



# 铸铁石墨图谱 — 光学与扫描电子显微镜照片

李春立 柳百成 吴德海 编著

机械工业出版社

64

31

# 铸铁石墨图谱一

## 光学与扫描电子显微镜照片

李春立 柳百成 吴德海 编著



机械工业出版社

铸铁中的石墨对铸铁的机械性能和物理性能起着决定性的作用。

本书作者采用深腐蚀、离子轰击技术和热氧腐蚀技术，通过扫描电子显微镜，对各种铸铁（灰铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁和可锻铸铁）中的典型石墨形态和各种特殊的石墨形态，以及石墨的微观结构和长大方式进行了详细的观察和研究，对已拍摄的几千张扫描电子显微镜照片，精选了141组（共175张）典型的照片编集成此图谱，为了分析、对比，书中还辅以光学显微镜图片33张。为认识铸铁中的石墨形态及微观结构揭示了新的境界，为研究铸铁的性能、发展新型铸铁以及对于生产实践来说，都提供了重要的依据和启示。

本书可供从事工程材料，特别是铸铁生产、科研的工程技术人员及大专学校有关专业的师生参考。

### 铸铁石墨图谱——光学与扫描电子显微镜照片

李春立 柳百成 吴德海 编著

\*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

\*

开本787×1092 1/16·印张5 1/4·字数 115 千字

1983年 1月北京第一版·1983年 1月北京第一次印刷

印数 00,001—3,600·定价1.00元

\*

统一书号：15033·5493

## 前 言

铸铁中的石墨形态对铸铁的机械、物理性能起着决定性作用。通常用光学显微镜研究石墨，只能观察到石墨某一剖面的平面形貌，而不能观察到整个石墨的立体形态。

自从扫描电子显微镜问世以来，在短短的十多年中，发展速度之快、应用范围之广，是很惊人的。采用扫描电子显微镜来研究铸铁中的石墨形态，可以清晰地观察到石墨三度空间的立体形态和微观结构。

近几年来，作者采用深腐蚀、离子轰击技术和热氧腐蚀技术，通过扫描电子显微镜，对各种铸铁（其中包括灰铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁和可锻铸铁）中的典型石墨形态，以及各种特殊的石墨形态（其中包括过渡态和异态石墨以及加入微量元素以后产生的异态石墨），进行了系统的观察研究<sup>〔1〕~〔5〕</sup>。此外，作者还对铸铁中石墨的微观结构和长大方式进行了详细观察<sup>〔6〕~〔9〕</sup>。由此拍摄了各种铸铁的石墨形态及微观结构方面的扫描电子显微镜照片达数千张。通过深腐蚀技术表明，片状石墨、蠕虫状石墨、球状石墨和絮状石墨，在扫描电子显微镜下，都具有各自的形态特征；还可以看到片状石墨和蠕虫状石墨在共晶团内的结构；在高倍下可以看到球状、蠕虫状石墨等沿〔0001〕晶向的螺旋生长；由于加入微量元素，可以在扫描电子显微镜下看到石墨的特殊形态；通过离子轰击技术和热氧腐蚀技术处理样品，揭示了球状石墨的（0001）面具有年轮状结构，片状石墨则具有平行的纹理，由此可以判断各种不规则的、异态石墨的结晶生长类型。总之，扫描电子显微镜辅以相应的腐蚀技术，为认识铸铁中的石墨形态及微观结构揭示了新的境界，使人们对铸铁石墨的理解得以深化。从而，对于研究铸铁的性能、发展新型铸铁以及对于生产实践来说，都提供了重要的依据和启示。

为此，作者在用扫描电子显微镜多年观察研究的基础上，在已经拍摄的几千张图片中，精选了208张比较典型的光学显微镜和扫描电子显微镜照片组成141组图片（其中光学显微镜照片共有33幅，其余是扫描电子显微镜照片），汇集成此图谱，以供生产、科研、工程设计人员和教学工作者参考。作者期望，用扫描电子显微镜拍摄的这些照片，将使读者对铸铁中的石墨行为有更深入和更全面的了解。编纂此图谱，是一项基础工作，它是作者多年来在此方面研究工作的一个总结。另外，本图谱之所以能够收集这样大量的、各种典型的石墨类型，也是由于国内许多生产和研究单位提供了许多宝贵的试样所致，这也在一定程度上标志着我国在铸铁生产和研究方面的水平。我们希望，这本图谱，能够对从事铸铁生产与研究的广大铸造工作者有所裨益。

本图谱所用的各种试样，主要是取自作者所在单位——清华大学，也有一部分试样是由佛山球墨铸铁研究所、郑州机械研究所、上海机械制造工艺研究所、山东省机械设计研究院、戚墅堰机车车辆工艺研究所、沈阳铸造研究所、无锡球墨铸铁研究所以及上海华丰钢铁厂、重庆红岩机器厂、广州柴油机厂、武汉重型机床厂、无锡柴油机厂、常州柴油机厂、无锡机床厂等单位提供的，对此，我们表示感谢。图谱中的部分照片，选自作者之一在美国威斯康星大学进修期间和C. R. 洛泊尔教授一起发表的研究论文，为此特向指导研究工作的C.

