

# P-RE 复合超细组织耐候钢的理论与技术

刘清友<sup>1</sup>, 曲 鹏<sup>2</sup>, 毛新平<sup>3</sup>, 王向东<sup>1</sup>,  
汪 兵<sup>1</sup>, 陈小平<sup>1</sup>, 贾书君<sup>1</sup>, 翁宇庆<sup>1</sup>

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081)

(2. 本溪钢铁(集团)有限责任公司, 本溪 117000)

(3. 广州钢铁企业集团有限公司, 广州 510380)

**摘 要:** 深入研究了 P、RE、晶粒细化和组织类型等因素对钢铁材料耐大气腐蚀性能的影响规律和作用原理。研究发现, P 改善耐大气腐蚀性能显著, 也可有效提高钢的强度, 由较高的 P 含量所导致的钢铁材料的冷脆问题可通过晶粒细化或超细化控制而显著改善; RE 可显著改善钢铁材料的耐大气腐蚀性能, 其主要作用机理是: 在钢中形成的 RE 化合物、RE/Fe 金属间化合物和固溶稀土等在腐蚀薄液膜中水解, 并在 pH 值较高的阴极沉淀, 从而起到缓蚀作用; 晶粒细化有益于提高钢铁材料的耐大气腐蚀性能。通过集成上述 3 项技术, 开发了新型的 P-RE 复合合金化超细组织经济型耐候钢。所开发的新材料成本优势明显, 强韧性高, 耐大气腐蚀性能可接近 Cor-ten B 钢水平。

**关键词:** 稀土; 磷; 细晶; 高强度; 耐候钢

**中图分类号:** TG142.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2010)09-0046-08

## Theory and Technology of Ultrafine Grained Weathering Steel with P and RE Combined Addition

LIU Qingyou<sup>1</sup>, QU Peng<sup>2</sup>, MAO Xinping<sup>3</sup>, WANG Xiangdong<sup>1</sup>,  
WANG Bing<sup>1</sup>, CHEN Xiaoping<sup>1</sup>, JIA Shujun<sup>1</sup>, WENG Yuqing<sup>1</sup>

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

(2. Benxi Iron and Steel Corporation, Benxi 117000, China)

(3. Guangzhou Iron and Steel Enterprises Group, Guangzhou 510380, China)

**Abstract:** In this paper, the progress and conclusions of this program will be introduced. P and Rare-Earth elements are known to be low cost and be able to improve weathering properties of steel materials obviously. However, the cold brittleness due to high P made P bearing steel difficult to be commercialized. It was found that the bottleneck of high P steel could be broken through by grain refinement, especially ultra refinement. Meanwhile, the research results showed that the grain refinement and ultra refinement is beneficial to weathering properties, which suggested that ultra-fine grained steel with high P has a potential in developing low cost weathering steel. On the other hand, the mechanism of that RE improves weathering properties has been revealed. It was found that RE enhances weathering properties by RE compound hydrolyzing, and then deposition in high PH value cathode, as a result, retards corrosion going on. Based on these research results, a new ultrafine grained and P-RE combining added weathering steel with high strength and toughness, especially excellent anti-corrosion properties similar to Cor-ten B steel has been developed in lab.

**Key words:** rare-earth; fine grain; high strength; weathering steel

### 1 前 言

在 1998~2003 年间, 科技部组织开展了 973“新一代钢铁材料重大基础研究项目”<sup>[1]</sup>, 项目完成后, 成功

地通过细化钢铁材料的组织将普通碳素钢、低合金钢、合金结构钢 3 类代表性钢铁材料的强度提高了 1 倍。2004 年, 科技部又启动了 973 二期“提高钢铁质量和使用寿命的冶金学基础研究”项目, 项目的目标是: 结合 2003 年结束的“新一代钢铁材料重大基础研究”(超细晶、高洁净度、高均匀化)的成果, 在实现了钢铁材料强度翻番的基础上, 使材料的服役寿命也大幅度提高, 甚至翻番。

收稿日期: 2009-09-27

基金项目: 973 国家重点基础研究资助项目(2004cb619101)

通信作者: 刘清友, 男, 1965 年生, 教授, 博士生导师

本课题承担的“工业大气环境下铁素体/珠光体型耐候钢合金化与组织控制理论研究”为该项目的子课题之一。该课题的任务目标是在成本不增加,或略微增加( $\leq 5\%$ )的条件下,使普通碳素钢的强度和耐大气腐蚀性能翻番,实现普通钢铁材料的低成本、高性能化。经过 5 年的研究工作,课题组已经在稀土(Rare Earth, RE)提高耐蚀性机理、晶粒尺寸对耐蚀性影响规律、细晶化对 P 冷脆的改善、P-RE 复合提高耐蚀性机理、相组成对耐腐蚀性能影响等相关冶金基础理论研究方面取得了突破性进展。在实验室开发出了细晶、P-RE 复合经济型耐候钢。

2 稀土元素对钢耐蚀性的影响规律及作用机理

我国稀土资源丰富,约占全球储量的 80%。从上世纪 60 年代开始,我国开始研究稀土在钢中的作用并开发了系列稀土钢,其中,利用稀土提高钢的耐大气腐

蚀性能并将稀土广泛应用于耐候钢生产是最主要的成果之一。虽然我国稀土耐候钢的研究、开发和生产的历史较长,但对于稀土提高耐大气腐蚀性能的相对作用以及相关机理等问题尚缺乏明确的说明。本课题首先研究了以普通碳素钢为基础,通过添加不同含量的稀土,探索在稀土单一添加条件下对普通碳素钢耐大气腐蚀性能的改善作用,以及改善耐大气腐蚀性能的作用机理。

在实验室利用 100 kg 真空感应炉冶炼了不含稀土的碳素钢,以及不同稀土含量的稀土处理钢共 4 炉,实验钢的化学成分见表 1。实验钢经模铸、锻造后,在  $\phi 300$  mm 试验轧机上热轧成 4 mm 厚钢板。利用电解夹杂和化学相分析方法测试了稀土在钢中的存在形式(表 2)。利用周浸加速腐蚀试验分别测试了实验钢在模拟工业大气环境下的腐蚀速率(图 1)和模拟海洋大气环境下的腐蚀速率(图 2)。从周浸加速腐蚀速率的结果来看,无论是工业大气环境还是海洋大气环境条件下,稀土均有改善钢的耐腐蚀性能的作用。

