

金属之光

7

中国科学院金属研究所
2017年 第7期 (总第195期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH. CHINESE ACADEMY OF SCIENCES



出版日期: 2017年8月

金属所研究人员在铁电异质界面发现极化巨大增强现象

铁电材料由于具有铁电、介电、压电、热释电等丰富的物理性能，被广泛应用于非易失性铁电存储器、电容器、制动器、热释电探测器等电子器件中。为满足电子器件小型化的发展需求，铁电体需要以低维薄膜的形式集成到电子器件中。但是，随着薄膜厚度的减小，在异质界面去极化场的作用下，铁电极化会显著降低甚至消失，如何保持甚至增强超薄铁电体的极化是该领域长期以来面临的基础性科学难题。

金属所沈阳材料科学国家（联合）实验室固体原子像研究部的界面结构研究团队长期致力于材料基础科学问题的电子显微学研究，经过多年的学术积累，他们在解决上述科学难题方面取得重要进展。马秀良研究员、朱银莲研究员和刘颖博士等人提出充分利用异质界面两侧不同的自由度，构筑在界面处同时具有化学价态不连续与铁电极化不连续的PbTiO₃/BiFeO₃异质薄膜体系。利用具有原子尺度分辨能力的像差校正电子显微

术，发现在具有头对尾极化特征的界面附近，铁电PbTiO₃中存在约~8%的面外晶格拉长现象，并伴随104%，107%以及39%的Ti，O₁和O₂离子位移（ δ_{Ti} ， δ_{O1} ， δ_{O2} ）增加。这意味着相比块体材料，薄膜PbTiO₃在PbTiO₃/BiFeO₃异质界面处有高达70%的极化增强。同时，BiFeO₃中的极化也比块体值显著增强。基于电子能量损失谱、X射线光电子谱以及第一性原理计算，他们提出异质界面极化巨大增强的电荷传递新机制并证实在上述构筑理念下极化巨大增强现象的普遍性。该研究结果不仅为探索新型铁电界面效应提供了新途径，也为破解铁电超薄薄膜极化降低的科学难题提供了崭新的思路，对纳米铁电器件的发展具有重要意义。

该项研究得到了国家自然科学基金、中国科学院前沿科学重点研究项目以及科技部973计划等资助。相关成果于5月31日在Nano Letters上在线发表（DOI:10.1021/acs.nanolett.7b00788）。

（固体原子像研究部）

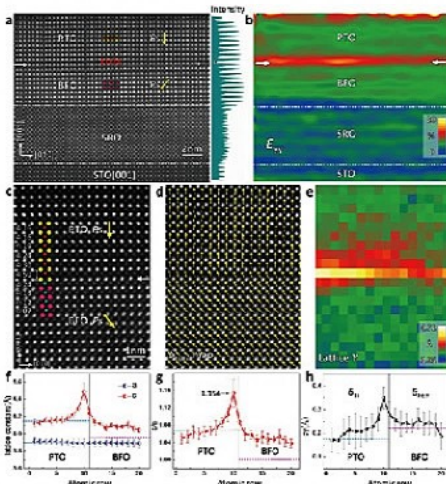


图1、BiFeO₃/PbTiO₃薄膜界面处的晶格参数，应变和离子位移分析。在BiFeO₃/PbTiO₃界面附近，不仅面外晶格参数(c)显著拉长，Ti和Fe沿面外方向的离子位移(δ_{Ti} ， δ_{Fe})也显著增大，预示界面附近PbTiO₃中铁电极化显著增大。

