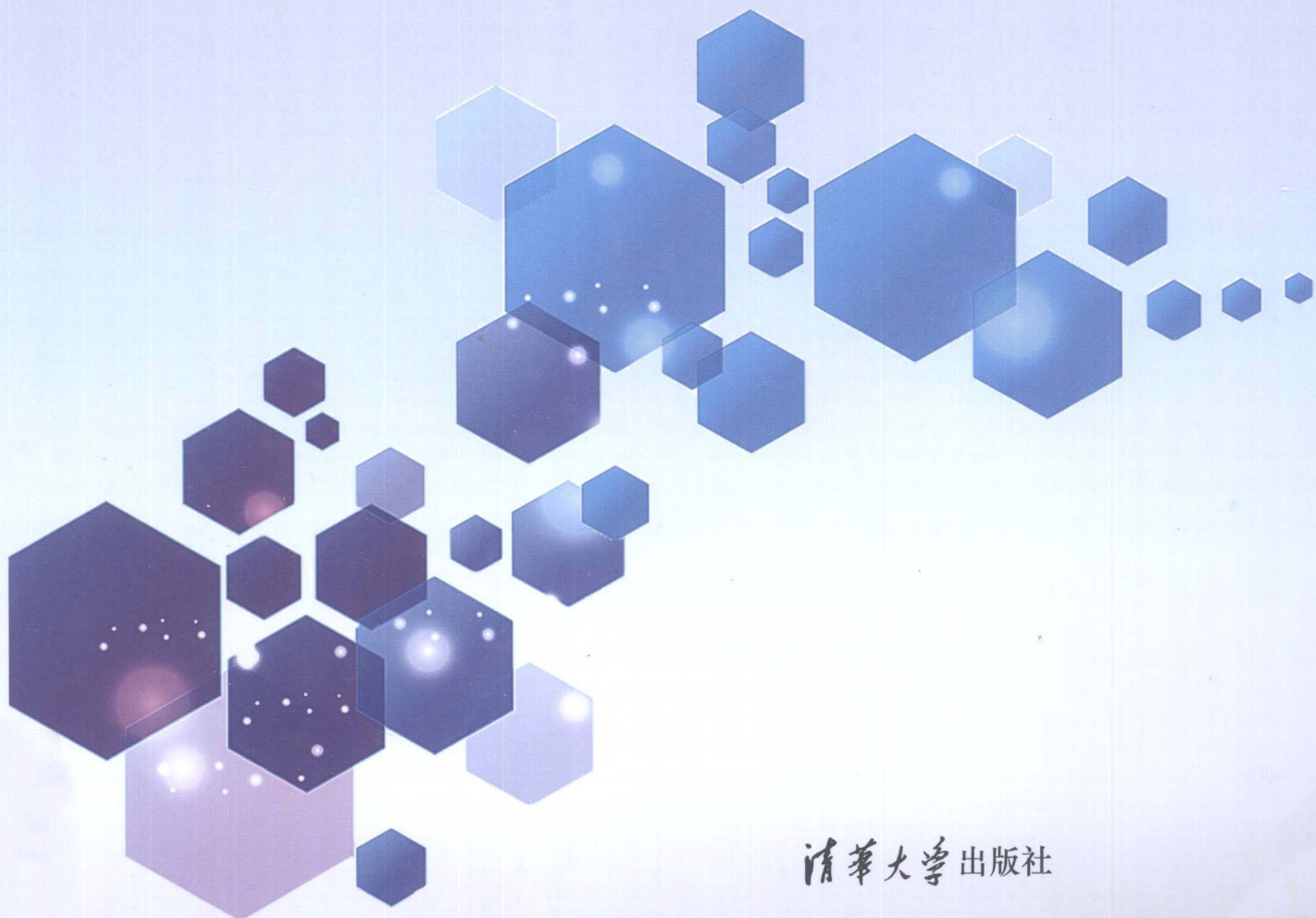


碳·索

—— 吴德海先生八十华诞论文集

魏秉庆 主编



清华大学出版社

碳 · 索

—— 吴德海先生八十华诞论文集

魏秉庆 主编

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本论文集为庆祝清华大学吴德海教授八十华诞,根据吴教授所领导的课题组二十几年来在纳米碳材料领域的研究成果精编而成,主要由三部分构成:①已毕业博士生的博士论文精简版汇编;②纳米碳材料最新进展综述;③指导研究生发表的10篇代表性科研论文。本论文集可作为材料与纳米科技等专业研究人员的参考书,也适用于对纳米碳材料感兴趣的非专业读者。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

碳 索:吴德海先生八十华诞论文集/魏秉庆主编.--北京:清华大学出版社,2014
ISBN 978-7-302-36258-6

I. ①碳… II. ①魏… III. ①碳-纳米材料-文集 IV. ①TB383-53

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第076279号

责任编辑:庄红权

封面设计:李双秀

责任校对:赵丽敏

责任印制:赵红英

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦A座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 刷 者:三河市中晟雅豪印务有限公司