R. 洛泊尔教授, 指导扫描电子显微镜技术的E. D. 格罗弗尔教授及其他合作者基莫拉、派克和潘永宁等研究助理表示衷心的感谢。此外, 清华大学扫描电镜室党广悦工程师、董玉英工程师和王运辉、潘子昂老师等, 在扫描电子显微镜技术上给予了热情的指导, 并协助拍摄了大量照片。清华大学铸工教研组梁吉同志参加了图谱的照片洗印及部分编辑工作。铸工实验室宋晋生、雷霆同志参加了部分照片的洗印工作, 在此一并表示谢意。

由于我们水平有限, 图谱中难免存在着不少缺点, 诚挚地希望读者批评指正。

一九八一年七月

# 目 录

前 言	
总 论	1
一、用扫描电子显微镜研究铸铁中的石墨	1
二、试验方法	2
三、铸铁石墨的分类	4
四、本图谱的几点说明	5
第一章 片状石墨 (图1~图27.....第17~第26页)	7
一、片状石墨	7
二、异态片状石墨——水草形石墨	8
三、过渡态片状石墨——卷曲形石墨	8
四、过渡态片状石墨——珊瑚形石墨	8
第二章 蠕虫状石墨 (图28~图64.....第27~第42页)	9
一、蠕虫状石墨	9
二、松枝形石墨	10
第三章 球状石墨 (图65~图124.....第42~第66页)	11
一、规则型的球状石墨	11
二、团形石墨	11
三、花瓣形石墨	12
四、开花形石墨	12
五、雪花形石墨	12
六、碎块形石墨	12
七、球虫形石墨	13
八、球片形石墨	13
九、蟹形石墨	13
第四章 絮状石墨 (图125~图141.....第66~第74页)	14
一、球絮形石墨	14
二、团絮形石墨	15
三、花絮形石墨	15
四、虫絮形石墨	15
五、枝絮形石墨	15
参考文献	15

# 总 论

## 一、用扫描电子显微镜研究铸铁中的石墨

铸铁中的石墨形态对铸铁的机械、物理性能起着决定性的作用。多年来铸造研究工作者对铸铁中的石墨形态以光学显微镜进行了大量的观察研究,但终究受条件所限只能观察到整个石墨某一剖面的平面形貌,而不能观察到其立体形态的全貌及微观结构等。以光学显微镜断续观察层磨试样同一位置石墨的形态变化,也难以准确地建立起复杂形貌石墨的三维形态特征。以实体显微镜拍摄的片状石墨的立体形态照片,由于受到光学显微镜分辨能力的限制,只能粗略地看到它的外形而难以辨明细节。近十几年来,由于在铸铁中普遍应用了稀土合金,以及引入了相当数量的微量元素,使铸铁中的石墨形态更加复杂多样;近年来对蠕虫状石墨铸铁研究工作的逐步深入,观察到片状到蠕虫状到球状的多种过渡形态石墨;随着球铁在厚大断面铸件上的广泛应用,急待解决其中存在的石墨畸变问题。这些多种多样的石墨形态仅仅根据光学显微镜下的观察来判断它的立体形态及微观结构,就显得远远不够。60年代末,扫描电子显微镜的发展及在铸铁研究中开始应用,开辟了铸铁材料研究的新途径。这是因为扫描电子显微镜具有如下的特点:

1. 与光学显微镜对比,其分辨能力高,二次电子像可达 $70\sim 100\text{Å}$ ,但低于透射电子显微镜的最高分辨本领;

2. 焦点深度大,因此可以清晰地观察起伏较大的试样表面,拍摄的照片立体感强;

3. 放大倍数变化范围比较大,从20倍到几万倍,而且可以连续调节。因此,可以较为方便地先对试样进行低倍观察,然后在需要的部位做细致的高倍分析。这一点是透射式电子显微镜所不及的;

4. 试样稍加或不经专门处理,就可直接进行观察,与一般透射电子显微镜试样相比,制样工序简单,而且反映出的图象更接近真实情况,等等。因此,采用扫描电子显微镜研究铸铁中的石墨,可以清晰地观察到石墨三度空间的立体形态和微观结构。

60年代末期, M. G. Day<sup>[10]、[11]</sup>、B Lux<sup>[12]</sup>、G. F. Ruff<sup>[13]、[14]</sup>等人分别以扫描电子显微镜观察深腐蚀铸铁试样,揭示了某些石墨的立体形态特征;70年代, M. J. Hunter<sup>[15]、[16]</sup>及草川隆次<sup>[17]</sup>等曾以不同的腐蚀法显示了铸铁中几种石墨的晶面排列位相;土倉秀次<sup>[18]</sup>在1955年, W. Peter<sup>[19]</sup>于1973年, Н. Н. Александров<sup>[20]</sup>在1975年, E. Compomanes<sup>[21]</sup>于1978年,都分别以离子轰击法揭示了几种典型石墨的晶面排列位相。这些都对铸铁石墨化机理的研究提供了直观的依据。

近几年来,作者采用深腐蚀、离子轰击和热氧腐蚀技术,通过扫描电子显微镜,对各种铸铁(其中包括灰铸铁、蠕墨铸铁、球墨铸铁和可锻铸铁)中的典型石墨形态,以及各种特殊的石墨形态(其中包括过渡态和异态石墨,以及加入微量元素以后的各种异态石墨)进行了系统的观察研究。此外,作者还对铸铁中石墨的微观结构和长大方式进行了详细观察。共积累了扫描电子显微镜照片数千张。

通过扫描电子显微镜观察经深腐蚀技术处理的铸铁试样,揭示了如下一些现象:

1. 片状石墨、蠕虫状石墨、球状石墨和絮状石墨都具有各自的形态和生长特征。

2. 片状石墨和蠕虫状石墨的共晶团结构。

3. 鉴别了一些容易混淆的石墨形态，如灰口铸铁中的D、E型过冷石墨与蠕墨铸铁中有时出现的珊瑚形石墨以及球墨铸铁中的碎块形异态石墨等，在光学显微镜下，它们都是以枝晶形式分布的细小石墨，在扫描电子显微镜下观察它们经深腐蚀后的立体形态，则清楚地看到它们是各具特色的不同类型。

4. 还发现和鉴别了过去文献未曾报导过的一些新的石墨形态，如蠕墨铸铁中的松枝形和卷曲形石墨。

5. 在高倍下可以看到石墨球表面、蠕虫状石墨和碎块形石墨生长的端部表面等沿 $[0001]$ 晶向的螺旋生长，以及片状石墨沿 $[10\bar{1}0]$ 晶向的生长特征等。

