



基于第一性原理掺杂稀土 Ce 的 Cr13 钢组织及其抗 CO₂ 腐蚀性能

王 勇¹, 张正江², 张旭昀¹, 孙振旭³

- (1. 东北石油大学 机械科学与工程学院, 大庆 163318;
2. 大庆油田有限责任公司 建设集团, 大庆 163159;
3. 中国石油集团长城钻探工程有限公司 工程技术研究院, 盘锦 124010)

摘 要: 基于第一性原理计算法, 采用 CASTEP 模块计算稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢的吸附能, 分析稀土 Ce 对 Cr13 钢耐 CO₂ 腐蚀性能的微观影响机制。通过等离子电弧炉制备添加不同含量 Ce 元素的 Cr13 钢, 测试合金的显微组织及其在含饱和 CO₂ 的 3.5%(质量分数)NaCl 液中的腐蚀电化学行为。结果表明: Cr13 钢掺杂稀土 Ce 后, 吸附结构的稳定性减小, Ce 含量为 0.1%(质量分数)时, 吸附结构的稳定性最小。适量稀土 Ce 添加可细化基体铁素体晶粒、减小碳化物的数量及偏聚。稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢在含饱和 CO₂ 介质中呈现出明显的钝化行为, Ce 的添加量与钝化稳定性间存在临界值, 当稀土 Ce 添加量为 0.1%时, 钝化电流密度最小、钝化区间最宽, 具有最优的抗 CO₂ 腐蚀性能。第一性原理计算方法在预见材料耐 CO₂ 腐蚀性能方面具有很强的可靠性, 对设计耐蚀材料具有较强的指导意义。

关键词: 第一性原理; Cr13 钢; 稀土元素; 抗腐蚀性

中图分类号: TG144

文献标志码: A

Microstructure of rare earth Ce doped Cr13 steel based on first-principles calculations and its corrosion resistance for CO₂

WANG Yong¹, ZHANG Zheng-jiang², ZHANG Xu-yun¹, SUN Zhen-xu³

- (1. School of Mechanical Science and Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. Construction Group, Daqing Oilfield Co., Ltd, Daqing 163159, China;
3. Engineering and Technology Research Institute, China National Petroleum Corporation Greatwall Drilling Company, Panjin 124010, China)

Abstract: The adsorption energy of Ce doped Cr13 steel was calculated by CASTEP module based on the first principle method. The effects of Ce on the CO₂ corrosion resistance of Cr13 steel were analyzed. The Cr13 steel doped different Ce contents was prepared by plasma arc furnace. The microstructure and electrochemical corrosion behavior of prepared alloys in the 3.5% (mass fraction) NaCl solution saturated with CO₂ were investigated. The results indicate that the stability of adsorption structure reaches to a minimum value when the content of Ce is 0.1% (mass fraction). The adsorption quantity of Ce can refine the Fe grain and reduce the amount of carbide, leading to little segregation of alloy elements. Ce doped Cr13 alloys exhibits the remarkable passivation behavior. When the content of Ce is 0.1% (mass fraction), the passivation current density is the lowest and the passivation region is the widest, and the alloy exhibits the enhanced CO₂ corrosion resistance. The first principles method shows a promising application in forecasting CO₂ corrosion and has much directive meaning in designing new ant-corrosion materials.

Key words: first-principles calculations; Cr13 steel; rare earth element; corrosion resistance

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51401051); 黑龙江省自然科学基金资助项目(QC2013C056); 黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(12541079)

收稿日期: 2014-11-21; 修订日期: 2015-04-10

通信作者: 张旭昀, 教授, 博士; 电话: 0459-6504512; E-mail: zxydqpi@sina.com

CO₂ 强化驱油技术适用范围广、驱油成本低、采油率显著, 推而广之具有大规模封存 CO₂ 的潜力, 因此, 受到了全世界石油工业的重视。但由于 CO₂ 溶于水或原油对输油管线、套管等油田设备造成严重腐蚀, 阻碍油气田的开发^[1]。我国塔里木、长庆、四川等地油田 CO₂ 含量高, 均出现了严重的 CO₂ 腐蚀问题^[2-3]。Cr13 系马氏体不锈钢价格低廉, 综合性能良好, 特别在湿润的 CO₂ 环境下具有优异的耐蚀性, 是石油化工行业非常有潜力的一种耐蚀材料^[4]。但普通的 Cr13 钢也暴露出高温均匀腐蚀、中温点蚀、低温硫化物应力开裂敏感等缺陷^[5-6]。

稀土元素电负性低, 与 O、S 等有害元素反应生成高熔点化合物^[7], 起到固溶强化和影响钢中相变等微合金化作用, 可以改善材料的耐蚀性、力学及加工性能^[8-9]。普通钢中加入稀土元素具有净化作用, 在钢液结晶过程中可以抑制二次枝晶的产生^[10]。在 Mg 合金中添加稀土 Ce, 可以通过阻止位错运动而有效抑制再结晶晶粒长大^[11]。在 316L 和 1Cr18Mn8Ni5N 等不锈钢中添加适量的稀土元素, 会大大提高其耐点蚀等局部腐蚀的能力^[12-13]。在 2Cr13 不锈钢中加入稀土 Ce, 2Cr13 钢在 NaCl 腐蚀介质中的自腐蚀电位增大, 耐蚀性增强^[14]。截止目前, 关于稀土 Ce 添加对 Cr13 钢在 CO₂ 腐蚀介质中性能的影响研究甚少。