表 1 稀土实验钢的化学成分(w/%)  
Table 1 Chemical compositions of the RE-tested steels(w/%)

Sample number	C	Si	Mn	P	S	O	RE
0 <sup>#</sup>	0.15	0.20	0.44	0.009	0.014	/	/
1 <sup>#</sup>	0.18	0.12	0.38	0.006	0.008	0.002 3	0.043
2 <sup>#</sup>	0.15	0.06	0.30	0.010	0.012	0.007 9	0.091
3 <sup>#</sup>	0.17	0.08	0.40	0.006	0.010	0.002 6	0.120

表 2 稀土在钢中的存在形式及其含量(w/%)  
Table 2 Existed status and their content of RE in the steels(w/%)

Sample number	RE-sulphide	RE-oxide	RE-sulphide and oxide	RE-Fe compound or solid solution
1 <sup>#</sup>	0.021	<0.000 5	0.012	0.010
2 <sup>#</sup>	0.017	<0.000 5	0.056	0.018
3 <sup>#</sup>	0.027	<0.000 5	0.031	0.062

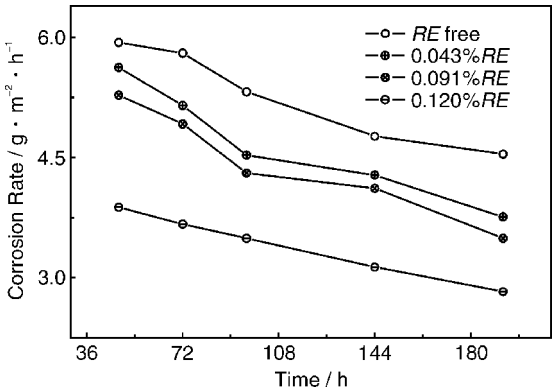


图 1 模拟工业大气环境(0.01 mol/L NaHSO<sub>3</sub>)的周浸腐蚀速率  
Fig. 1 Cycle immersion corrosion rate in simulated industrial atmosphere environment(0.01 mol/L NaHSO<sub>3</sub>)

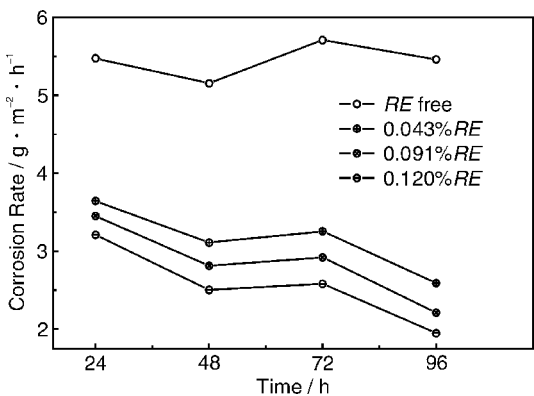


图 2 模拟海洋大气环境(0.3 mol/L NaCl)的周浸腐蚀速率  
Fig. 2 Cycle immersion corrosion rate in simulated oceanic atmosphere environment(0.3 mol/L NaCl)

另外,研究了 0.12% RE 钢与工业上广泛应用的专用耐候钢 Cor-ten B(国内某钢铁企业工业生产钢带,成分:

0.08C-0.42Mn-0.015P-0.008S-0.22Cu-0.6Cr-0.22Ni) 在模拟海洋大气腐蚀环境条件下的周浸腐蚀速率差异, 见图 3。值得注意的是, 在稀土含量足够高的情况下, 即使利用单一稀土处理, 实验钢可表现出优于工业生产的专用耐候钢的耐腐蚀性能。

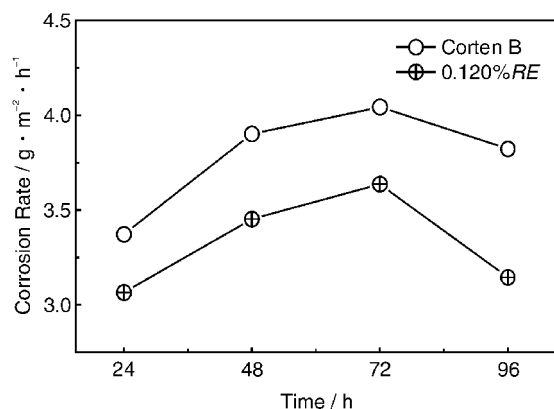


图 3 0.12% 稀土实验钢与 Cor-ten B 耐候钢在 0.3 mol/L NaCl 溶液中的周浸加速腐蚀实验比较

Fig. 3 Cycle immersion corrosion rate contrast between 0.12% RE steel and weather-resisting steel Cor-ten B in 0.3 mol/L NaCl

使用 SEM 观察 0.12% RE 实验钢锈层的分布状态, 实验结果表明, 锈层最外层中没有发现稀土元素, 稀土存在于内锈层中, 且在锈层中的分布不均匀。图 4

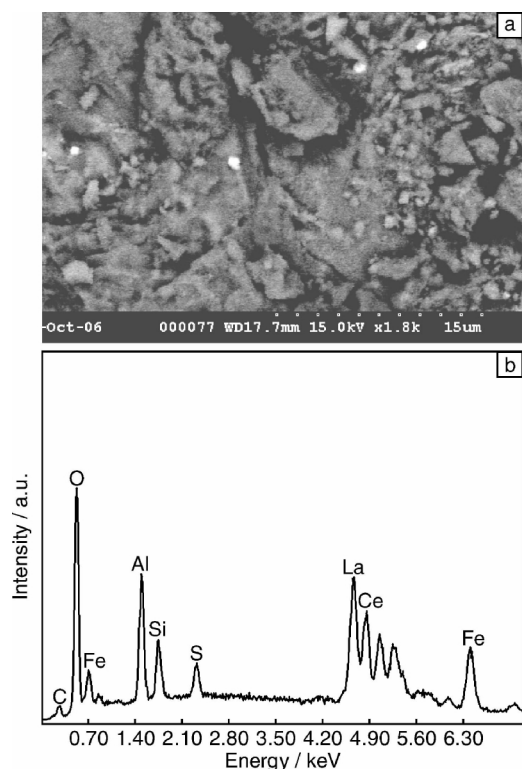


图 4 0.12% RE 钢在模拟工业大气环境周浸腐蚀后稀土在锈层中的 SEM 照片(a)和 EDS 谱(b)