用离子轰击技术，显示出各种石墨形态的晶面排列位相，为石墨生长模型的建立及形成机理的研究提供了重要的依据。同时，还揭示出球状石墨和开花形石墨等的中心，大都存在着外来的晶核，这就为石墨的生核机理与生产控制提供了重要的依据。

通过热氧腐蚀技术，除了可揭示石墨晶面排列位相外，由于石墨多晶体晶界高能区易被氧化蚀刻，因而还可显示出石墨的多晶体特征，揭示石墨球的分层结构，更丰富了对各种石墨微观结构的认识。

总之，扫描电子显微镜对认识铸铁中石墨形态及微观结构，对提高铸铁的物理和机械性能，对发展新型铸铁材料，以及对研究铸铁的石墨化机理，都提供了新的启示和开辟了新的途径。

## 二、试验方法

全部试样采用JSM-U3及JSM-50A型扫描电子显微镜进行观察，采用二次电子象。电子加速电压为25KV，电子束电流为 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ A。试样分别经受深腐蚀、离子轰击或热氧腐蚀处理。

扫描电子显微镜的工作原理简图如图I所示。扫描电子显微镜的二次电子象是由入射电子束激发试样原子所产生的二次发射电子信号，经放大、调制而反映出试样表面形貌的图象。愈接近试样表面，入射电子激发二次电子的几率就愈高。因此，入射电子束与试样表面夹角愈小，所产生的二次电子数量愈多。当试样表面凹凸不平时，电子束在扫描过程中与试样表面的夹角将不断变化，从而得到强度不同的相应信息，使显象管的荧光屏上产生具有一定明暗差别的图形。这种图形就反映了样品表面形状特征。故常称为形貌像。由于二次电子的能量较小，通过收集极可将向各方向发射的二次电子收集拢来，因而所得到的是一幅无阴影的图像。这对于观察表面凹凸剧烈的试样是很有利的。由以上原理可知，形貌照片上的明亮处反映出这些部位表面与入射电子束夹角较小，与照片纸面近于垂直；近乎与纸面平行的，如金相抛光表面，则呈灰色；较深凹的区域所发射的二次电子受到邻近凸出部分二次电子的干扰，被接收的几率大大降低，以致此处比较黑暗。图像衬度形成原理示于图II。

深腐蚀的目的是把衬托石墨的金属基体腐蚀掉，以揭示石墨的立体形态及其微观结构。为此，对具有各种石墨形态的试样进行仔细的准备，然后用光学显微镜进行观察，选择其中的典型试样进行深腐蚀处理。试样浸入10%—20%盐酸酒精溶液，腐蚀时间根据试样成份和石墨形态而定。随后用5%氢氟酸酒精溶液清洗，用酒精反复冲洗，最后干燥。把制备好的试样贮存在干燥器中以备扫描电子显微镜观察之用。图III示出稀土钙处理的蠕墨铸铁试样经



