

微米-纳米材料微观结构表征

Microstructure Characterization of
Micromaterials and Nanomaterials

方克明 著

冶金工业出版社

微米-纳米材料微观结构表征

Microstructure Characterization of Micromaterials and Nanomaterials

方克明 著

北 京

冶金工业出版社

2009

内 容 提 要

本书以微米-纳米颗粒试样、纤维试样、多层膜或含界面的试样为例,重点介绍了 RTO 金属包埋切片微米-纳米表征法在材料和冶金研究中的应用。内容主要包括微米-纳米材料微观结构表征概述、微米-纳米颗粒材料微观结构表征、微米-纳米纤维材料微观结构表征、多层膜和含界面材料微观结构表征、钢中非金属夹杂物无损伤电解分离和电子显微镜表征等。

本书适合从事冶金、材料研究的工作者和大学材料、冶金专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

微米-纳米材料微观结构表征 / 方克明著. —北京: 冶金工业出版社, 2009.7

ISBN 978-7-5024-4930-8

I. 微… II. 方… III. 纳米材料—超微结构—研究
IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 103960 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

策划编辑 张 卫

责任编辑 王雪涛 美术编辑 张媛媛 版式设计 张 青 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4930-8

北京盛通印刷股份有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销
2009 年 7 月第 1 版, 2009 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 19 印张; 453 千字; 285 页; 1-3000 册

150.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010) 65289081

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

序

微米、纳米尺度的材料是材料领域的一个重要分支。材料微观结构的研究在完善材料的制备工艺、提高材料的性能方面起着桥梁作用。

作者在应用透射电子显微镜研究微米、纳米材料的微观结构方面解决了从微观试样中获得可用透射电子显微镜研究的纳米厚度薄膜的难题。

本书图文并茂，书中所有照片均选自作者的科研工作，不少照片难得一见。

本书在揭示微观材料的微观结构方面给人们以新的启示，是一本值得一读的原作。

魏寿昆

2008年12月

前言

微米-纳米材料是一个范围很广的材料领域。航空、航天、军工、石油、化工、建筑等行业广泛应用的微米纤维、催化剂、建筑水泥等均属于这一材料领域。材料的性能与其微观结构有着密切的关系,透射电子显微镜是深入研究材料微观结构的重要仪器,但是采用透射电子显微镜研究材料微观结构时,首先必须从试样中切取透射电子显微镜电子束可以穿透的厚度为纳米级的薄膜。从相对宏观的试样,即用手工可直接操作的试样中切取透射电子显微镜样品薄膜已有一些比较成熟的方法。但是,目前国内外还没有其他成熟的方法可以从微米-纳米材料中直接切取用于透射电子显微镜的样品薄膜。长期以来,从微米-纳米材料试样中切取厚度为纳米级的薄膜是材料研究领域的难题。RTO (Room Temperature Organic) 金属包埋切片微米-纳米表征法解决了从微米-纳米材料试样中直接切取透射电子显微镜样品薄膜的难题,为材料研究向微观领域深入发展提供了一种有效的研究和分析方法。

本书作者是 RTO 金属包埋切片微米-纳米表征法技术的发明人,这项技术获 2006 年度国家发明二等奖。作者在书中以微米-纳米颗粒试样、纤维试样、多层膜或含界面的试样为例,重点介绍了 RTO 金属包埋切片微米-纳米表征法在材料和冶金研究中的应用;所涉及的内容主要侧重微观形貌和微观结构的表征方法,而每一实例的深入分析不是本书的目标。

作者指导的研究小组应用作者所发明的这项表征技术已与许多高等院校、科研院所、大型企业广泛地开展了技术合作或提供技术帮助,应用效果很好。书中的部分实例材料来源于应用单位和作者所指导学生的学位论文,在此作者对这些单位或个人表示衷心的感谢。