第一性原理是以原子组成为基础, 通过量子力学和一些基本的物理方法进行计算, 可以非常准确地预测固体的晶体稳定结构、热力学等材料基本性质, 用来设计新材料^[15-17]。密度泛函理论已经成为众多学者研究多电子体系电子结构的一种成熟的量子力学方法^[18]。基于虚拟晶体势函数近似(Virtual crystal approximation, 简称虚晶近似)已作为低浓度掺杂的一种有效建模方式, 可以实现性能和电子结构的效预测^[19-21]。本文作者借助第一性原理, 利用密度泛函理论(DFT)在广义梯度近似(GGA)下的从头计算平面波超软赝势方法, 设计了一种 BC₂N 超硬材料^[22]。目前, 对于第一性原理在材料耐蚀领域的应用并不多见, 第一性原理计算研究发现 Fe(100)面掺杂 Cr、Ni 元素后, 吸附能增大, 可抑制硫原子吸附, 所得结构耐 H₂S 腐蚀性能较好^[23]。DING 等^[24]采用第一性原理的 GGA 和 LDA 两种近似方法对 Ni(110)表面的 CO₂ 吸附情况进行了研究。在 CO₂ 腐蚀领域, 相关的研究还有待于进一步开展。

本文作者首先采用第一性原理计算方法, 计算稀土 Ce 元素掺杂后 Cr13 钢吸附 CO₂ 分子的吸附能, 预测 Ce 掺杂对 CrB 钢腐蚀性能的影响规律, 有效避免实验设计的盲目性。然后, 采用等离子电弧熔炼炉制

备不同稀土 Ce 含量的 Cr13 钢, 对其显微组织、抗 CO₂ 腐蚀性能进行测试, 分析稀土 Ce 添加对其组织和耐蚀性的影响机理, 同时也验证第一性原理计算的结果。

1 第一性原理计算

1.1 CO₂ 吸附 Fe(100)面的吸附能计算

利用 CASTEP 模块^[25]从体心立方 Fe 晶胞出发, 切出(100)面, 建立由 7 层 Fe 原子构成, 采用 p(2×2)周期的 Fe(100)超晶胞。图 1 所示为 CO₂ 分子在 Fe(100)面上分布俯视图。其高对称吸附位置有顶位(T)、桥位(B)和穴位(H)吸附 3 种, 吸附方式可分为垂直和水平两种, 因此, CO₂ 分子在 Fe(100)面上共有 6 种吸附方式(见图 2)。

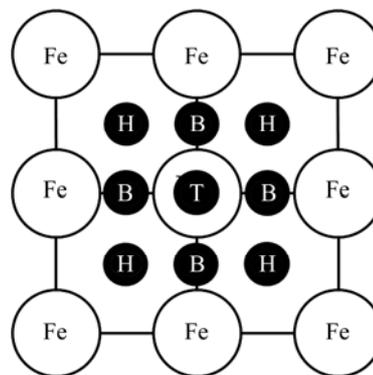


图 1 Fe(100)面吸附位

Fig. 1 Adsorption position on Fe(100) surface

吸附能是一种可以用来评价吸附难易程度的能量值, 将其用于分析钢的耐蚀性已经得到了学者的论证^[23], Fe 吸附 CO₂ 吸附能的计算公式如式(1)所示:

$$E_{ad} = E_{CO_2/Fe-slab} - (E_{Fe-slab} + E_{CO_2}) \quad (1)$$

式中: E_{ad} 为 Fe 吸附 CO₂ 的吸附能; $E_{CO_2/Fe-slab}$ 为吸附 CO₂ 后 Fe 与 CO₂ 的表面总能; $E_{Fe-slab}$ 为掺杂 Fe 表面的总能; E_{CO_2} 为 CO₂ 的总能。

经计算, CO₂ 分子在 Fe(100)面的 6 种不同位置吸附能如表 1 所列。

表 1 Fe(100)面不同位置的 CO₂ 吸附能

Table 1 Adsorption energies of CO₂ on different adsorption position on Fe(100) surface

Adsorption type	Adsorption energy/eV		
	T	B	H
Vertical	0.6583	0.7444	0.7459
Level	-4.74059	11.13971	6.3675