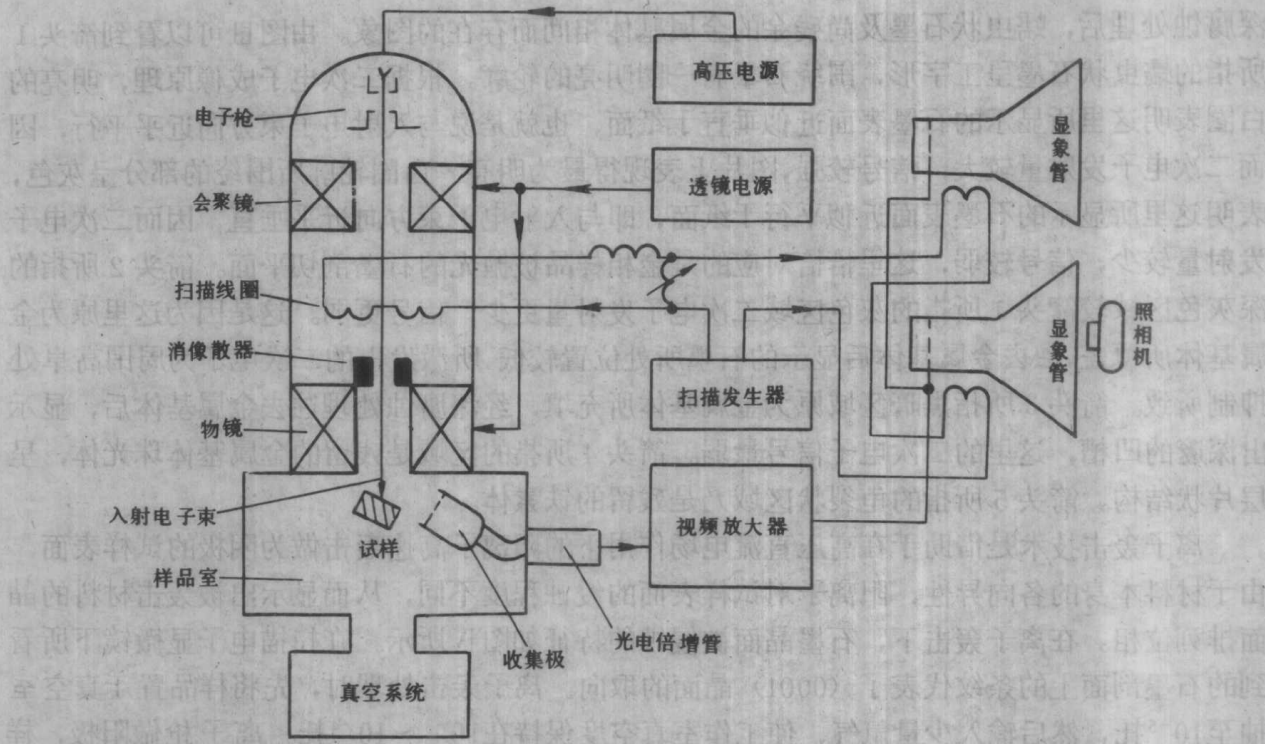


图 I 扫描电子显微镜工作原理图

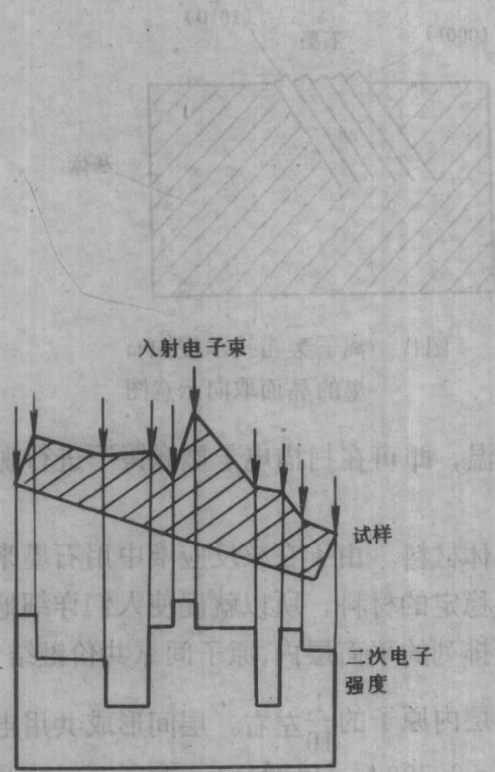


图 II 样品表面不同部位二次电子发射示意图

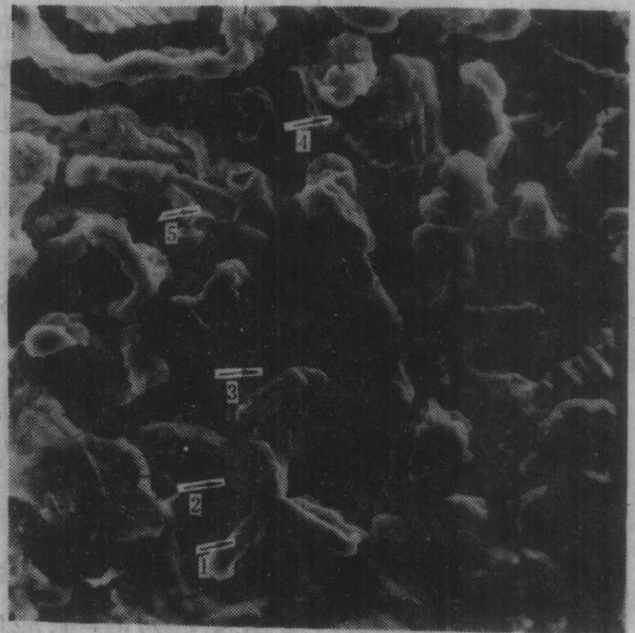
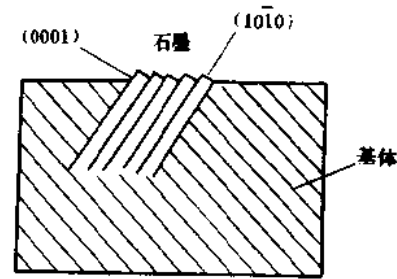


图 III 蠕虫状石墨及残余金属基体 深腐蚀 ×600

深腐蚀处理后，蠕虫状石墨及尚残余的金属基体相间而存在的图象。由图Ⅲ可以看到箭头1所指的蠕虫状石墨呈工字形，围绕石墨有一圈明亮的轮廓。根据二次电子成像原理，明亮的白圈表明这里所显示的石墨表面近似垂直于纸面，也就是说与入射电子束方向近乎平行，因而二次电子发射量较大，信号较强，图片上表现得最为明亮。白圈轮廓所围绕的部分呈灰色，表明这里所显示的石墨表面近似平行于纸面，即与入射电子束方向近乎垂直，因而二次电子发射量较少，信号较弱，这里恰恰对应的是金相样品被抛光的石墨剖切平面。箭头2所指的深灰色区域较箭头1所指的灰色区域二次电子发射量更少，信号更弱。这是因为这里原为金属基体所覆盖，蚀去金属基体后显示的石墨所处位置较低，所激发出的二次电子为周围高阜处抑制所致。箭头3所指黑暗区域原为金属基体所充填，经深腐蚀处理蚀去金属基体后，显示出深邃的凹槽，这里的二次电子信号最弱。箭头4所指的区域是残留的金属基体珠光体，呈层片状结构。箭头5所指的龟裂状区域乃是残留的铁素体。

离子轰击技术是借助于在高压直流电场作用下的阳离子高速轰击做为阴极的试样表面，由于材料本身的各向异性，阳离子对试样表面的侵蚀程度不同，从而显示出被轰击材料的晶面排列位相。在离子轰击下，石墨晶面被侵蚀的特征如图Ⅳ所示。在扫描电子显微镜下所看到的石墨剖面上的条纹代表了(0001)晶面的取向。离子轰击处理时，先将样品置于真空室抽至 $10^{-5}$ 托，然后输入少量氩气，使工作室真空度保持在 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 托。离子枪做阳极，样品为阴极，加直流高压，氩气原子在两极间被电离，并在强电场作用下，高速射向阴极，轰击试样表面。试验规范为：放电电压：3000V D.C，电流强度：200mA，轰击时间：1小时左右。离子束入射角随要求不同而变化。

热氧腐蚀的目的，是把石墨进行加热氧化腐蚀，利用空气中的氧在高温下对石墨中各个部位进行氧化，由于石墨内部结构的不同，经受热氧腐蚀以后，就会在石墨抛光表面出现各种不同排列形式的纹理，反映了(0001)晶面的取向，从而揭示出石墨本身的结构特征。为此，把试样仔细地进行制备和抛光，再用光学显微镜检查合格后，把试样放置在温度为 $500 \sim 620^{\circ}\text{C}$ 的马弗电炉中，保持1~2小时。在炉中要求保温的温度和保温时间，视试样情况而定。在炉中保温结束以后，即把试样取出，待冷却到室温，即可在扫描电子显微镜下进行观察。