Fig. 4 SEM micrograph (a) and EDS spectrum (b) of RE particles in rust layer after cycle immersion corrosion in simulated industrial atmosphere environment (0.01 mol/L NaHSO<sub>3</sub>)

和图 5 的 SEM 照片和 EDS 谱分析结果表明, 稀土以氧化物或硫氧化合物的形式存在于内锈层中。

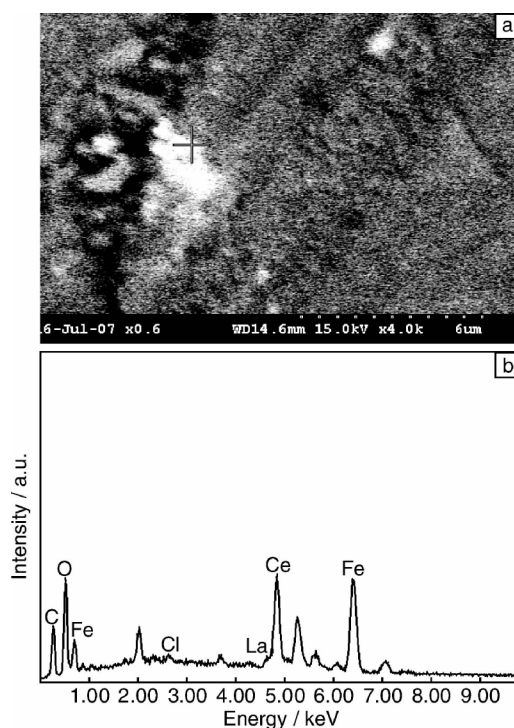


图 5 0.12% RE 钢在模拟海洋大气环境周浸腐蚀后稀土在锈层中的 SEM 照片(a)和 EDS 谱(b)

Fig. 5 SEM micrograph (a) and EDS spectrum (b) of RE particles in rust layer after cycle immersion corrosion rate in simulated oceanic atmosphere (0.3 mol/L NaCl) for 0.12% RE steel

图 6、图 7 的极化曲线试验结果表明, 稀土离子在酸性 NaHSO<sub>3</sub> 溶液中是一种混和型缓蚀剂, 在中性的 NaCl 溶液中是一种阴极沉淀型缓蚀剂, 稀土离子对钢铁材料在腐蚀介质中具有非常好的缓蚀效果。

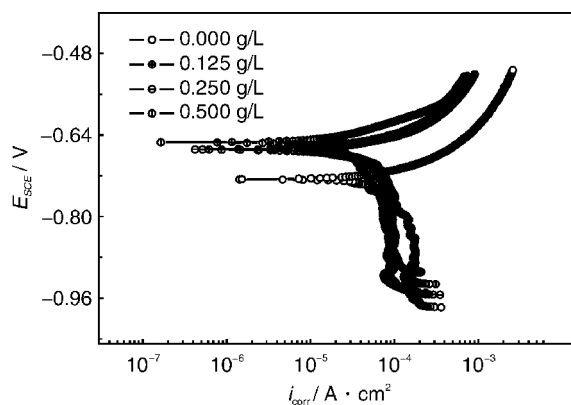


图 6 在含有不同 CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O 浓度的 0.01 mol/L NaHSO<sub>3</sub> 溶液中碳素钢的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of sample in 0.01 mol/L NaHSO<sub>3</sub> solution containing different mass concentration of CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O

针对稀土提高钢铁材料耐蚀性的机理问题研究较多, 但争论较大<sup>[2-5]</sup>, 目前尚无明确的结论。通过本课

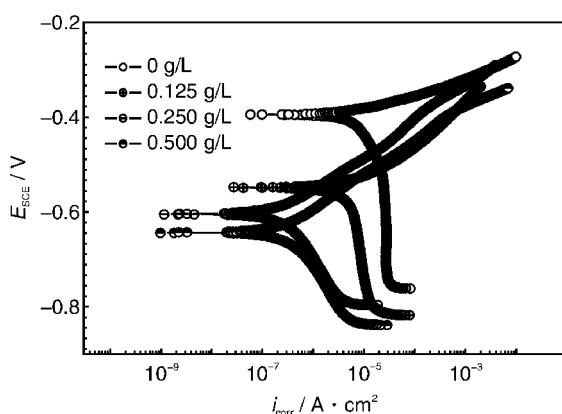
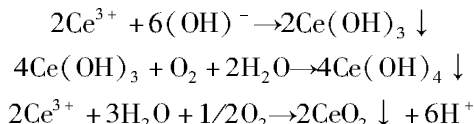


图7 在含有不同  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  浓度的 0.1 mol/L NaCl 溶液中碳素钢的极化曲线

Fig.7 Polarization curves of sample in 0.1 mol/L NaCl solution containing different mass concentration of  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

题的研究发现, 稀土在钢中首先和 O, S 结合, 剩余的稀土将以固溶稀土、稀土/铁金属间化合物等形式存在于钢中, 而稀土硫化物、固溶稀土、稀土/铁金属间化合物的化学性质不稳定, 易溶解于腐蚀介质中<sup>[6]</sup>。在大气腐蚀特定的薄液膜情况下, 腐蚀微电池的阴极部分 pH 值较高, 溶解于腐蚀介质中的稀土离子将会在阴极部分发生如下沉淀反应, 从而减缓腐蚀的进行:



稀土的 XRD 相分析结果表明, 各实验钢中几乎没有稀土氧化物 ( $<0.005$ ), 但 SEM 观察结果发现, 在内锈层中存在稀土氧化物, 因此, 这部分稀土氧化物是由钢中的稀土硫化物、稀土/铁金属间化合物或固溶稀土在腐蚀介质中溶解后又在 pH 值较高的阴极区沉积而形成的。

### 3 磷对耐候性的影响以及细晶化对冷脆的改善

众所周知, P 元素储量丰富、经济廉价, 且 P 作为钢铁材料生产的合金化元素具有显著的固溶强化作用和改善耐大气腐蚀作用等。然而, P 元素在钢铁材料中的晶界偏聚现象严重, 易导致冷脆, 从而制约了 P 在钢铁材料中的广泛应用。本研究充分利用 973 一期项目中已经取得的晶粒细化和超细化控制成果, 通过钢铁材料的细晶化控制, 改善 P 的偏聚问题, 利用组织细化控制同时改善钢的强度、韧性和耐大气腐蚀性能。

在实验室利用非真空感应炉冶炼了基本成分为 0.15C-0.5Mn-0.01S-0.025Als, 但 P 含量不同 (0.008 7%, 0.03%, 0.073% 和 0.122%) 的实验钢 4 炉。实验钢经锻

造后, 采用不同控轧工艺和热处理方法手段, 制备成晶粒尺寸不同的 6 mm 厚钢板, 然后进行组织分析、力学性能分析和周浸加速腐蚀实验研究。

图 8 为不同 P 含量实验钢 (晶粒尺寸  $4 \mu\text{m}$ ) 的周浸腐蚀速率图。从图中可以看出, 随着 P 含量的增加实验钢的耐蚀性增加。

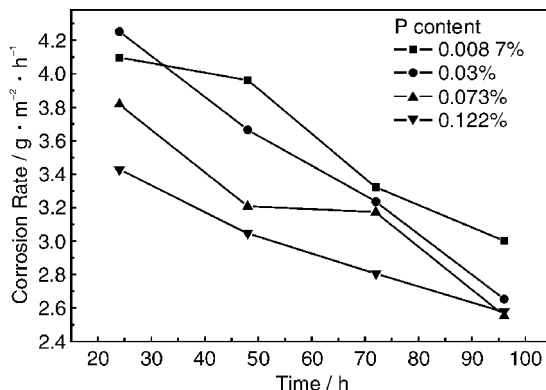


图8 不同 P 含量实验钢在 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$  溶液中的周浸腐蚀实验对比

Fig.8 Cycle immersion corrosion rate in 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$  for tested steels with different P content

图 9 为利用俄歇电子谱仪所测试的 P 在晶界上的偏聚浓度随晶粒尺寸的变化关系, 由图可见, 随晶粒尺寸减小, P 在晶界上的偏聚浓度也大幅度降低。

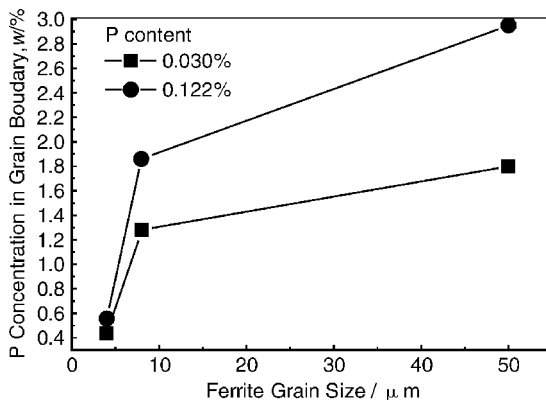


图9 晶粒尺寸对 P 在晶界偏聚浓度的影响

Fig.9 Effects of grain size on P concentration in grain boundary

图 10 为晶粒尺寸对 0.122% P 实验钢 CVN (Charpy V Notch) 冲击曲线的影响。图 11 为 P 含量和晶粒尺寸对实验钢韧脆转变温度 (Ductile-to-Brittle Transition Temperature, DBTT) 的影响。从图 10 可以看出, 对高 P 钢 (0.122% P) 来说, 晶粒尺寸对夏比冲击韧性的上平台值影响不大。从图 11 看出, 随晶粒细化, 钢的韧脆转变温度显著降低, 也就是说, 即使在高 P 含量情况下, 如果将钢的组织细化至  $4 \mu\text{m}$  水平, 材料的韧脆转变温度可下降到  $-80^\circ\text{C}$ 。另外, 随钢中 P 含量增加, 材料

的韧脆转变温度升高。然而,即使在 P 含量较低的情况下,如果钢的组织过粗,材料的韧脆转变温度依然很高。由此可见,P 对韧性的有害作用可以通过晶粒细化得到有效改善。