特别感激我的老师——年逾百岁的魏寿昆院士为本书写序,这使我深受鼓舞和鞭策。

本书涉及面很广,作者知识面有限,书中不妥之处,敬请专家、读者批评指正。

作者

2009 年 1 月

E-mail: fang_keming@yahoo.com.cn

Preface

Micromaterials and nanomaterials are very broad in the field of materials. For example, micro-fiber, catalyst and cement are widely applied in aviation, military industry, petroleum, chemical engineering, architecture and so on. Material properties have strong relationship with its microstructure. Transmission electron microscope (TEM or HREM) is a very important instrument that can be used to study material microstructure at deep level. To use TEM or HREM to study material microstructure, we must first cut a nano-scale thin film from the samples so that the film can be penetrated by electron beam. Though there are already relative mature methods cutting TEM specimen film from bulk material, there is no appropriate technique in micron-nano material field. Cutting nano-scale film from micron-nano material has been a difficult problem in materials field for a long period of time. RTO characterization method has solved the problem of cutting TEM specimen film from micron-nano material, and has provided a useful approach to further develop material microstructure engineering.

Author of the book is inventor of the RTO characterization method that has won national inventor prize. The book provides an introduction to the applying of RTO characterization method in metallurgy and material field. The book emphasizes on the micro morphology and microstructure characterization method, but not to deeply analyze every example.

The research group directed by the author has cooperated with lots of universities, academes and corporation in providing technology support by RTO characterization method. Some examples in the book are from the cooperating

organizations and the theses advised under the author. The author is grateful to these organizations and individuals.

I appreciate greatly for the perambulating by my teacher, academician Wei Shoukun, who now is over 100 years old. I am greatly encouraged and inspired by his words.

The book has involved a broad research field, and the author knowledge on this field is limited. There could be inaccuracies in the book. I would be grateful for the readers to point out mistakes so that they can be corrected.

Author

2009-01

E-mail: fang_keming@yahoo.com.cn



国家技术发明奖 证书

为表彰国家技术发明奖获得者，特
颁发此证书。

项目名称：RTO 金属包埋切片微米-纳米表
征法

奖励等级：二等

获 奖 者：方克明(北京科技大学)



证书号：2006-F-215-2-04-R01

目 录

第一章 微米-纳米材料微观结构表征概述

第一节 微米-纳米材料微观结构透射电子显微镜常用表征法	1
一、微米-纳米颗粒试样微观结构的表征	1
二、微米-纳米纤维试样微观结构的表征	2
三、微米-纳米多层膜或含有界面的试样微观结构的表征	4
第二节 RTO 金属包埋切片微米-纳米表征法	4
一、RTO 表征法对微米-纳米颗粒试样的表征	5
二、RTO 表征法对微米-纳米纤维试样的表征	9
三、RTO 表征法对多层膜或含有界面的试样的表征	12

第二章 微米-纳米颗粒材料微观结构表征

第一节 微米沸石颗粒分子筛中 CdSe 纳米团簇组装过程的表征	14
一、半导体 CdSe 纳米团簇的组装过程	14
二、半导体 CdSe 纳米团簇组装过程的表征	14
第二节 颗粒表面改性微观结构表征	19
一、高岭土颗粒表面改性制备钛白代用品微观结构表征	19
二、三氧化二铝包覆颗粒微观结构表征	21
三、铝酸镁纳米包覆颗粒微观结构表征	22
第三节 电容钽粉及钽电容微观结构表征	23
一、电容钽粉简介	23
二、钽粉的生产工艺	24
三、钽电容的结构与制造工艺	25
四、钽粉微观形貌与微观结构表征	26
五、钽电容微观结构表征	36
第四节 铸铁中几种典型石墨微观结构表征	43
一、研究背景	43
二、铸铁中几种典型石墨的形貌	43
三、铸铁中几种典型石墨的微观结构	66
四、球墨铸铁中球状石墨的异质核心	93