图Ⅳ 离子轰击技术侵蚀石墨的晶面取向示意图

### 三、铸铁石墨的分类

石墨本身是一种用途广泛的各向异性的非金属晶体材料。由于在核反应堆中用石墨来做中子减速剂，以及火箭技术中石墨被用来做为特殊热稳定的材料，所以就促使人们详细地研究石墨的晶体结构。石墨晶体属六方晶系。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，层间原子结合力仅为层内原子的 $\frac{1}{10}$ 左右。层间形成共用电子气。层间距为 $3.354 \text{ \AA}$ ，晶格常数为 $a = 1.421 \text{ \AA}$ ， $c = 6.708 \text{ \AA}$ （见图Ⅴ）。由于石墨的晶体结构而导致其性能具有各向异性的特征。沿六角形层片的方向即结晶学的 $[10\bar{1}0]$ 方向，其导电、导热率及机械性能都大大高于垂直层片的方向，即结晶学的 $[0001]$ 方向。

铸铁中的石墨常为多晶体。石墨的形态千变万化，它们的晶面排列位相也各不相同。石墨首先生核，然后生长长大。石墨的不同形态并不是由于特殊晶核的作用而形成，而是决定于石墨生长过程的机理。图谱收集了铸铁中25种石墨形态，应该根据石墨的结晶特性和它的生长机理科学地进行分类。

1941年美国铸造学会和美国材料试验学会联合对片状石墨进行了分类与命名。此后，1956年意大利提出了分类标准 UN1-3775，1956；1957年西德铸造学会提出了石墨分类标准。接着，捷克斯洛伐克于1957年（CSN42 0461,1957），苏联于1958年（ГОСТ 3.143.57, 1958）都提出了相应的标准。1961年，美国人C. K. Donoho [22] 提出了对球状石墨的分类与命名。1962年，由22个国家代表组成的国际委员会，根据A. B. Everst的提案，提出了包括片状和球状石墨的分类 [23]。但是，由于仅仅根据光学显微镜观察，没有揭示石墨的立体形态及其微观结构，并且也没有包括一些常见的异常或畸变石墨。近几年来，美国J. F. Wallace [24] 教授和日本堤信久 [25] 教授都对这一领域进行了研究工作。

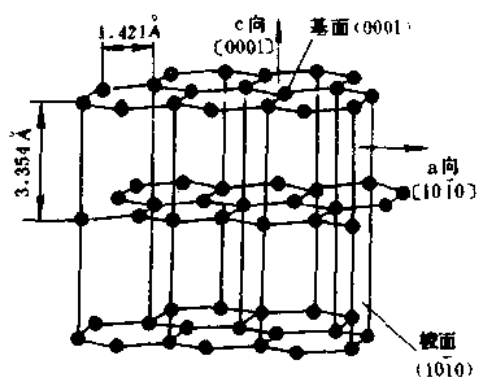
作者用扫描电子显微镜，配合深腐蚀、离子轰击及热氧腐蚀技术，观察到了各种石墨的三维立体形态，以及它们内部的晶面排列位相。这就为对铸铁中石墨形态的科学分类奠定了基础。据此，作者提出铸铁石墨形态应按照石墨的结晶特征即其晶面排列的位相来分类的方案。根据这一原则制定了“铸铁中石墨形态的分类”（见表1）。

由分类表看出，把铸铁中全部石墨形态分为四大类：片状石墨、蠕虫状石墨、球状石墨和絮状石墨。前三类石墨是在液态结晶形成的；后一类则是在固态经可锻化退火而得到的。分类的纲目以状、态、型、形的次序排列。表中所列举的一些过渡态石墨结构尚不尽清楚，壳形石墨的形成机理与常态球状石墨不同，故此均以虚线相连接。

本图谱的编排采用了分类表的顺序。图谱中各种石墨形态均列出光学显微镜照片与扫描电子显微镜照片相对应，乃是为了使读者从石墨的二维平面形态过渡到认识其三维立体形态、微观结构和内部晶面排列的特征。