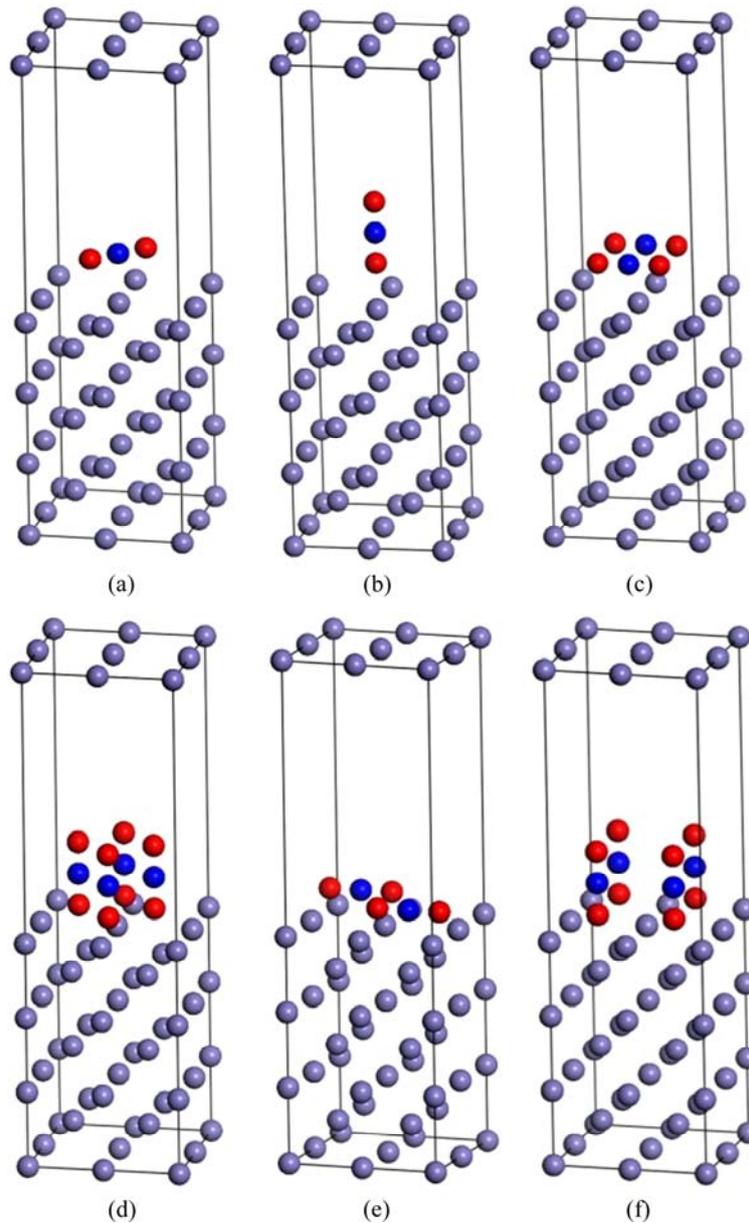


图2 CO₂在Fe(100)面上的吸附结构

Fig. 2 Adsorption structures of CO₂ on Fe(100) surface: (a) T-level; (b) B-vertical; (c) B-level; (d) B-vertical; (e) H-level; (f) H-vertical

正吸附能代表结构在热力学条件下不稳定。由表1可知,只有以水平T位吸附时吸附能为负,满足热力学稳定条件。因此,建立CO₂吸附稀土Ce掺杂Cr13钢晶体结构时,只考虑水平T位吸附。

1.2 CO₂吸附稀土Ce掺杂Cr13钢的吸附能计算

为分析稀土Ce添加对Cr13钢耐CO₂腐蚀性能的影响规律,选择不同含量的稀土Ce进行掺杂(见表2)。计算时选择稀土Ce掺杂Fe晶胞作为对比。

根据虚晶近似法,将Fe(100)面体心处Fe原子置

表2 稀土Ce掺杂Cr13钢的化学成分

Table 2 Chemical composition of rare earth Ce doped Cr13

Sample No.	Mass fraction/%		
	Fe	Cr	Ce
1	87.00	13	—
2	99.90	—	0.10
3	86.98	13	0.02
4	86.95	13	0.05
5	86.90	13	0.10
6	86.85	13	0.15

换为同时具有 Fe 和 Cr 效应的原子。Cr13 钢水平 T 位吸附 CO₂ 分子的晶体结构如图 3(a)所示。稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢晶体结构, 将 Fe 原子置换为同时具有 Fe、Cr 和 Ce 效应的原子(见图 3(b))。

图 4 所示为计算后 6 组试样的吸附能。纯铁中单独添加 Cr 或 Ce 均使 Fe(100)面吸附 CO₂ 的能力降低。但同时添加 Cr 和 Ce 可以使吸附能更正, CO₂ 不容易

吸附在材料表面, 发生腐蚀倾向小。稀土 Ce 含量的变化影响吸附能的变化, 随稀土 Ce 含量升高, 吸附能存在极小值, 当 Ce 含量为 0.10%(质量分数)时, CO₂ 吸附的稳定性最差, 这是试样具备最佳耐蚀性的先决条件。

2 实验

2.1 合金制备

为验证第一性原理计算结果的可靠性, 按表 2 中的成分, 采用真空等离子电弧炉制备合金, 原料为 99.99%(质量分数)高纯金属, 稀土添加剂为纯 Ce ($w(\text{Ce}) \geq 99.9\%$), 熔炼时先将各纯金属进行熔炼, 反复熔炼 3 次保证合金成分大致均匀, 然后熔入稀土 Ce, 再反复熔炼 3 次, 以确保整个合金成分的均匀性。

采用美国 PE 等离子体原子发射光谱仪(Optima 7300)检测熔炼合金的成分。合金微观组织在蔡氏显微镜(ZEISS Axiovert 25 CA)和扫描电镜(S-3400II)上进行。试样测试前经打磨、抛光, 并用 Vilella 腐蚀剂 (5 mL HCl + 3g 苦味酸 + 100 mL 无水乙醇)进行腐蚀。

2.2 腐蚀电化学行为测试

采用 CorrTest CS310 电化学工作站对合金进行腐蚀电化学测试。采用三电极系统, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 工作电极为制备合金。测试时先测开路电位(ϕ_{corr}), 当 100 s 内 ϕ_{corr} 值变化小于 1 mV 时, 认为体系稳定。电化学阻抗谱(EIS)测试频率范围为 10 mHz~1 kHz。动电位极化曲线扫描范围为 -0.5 V~1.2 V(相对于开路电位), 扫描速度为 0.5 mV/s, 所有测试结果均至少重复 3 次。

测试介质为 3.5% NaCl(质量分数)溶液, 测试前通入 N₂ 至少 30 min 以除去介质中 O₂, 然后通入 CO₂ 至少 30 min 后开始测试。整个过程中始终通入 CO₂ 气体, 以保证被测电极处于饱和 CO₂ 环境中。

3 结果与讨论

3.1 合金显微组织

经光谱仪测定实际熔炼合金的化学成分, 基本与合金设计成分一致, 熔炼效果理想。

图 5 和 6 所示分别为不同稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢的金相组织和 SEM 像。原始 Cr13 钢组织主要以铁素体为主(见图 5(a)和 6(a)), 在粗大铁素体晶粒之间存在小尺寸的铁素体晶粒, 混晶现象明显, 严重的混晶现象