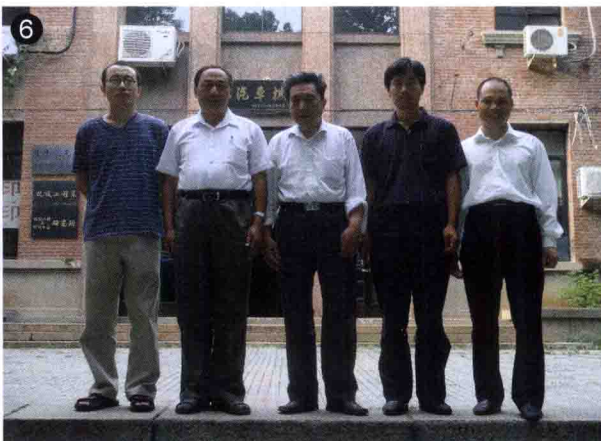
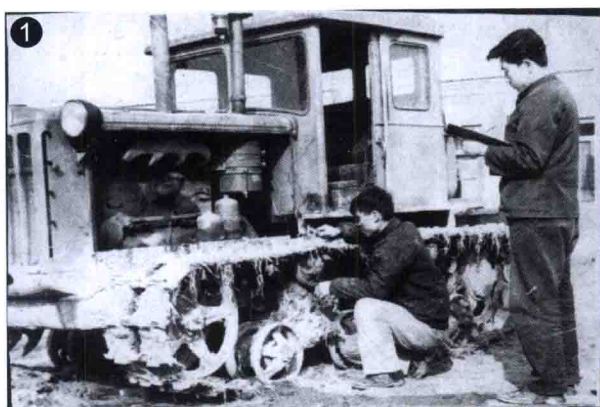
经 销:全国新华书店

开 本:210mm×297mm 印 张:19.5 插 页:1 字 数:549千字

版 次:2014年6月第1版 印 次:2014年6月第1次印刷

定 价:150.00元

产品编号:059589-01



① 1962年，在北京南苑现场指导拖拉机罗履带板装配
③ 1980年，在广东讲学
⑤ 2007年，国家自然科学二等奖

② 1996年，在江西铜矿机修厂现场指导贝氏体球墨铸铁生产
④ 1988年，与魏秉庆博士
⑥ 2007年，汽车楼前



- | | |
|-------------------|-----------------|
| ① 2005年, 与朱艳秋博士 | ② 2008年, 实验室合影 |
| ③ 2009年, 与郑明新教授交谈 | ④ 2010年, 与研究生交谈 |
| ⑤ 2010年, 伏案工作 | ⑥ 2011年, 生日 |

序

《碳 索》记述了清华大学机械工程系“纳米材料”课题组从研究古老的铸铁材料中的碳转到从事碳纳米材料研究的历程。

20 世纪 70 年代末期，中国、美国和芬兰彼此独立、又几乎同时宣布各自成功研制出了贝氏体球墨铸铁。其中，中国研究成功的是下贝氏体和少量奥氏体组织的球墨铸铁，美国研究成功的是下贝氏体和少量马氏体组织的球墨铸铁；而芬兰研究成功的则是上贝氏体和 20%~40% 的奥氏体组织的球墨铸铁。特别是芬兰研究的这种球墨铸铁性能优异（在伸长率相同的条件下，抗拉强度比普通球墨铸铁提高了 1 倍），因而首先在世界工业发达国家取得了迅速发展。但是，要生产这种等温淬火球墨铸铁，需要加入贵重的钼、铜等合金元素，且等温淬火所需的盐类介质污染环境。

20 世纪 80 年代，基于全国矿山、水泥和电力系统对磨球每年有百万吨的迫切需求，课题组开展了贝氏体球墨铸铁磨球的研究。通过成分设计、特定的热处理以及微量元素的引入，开发出了一种新型贝氏体球墨铸铁磨球。其特点是：合金来源广泛、价格便宜，采用特殊的淬火介质，成本低、无污染，工艺简便易行。经鉴定认为，“磨球的组织和化学成分设计新颖合理，对我国的贝氏体球墨铸铁的推广应用具有开拓性”。因此，1991 年获国家级新产品证书；1994 年获机械工业部科技进步二等奖；1996 年获国家教委科技进步（推广）二等奖；1998 年贝氏体球墨铸铁磨球列入国家标准。这种磨球的生产技术已转让全国各地数十家企业，经济效益和社会效益显著。此外，课题组还与长春汽车厂合作，将奥氏体贝氏体球墨铸铁用于汽车上，于 1991 年投入生产，提高了零件的使用寿命，降低了成本。为此，获联合国 TIPS (Technological Information Promotion System) 颁发的“发明创新科技之星奖”（1994 年）。

在人类进步的文明史中，铁器时代曾占有重要的位置。至今，铸铁仍是铸造金属中的主要材料（在全世界铸件的年产量中，至今，各种铸铁仍占全部铸件重量的 70% 左右）。在铸铁的发展史中，随着石墨形貌和基体组织的改变，铸铁的抗拉强度从 1860 年有记录的 $60\sim 80\text{N/mm}^2$ ，至今最高可达 1200N/mm^2 ，大约提高了近 20 倍。但是，再大幅度提高铸铁的力学性能潜力已不会很大了。为此，课题组决定放弃有关铸铁的继续研究，转而开发新的研究领域，确定新的研究方向。