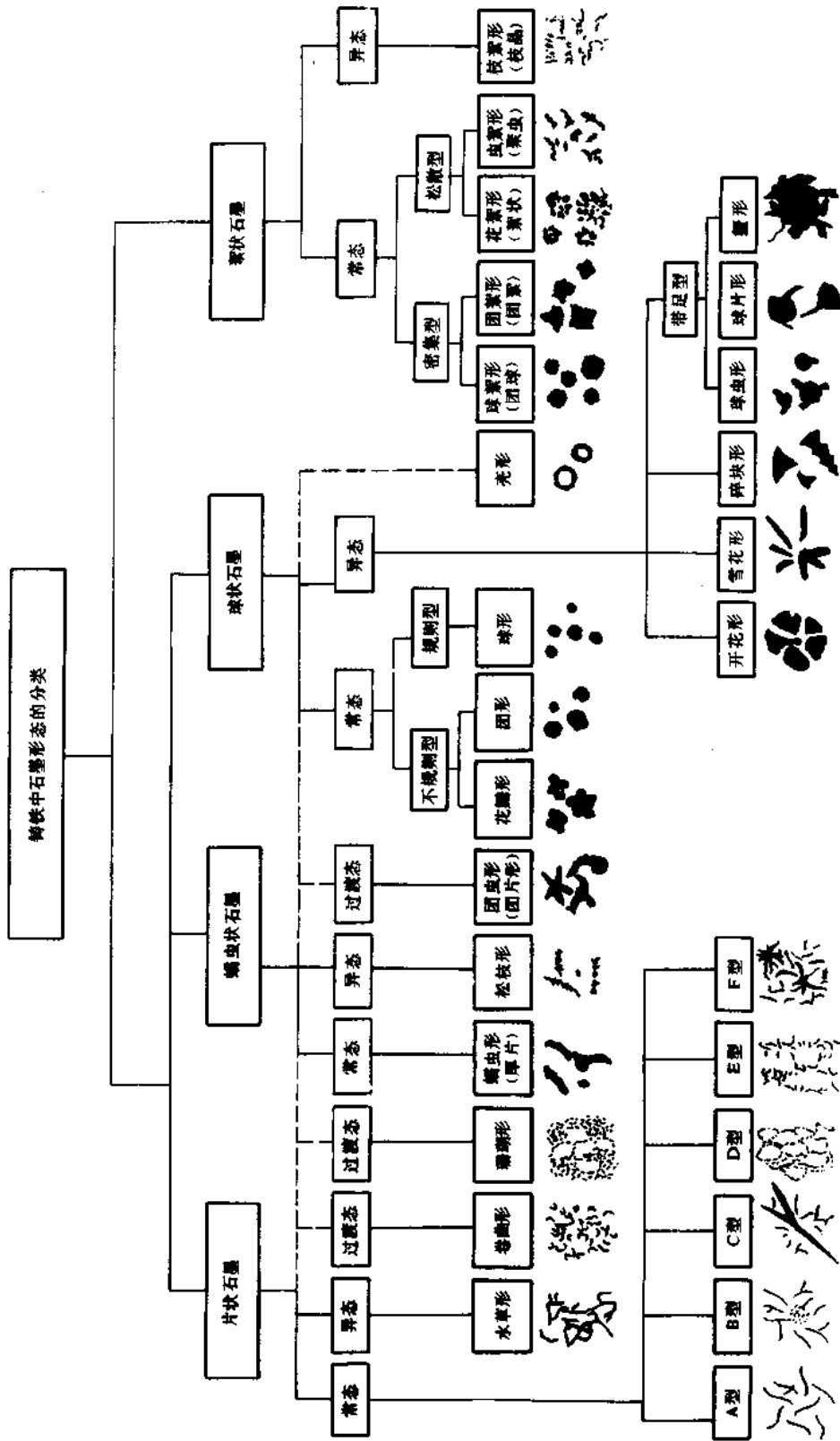
#### 四、本图谱的几点说明

1. 光学显微镜照片，不加注。
2. 偏振光显微镜照片，在括号中有（偏光）字样，并有明视场、暗视场之分。
3. 扫描电子显微镜照片用SEM (Scanning Electron Microscope) 表示。
4. 深腐蚀用DE (Deep Etching) 表示。
5. 离子轰击用IB (Ion Bombardment) 表示。
6. 热氧腐蚀用TE (Thermal Etching) 表示。
7. 深腐蚀的扫描电子显微镜照片用DE, SEM表示；经离子轰击的扫描电子显微镜照片用IB, SEM表示；经热氧腐蚀的扫描电子显微镜照片用TE, SEM表示。
8. 本图谱中的照片除图29为原大、图52、图111制版时缩去1/10外，其余均缩去2/10（即原图片每边缩小2/10而图面缩去36/100）。



图V 石墨的晶体构造

表1 铸铁中石墨形态的分类



注 为便于实际应用, 对与现有标准中名称不一的石墨, 均在新名称下用括号注出原名称。

# 第一章 片状石墨

## (Flake Graphite)

片状石墨是在灰铸铁中出现的最常见的石墨形态。正常状态的片状石墨按分布形式又可分为A、B、C、D、E及F等。此外，在生产球墨铸铁或其它类型铸铁时，有时由于某些微量元素在共晶团边界的偏析等原因，出现异常状态的片状石墨——水草形石墨。

从片状石墨向蠕虫状石墨过渡，还会出现一些过渡态的石墨形态——卷曲形石墨及珊瑚形石墨。

### 一、片状石墨 (图1~图17)

列举了普通灰铸铁中的A、B、C、D、E及F型的片状石墨光学及扫描电子显微镜照片。尽管它们随共晶度及冷却速度的不同，石墨片大小和分布各异，但经深腐蚀后的观察表明，均为长而薄的片状，端部尖锐，片的表面大体是较光滑的曲面，在同一共晶团内，石墨片间彼此分枝而又互相联系。因此，可以认为，它们均属同一种石墨形态。

如果说，50年代初 БУНИН 等人<sup>[26]</sup>对含有粗片状石墨的铸铁试样进行逐层的抛光腐蚀、检验后，认为在每个共晶团中的石墨片是彼此相连接的话，那么，现在经过深腐蚀，使用扫描电子显微镜，可以直观证实这种假说的正确性。

A型片状石墨在扫描电镜下观察，金属基体经深腐蚀后被溶蚀去除，余下的石墨片组成若干个似花朵般的集团，这就是共晶团。可以看出，在一个共晶团的内部，石墨片是弯曲分枝、而又彼此互相联系着的。

B型石墨形态与A型石墨有相似之处，即石墨片弯曲分枝而又彼此互相联系地组成一个个共晶团。它与A型石墨的不同之点是，由于它的结晶凝固速度比得到A型石墨时稍快，因而在共晶团的中心部位，石墨片比较细小，而在共晶团的外周，石墨片粗大。

C型石墨以平直的片状方式长大。石墨之间也是互相联系而组成许许多多花朵般图样，但石墨片的形态并不像A型石墨那样分枝频繁，而且弯曲程度很小。由于它是初生石墨，是在铁水里长大，所以其长大所受到的阻力比共晶石墨形成时受到的阻力要小，长大持续的时间间隔要长，又由于此时碳原子的扩散速度很快，所以C型石墨长大的尺寸要比A型、B型石墨大得多，这在石墨片的厚度和长度方向，均有显著的增大。