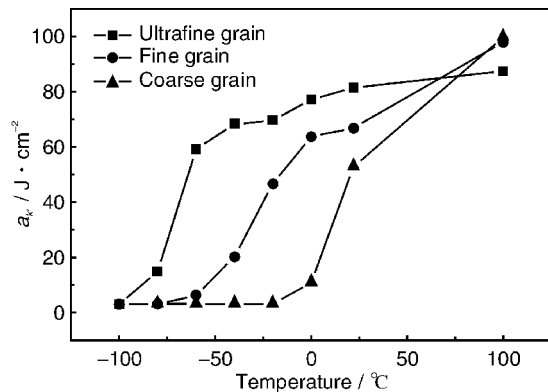


图 10 晶粒尺寸对 0.122% P 钢 CVN 冲击曲线的影响

Fig. 10 CVN impact curve of 0.122% P steel with different ferrite grain size

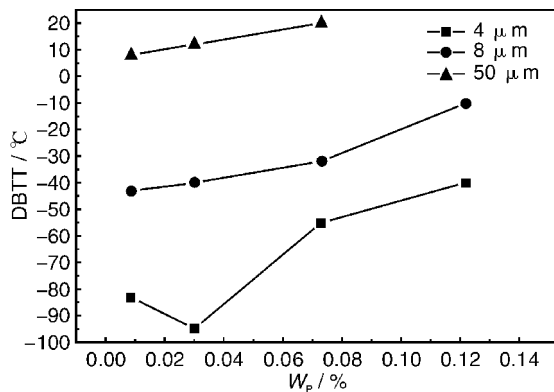


图 11 P 含量和晶粒尺寸对实验钢韧脆转变温度的影响

Fig. 11 Effects of P content and ferrite grain size on DBTT

## 4 细晶化对耐蚀性的影响

晶粒细化可以显著改善钢的强度和低温韧性,但晶粒细化也可导致晶界面积增加、晶界 P 含量降低。这些复杂因素如何影响钢的耐腐蚀性能也是本研究中所关注的主要问题。

图 12 为不同晶粒尺寸碳素钢试样的周浸加速腐蚀试验平均腐蚀速率曲线,可见晶粒尺寸从 50  $\mu\text{m}$  减小到 4  $\mu\text{m}$ ,在模拟工业大气环境条件下,钢的耐腐蚀性能逐渐提高。

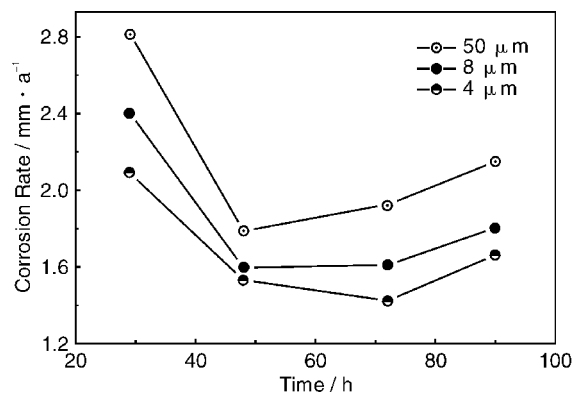


图 12 不同晶粒尺寸的碳素钢的周浸腐蚀曲线

Fig. 12 Cyclic immersion corrosion rate of plain carbon steels with different grain size

图 13 为碳素钢周浸加速腐蚀实验 3 d 后试样锈层横截面的 SEM 照片,可见晶粒尺寸为 50  $\mu\text{m}$  的试样锈层较为疏松,有较多的裂纹和孔洞,而晶粒较细的试样其锈层较为致密,裂纹和孔洞明显少于晶粒较粗的试样。

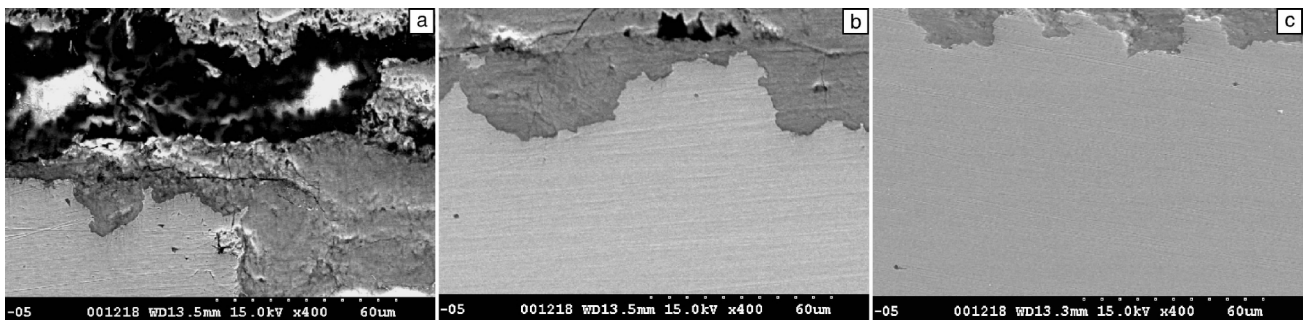


图 13 不同晶粒尺寸碳素钢周浸加速腐蚀 3 d 锈层横截面的 SEM 照片: (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 8  $\mu\text{m}$ , (c) 4  $\mu\text{m}$

Fig. 13 Cross sectional SEM micrographs of rust layer after cycle immersion corroding for 3 d for plain carbon steels with different grain size: (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 8  $\mu\text{m}$ , and (c) 4  $\mu\text{m}$

图 14 为不同晶粒尺寸的超低碳 IF 钢试样的周浸加速腐蚀试验平均腐蚀速率曲线,由图可见,晶粒尺寸从 98  $\mu\text{m}$  减小到 15  $\mu\text{m}$ ,实验钢的耐大气腐蚀性能逐渐提高,但晶粒尺寸达到 220  $\mu\text{m}$  时,耐腐蚀性能反而改善。

图 15 为苦味酸腐蚀 60 min 后试样的原子力显微镜

(AFM) 三维照片。晶粒尺寸为 15  $\mu\text{m}$  的试验钢其  $R_{\text{max}}$  (粗糙表面的最高峰与最低谷之间的高度差) 为 150 nm,晶界最深处约为 70 nm,晶粒尺寸为 220  $\mu\text{m}$  的实验钢其  $R_{\text{max}}$  为 497 nm,晶界最深处约为 340 nm,可见粗晶实验钢晶界的局部腐蚀更为严重。

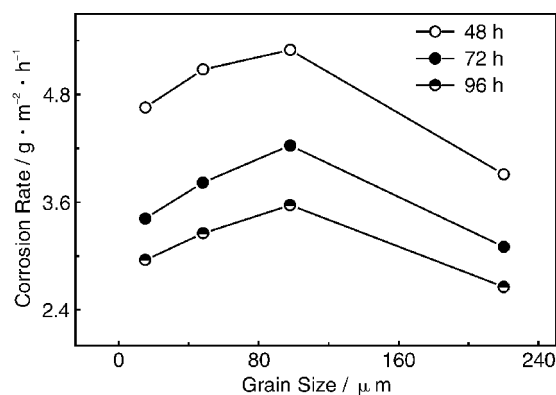


图 14 晶粒尺寸对 IF 钢周浸腐蚀速率的影响  
Fig. 14 Effect of grain size on cyclic immersion corrosion rate for IF steels with different grain size