从科学研究的角度，选题并确定研究目标至关重要。这有如采矿，要确定是否有足够的含金量值得开采。从古至今，中外的科学研究实践表明，必须在科学发展的前沿确定研究课题。特别是近代科学技术的进步表明，对人类社会文明进步最有影响的研究成果以及最新的学术思想，主要是在各国的大学里产生。诺贝尔科学奖被认为是“人类活动的最高成就”，是对“人类文明贡献的一项重大标志”。自 1901 年开始颁发诺贝尔科学奖至今，已有 800 多位科学家获此殊荣（其中包括伟大的物理学家爱因斯坦）。据不完全统计，这些科学家大多都是在大学里任教，他们的研究成果也主要是在大学里完成的。因此，置身于研究型大学里的课题组，肩负着培养高级专门人才和发展科学的双重任务。

20 世纪 90 年代， C_{60} 和碳纳米管的相继发现表明，它们的发现均是由于碳元素形态的改变所导致的。这与铸铁里的石墨有相似之处，改变石墨的尺寸、形态与分布，可使铸铁性能有数量级的提高。为此，基于已经积累的关于 Fe-C 合金的物理冶金知识，特别是基于对材料的结晶与凝固的科学知识；也是基于人类科学技术的发展趋势，作为人类文明社会四大支柱之一的材料科学已经开始步入了纳米时代，课题组于 1992 年确定了新的研究方向——碳纳米材料的研究。

课题组对碳纳米材料(C_{60} 、碳纳米管、石墨烯)的制取、组织结构、性能及其潜在的应用,进行了大量工作。制成了超长的(20~40cm)单壁、双壁碳纳米管宏观体,研究了它们的性能,单壁碳纳米管的抗拉性能比当时已发表的性能提高了4倍;利用双壁碳纳米管的发光行为,制成灯泡,具有明显的节能效果。研究发现,碳纳米管经激光辐照可以转变成金刚石,并且,碳纳米管可以促进CVD金刚石的形核。碳纳米管与高分子材料(环氧树脂、尼龙、有机玻璃)形成复合材料,以及碳纳米管与金属基合成复合材料的研究表明,碳纳米管均有使基体强化的作用。研究了各种形态的碳纳米管在环保领域中的应用。采用碳纳米管制成压制宏观体制作超级电容器等均取得了进展。

实现了定向碳纳米管薄膜的快速、可控生长,薄膜厚度达 500cm^2 、厚度6mm,是当时合成面积最大、厚度最厚、生长速率最快的碳纳米管薄膜。在此基础上,研究制成薄壁碳纳米管的技术。建立了碳纳米管-硅异质结太阳能电池模型,开展了碳纳米管应用于光伏电池的研究,使转换效率达到了13.8%。此外,还制取了网状石墨烯宏观体,开发了其潜在应用。此外,采用电弧法、催化裂解法制备了各种形态的碳纳米管,对其结构、晶化行为以及生长过程进行了相应的研究。

在培养研究生的过程中,至今在碳纳米材料领域已发表、并由SCI收录的论文200余篇,论文引用3000余次。其中,一篇论文发表在《Science》期刊上。由于在碳纳米管宏观体研究取得的进展,2006年获国家自然科学二等奖。在培养的研究生中,3人先后获全国百篇优秀博士学位论文奖。与其他老师合作于2009年共获“材料加工工程建设与创新型人才培养”国家级教学成果二等奖。

本论文集由三部分组成。第一部分为课题组13篇博士论文的精编版。论文集的第二部分为碳纳米材料相关领域的综述性论文,分别由课题组部分已毕业的博士撰写,阐述各自最近的研究成果和进展。论文包括:美国Delaware大学的魏秉庆教授(课题组第1位博士毕业生、中组部第七批国家千人计划入选者)撰写的可拉伸的碳纳米器件综述及展望;南昌大学曾效舒教授撰写的碳纳米管复合材料的研究现状;北京大学曹安源教授(2001年博士毕业,全国百篇优秀博士学位论文,国家杰出青年科学基金获得者)撰写的碳纳米管海绵体的研究进展;清华大学朱宏伟教授(2003年博士毕业,清华大学首位以第一作者在Science发表论文的研究生,全国百篇优秀博士学位论文)综述纳米碳材料的可控生长的研究进展;青岛大学李延辉教授(青岛大学“第二层次”特聘教授)撰写的碳纳米管污水处理方面的研究进展;清华大学韦进全副教授(2004年博士毕业,全国百篇优秀博士学位论文)撰写的碳纳米管/硅太阳能电池的研究进展。第三部分附录了近年来课题组在纳米碳材料领域发表的具有影响力的10篇论文,分别发表在Science、Nano Letters、Advanced Materials等高水平期刊上,展现了课题组在纳米碳材料可控制备、结构表征及能源、环保应用的代表性工作。论文按原期刊版式编排,未作改动,以保证原有风格和信息的完整性。

吴德海

2014年于清华大学

前言

碳是自然界中与人类最密切相关、最重要的元素之一。科学家们通过长期的研究和探索，逐步发现了碳素材料，特别是纳米碳材料独特的物理、化学和材料特性，在力学、光学、热学、电学、化学稳定性以及表面与界面特性等很多方面比其他材料更为优异，因此其具有广阔的应用前景并已在许多领域为人类做出了贡献。围绕碳材料的科学研究由来已久，近年来随着碳纳米管和石墨烯的发现及研究的深入，该领域的研究更是不断地被推向新的高度。无数的科学家和科学工作者们倾其毕生精力，致力于该领域的研究，并取得了令人瞩目的成果，吴德海先生就是其中的杰出代表。