过冷石墨 (D型和E型)，是在过冷度很大的条件下获得的。过冷石墨和A型、B型石墨同属一种石墨形态，但过冷石墨的石墨片更细小，分枝更为频繁。由此可认为，B型石墨兼有A型和D型石墨的特征。在共晶团中心部位是D型石墨的特征，在其外围是A型石墨的特征。B型石墨的这种形态特征正好与它形成时的过冷程度相符，也就是说，如果它的冷却速度介于A型与D型石墨之间时，便可得到B型石墨。还应指出的是，这种过冷石墨 (包括D型和E型)的分布是在奥氏体的树枝晶间，由于深腐蚀，树枝状的金属基体组织被腐蚀去掉以后，D型石墨片的排列仍与原来的奥氏体树枝晶相对应。因此，过冷石墨也叫做枝晶间石墨。

F型石墨实质上也是过共晶石墨，是高碳铁水，在较大过冷条件下形成的。其特点是在

大块石墨（也叫星形石墨）上分布着许多小的石墨片。大块石墨可以认为是相当于C型石墨中的初生石墨，而小片状石墨在其上生长。

用扫描电子显微镜能清晰观察到完整的片状石墨的共晶团，它呈近似球形。用扫描电镜有时能观察到片状石墨的外形具有石墨六方晶体的特征。

对经离子轰击及热氧腐蚀处理试样的观察表明，石墨片具有平行纹理，它代表了(0001)面的排列位相，即石墨晶体在 $[10\bar{1}0]$ 晶向（即A轴方向）得到了优势生长。片状石墨的这种生长特征，除了与石墨晶体本身的构造有关外，还和铁水中的硫、氧等表面活性元素的作用有密切关系。

## 二、异态片状石墨——水草形石墨 (Waste Thread Type Graphite) (图18~图20)

水草形石墨常由于过量的干扰元素在共晶团边界富集偏析而形成。在光学显微镜下，它呈细小片状，分布在共晶团边界。深腐蚀后的扫描电镜照片表明，水草形石墨在高倍下是相互联系的，它是由许多细小石墨片丛集在一起而组成。它们的端部尖锐。热氧腐蚀后的水草形石墨，在高倍下可以看出沿石墨片长度方向的平行纹理，说明石墨主要沿A轴方向长大。因此，它属于片状石墨的范畴。

## 三、过渡态片状石墨——卷曲形石墨 (Crimped Graphite) (图21~图23)

在生产蠕墨铸铁时，可能由于稀土量的不足或偏析，有时会出现介于片状石墨及蠕虫状石墨之间的一种中间石墨状态——卷曲形石墨。

在光学显微镜下，它的石墨片细小而卷曲，呈枝晶间分布。经深腐蚀后在扫描电镜下观察，它的石墨片呈卷曲状，有的呈圆筒形，甚至卷绕角度超过 $360^\circ$ ，片的端部尖锐，石墨片间互相联系，分枝频繁。据其外形看来，其长大方式主要是沿A轴 $[1010]$ 方向长大，因此，它仍属片状石墨的范畴。

## 四、过渡态片状石墨——珊瑚形石墨 (Coral Graphite) (图24~图27)

通常，含硫量很低的铁水，在快速冷却下可以得到珊瑚形石墨。同样，铁水中加入少量稀土，在快速冷却下也可得到这种石墨形态。珊瑚形石墨在低倍光学显微镜下观察为细小的石墨，呈枝晶间分布，往往难以和过冷石墨区别。但用扫描电镜观察，它们的区别是明显的。过冷石墨分枝频繁，但具有尖锐的生长前端。珊瑚形石墨分枝更为频繁，石墨更为短小，但具有棒状特征的生长前端。

用少量稀土元素处理后浇注的三角试样，可以观察到各种各样的石墨形态。随着冷却速度的减慢，蠕虫状石墨向珊瑚形石墨转变，接着向过冷石墨转变。这就表明：珊瑚形石墨是介于蠕虫状石墨及片状石墨之间的一种过渡态石墨。

## 第二章 蠕虫状石墨 (Compacted/Vermicular Graphite)

近些年来蠕虫状(紧密)石墨铸铁的出现,引起了铸造工作者的极大兴趣。因为它具有一些独特的机械和物理性能。在生产蠕墨铸铁时,除了得到正常状态的蠕虫状石墨外,有时由于变质剂加入不足或过量,或者由于微量元素的干扰等原因,也会出现一些异常的石墨形态。松枝形石墨就是因加入过量稀土合金而出现的一种异常的石墨形态。

### 一、蠕虫状石墨(图28~图57)

主要有三种途径获得蠕虫状石墨:(1)由于球化不足或球化衰退后得到;(2)添加微量元素干扰球化,如用镁-钛单一合金进行专门处理;(3)用稀土合金处理铁水进行生产。

在光学显微镜下,典型的蠕虫状石墨表现为一条条孤立的、表面不甚平整的厚片状以及直径与其厚度相当的点状。此外,在出现蠕虫状石墨的同时,还经常呈现出直径约等于蠕墨厚度数倍的球状或球虫状石墨。经深腐蚀处理,在扫描电镜下观察,蠕虫状石墨并不是孤立的,而是与片状石墨相似,互相联结在一起,并以共晶团方式进行生长。

然而,蠕虫状石墨的共晶团与片状石墨的共晶团又有所不同,蠕虫状石墨的共晶团被金属基体所隔离。这一点又和球状石墨的共晶团外周相似,蠕虫状石墨共晶团的尺寸也是介于片状石墨与球状石墨共晶团尺寸之间。

在实际生产上,蠕虫状石墨总是和球状石墨一起出现,因此往往用蠕墨或球墨的百分数来评价蠕墨铸铁的显微组织。这些球状石墨,有的是孤立的,但是相当数量的球状石墨并不是孤立的,而是和蠕虫状石墨连接在一起,它们是蠕虫状石墨的组成部分。用扫描电镜最直观地揭示了这一现象。而且,即使观察到的似乎是孤立的球状石墨,当试样倾斜 $45^\circ$ 后,它仍然是和蠕虫状石墨连接在一起的(图35)。这一现象也暗示着这两种石墨形态在构造上或在生长的方式上有某些相似之处。