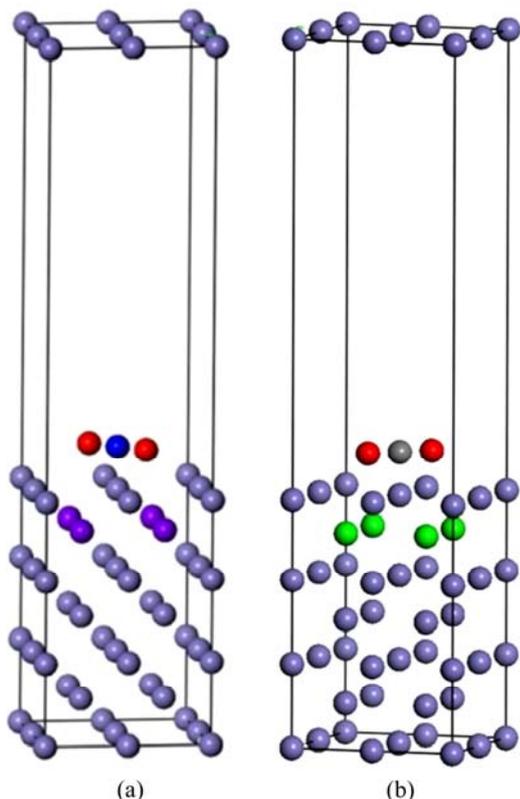


图 3 Cr13 钢和 Ce 掺杂 CrB 钢的顶位吸附 CO₂ 分子结构
Fig. 3 T-level adsorption CO₂ molecular structure for Cr13 steel (a) and Ce doped Cr13 steel (b)

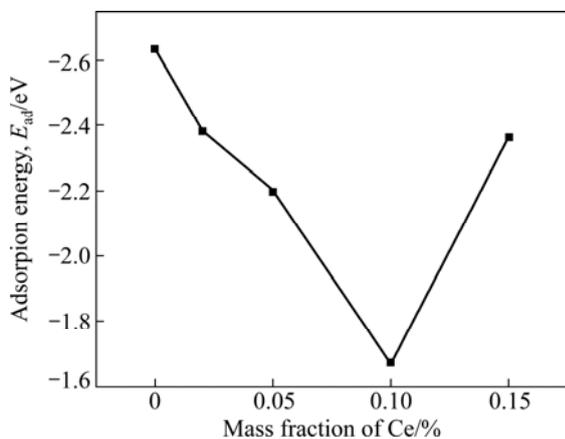


图 4 吸附能随 Ce 含量变化曲线
Fig. 4 Variation curve of adsorption energy with Ce content

与材料的断裂密切相关^[26]。在纯 Fe 中加入稀土 Ce 后的合金晶粒粗大,且晶粒尺寸大小不一(见图 5(b)和 6(b))。相比原始 Cr13 钢(见图 5(a)和 6(a)),不同含量稀土 Ce 掺杂后,铁素体晶粒尺寸相对减小,在晶界处的偏聚现象消失(见图 5(c)~(f)和 6(c)~6(f))。随稀土 Ce 含量增加,混晶现象逐渐弱化。当 Ce 含量达到 0.1% 时(见图 5(e)和 6(e)),铁素体晶粒最为细小,均匀度最高。继续提高稀土 Ce 含量,过多的稀土 Ce 影响铁素体晶粒及第二相的析出,晶粒尺寸变大,分布不均匀性增加,混晶现象加重(见图 5(f)和 6(f))。

Cr13 钢中加入适量稀土 Ce,铁素体晶粒尺寸减小是由于稀土 Ce 元素会在铁素体晶界发生偏聚,减小晶界能,降低晶粒长大的驱动力。此外,稀土 Ce 元素会与钢中的杂质反应生成高熔点的稀土化合物,对晶界起到钉扎作用,进一步细化铁素体,混晶现象开始消失。但当稀土 Ce 元素过量时,由于析出相的数量急剧增加,铁素体晶粒尺寸变大,开始出现混晶现象,恶化了合金的组织。因此,组织最佳的稀土 Ce 含量为 0.1%(质量分数)。

3.2 动电位极化行为

图 7 所示为不同试样在含饱和 CO_2 的 3.5% NaCl (质量分数)溶液中动电位极化曲线。稀土 Ce 元素的掺杂对 Cr13 钢腐蚀性能的影响显著。由于 Cr0 试样中无合金元素 Cr,极化曲线阳极区呈现出活性溶解特性,腐蚀电位低、腐蚀电流大、耐蚀性最差。其他试样的阳极极化曲线均表现出明显的钝化特征,即低的钝化电流密度、高的击穿电位(或称点蚀电位)和宽的钝化区间。在所有钝化合金中,致钝电位均在 -0.55 V 附近,表明合金容易发生钝化。Ce0.10 合金的致钝电流最小,约为 $4.7 \times 10^{-6}\text{ A}$ 。钝化电流密度随稀土 Ce 含量升高,在 0.10% 时达到极小值($6.29 \times 10^{-6}\text{ A}$),过量的稀土含量增加了 Cr13 钢的钝化电流密度。所有合金的点蚀电位随稀土 Ce 含量的增加而增加,相应的钝化区间也随之拓宽,最高可达 0.5 V 。点蚀电位是钝化膜开始破裂时的电位,电位越大表明合金在钝化区间形成的钝化膜越难破裂,发生点蚀的倾向降低。因此,当稀土 Ce 含量达到 0.10%(质量分数)时,合金具有较高的钝化稳定性和点蚀抗力。