吴德海先生 1956 年大学毕业至今，一直在清华大学从事有关碳材料的研究，从铸铁中微观尺度的石墨到目前被广泛研究的碳纳米管和石墨烯，在科学研究和学生培养方面取得了无人比肩的显著成绩。至今已发表 SCI 论文 200 余篇，论文引用 3000 余次，多次获得国家和省部级的科研奖励，所培养的学生中有多人获得全国百篇优秀博士学位论文和清华大学优秀博士论文奖。吴德海先生一生淡泊名利，教书育人，德高望重，始终活跃在教学科研的第一线，时至今日八十高龄，仍然在为祖国的科学和教育事业发挥着余热，硕果累累，实是我们的楷模。“碳·索”即探索，正是表达了吴老先生一生都在致力于碳材料及相关领域的不断科学探索。他严谨的治学态度，至高的科学修养，忘我的敬业精神，不倦的育人品行以及低调的行事风格，为所有接触过吴先生的人所称道、所折服，这些也正是我们这些吴先生的弟子们希望从我们自己身上传承下去的美德。

本书选编了吴德海先生弟子们历年来的博士毕业论文精华版、代表性学术论文精选及综述与展望文章等多篇，围绕碳材料领域，尽可能展现在吴德海先生常年悉心指导和教诲下，我们这些科研工作者们多年的研究成果。

本书在选编过程中，得到了吴德海先生弟子们的积极响应，我们认为这种方式是同行交流的绝好机会，算是我们的一份答卷，也是对吴德海先生最好的报答。我们希望能藉此论文集的出版，为进一步推动碳材料的研究尽我们的绵薄之力，同时也诚恳欢迎同行专家学者的意见和建议。

在此特别感谢清华大学出版社和西北工业大学的大力支持，感谢朱宏伟博士和贾怡博士的大量征集和编撰工作，感谢吴先生弟子的大力支持，使该论文集在较短的时间内得以顺利出版。

魏秉庆

2014 年春

目 录

第一部分 博士论文精编

抗磨贝氏体球墨铸铁及强化机制.....	魏秉庆, 1992 年 (3)
上引连铸凝固过程的研究.....	朱跃峰, 1995 年 (17)
巴基管及其工程材料的研究.....	朱艳秋, 1996 年 (22)
碳纳米管促进 CVD 金刚石形核的研究.....	曾效舒, 1998 年 (28)
快速凝固碳纳米管/金属基复合材料的研究.....	李玉宝, 1999 年 (35)
浮动催化法碳纳米管的制备及其晶化行为的研究.....	慈立杰, 2000 年 (44)
碳纳米管压制体的性能及工程应用的研究.....	马仁志, 2000 年 (59)
定向生长碳纳米管薄膜的研究.....	曹安源, 2001 年 (71)
碳纳米管的制备及其在环境保护中的应用研究.....	李延辉, 2003 年 (82)
单壁碳纳米管宏观体的合成及其性能研究.....	朱宏伟, 2003 年 (94)
双壁碳纳米管的合成及其电学与光学性能的研究.....	韦进全, 2004 年 (108)
碳纳米管薄膜-硅异质结太阳电池.....	贾 怡, 2011 年 (122)
网状石墨烯的制备、性能及应用研究.....	李 琥, 2013 年 (136)
碳纳米管海绵及其复合材料的超级电容器应用.....	李培旭, 2014 年 (149)

第二部分 研究综述

A Perspective: Carbon Nanotube Macro-films for Energy Storage

碳纳米管宏观薄膜的能量存储研究展望

..... Zeyuan Cao and Bingqing (B.Q.) Wei (曹泽源, 魏秉庆) (165)

碳纳米管增强镁/铝基复合材料弹性模量的研究现状

..... 袁秋红, 曾效舒, 刘 勇, 周国华, 罗 雷, 吴俊斌 (194)

三维多孔碳纳米管海绵及其复合结构: 制备、性能及应用..... 桂许春, 李培旭, 曹安源 (204)

Growth and Structure Control of Carbon Nanomaterials

纳米碳材料生长过程与结构控制..... Hongwei Zhu (朱宏伟) (222)

碳纳米管作为吸附剂在污水处理中的应用研究..... 李延辉, 杜秋菊 (231)

碳纳米管/硅太阳电池的研究进展..... 韦进全, 贾 怡 (246)

附录 代表性论文

Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites

..... *Materials Science and Engineering A*, 1999 (253)

Study of electrochemical capacitors utilizing carbon nanotube electrodes

..... *Journal of Power Sources*, 1999 (259)

Grapevine-like growth of single walled carbon nanotubes among vertically aligned

multiwalled nanotube arrays..... *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2001 (263)

Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands	<i>SCIENCE</i> , 2002 (266)
Carbon nanotube filaments in household light bulbs	<i>APPLIED PHYSICS LETTERS</i> , 2004 (269)
Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes	<i>Carbon</i> , 2003 (272)
Ultrathin Single-Layered Membranes from Double-Walled Carbon Nanotubes	<i>ADVANCED MATERIALS</i> , 2006 (278)
Double-Walled Carbon Nanotube Solar Cells	<i>NANO LETTERS</i> , 2007 (284)
Achieving High Efficiency Silicon-Carbon Nanotube Heterojunction Solar Cells by Acid Doping	<i>NANO LETTERS</i> , 2011 (289)
Multifunctional graphene woven fabrics	<i>SCIENTIFIC REPORTS</i> , 2012 (294)