五、铸铁中石墨的变态规律	103
六、球墨铸铁熔炼中石墨球化的双因素理论	113
第五节 含钨粉体颗粒微观形貌和微观结构表征	115
一、氧化钨粉体颗粒微观形貌和微观结构表征	115
二、碳化钨粉体颗粒微观形貌和微观结构表征	122
三、硬质合金中碳化钨大晶粒形貌表征	125
四、碳化钨复合粉形貌和微观结构表征	127
第六节 水热合成 Y 型分子筛微观结构表征	135
一、高岭土的化学组成和形貌	135
二、高岭土的微观结构	137
三、偏高岭土的微观结构	138
四、Y 型分子筛的结构和性质	139
五、偏高岭土水热合成 Y 型分子筛	141
六、水热合成 Y 型分子筛的热力学条件	143
七、不同晶化时间固体产物形貌的变化	146
八、Y 型分子筛的高分辨电子显微镜表征	150
九、纳米 Y 型分子筛复合材料的制备及形成机理	154
第七节 几种颗粒试样微观结构表征	162
一、隐身材料颗粒试样微观结构表征	162
二、电池材料颗粒试样微观结构表征	164
三、舰船涂料粉体颗粒加工过程中微观结构表征	165
四、羰基铁粉颗粒微观结构表征	175
五、 Al_2O_3 粉体颗粒的形貌和结构	177
六、 ZrO_2 颗粒微观结构表征	181
七、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒微观结构表征	182
八、铝-锂多组分合金颗粒微观结构表征	182
九、催化剂粉体颗粒中活性元素分布的表征	183
十、微米二氧化硅颗粒微观结构表征	184

第三章 微米-纳米纤维材料微观结构表征

第一节 纳米碳纤维微观结构的高分辨电子显微镜表征	188
第二节 微米碳纤维微观结构表征	205
一、微米碳纤维的微观结构	205
二、微米碳纤维中的夹杂物	212
第三节 Nb-Ti 超导芯丝微观结构表征	214
一、铌钛超导合金	214
二、常规 Nb-Ti 超导体	216

第四章 多层膜和含界面材料微观结构表征

第一节 太阳能电池光电转换膜微观结构表征	220
一、光电转换膜透射电子显微镜样品的制备	220
二、光电转换膜的微观结构	220
第二节 几种特殊界面微观结构表征	222
一、氮化硅粉体中晶粒界面的表征	222
二、钽粉表面渗氧层的表征	223
三、硅芯片磨抛损伤层的表征	223
四、Ag-Nb 纳米多层膜层间结构的表征	224
五、硬质合金表面氮化钛层的表征	225
六、锆丝表面氧化锆层的表征	228
七、钽电容介质膜层的表征	231
八、碳化硅与钢复合界面的表征	233
九、单晶硅表面 TiO_2 薄膜微观结构表征	233
第三节 玻璃光学改性微观结构表征	235
一、金属纳米颗粒与玻璃复合材料的制备	235
二、金属纳米颗粒与玻璃复合材料微观结构的透射电子显微镜表征	236
第四节 钢中裂纹微观结构表征	241
一、元素偏析引起的裂纹	241
二、轧制工艺引起的裂纹	247

第五章 钢中非金属夹杂物无损伤电解分离和电子显微镜表征

第一节 钢中非金属夹杂物对钢性能的影响	253
一、钢中非金属夹杂物的来源和种类	253
二、钢中非金属夹杂物的物理性质	253
三、非金属夹杂物对钢性能的影响	254
四、非金属夹杂物的形成	256
五、钢中非金属夹杂物的去除	257
第二节 钢中夹杂物研究方法进展	260
一、金相试样法研究钢中夹杂物所存在的问题	260
二、水溶液电解法分离钢中夹杂物存在的问题	262
三、非水溶液无损伤电解分离研究钢中的夹杂物	263
第三节 钢中夹杂物形貌和微观结构电子显微镜表征	264
参考文献	284

CONTENTS

Chapter 1 Introduction on microstructure characterization of micro materials and nanomaterials

Section 1	Common characterization methods by transmission electron microscope on microstructure of micromaterials and nanomaterials	1
1.	Microstructure characterizations of microparticle samples and nanoparticle samples ...	1
2.	Microstructure characterizations of microfibrinous samples and nanofibrous samples ...	2
3.	Microstructure characterizations of multi-layer films and interface samples	4
Section 2	Introduction of RTO characterization microstructure method on micromaterials and nanomaterials	4
1.	Characterizations on microparticle samples and nanoparticle samples by RTO characterizations method	5
2.	Characterizations on microfibrinous samples and nanofibrous samples by RTO characterizations method	9
3.	Characterizations on multi-layer films and interface samples by RTO characterizations method	12

Chapter 2 Microstructure characterizations of microparticle materials and nanoparticle materials