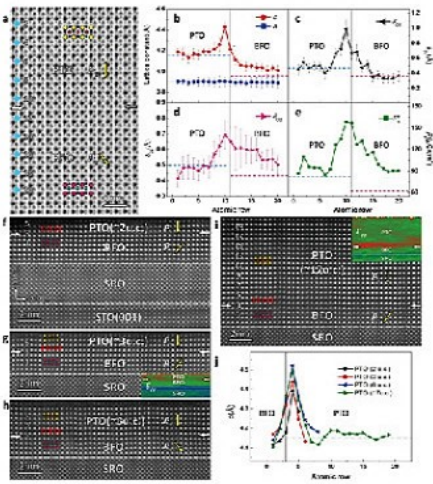


图2、(a-e) ABF-STEM像进一步验证BiFeO₃/PbTiO₃界面极化提高。(f-j) PbTiO₃层厚度不同时(2、3、6、17单胞)，BiFeO₃/PbTiO₃界面处都存在面外晶格显著拉长现象，预示PbTiO₃厚度减小到2单胞时，极化仍显著增强。

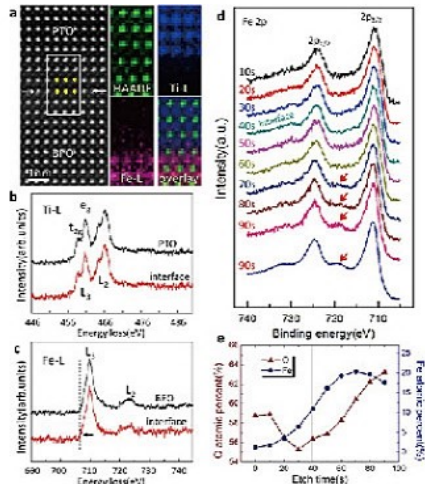


图3、BiFeO₃/PbTiO₃界面的电子能量损失谱(a-c)和X射线光电子谱(d-e)分析表明，在BiFeO₃/PbTiO₃界面处存在氧空位聚集以及Fe³⁺向Fe²⁺的转化。

具有空穴捕获功能的新型光催化还原材料研究进展

自20世纪70年代以来,光催化技术由于在解决人类面临的能源危机和环境污染上的巨大潜力而受到广泛关注。光催化反应中,半导体光催化材料(如 TiO_2)吸收光被激发,产生光生电子和空穴;光生电子和空穴迁移到材料表面后,既可以发生氧化反应,也可以发生还原反应。以光生

电子为主导的光催化还原反应能够有效去除水中多种致癌含氧阴离子。然而,现有光催化还原材料的反应效率较低,制约了其实际应用。为了提升光催化还原反应的效率,通常需要在反应

体系中加入空穴牺牲剂来消耗光生空穴,从而避免光生空穴对还原反应的影响。但是,这种方法增加了处理成本,容易造成水体的二次污染,不适宜于饮用水处理。

贵金属/过渡金属具有较高的功函数,与光催化材料结合形成异质结,能够捕获光生电子,增强光生电子与空穴的分离,进而提升光催化反应效率,在高效光催化材料设计中得到了广泛应用。但是,这种光催化材料设计并不能有效消耗掉具有强氧化性的光生空穴,实现有效光催化还原反应仍然要依赖在反应体系中加入空穴牺牲剂。在光催化还原材料设计上,如果能够通过空穴捕获与消耗来增强光生电子与空穴的分离,那就可以在提升光催化还原反应效率的同时避免在

反应体系中加入空穴牺牲剂,解决现有光催化还原净水材料面临的问题。

在此思路的指导下,金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室环境功能材料研究部李琦研究员及其研究团队发展出一种高效光催化还原净水材料,无需加入空穴牺牲剂就实现了在可见光下

高效去除饮用水中常见的致癌阴离子溴酸根。经过理论分析和材料筛选,他们选择了半金属Bi与金红石 TiO_2 结合形成异质结。作为一种半金属,Bi有着特殊的物理性质。与贵金属或者过渡金属相比,Bi的功函数比较低,约为4.22eV,与金红石 TiO_2 比较接近;块体Bi与金红石 TiO_2 结合形成异质结时 TiO_2 产生的光生电子依然能够被块体Bi捕获。随着其尺寸减小到纳米尺度,半金属Bi从金属转变为半导体,伴随此转变纳米Bi出现导带位置上升与价带位置降低的半导体特性。此时,半导体纳米Bi的导带高于金红石 TiO_2 的导带,光照下产生的具有强还原性的光生电子将不能向纳米Bi转移,而是留在金红石 TiO_2 上;而光生空