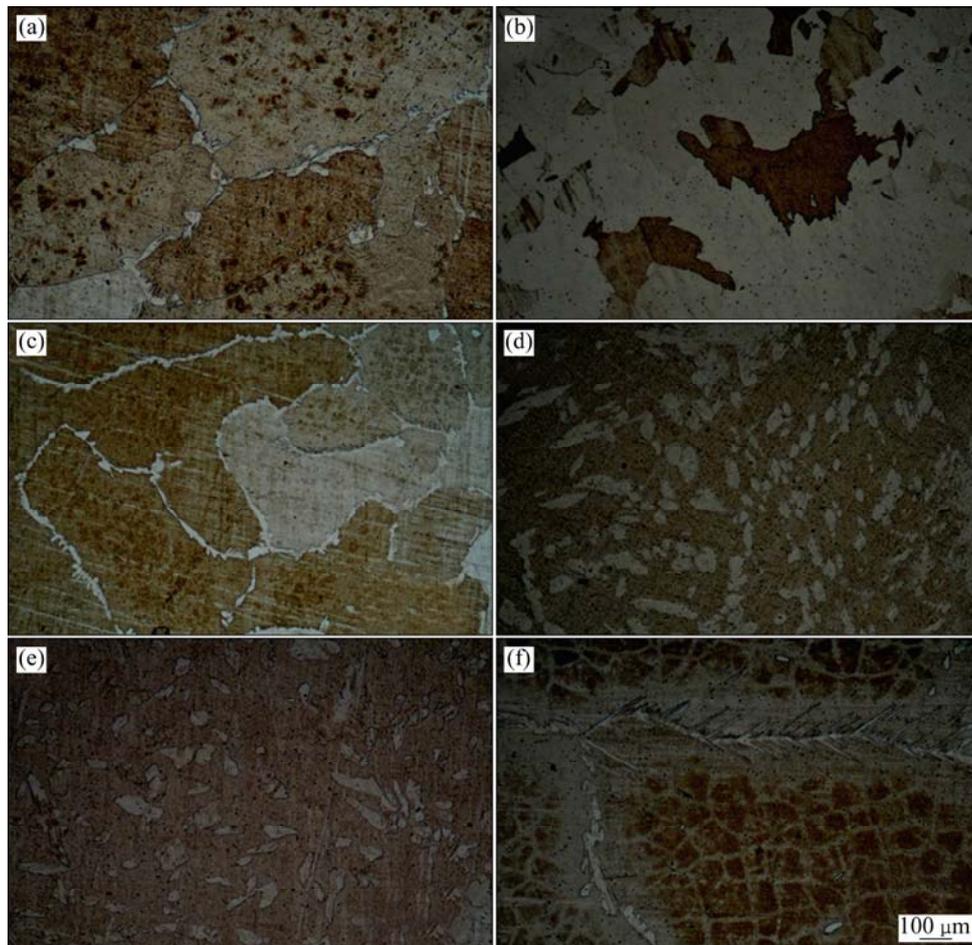


图 5 不同含量稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢的金相组织

Fig. 5 Optical micrographs of Cr13 steel with different Ce contents: (a) Ce0; (b) Cr0; (c) Ce0.02; (d) Ce0.05; (e) Ce0.1; (f) Ce0.15

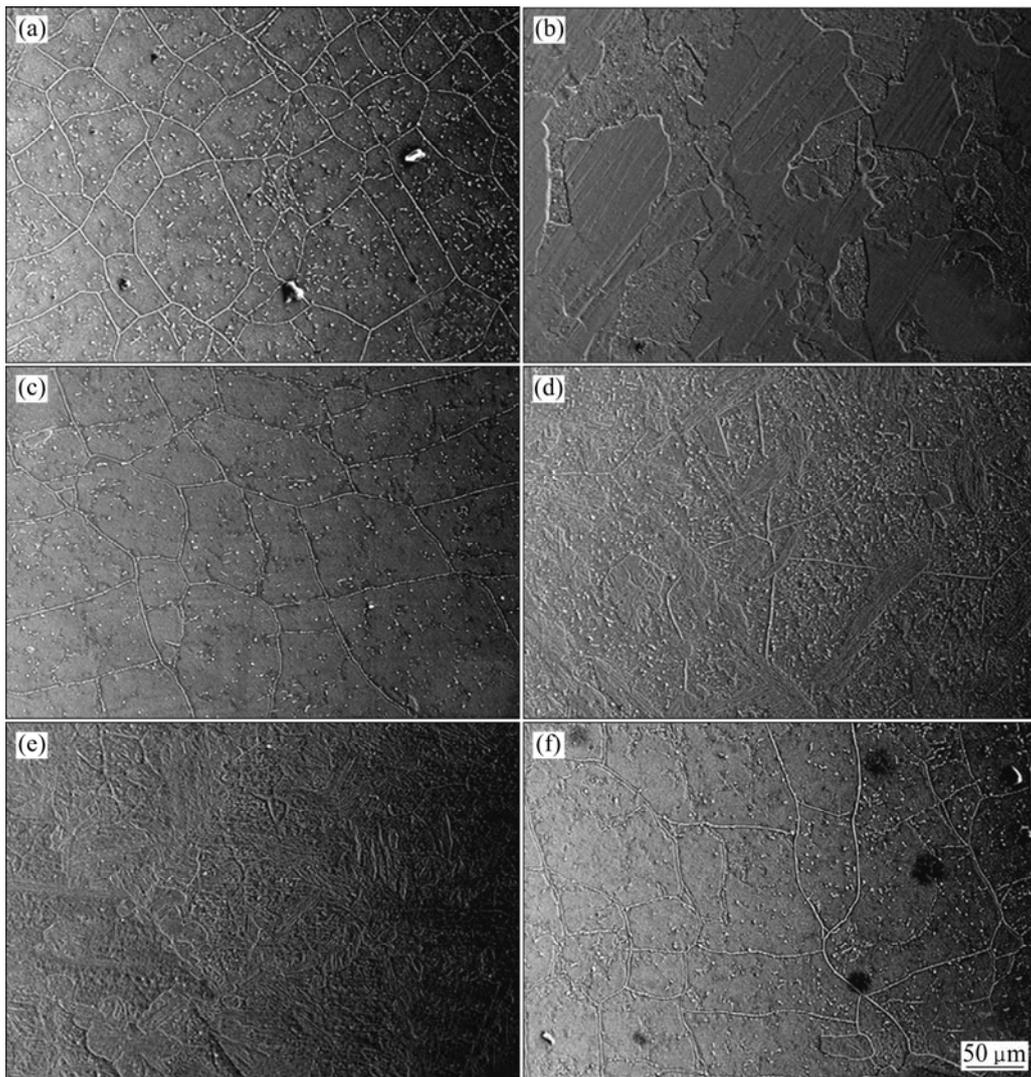


图 6 不同含量稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of Cr13 steel with different Ce contents: (a) Ce0; (b) Cr0; (c) Ce0.02; (d) Ce0.05; (e) Ce0.1; (f) Ce0.15