Section 1	Characterization on encapsulation process of CdSe nanoclusters in molecular sieve of microzeolite particle molecular sieve	14
1.	Encapsulation process of semiconductor CdSe nanoclusters	14
2.	Characterization on encapsulation process of semiconductor CdSe nanoclusters	14
Section 2	Microstructure characterizations on particle surface modification	19
1.	Microstructure characterizations on kaolin particle surface modification to prepare titanium white substitute materials	19
2.	Microstructure characterizations of Al_2O_3 particle coated	21
3.	Microstructure characterizations on nano $MgAl_2O_4$ particle coated	22
Section 3	Microstructure characterizations of Tantalum powder and Ta-capacitance	23
1.	Introduction of Tantalum powder	23

2. Production technology of Tantalum powder	24
3. Structure and manufacturing process of Ta-capacitance	25
4. Micromorphology and microstructure characterizations of Tantalum powder	26
5. Microstructure characterizations of Ta-capacitance	36
Section 4 Microstructure characterizations of several typical graphites in	
cast iron	43
1. Study background	43
2. Morphology of several typical graphites in cast iron	43
3. Microstructure of several typical graphites in cast iron	66
4. Heterogeneous cores of spheroidal graphite in nodular cast iron	93
5. Metamorphic regular of graphite in cast iron	103
6. Twotactor theory of graphite spheroidized during melting nodular cast iron	113
Section 5 Micromorphology and microstructure characterizations of	
powder contain Tungsten	115
1. Micromorphology and microstructure characterizations of Tungsten oxide	
powder	115
2. Micromorphology and microstructure characterizations of Tungsten carbide	
powder	122
3. Morphology characterizations of coarse Tungsten carbide crystal grain in	
hard alloy	125
4. Morphology and microstructure characterizations of compound Tungsten	
carbide powder	127
Section 6 Microstructure characterizations of Y-zeolite by hydro-thermal	
synthesis	135
1. Chemical composition and morphology of kaolin	135
2. Microstructure of kaolin	137
3. Microstructure of metakaolin	138
4. Microstructure and properties of Y-zeolite	139
5. Hydro-thermal synthesis Y-zeolite by metakaolin	141
6. Thermodynamic condition of hydro-thermal synthesis Y-zeolite	143
7. Change of solid product morphology in different crystallized time	146
8. Characterizations on Y-zeolite by high resolution electron microscope	150
9. Prepare and mechanics of nano Y-zeolite composite materials	154
Section 7 Microstructure characterizations of several particle specimens	162
1. Microstructure characterizations of stealth materials particle specimens	162
2. Microstructure characterizations of battery materials particle specimens	164
3. Microstructure characterizations in process of particle materials for ship	
covering	165
4. Microstructure characterizations of carbonyl iron powder particle	175

5. Morphology and microstructure of Al_2O_3 powder particle	177
6. Microstructure characterizations of ZrO_2 particle	181
7. Microstructure characterizations of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particle	182
8. Microstructure characterizations of Al-Li alloy particle	182
9. Characterizations of active element distribution in catalyst powder particle.....	183
10. Microstructure characterizations of micro SiO_2 particle	184

Chapter 3 Microstructure characterizations of microfibrinous materials and nanofibrous materials

Section 1 Microstructure characterizations of Carbon nanofibre by high resolution transmission electron microscope	188
Section 2 Microstructure characterizations of Carbon microfibre	205
1. Microstructure of Carbon microfibre	205
2. Inclusions in Carbon microfibre	212
Section 3 Microstructure characterizations of Nb-Ti superconduction core silk	214
1. Nb-Ti superconduction alloy	214
2. Conventional Nb-Ti superconduction	216

Chapter 4 Microstructure characterizations of multi-layer films and interface materials

Section 1 Microstructure characterizations of photoelectric conversion film of solar energy battery	220
1. Preparation specimen of photoelectric conversion film for transmission electron microscope study	220
2. Microstructure of photoelectric conversion film	220
Section 2 Microstructure characterizations of several specific surfaces	222
1. Characterizations on grain boundary of SiN powder	222
2. Characterizations on oxygen filter bed of Tantalum powder	223
3. Characterizations on affected layer of silicon slug during polish	223
4. Microstructure characterizations of Ag-Nb nanomultilayer microstructure	224
5. Microstructure characterizations of TiN layer on hard alloy surface	225
6. Characterizations of ZrO_2 layer on Zirconium silk surface	228
7. Characterizations on dielectric film of Ta-capacitance	231
8. Characterizations on compound interface between SiC and steel	233
9. Characterizations of TiO_2 thin film on the surface of single crystal silicon	233
Section 3 Microstructure characterizations of optical modified glass	235
1. Preparation of composite material of metal nanoparticle and glass	235