第一部分 博士论文精编

抗磨贝氏体球墨铸铁及强化机制

魏秉庆，1992 年

摘要：通过对传统的三代抗磨材料的分析以后，以奥氏体-贝氏体球墨铸铁为技术思路，研制出一种新型抗磨材料——抗磨贝氏体球墨铸铁。通过合金元素锰替代贵重金属镍、钼和铜，配以合适的硅和硼，可以在连续冷却条件下获得以贝氏体组织为主，有一定量奥氏体和马氏体，以及弥散分布的少量碳化物的基体组织。此时材质具有优异的强韧性能，它作为新一代的抗磨材料，可以满足日益提高的使用要求，为抗磨材料的发展开辟了新的途径。

为此，本文首先研究了化学成份和热处理对基体组织和性能的影响；揭示了元素硼在球墨铸铁中的存在形式及其对组织强化的作用；采用独特的水溶液介质使热处理工艺得以简化。其次，从热力学、动力学和晶体学方面研究了球墨铸铁中贝氏体的形成机制。研究结果表明，球墨铸铁中贝氏体是以形核与长大方式形成；贝氏体优先在石墨/基体界面形核，并向奥氏体中长大；贝氏体长大是以台阶方式进行。在此基础上，建立了相应的贝氏体形核模型和贝氏体长大模型，并得出贝氏体的形核和长大速率均受控于碳原子的扩散，而碳原子的扩散途径则主要是通过贝氏体向石墨扩散的结论。由此从本质上揭示了球墨铸铁中贝氏体形成的独特机制。

再次，对贝氏体晶粒、弥散析出碳化物、位错密度以及固溶强化等强化因素进行了研究，建立了抗磨贝氏体球铁的强化机制。结果表明，贝氏体晶粒大小和弥散析出碳化物是主要强化因素；位错和固溶强化有附加作用。由此，从理论上解释了抗磨贝氏体球墨铸铁具有高度强韧性的原因，并从理论上指出了提高球墨铸铁强韧性的技术途径。

最后，通过抗磨贝氏体球铁在磨球上的应用，研究了该种磨球的物理冶金及其生产，并考核了该种磨球在铜矿、铁矿、金矿、水泥和发电等领域的使用情况。实践表明，这种磨球具有优异的机械性能和使用性能，既可用于矿山湿磨条件；又适用于水泥、发电等干磨条件。球耗与国外合金锻钢球相当，而其价格只是合金锻钢球的 1/2。该种磨球所选用合金元素来源广泛，价格便宜，且工艺过程简便。这种贝氏体球铁磨球的推广应用已经取得了显著的经济效益和社会效益。

关键词：球墨铸铁，贝氏体，抗磨材料，强化机制，磨球

论文主要工作

1. 课题背景和意义

随着我国经济建设的发展，冶金矿山、建材、电力等工业领域需要更快的发展，为此，抗磨材料的发展将是这些工业发展的基础。我国每年用于破碎、制粉的抗磨材料消耗是非常巨大的，以球磨机用磨球为例，每年要消耗 100 多万吨；水泥工业按 1991 年全国的水泥产量 2.48 亿吨计算，要消耗锻钢球 25 万吨左右。国外在这方面的费用也十分可观，欧洲共同体每年为 20 亿美元，美国则高达 60 亿美元。因此，提高抗磨材料的使用寿命和降低成本就成为国内外研究和生产部门迫切需要解决的重大课题。

尽管白口铸铁和钢相比有绝对优势的抗磨性能，但其冲击韧性却远不及钢，使白口铸铁在带有冲击的易磨损件上的应用受到很大限制。纵观国内外白口铸铁的研究现状，近几十年内约有一

半工作是研究高韧性白口铸铁和寻找克服白口铸铁脆性的新途径、新工艺。从珠光体白口铸铁发展到马氏体白口铸铁,抗磨性能有了较大提高,这在抗磨铸铁发展史上是一次飞跃。以后,从低合金化发展到高合金化,使韧性和抗磨性均有很大提高,这又是一次飞跃。现在为了更进一步提高抗磨铸铁的综合性能,尽管有许多研究者尝试过合金化、热处理等手段,但都没有取得突破性成果。

近些年来人们逐渐认识到,要进一步扩大白口铸铁的应用领域,更多地取代耐磨钢件,在保证抗磨性条件下提高白口铸铁的韧性将是主攻目标。为此,首先要使白口铸铁中的脆性相碳化物向孤立化和球化发展,减小对基体的割裂作用,充分发挥基体的吸收裂纹能力。现有许多研究者通过合金化、热处理、变质处理等途径,改善碳化物形态,以提高基体的韧性。另外,铸铁中的马氏体含碳量高,脆性大,所以要提高白口铸铁的韧性,不仅要改善碳化物的形态,还必须韧化基体,使其有最好的强韧配合。