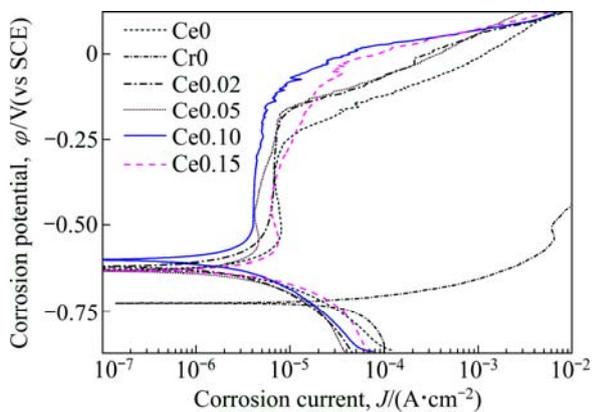


图 7 不同合金在含饱和 CO₂ 的 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of different alloys in 3.5% NaCl solution containing saturated CO₂

3.3 电化学阻抗谱分析

图 8 所示为不同合金在含饱和 CO₂ 的 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱。由 Nyquist 图分析可知, 所有材料在高频区均呈现出单一的容抗弧特征, 高的容抗弧反映出合金具有较高的腐蚀阻力。Cr0 合金的容抗弧远远小于其他 5 种合金的, 说明 Cr0 合金的耐腐蚀性能最差。Ce0.10 合金的容抗弧最大, 说明其耐 CO₂ 腐蚀性能最好。稀土 Ce 含量与耐腐蚀性间的关系与极化曲线测试结果一致。

电化学阻抗谱可以用相应的等效电路进行拟合。图 9 所示为等效电路模型, 其中 R_s 为溶液电阻, R_f 为膜层电阻, Q 为常相位角元件, 包括 Q_f 膜层电容和 Q_p 角指数。利用图 9 等效电路对图 8 的电化学阻抗谱进行拟合, 其结果如图 8 中虚线所示, 说明拟合结果与实测数据吻合度较好。

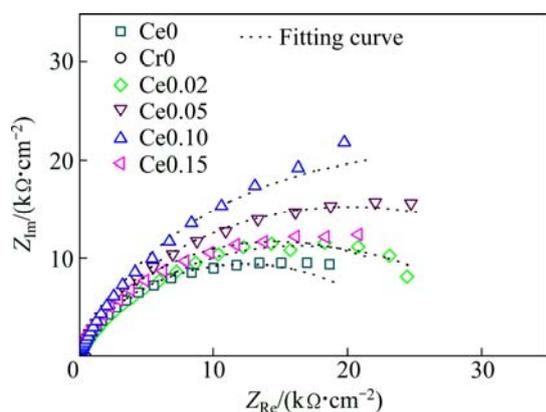


图8 不同合金在含饱和 CO_2 的 3.5%NaCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 8 EIS plots of alloys in 3.5% NaCl solution containing saturated CO_2

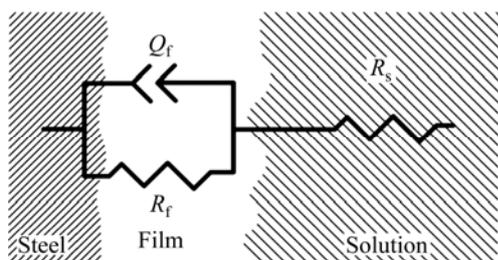


图9 等效电路模型

Fig. 9 Equivalent circuit model (R_s : solution resistance; R_f : film resistance; Q_f : film capacitor)

由于测试过程腐蚀介质相同,因此,溶液电阻(R_s)值相关不大,膜层电阻(R_f)反应了合金在钝化区间所形成钝化膜的稳定性,膜层电阻越大,表明合金表面形成的钝化膜越难以被击穿。

图10所示为拟合所得到的 R_f 和 Q_p 结果。由图10可知, Cr0 合金的膜层电阻远小于其他试样的,表面未形成稳定钝化膜,与电化学测试结果一致。Ce 含量不同 Cr13 钢试样的膜层电阻变化趋势与钝化电流一致,稀土 Ce 含量达到 0.10% 时膜层电阻值最大(53005 Ω),稳定性最高,抵抗腐蚀介质扩散的能力最强。未添加稀土 Ce 的 Cr13 钢钝化膜稳定性最差。一般来说,常相位角指数(Q_p)越接近 1,钝化膜的电容性越强,阻挡腐蚀介质的作用越强,耐蚀性增加。从图10还可以看出,稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢的常相位角指数有小幅提高,耐蚀性增加。稀土含量为 0.10% 时,常相位角指数达到极值,说明耐蚀性最佳。