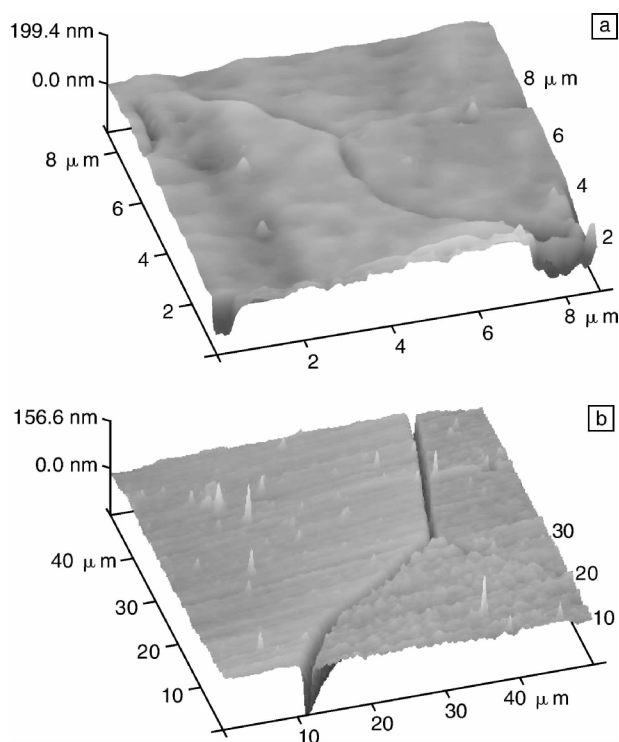


图 15 苦味酸腐蚀 60 min 后不同晶粒尺寸 IF 钢试样的 AFM 照片: (a) 15  $\mu\text{m}$ , (b) 220  $\mu\text{m}$

Fig. 15 AFM Images of IF steel of 15 and 220  $\mu\text{m}$  in grain size corroded by picric acid for 60 min; (a) 15  $\mu\text{m}$  and (b) 220  $\mu\text{m}$

晶界的冶金特性与晶粒有着显著的不同,部分文献<sup>[7-12]</sup>也报道了晶粒尺寸对金属材料耐腐蚀性能的影响规律。无论是氢去极化腐蚀还是氧去极化腐蚀,阴极/阳极面积比值  $k$  的增加均会加剧作为阳极体的金属的腐蚀速度。晶粒尺寸的增加将导致  $k$  有所增加,而  $k$  值较大的阳极将遭受更为严重的局部腐蚀。在腐蚀环境相同以及晶界-晶粒间存在电位差的情况下,相对于晶粒尺寸较大的试样而言,晶粒尺寸较小的试样其  $k$  值较小,在遭受腐蚀时其晶界所承受的局部阳极腐蚀电流密度要小,因此腐蚀均匀性要好,形成较深裂纹和孔洞的几率较小,

这将大大提高锈层的致密性,从而提高其耐大气腐蚀性能。但是晶粒尺寸增大到 220  $\mu\text{m}$  时,因为晶界的总面积大为减少,虽然晶界的局部腐蚀更为严重,但是局部腐蚀区域的减少使得锈层的整体保护性提高,因此其耐候性反而得到了提高。

## 5 细晶 P-RE 复合经济型耐候钢的开发

### 5.1 P-RE 复合钢耐腐蚀性能

结合 P, RE 和组织细化等诸因素对改善钢铁材料的强度、韧性和耐大气腐蚀性能的优异效果,作者集成上述各项理论与技术,开发 P-RE 复合细晶粒经济型耐候钢的技术思路。

实验室冶炼了 0.13% P + 不同 RE 含量的实验钢 3 炉。图 16 为普通碳素钢、高 P 钢和高 P + 不同 RE 含量钢的周浸腐蚀实验对比分析结果。由图可见,在高磷钢中添加 RE 可以大幅度提高其耐蚀性。值得注意的是,在 P-RE 复合处理钢中,RE 含量增加可进一步提高钢的耐腐蚀性能,但改善作用很小,0.128% P + 0.026% RE 便可以获得足够优异的耐腐蚀性能,这为实验钢的工业化推广提供了有益的信息。表 3 为实验钢锈层 XRD 分析的相组成的相对含量,可见采用 P-RE 复合合金化后,锈层中稳定的  $\alpha\text{-FeOOH}$  相含量增加。

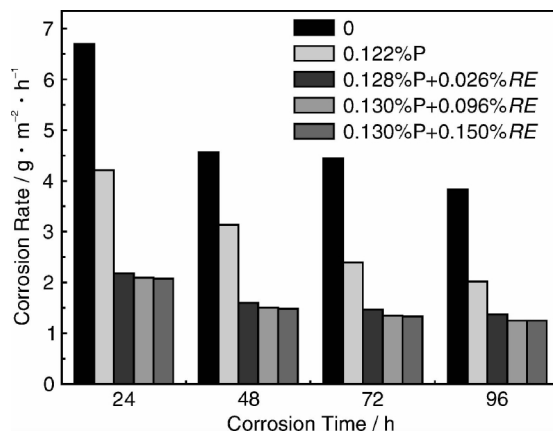


图 16 不同合金化设计钢的周浸腐蚀性能对比

Fig. 16 Corrosion rate of different steels after cyclic immersion test in 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$

表 3 实验钢锈层 XRD 分析的相组成的相对含量(体积百分数)  
Table 3 Phase constitutions analysed by XRD in rust layer of testing steels corroded for 72 h in 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$

Phases	0.122P	0.128P + 0.026RE	0.13P + 0.096RE	0.13P + 0.15RE
$\alpha\text{-FeOOH}$	61	84	88	87
$\gamma\text{-FeOOH}$	12	16	12	13
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	27	Less	Less	Less

## 5.2 P-RE 复合钢耐腐蚀性能机理探讨

图 17 是 0.128P+0.026RE 钢在去离子水薄液膜下腐蚀 16 min 后的夹杂物的 SEM 照片(a)和 EDS 谱(b)。研究发现,经去离子水薄液膜腐蚀后,夹杂物处有 P, RE 的富集。