穴能够转移到纳米Bi上,并通过将Bi氧化为 Bi^{3+} 从而被消耗掉。因此,此材料体系不仅能够通过提高光生电子的寿命来提升光催化还原反应效率,而且避免了在反应体系中加入空穴牺牲剂,非常适宜于光催化还原技术在饮用水处理中的应用。此项研究提供了一种新型高效光催化还原材料设计的思路,有望获得广泛应用。相关研究结果发表在Applied Catalysis B: Environmental, 2017,218,111-118。

该项研究工作得到了国家自然科学基金、沈阳材料科学国家(联合)实验室基础前沿创新项目以及格平绿色行动-辽宁环境科研教育“123工程”项目的支持。(环境功能材料研究部)

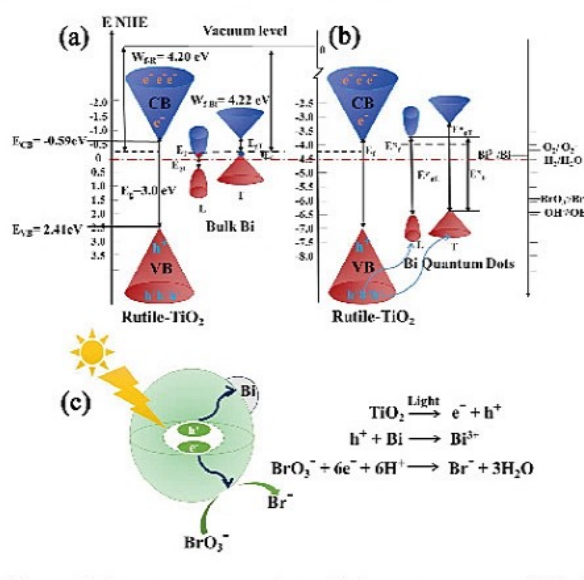


图1 (a)块体Bi/ TiO_2 (rutile)与(b)纳米Bi/ TiO_2 (rutile)复合光催化材料能带结构对比示意图。(c)纳米Bi/ TiO_2 (rutile)复合光催化材料光催化还原溴酸根原理图。

中国科学院战略性先导科技专项（A类）——“未来先进核裂变能—ADS嬗变系统”子课题顺利通过验收

近期，金属所承担的中国科学院战略性先导科技专项（A类）——“未来先进核裂变能—ADS嬗变系统”下设的两个子课题和一个任务顺利通过了财务、科技目标、科研管理和档案等四个分项验收。

在中科院ADS核能先导专项的支持下，金属所研究团队在过去6年时间内，完成了具有完全自主知识产权的新型耐高温抗辐照抗液态金属腐蚀马氏体耐热钢SIMP钢的成分、组织设计与优化，各项性能的评价与研究，候

选焊材的研发，以及相关工艺规范和标准的制定等系统性工作，申请发明专利20余项，该材料制备水平已达到工业化成熟阶段，标志着我国核用结构材料的研发达到国际先进水平，将大幅推动ADS嬗变系统的研究进程。



图1、验收会现场



图2、王国栋院士讲话

ADS用F/M结构材料制备技术预研

金属所经过6年的研究，开发出了适应未来重大核电装置发展需求的耐高温、抗辐照、耐腐蚀的新型钢铁结构材料，完成了具有自主知识产权的散裂靶用结构材料——F/M结构材料SIMP钢的制备技术预研任务，取得了显著成效的成果。

课题组协同作战，在突破组织和成分设计的瓶颈后，实现了实验室原型材料的试制。成功解决了Ta烧损的抑制及未溶Ta的消除、高温铁素体的抑制、易活化元素含量的控制、超洁净和冶