2. Microstructure characterizations of composite material of metal nanoparticle and glass by transmission electron microscope	236
Section 4 Microstructure characterizations of crack in steel	241
1. Crack initiation of element segregation	241
2. Crack initiation of rolling technology	247
Chapter 5 Non-traumatic electrolytic separation method and electron microscope characterizations of non-metallic inclusions in steel	253
Section 1 Influence of non-metallic inclusions on properties of steel	253
1. Origins and species of non-metallic inclusions in steel	253
2. Physical properties of non-metallic inclusions in steel	253
3. Effects of non-metallic inclusions on properties of steel	254
4. Formation of non-metallic inclusions in steel	256
5. Elimination of non-metallic inclusions in steel	257
Section 2 Advanced in methodology for research on inclusions in steel	260
1. Defection on study inclusions in steel by metallographic specimen method	260
2. Defection on study inclusions in steel by aqueous solution electrolysis method	262
3. Study inclusions in steel by non-aqueous solution electrolytic separation method	263
Section 3 Morphology and microstructure characterizations of inclusions extracted from steel	264
Reference	284

第一章 微米-纳米材料微观结构表征概述

第一节 微米-纳米材料微观结构透射电子显微镜常用表征法

透射电子显微镜是研究微米-纳米材料微观结构的重要手段。透射电子显微镜一般分为分析型透射电子显微镜和高分辨率透射电子显微镜。透射电子显微镜主要是研究试样的内部形貌、晶体结构、晶粒大小、物相特点、晶体缺陷等；配以能谱还可以研究元素在试样内部的存在状态或分布情况。目前，分析型透射电子显微镜的底片放大倍数一般最高为 30 万倍，高分辨率透射电子显微镜的底片放大倍数最高为 150 万倍，底片经光学放大，照片可达 1000~2000 万倍。

透射电子显微镜电子束一般只能穿透纳米厚度的试样。用透射电子显微镜研究试样微观结构时，首先必须从试样中切取透射电子显微镜电子束可以穿透的纳米厚度的薄膜。目前，国内外已有一些比较成熟的方法可以从相对宏观的试样，即用普通方法可以切割、磨抛的试样中切取透射电子显微镜电子束可以穿透的薄膜；但是，还没有其他成熟的技术可以从相对微观的试样，即用普通手段不能直接切割、磨抛的试样中切取透射电子显微镜电子束可以穿透的薄膜。

微米-纳米材料试样按形貌不同可分为颗粒状试样、纤维状试样、多层膜或含有界面的试样。下面根据文献报道，对这些试样的微观结构用透射电子显微镜进行表征的常用方法作一简述。

一、微米-纳米颗粒试样微观结构的表征

透射电子显微镜电子束一般可以直接穿透纳米颗粒试样，因此在表征纳米颗粒试样的微观结构时，常常把纳米颗粒试样在乙醇中用超声波进行分散，然后滴放在微栅上进行透射电子显微镜观察研究。但是由于纳米颗粒容易团聚，不易分散均匀，有时表征效果并不理想，尤其是要求观察颗粒内部结构或包覆改性状态时，分辨率很难达到要求。

透射电子显微镜电子束一般不能直接穿透微米尺度的颗粒试样。如果把试样直接放置在微栅上进行检测，常用方法一般只能得到轮廓图像，无法研究试样的微观结构。有时采取把微米颗粒试样研磨成超细颗粒，在透射电子显微镜下寻找、检测可以穿透的碎块。这种方法破坏了颗粒试样的整体形貌，甚至原始组织，得不到颗粒的整体形貌和结构规律，而且由于超细颗粒常常分散性不好，因此，很难得到满意的研究结果。