有关 RE 改善耐腐蚀性的作用机理前述中进行了分析, P-RE 复合协同改善耐腐蚀性的机理还有待探讨。

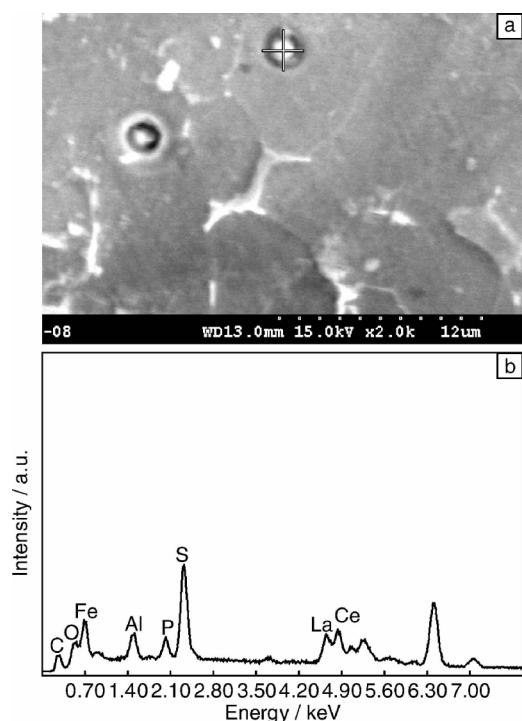


图 17 P-RE 复合钢中夹杂物的 SEM 照片(a)和 EDS 谱(b)

Fig. 17 SEM micrograph (a) and EDS spectrum (b) of inclusion in P-RE composite steel

作者研究了碳钢在含不同浓度  $\text{PO}_4^{3-}$  的  $\text{NaHSO}_3$  溶液中的极化曲线(图 18),可见  $\text{PO}_4^{3-}$  离子对碳钢的阴极及阳极均有阻碍作用,为混合型缓蚀剂。

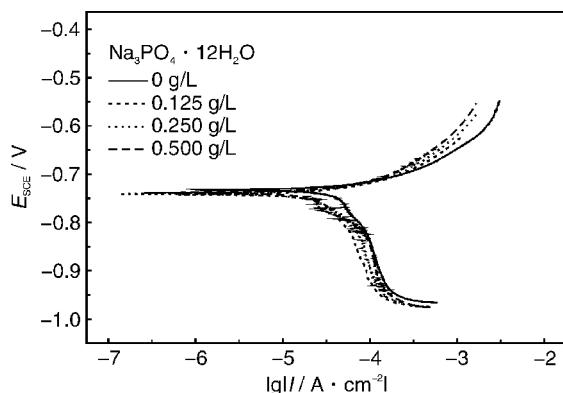
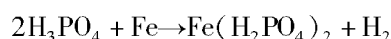


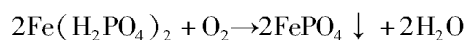
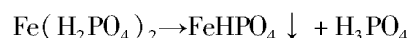
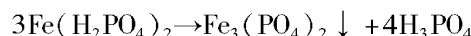
图 18 碳素钢在含不同浓度  $\text{PO}_4^{3-}$  的 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$  溶液中的极化曲线

Fig. 18 Polarization curves of carbon steel in 0.01 mol/L  $\text{NaHSO}_3$  solution containing different mass concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$

RE 硫化物、固溶稀土、RE/Fe 金属间化合物在腐蚀介质中均不稳定,它们腐蚀分解后将释放出  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  离子。释放出的 RE 离子以氧化物或氢氧化物形式沉淀在 pH 值相对较高的阴极区域,对阴极及阳极的电化学腐蚀反应均产生阻碍作用,减缓了腐蚀的进一步进行。P 在干湿交替的环境中,与  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  发生以下反应,在基体附近的液膜中生成  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  能与基体表面的 Fe 原子按下式发生反应:



生成的  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  并不稳定,易发生分解或被氧化生成不溶性的 F 盐  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{FeHPO}_4$  和  $\text{FePO}_4$ :



腐蚀过程中,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FeHPO}_4$  和  $\text{FePO}_4$  在阳极溶解处的富集,阻碍阳极区的进一步腐蚀。P-RE 复合对腐蚀反应的阳极以及阴极反应均有很好的抑制作用,促进均匀腐蚀,使得基体表面微区 pH 值保持在弱酸性,促进稳定锈层组织  $\alpha\text{-FeOOH}$  锈层的生成。

## 5.3 P-RE 复合超细晶粒钢的力学性能

以 P-RE 复合超细晶粒钢为研发目标,在实验室冶炼试验钢 1 炉,成分为 C0.07, Si0.19, Mn0.54, P0.128, S0.007, Nb0.04, RE 0.026 (质量百分数)。通过采用变形诱导铁素体相变理论和技术,在实验室控轧获得了晶粒尺寸为  $3.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$  的超细晶粒钢板。图 19 为实验室开发的超细晶 P-RE 复合经济型耐候钢的冲击值与温度的关系曲线,可见实验钢虽然含有较高的 P,但晶粒细化后该钢仍具有较好的韧性。另外,实验钢的屈服强度为 520 MPa,抗拉强度为 620 MPa,延伸率 27%,可见该钢具有良好的综合机械性能。