目前国内外公认的高铬白口铸铁具有优异的耐磨性能,它作为第三代抗磨材料由于以下两方面的原因,在应用领域受到了限制:一是生产成本低,这不仅是因为原材料价格高,而且还需用电炉熔炼;二是在矿山湿磨条件下不宜使用。而矿山湿磨所需磨球占全部消耗的70%,水泥和发电所消耗的磨球分别占20%和10%,从而造成高铬白口铸铁使用的局限性。锻(轧)制钢球在我国占据着矿山用量的绝大部分市场,但由于其耐磨性较差,钢材的消耗很大,而采用合金钢磨球则价格昂贵。中锰球墨铸铁虽然具有生产成本较低的特点,但它的生产控制不稳定,造成了性能的不稳定,破碎率高,耐磨性差,已经在逐渐失去市场。因此,研制开发新型抗磨材料就具有重要的国民经济意义,并且新型抗磨材料应解决以下几个问题:从使用性能上看,它不仅要有较高的硬度,同时也应有较高的韧性,这是具有优异耐磨性的必要条件;从生产上看,应是技术经济合理而又简便易行;从市场上看,应具有广泛的应用前景,既可用于湿磨条件,又可用于干磨条件;从发展上看,与现有抗磨材料相比,应具有显著的经济效益,并且不应受到资源条件的限制,有进一步开发的前景。基于上述分析,本文研制开发了具备以上条件的新一代抗磨材料——抗磨贝氏体球墨铸铁。并且从理论上和应用实践上证明了该种材料作为新一代抗磨材料的合理性和具有广阔的发展前景。

2. 技术思路和研究内容

奥氏体-贝氏体球墨铸铁(austempered ductile iron, ADI),是20世纪70年代末期研制成功的,具有强度、塑性和韧性都很高的综合机械性能,特别是,这种球墨铸铁具有很高的弯曲疲劳强度和良好的耐磨性,被誉为是近30年来铸铁冶金方面的重大成就之一。目前ADI的获取途径即是通过加入Ni, Mo, Cu等合金元素,采用等温淬火热处理的方法来获得,这时的组织是以贝氏体为主,有部分马氏体和残余奥氏体,这种组织比单一的马氏体组织或单一的贝氏体组织具有更好的强度和韧性配合。实践证明,这种组织也具有优异的耐磨性能,但是要获得这样的基体组织,必需加入贵重的合金元素(Ni, Mo, Cu等)和采用等温淬火处理,因而在很大程度上使其应用范围受到限制。为此,通过合金元素的替代和热处理工艺的研究,以获得贝氏体球墨铸铁作为新一代的抗磨材料,就是本文的研究任务。在成分设计上进行新的研究,用廉价合金锰和硼取代贵金属;采用简便易行的热处理工艺,从而获得以贝氏体为主体的新一代抗磨材料。

论文的研究内容大致分为两部分:

在实践方面,主要是设计开发抗磨贝氏体球墨铸铁。通过合金元素锰、硅以及硼替代贵重合金元素,研究了化学成分对基体组织和性能的影响;通过热处理研究了不同冷却方式、不同冷却速度对基体组织和性能的影响;采用合理有效的独特热处理技术使工艺过程简化;通过新型抗磨材料在磨球上的应用,研究了磨球的物理冶金以及磨球的试生产和批量生产。在此基础上对磨球进行实际工况考核,先后考核了该种磨球在铜矿、铁矿、金矿、水泥以及发电等领域的使用情况。

在理论方面的主要研究内容有:

(1) 从热力学, 动力学和晶体学方面研究了球墨铸铁中贝氏体的形成机制, 其中包括贝氏体的形核和贝氏体的长大。研究了贝氏体的形核位置; 建立了球墨铸铁中贝氏体的形核模型; 分析了贝氏体的形核驱动力; 探讨了贝氏体的微观形貌特征和分枝现象; 建立了贝氏体长大模型, 并给出了贝氏体转变的定量关系。

(2) 建立了抗磨贝氏体球墨铸铁的强化机制, 其中包括贝氏体片层厚度与晶界强化; 贝氏体转变中弥散析出碳化物的强化; 以及贝氏体的位错强化等。

3. 主要学术成就与贡献

1) 化学成分对组织和性能的影响

(1) 合金元素的选用原则

从合金元素的作用性质看, 锰是最合适的替代元素。这是因为: 锰是较便宜的合金; 我国有丰富的资源; 锰能有效地降低奥氏体向珠光体转变的温度, 扩大奥氏体区, 增加奥氏体的稳定性和淬透性, 并能显著地降低 M_s 点。锰的最大缺点是容易在晶粒边界呈正偏析和形成碳化物, 从而降低材质的塑性与韧性, 但是, 对于所研究的抗磨材料来说, 并不要求具有奥-贝球铁那样高的韧性。因此, 充分发挥合金元素锰的有利作用, 努力抑制或减小锰造成的危害, 将会得到满足要求的组织和性能。合金元素硅可以有效地抑制锰形成碳化物的倾向, 在共晶凝固阶段, 硅的加入可以使共晶点显著左移, 从而使石墨化倾向增大, 使石墨球析出增多, 石墨细化; 在贝氏体形成阶段, 由于硅抑制了碳形成碳化物的趋势, 而相对地使奥氏体中碳含量增多, 从而有效地稳定奥氏体。另外, 硅在贝氏体中的固溶也会使强度和硬度有所提高。硼的加入将有利于贝氏体转变, 由于硼强烈推迟先共析转变, 而对中温转变区的影响则很小, 从而使贝氏体相变区相对左移, 因而有利于在连续冷却的条件下获得贝氏体组织。为此, 合金元素锰、硅和硼的合理配比, 能够获得以贝氏体组织为主, 有一定量奥氏体的基体组织, 达到抗磨材料所要求的性能指标。