图 1-1~图 1-4 为用现行方法制样在透射电子显微镜下所得到的微米-纳米颗粒形貌的照片。

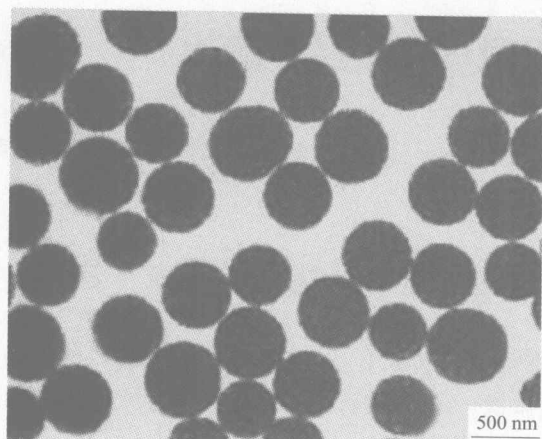


图 1-1 颗粒的轮廓图像 (一)

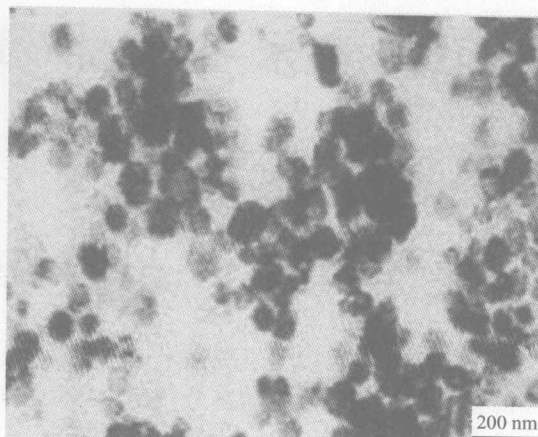


图 1-2 颗粒的轮廓图像 (二)

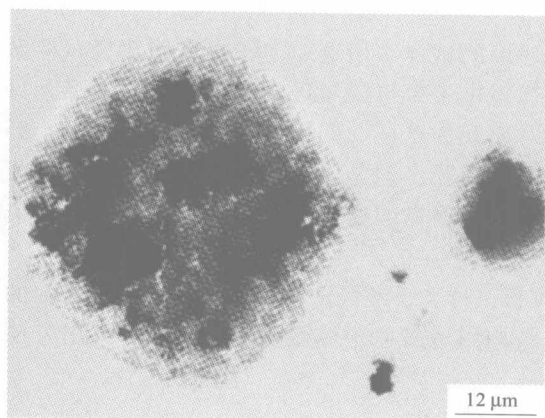


图 1-3 颗粒团聚后的图像 (一)

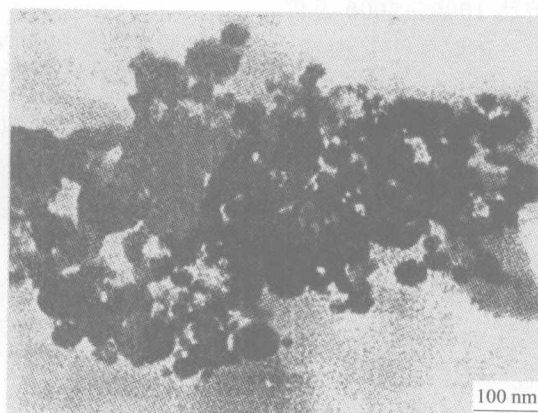


图 1-4 颗粒团聚后的图像 (二)

二、微米-纳米纤维试样微观结构的表征

透射电子显微镜电子束一般可以垂直穿透纳米纤维试样,因此在表征纳米纤维试样的微观结构时,也常常把纳米纤维试样在乙醇中用超声波进行分散,然后滴放在微栅上进行透射电子显微镜观察研究。纳米纤维试样的长度一般为微米数量级或更长,透射电子显微镜电子束不能平行于纤维穿透纳米纤维试样。因此,如果要用透射电子显微镜研究纳米纤维横切面结构,必须从纳米纤维中切取横切面薄膜。目前,对纳米纤维横切面微观结构的研究结果报道很少。

实践表明,把纳米纤维试样在乙醇中分散后滴放在微栅上进行透射电子显微镜观察研究存在的一个严重问题是污染透射电子显微镜试样室。滴放在微栅上的试样一般难以固定(图 1-5~图 1-8),在透射电子显微镜的电磁场或真空状态改变时,放在微栅上的试样很容易发生位移或飞飘,造成透射电子显微镜的严重污染,甚至使观察研究失去真实性和可靠性。