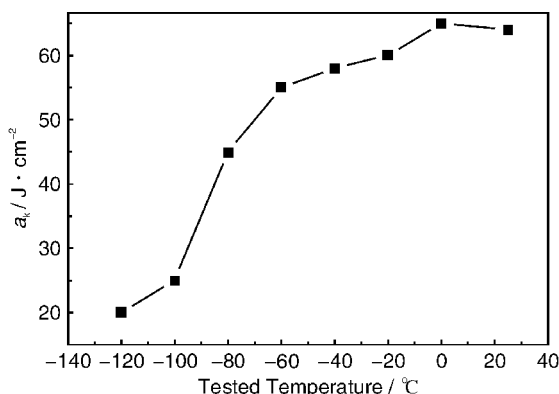


图 19 P-RE 复合超细晶耐候钢的 CVN 冲击曲线

Fig. 19 CVN impact curve for RE weather-resisting steel

## 6 结 论

(1) 在普通碳钢中添加稀土有提高钢的耐大气腐蚀

性能的作用。添加 0.12% Ce 的稀土实验钢的耐腐蚀性能显著优于 Cor-ten B 耐候钢。

(2) 稀土在钢中以稀土硫化物, 稀土氧化物和 RE/Fe 金属化合物的形式存在, 剩余稀土固溶于钢中。

(3) 通过稀土钢的组织细化控制, 可以改善由于 P 在晶界偏聚导致的冷脆而显著提高普通碳钢的冲击韧性和其他力学性能。

(4) 开发了添加 0.13% P + 0.15% RE 的超细晶 P-RE 复合钢, 其耐大气腐蚀的性能比普通碳钢大幅提高, 且具有良好的综合机械性能, 其  $R_{p0.2} = 520$  MPa,  $R_m = 620$  MPa,  $A = 27\%$ 。

## 参考文献 References

- [1] Weng Y Q. Microstructure Refinement of Structural Steel in China [J]. *Iron and Steel Institute of Japan International*, 2003, 43 (11): 1 675 - 1 682.
- [2] Zhang Hua(张化). 稀土处理耐候钢生产与使用中的问题 [J]. *Steel Manufacture(炼钢)*, 2003, 19(4): 19 - 23.
- [3] Chen Jiqing(陈吉清), Chen Bangwen(陈邦文). 武钢铁路车辆用耐候钢的开发 [J]. *Research of Steel and Iron(钢铁研究)*, 2003, 31(5): 49 - 51.
- [4] Wang Longmei(王龙妹). 09CuPt(Re) 耐候钢中稀土作用机制研究 [J]. *Journal of Chinese Ceramic Society(中国稀土学报)*, 2003, 21(5): 491 - 494.
- [5] Zhang Huiwen(张惠文). 稀土对钢耐大气腐蚀性能的影响 [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing(北京科技大学学报)*, 1994, 16(5): 491 - 495.
- [6] Chu Youyi(褚幼义), Zhang Lin(赵琳). *Distinguishing of Earth Inclusion in Steel(钢中稀土夹杂物鉴定)* [M]. Metallurgical Industry Press, 1985, 18 - 21.
- [7] Ópez H F L, Cisneros M M, Mancha H. Grain Size Effects on the SCC Susceptibility of a Nitrogen Steel in Hot NaCl Solutions [J]. *Corrosion Science*, 2006(48): 913 - 924.
- [8] Youssef M S, Koch C C, Fedkiw P S. Improved Corrosion Behavior of Nanocrystalline Zinc Produced by Pulse-Current Electrodeposition [J]. *Corrosion Science*, 2004(46): 51 - 64.
- [9] Wislei Riuper Osório, Célia Marina Freire, Amauri Garcia. The Role of Macrostructural and Grain Size on the Corrosion Resistance of Zn and Al Castings [J]. *Materials Science and Engineering*, 2005(402): 22 - 32.
- [10] Di Schino A, Barteri M, Kenny J M. Grain Size Dependence of Mechanical, Corrosion and Tribological Properties of High Nitrogen Stainless Steels [J]. *Journal of Materials Science*, 2003 (38): 3 257 - 3 262.
- [11] Kalmykov V V, Razdobreev V G. Effect of the Structure of Carbon Steel on Its Corrosion in 3% NaCl Solution under Alternating Immersion [J]. *Protection of Metals*, 1999, 35 (6): 598 - 599.
- [12] Li Y, Wang F, Liu G. Grain Size Effect on the Electrochemical Corrosion Behavior of Surface Nanocrystallized Low-Carbon Steel [J]. *Corrosion*, 2004, 60(10): 891 - 896.

## 制备超平滑金属表面的新方法

随着信息化时代需求的不断提出, 人们迫切需要速度更高、体积更小的信息处理系统, 光子学器件在尺度上突破衍射极限的限制成为急待解决的关键问题。近年来, 随着对表面等离激元(surface plasmon polaritons, SPP)的深入研究, 人们发现利用对 SPP 的操控可以实现亚波长光子学器件和集成, 有望带来新一代信息技术微型化和光子集成的革命性突破。金属表面的粗糙度对 SPP 的传输损耗和金属纳米结构的光学性能有着极大的影响, 实现表面超平滑的金属纳米结构的制备对纳米结构中 SPP 的特性研究和实现基于 SPP 的纳米光子学器件有着重要的意义。

最近, 北京大学俞大鹏教授和张家森教授开展团队合作研究, 团队博士生张洋、朱新利等发展了一种制备超平滑表面的金属纳米结构的模板剥离新方法, 该方法首先将 PMMA 旋涂在硅、石墨等基片上, 利用 EBL 制备出带有所设计结构的 PMMA 模板; 再镀一层厚度大于 PMMA 厚度的金属层, 将金属层粘到另外一块硅片上; 从 PMMA 上揭下金属层并将剩余的 PMMA 清洗掉, 就得到所需的金属纳米结构。利用此方法制备的银纳米结构的表面粗糙度达到 0.55 ~ 0.88 nm, 优于其它镀膜方法一个量级以上。

利用这种方法还可以方便地制备出陡直高深宽比、间距小于 10 纳米的不同的金属纳米结构。为了证明该方法的优越性, 他们制备了一系列金属银 SPP 纳米共振腔, 腔的反射镜由凸起的金属墙组成。他们利用配有阴极荧光系统的扫描电子显微镜研究了三角形纳米腔中 SPP 共振模式的形成机理, 并获得了清晰的共振模式图像。实验结果结合理论模拟证明, 利用这种方法可以获得低的传输损耗和高的反射率, 并可以获得非常小的 SPP 纳米腔模体积和总体积, 可望在很多领域获得重要应用。该结果于 8 月 23 日发表在纳米科技领域的顶级刊物《先进材料》(Advanced Materials 2010, Xinli Zhu et al.) 的网络版上。

该研究工作得到了国家自然科学基金委、科技部 973 计划以及介观物理国家重点实验室自主科研项目等的大力资助。

(摘自科学网)