(2) 锰、硅和硼对基体组织和性能的影响

随着锰含量的不同, 对球铁的组织 and 性能的影响表现出较强的规律性。图 1 为随锰量变化铸态试样硬度的变化规律, 硬度的这种变化规律, 与组织的变化有很好的对应关系。随着锰量的增多, 表现为硬度的提高, 这是由于锰首先使铁素体含量减少, 珠光体的含量增加; 而后, 随锰的增加, 珠光体含量也不断减少, 而贝氏体量增加所致; 当锰量继续增加时, 贝氏体量增加的同时, 奥氏体含量也不断增加, 且贝氏体增加幅度较小, 尺寸趋于粗大, 而奥氏体增加幅度较大, 由此使硬度值有所下降 (图 1 中凹谷); 但当锰进一步提高时, 形成部分晶间碳化物, 而使硬度稍有回升, 出

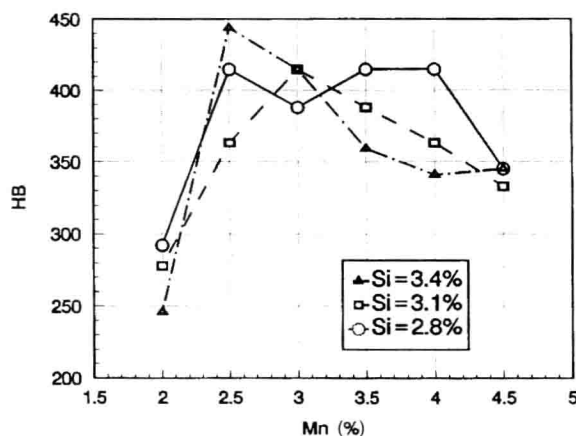


图 1 不同硅含量对锰作用规律的影响

现第二个峰值；锰量的再提高，致使大部分锰溶于奥氏体中，对奥氏体的稳定性起了主要作用，从而使组织中有大量奥氏体存在，小部分形成碳化物，这样，奥氏体含量增多，硬度值也随之下降，但当硅含量为 3.1% 时，硬度值则表现出不同的规律，此时没有第二峰的出现，此即由于硅含量较高，较好地抑制了碳化物的形成，使碳化物数量减少，而残余奥氏体随锰量的增加而不断增加，导致硬度下降。

从图 1 中也可看出，在硅含量为 2.8% 时，锰在 2.0% 时即出现了碳化物；当硅为 3.1%，锰在 3.0% 才有少量碳化物出现；当硅提高到 3.4% 时，锰在 3.5% 以后才有部分碳化物析出，由此表现出，在锰为 3.0%~4.0% 时，硅越高，硬度值越低。

从不含硼与含硼基体组织的观察可以看出，含硼的组织中贝氏体针较不含硼的要细小而且增多。硬度随硼的增加而不断上升，而冲击韧性则随硼的增加而下降。

2) 热处理对组织和性能的影响

(1) 奥氏体化温度对组织和性能的作用

图 2 为奥氏体化温度对硬度和冲击韧性的影响。随奥氏体化温度的升高，硬度值首先上升，900℃ 以后开始下降，温度在 820~900℃ 之间时，硬度值均在 HRC50 以上。冲击韧性随温度上升，先是呈下降，之后在 820~900℃ 变化较平缓，900℃ 以上，又呈下降趋势。金相组织观察表明，在 780~800℃ 之间，组织中有铁素体存在，由此表现出硬度较低，冲击韧性较高；随着温度的提高，贝氏体量逐渐减少，奥氏体量逐渐增多，而贝氏体针片大小变化不大。造成这样变化的原因是由于高温奥氏体化时，奥氏体中的含碳量较多，并且，合金元素均匀程度也提高，由此提高了奥氏体的稳定性，造成贝氏体转变的困难。因此表现出贝氏体量逐渐减少，奥氏体量逐渐增多。虽然奥氏体化温度高，碳的浓度也高，但这一浓度远没有由于贝氏体转变而使周围造成的富碳浓度高，因此，贝氏体周围的奥氏体薄膜比大块状晶界分布的奥氏体的稳定性要好，它对强度和韧性均呈有益的贡献。但是大块奥氏体加部分转变的马氏体，却使硬度和冲击韧性降低。因此，在确定奥氏体量的时候，必须考虑奥氏体的分布形式。

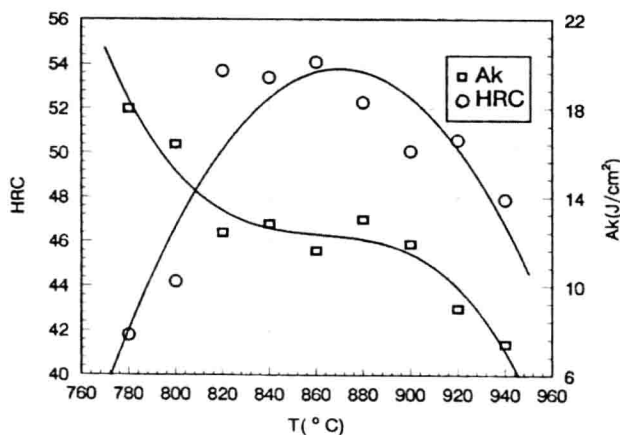


图 2 奥氏体化温度对硬度和冲击韧性的影响

(2) 不同冷速对贝氏体转变的影响

根据浇注不同模数的试件，采用淬火和正火两种冷却方式观察不同模数基体组成的变化。在所实验的锰含量范围内，针状组织随锰的增加而减少，并且，模数大的基体中针状组织含量较多；而奥氏体含量的变化刚好与此相反，随锰含量的增加，奥氏体的含量也在不断增加，模数大的奥氏体含量少。这主要是由于锰对奥氏体的稳定作用以及模数小，冷却速度较快，造成更多奥氏体的出现。由此，根据成分对不同模数下基体组织组成的影响，提出了模数-基体组织组成-Si/Mn 比关