总之,添加稀土 Ce 元素可以改善 Cr13 钢的耐腐蚀性。当临界稀土 Ce 含量为 0.10% 时,与第一性原理

计算的结果相符的。因此,第一性原理计算方法在预见 Cr13 钢耐 CO_2 腐蚀性能方面具有很强的可靠性,对设计新抗 CO_2 腐蚀材料具有较强的指导意义。

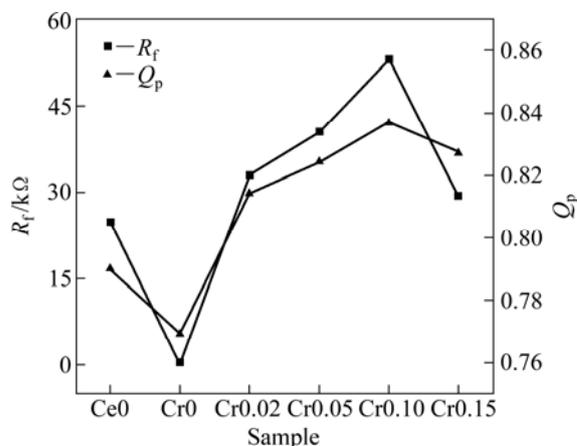


图10 拟合后的 R_f 值和 Q_p 值

Fig. 10 Fitting results of R_f and Q_p

4 结论

1) CO_2 分子以水平顶位方式在 Fe(100)面吸附时满足热力学稳定性。稀土 Ce 掺杂 Cr13 钢,稀土 Ce 含量与 CO_2 吸附能存在极小值,当 Ce 含量为 0.10% 时, CO_2 吸附的稳定性最差,具备耐蚀性最佳的先决条件。

2) 稀土 Ce 元素对 Cr13 钢金相组织影响显著。随着稀土 Ce 元素含量的增大,铁素体晶粒尺寸开始减小,分布均匀,混晶现象逐渐消失。当稀土 Ce 元素的含量超过 0.1% 时,铁素体晶粒尺寸开始增大,分布变得不再均匀,混晶现象再次出现。

3) 稀土 Ce 添加可以显著改善 Cr13 钢的腐蚀特性。稀土 Ce 含量为 0.1% 时,维钝电流最小(6.29×10^{-6} A),钝化区间较宽,膜层电阻高达 53005 Ω ,钝化稳定性最高,抗耐蚀性最佳。

4) 第一性原理计算结果与实验结果相一致,在预见 Cr13 钢耐 CO_2 腐蚀性能方面具有较强的可靠性。

REFERENCES

- [1] 钱进森, 陈长风, 李晟伊, 郑树启, 翁永基. 元素 S 对镍基合金 G3 在高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 气氛中腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2214-2222.
QIAN Jin-sen, CHEN Chang-feng, LI Sheng-yi, ZHENG Shu-qi, WENG Yong-ji. Effect of element S on corrosion behavior of

- nickel-base alloy G3 in high temperature and high pressure environments containing H₂S/CO₂[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(8): 2214–2222.
- [2] 张忠铎, 郭金宝. CO₂对油气管材的腐蚀规律及国内外研究进展[J]. *宝钢技术*, 2000(4): 54–58.
ZHANG Zhong-hua, GUO Jin-bao. Law of CO₂ corrosion of oil country tubular goods and the study of its progress at home and abroad[J]. *Baosteel Technology*, 2000(4): 54–58.
- [3] 张旭昀, 高明浩, 徐子怡, 王 勇, 毕凤琴. Ni, Mo 和 Cu 添加对 13Cr 不锈钢组织和抗 CO₂ 腐蚀性能影响[J]. *材料工程*, 2013(8): 36–41, 49.
ZHANG Xu-yun, GAO Ming-hao, XU Zi-yi, WANG Yong, BI Feng-qin. Effects of Ni, Mo and Cu addition on microstructure and CO₂ corrosion resistance of 13Cr stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013(8): 36–41, 49.
- [4] 刘亚娟, 吕祥鸿, 赵国仙, 陈长风, 薛 艳. 超级 13Cr 马氏体不锈钢在入井流体与产出流体环境中的腐蚀行为研究[J]. *材料工程*, 2012(10): 17–21, 47.
LIU Ya-juan, LÜ Xiang-hong, ZHAO Guo-xian, CHEN Chang-feng, XUE Yan. Corrosion behaviors of super 13Cr martensitic stainless steel under drilling and completion fluids environment[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(10): 17–21, 47.
- [5] 吕祥鸿, 赵国仙, 王 宇, 张建兵, 谢凯意. 超级 13Cr 马氏体不锈钢抗 SSC 性能研究[J]. *材料工程*, 2011(2): 17–21, 25.
LÜ Xiang-hong, ZHAO Guo-xian, WANG Yu, ZHANG Jian-bing, XIE Kai-yi. SSC resistance of super 13Cr martensitic stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(2): 17–21, 25.
- [6] 董晓焕, 姜 毅, 付彩利, 赵国仙. 温度对 Cr13 不锈钢 CO₂ 腐蚀行为的影响[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(3): 196–198.
DONG Xiao-huan, JIANG Yi, FU Cai-li, ZHAO Guo-xian. Effect of temperature on CO₂ corrosion behavior of Cr13 stainless steel[J]. *Corrosion & Protection*, 2012, 33(3): 196–198.
- [7] 李春龙. 稀土在钢中的应用及需注意的一些问题[J]. *稀土*, 2001, 22(4): 1–6.
LI Chun-long. Some suggestions on application of rare earth in steel[J]. *Chinese Rare Earths*, 2001, 22(4): 1–6.
- [8] SAMANTA S K, MITRA S K, PAL T K. Effect of rare earth elements on microstructure and oxidation behavior in TIG weldments of AISI 316L stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 430(1/2): 242–247.
- [9] 林 勤, 陈邦文, 唐 历, 宋 波, 朱兴元, 王怀斌. 微合金钢中稀土对沉淀相和性能的影响[J]. *中国稀土学报*, 2002, 20(3): 256–260.
LIN Qin, CHEN Bang-wen, TANG Li, SONG Bo, ZHU Xing-yuan, WANG Huai-bin. Effect of rare earth on behavior of precipitation and properties of microalloyed steels[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2002, 20(3): 256–260.
- [10] 王 军, 朱秀荣, 徐永东, 王 荣, 聂景江, 张立君. 稀土 Ce 和 Y 对 AZ80 镁合金组织和力学性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(1): 25–35.
WANG Jun, ZHU Xiu-rong, XU Yong-dong, WANG Rong, NIE Jing-jiang, ZHANG Li-jun. Effects of rare-earth Ce and Y on microstructure and mechanical properties of AZ80 Mg alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(1): 25–35.
- [11] 郑志强, 陈克燕. 钢水连铸时稀土元素的脱硫作用[J]. *特殊钢*, 2001, 22(1): 13–15.
ZHENG Zhi-qiang, CHEN Ke-yan. Effect of rare earth element on desulphurization of steel in continuous casting[J]. *Special Steel*, 2001, 22(1): 13–15.
- [12] 严 谨, 熊长清. 含铜低合金钢耐大气腐蚀性能的研究-十五年大气暴露试验总结[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1986, 6(1): 1–14.
YAN Jin, XIONG Chang-qing. A study of the atmospheric corrosion behavior of low alloy steels containing copper[J]. *Journal of Chinese Society of Corrosion and Protection*, 1986, 6(1): 1–14.
- [13] 蔡国君, 董 方. 稀土铈对 1Cr18 Mn8Ni5N 不锈钢腐蚀规律的影响[J]. *内蒙古科技大学学报*, 2010, 29(1): 34–38.
CAI Guo-jun, DONG Fang. Effects of Ce on corrosion behavior of stainless steel 1Cr18Mn8Ni5N[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2010, 29(1): 34–38.
- [14] 高学中. 稀土对 2Cr13 不锈钢耐蚀性能影响的研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2007.
GAO Xue-zhong. Study of the effect of rare earths on corrosion resistance of 2Cr13 stainless steels[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2007.
- [15] BAE Y C, OSANAI H, KUMAR V, YOSHIYUKI K. Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters[J]. *Physical Review B*, 2004, 70: 195413-1–7.
- [16] 陈捷狮, 曾 含, 王 路, 蓝志强, 郭 进. 过渡金属对 Mg₂Ni 氢化物电子结构和热力学稳定性影响: 第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(1): 216–223.
CHEN Jie-shi, ZENG Han, WANG Lu, LAN Zhi-qiang, GUO Jin. Effects of transitional metal on electronic structure and thermodynamic stability of Mg₂Ni hydride: A first-principle investigation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(1): 216–223.
- [17] 王文静, 刘子利, 刘希琴, 张志东, 王渠东. Mg-Er 金属间化合物稳定性与电子结构的第一性原理研究[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(2): 343–350.
WANG Wen-jing, LIU Zi-li, LIU Xi-qin, ZHANG Zhi-dong, WANG Qu-dong. First-principles study on structural stabilities and electronic structures of Mg-Er intermetallic compounds[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(2): 343–350.
- [18] DAVID S S, JANICE A S. Density functional theory[M]. US Hoboken: Wiley-Interscience Press, 2009.
- [19] BELLAICHE L, VANDERBILT D. Virtual crystal

- approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(3): 7877–7883.
- [20] RAMER N J, RAPPE A M. Virtual-crystal approximation that works: Locating a compositional phase boundary in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ [J]. *Physical Review B*, 2000, 62(7): 743–746.
- [21] 王 颖, 卢铁城, 王跃忠, 岳顺利, 齐建起, 潘 磊. 虚晶近似法研究 $\text{AlN-Al}_2\text{O}_3$ 固溶体系的力学性能和电子结构[J]. *物理学报*, 2012, 61(16): 167101-1–8.
WANG Ying, LU Tie-cheng, WANG Yue-zhong, YUE Shui-li, QI Jian-qi, PAN Lei. Investigation of the electronic and mechanical properties of Al_2O_3 -AlN solid solution by virtual crystal approximation [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(16): 167101-1–8.
- [22] 张旭昀, 张正江, 孙丽丽, 王 勇, 刘 勇. 超硬 B-C-N 化合物晶体和电子结构的第一性原理研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(6): 1181–1186.
ZHANG Xu-yun, ZHANG Zheng-jiang, SUN Li-li, WANG Yong, LIU Yong. First-principles calculations on crystal and electronic structures of B-C-N superhard compounds[J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2013, 42(6): 1181–1186.
- [23] 罗 强, 唐 斌, 张 智, 张 强, 施太和, 冉曾令. 掺 Cr, Ni 对 S 在 Fe(100)面吸附的第一性原理研究[J]. *材料与结构*, 2012, 49(4): 233–237, 241.
LUO Qiang, TANG Bin, ZHANG Zhi, ZHANG Qiang, SHI Tai-he, RAN Zeng-ling. First principle study of doped Cr and Ni for the adsorption of S on Fe(100)[J]. *Materials and Structures*, 2012, 49(4): 233–237, 241.
- [24] DING X, PAGAN V, PERESSI M. Modeling adsorption of CO_2 on Ni(110) surface[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2007, 27(8): 1355–1359.
- [25] CLARK S J, SEGALL M D, PICKARD C J, HASNIP P J, PROBERT M I J, REFSON K R, PAYNE M C. First principles methods using CASTEP[J]. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2005, 220(5/6): 567–570.
- [26] 贾伟晓, 张 林. 混晶对高速钢钻头性能的影响与探讨[J]. *材料热处理技术*, 2012, 41(8): 60–64.
JIA Wei-xiao, ZHANG Lin. First principle study of mixed crystal on HSS drill properties[J]. *Materials & Heat Treatment*, 2012, 41(8): 60–64.

(编辑 李艳红)