列举了用纯铈,纯钇,稀土合金,稀土钙合金,稀土镁合金等处理铁水得到的蠕虫状石墨。它们都具有共同的特征:(1)在同一共晶团内是互相联系在一起的;(2)蠕虫状石墨的生长前端往往呈螺旋位错生长;(3)蠕虫状石墨的枝干部分呈层叠状。加入铈或硼等微量元素,蠕虫状石墨的形态也会发生变化,出现许多细小分枝,聚集很多微细的石墨片。

在偏振光显微镜下,蠕虫状石墨与球状石墨相似,有明显偏光效应。在高倍的扫描电镜下,更可清晰观察到蠕虫状石墨生长前端的细节,它与片状石墨完全不同,前端钝而呈球形,具有螺旋位错生长特征,而枝干部分呈明显的层叠状特征。

经离子轰击后,蠕虫状石墨呈现的晶体位相为:生长前端与球形石墨相似,有年轮状排列的构造特征,石墨主要沿C轴方向生长。枝干部分基面的排列则垂直于蠕虫状石墨的长度方向。

经热氧腐蚀后,蠕虫状石墨的晶面位相为:生长前端(0001)基面沿圆周排列,呈年轮状特征。枝干部分基面排列方向变化频繁,互成角度,呈多晶体。

总之,蠕虫状石墨是介于片状石墨及球状石墨之间的一种中间石墨形态,这也可以用一

组三角试样的扫描电镜照片来加以说明。用少量稀土合金处理并且加硅铁孕育后浇注三角试样，从三角试样的顶端到三角试样的中心，即冷却速度从较快到较慢，可以连续观察到球状石墨逐渐地向变态球状石墨，蠕虫状石墨，珊瑚形石墨，卷曲形石墨及片状石墨转变。

## 二、松枝形石墨 (Pine Branch—Like Graphite) (图58~图64)

在生产蠕虫状石墨铸铁时，若加入过量稀土合金时，有时会出现一种异常石墨形态——松枝形石墨。

光学显微镜下的松枝形石墨虽然也很细小，但比较松散，具有独特的特征。有时呈枝晶间分布。扫描电镜下观察，它也是以共晶团方式生长，在共晶团内是互相联系在一起的。值得注意的是松枝形石墨不仅可以和蠕虫状石墨混合在一起，而且在同一共晶团内也可以部分是蠕虫状石墨，部分生长着松枝形石墨。因此松枝形石墨可以看作是畸变的蠕虫状石墨。

在高倍扫描电镜下，配合离子轰击以显示它的晶体位相，可以清楚地观察到松枝形石墨的独特特征，并和其它石墨形态不同，它有频繁而细长的分枝，每一个细长的分枝上又有频繁而更为细小的分枝。



## 第三章 球状石墨

### (Spheroidal Graphite)

球状石墨有常态与异态之分。常态中有规则型和不规则型石墨。在不规则型中,有团形,花瓣形等石墨形态。在异态中又有开花形,雪花形,碎块形,球虫形,球片形及蟹形等石墨形态。

#### 一、规则型的球状石墨 (Spheroidal Graphite) (图65~图86)

在光学显微镜下,规则型的球状石墨呈孤立的、直径不等的圆形存在。在偏振光下观察,有明显的偏光效应。

采用纯镁、纯铈、纯钇以及镆、钆、铈、铈等单一稀土合金做球化剂,或者用各种稀土合金(混合稀土、钇基重稀土、稀土镁合金以及稀土钙合金等)做球化剂,均可得到正常的球状石墨。但是,在冷却缓慢、含有过量的干扰元素及过量稀土的情况下,会使球形石墨发生畸变。在球形表面上以及外形轮廓上均会发生几何形状的异常。即由规则的球形向不规则形状转变。

经深腐蚀后,在扫描电镜下观察,石墨球呈多边形球体,在球体表面并不光滑,均有不同程度的起伏,并且,球内包含有不同量的金属相,使石墨球疏松程度不同,经深腐蚀后,这里成为黑色空洞。

经离子轰击后,在扫描电镜下观察,显示出球状石墨具有年轮状特征,石墨基面沿圆周排列,呈辐射状向外生长,即石墨沿C轴长大。并且大多有晶核存在。

经热氧腐蚀后的扫描电镜照片表明,球状石墨具有鲜明的年轮状结构特征,整个石墨球被一些辐射状条纹划分成多个角锥体,表现出球状石墨的多晶体特征。也可以看出其长大方向主要是沿C轴[0001]方向进行。

另外,热氧腐蚀还表明,石墨球是由内层和外层组成,内层较致密、外层较疏松。中心部分又由内核与外核组成,它们均呈多边形,但内核更加致密。石墨球中还包括有铁质元素,其分布情况是,在石墨球的外层较多,内层较少。

#### 二、团形石墨 (Irregular Spheroidal Graphite) (图87~图89)

它属于球状石墨中的不规则型。

在光学显微镜下,呈一个个孤立的、外形很不规则的团块。经深腐蚀后,在扫描电镜下的观察表明,光学显微镜下一个个孤立的团块,有的在同一共晶团内是互相联系的;有的则是几何形状很不规则的单个球形,表面有较大的起伏。局部放大可以看到表面具有螺旋生长的特征。

热氧腐蚀试样的扫描电镜观察表明,团块形石墨具有较明显的年轮状纹理,尤其在靠近石墨外层处,呈现出规则的年轮状特征。因此,团块形石墨应属于球状石墨类型,是一种不规则的球状石墨。

团形石墨是在生产球墨铸铁时,球化不圆整的一种石墨形态。一般是在球化剂量不足;或稀土量过多;或球化衰退时出现。