系图(图3,图4)。此时应满足基本成分要求,即Mn在2.0%~3.5%,Si在2.8%~3.5%范围内变化。由图即可根据零件的模数、使用要求、确定合适的组织组成和冷却方式。

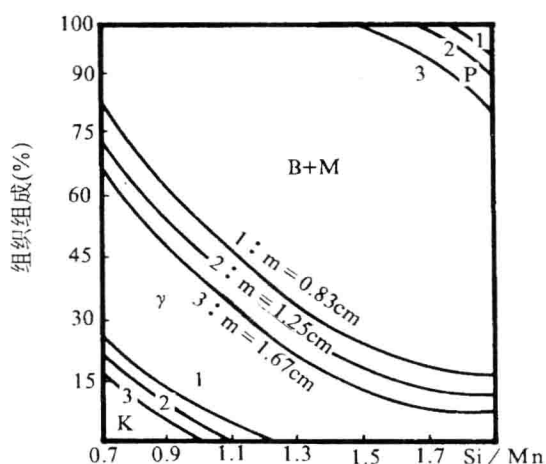


图3 淬火条件下基体组织组成

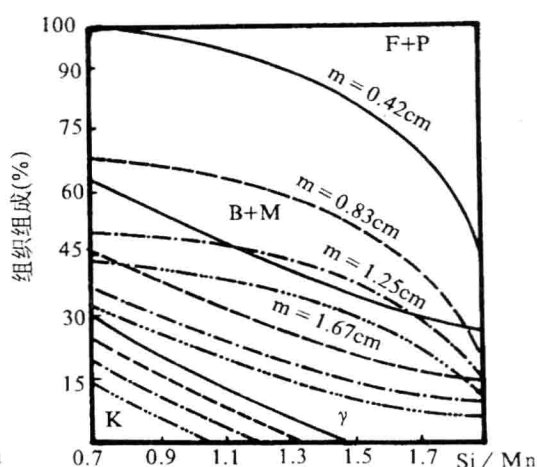


图4 正火条件下基体组织组成

另外,冷却速度也可以通过冷却介质的变化而加以调整。冷却介质的选择既要满足组织和性能的要求,同时又能满足节能、安全、环境保护的要求,对一些无烟、无毒、无臭、不燃烧的水溶性淬火介质的冷却特性的研究表明,通过在热处理工件上形成一层水溶液薄膜,来调节工件的冷却速度。图5为不同比重的冷却曲线。由图可见,可以利用水溶液比重的变化而改变冷却速度,比重越大,冷却速度越慢。另外,也可通过加入一定的无机盐或碱,来改变冷却速度。实验结果表明,采用水溶液淬火能够得到理想的贝氏体组织,可以代替等温淬火热处理工艺,对模数较大的工件,尤其显得重要。

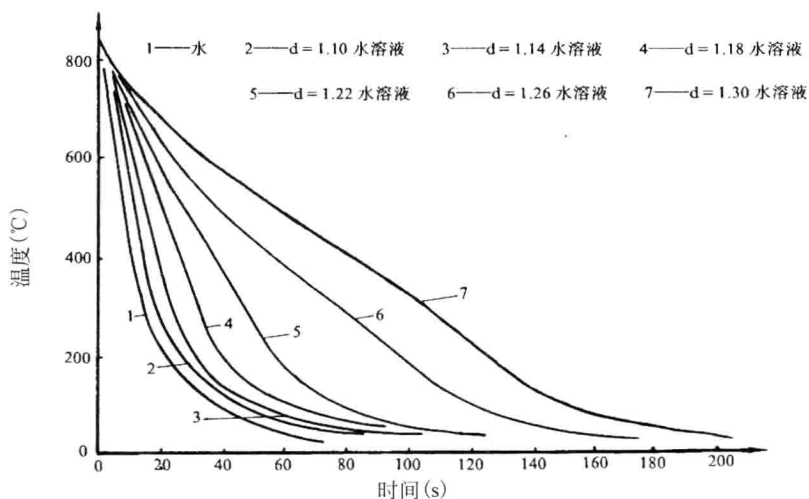


图5 不同币种的水溶液淬火介质的冷却特性曲线

(3) 回火温度对组织和性能的影响

随着回火温度的提高,残余奥氏体量逐渐降低,当温度为450℃以上时,用X射线衍射仪已难以测出残余奥氏体的含量。硬度随回火温度的提高而降低,在温度低于500℃时,下降幅度较小;而当回火温度在500℃以上时,下降幅度较大。低温回火(200~300℃)后,冲击韧性比淬火时显著提高,并且随回火温度的提高而下降。当回火温度为250℃时,冲击韧性有所下降,表现为第