炼成分的稳定化控制工艺这4个关键技术难点。掌握了从实验室规模到工业化规模的核用铁素体耐热结构钢的制备技术。通过采用纯净化真空感应冶炼技术、真空自耗和电渣重熔技术制备出实验室规模的25kg级、中试规模的500kg级，到工业化规模的2吨级核用铁素体耐热结构钢，其力学性能达到国际同类材料的先进水平。在此基础上，进一步优化制备工艺，探索出了一条适合制备SIMP钢的双真空冶炼工艺路线，在工业化大生产中成功制备出多轮5吨级SIMP钢，并提供了各种规格的核用铁素体耐热结构钢实验材料。

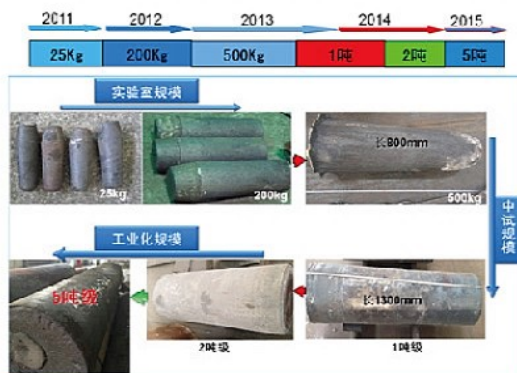


图3、SIMP钢的制备从25kg到5吨级的历程

经全面分析5吨级SIMP钢的成分、组织结构和力学性能，结果表明：5吨级

SIMP钢的化学成分稳定性高，杂质元素含量很低，Ni、Mo、Al、Nb、Ti、Co等各类活化元素的含量能同时控制在极低值；5吨级SIMP钢具有优异的综合性能，部分性能明显优于T91钢和中国低活化钢-RAFM钢；工业化生产的SIMP钢已在2016年4月举



图4、5吨级SIMP钢铸锭（真空感应+真空自耗）

行的中国国际核工业展览会上成功展出，引起了国内外核电企业的广泛关注。

通过本课题研究，初步形成了我国在核用先进铁素体耐热结构钢方面的关键制备技术，为我国先进核能研究提供了性能优异的实验材料，最终为我国核用结构材料参与国际竞争奠定了基础。

ADS结构材料制备工艺研究

ADS结构材料初选的T/P91、EP823为高氮钢，在保证合金合适氮含量的基础上，降低杂质O、S含量存在相当的难度。此外还有高Si型的SIMP钢，在上述三个钢种基础上研究真空感应熔炼和电渣重熔均质化制备技术。

研究采用熔炼前期C脱O，精炼期采用Ca、Mg、Ba等强活性元素的脱氧、脱硫剂降低合金液的O、S含量，随后在高真空条件下挥发去除脱氧、脱硫剂，出钢前添加O、S含量低的含氮铬铁满足合金氮含量要求。在不同温度下采用热力学稳定的CaO坩埚真空感应熔炼P91、EP823和SIMP，完成合金材料C脱O和强活性元素的脱氧机理研究。热力学计算不同温度下C-O反应要素，获得精炼

温度、真空度下C-O反应的热力学限度。研究Ca、Ba等强活性元素的脱氧效率，分析其成分、添加方式、添加

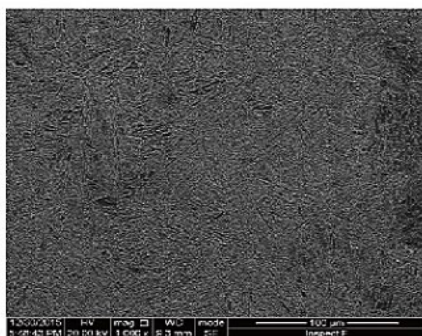


图5、5吨级SIMP钢热处理后的显微组织

温度等对合金脱O效率的影响。探索合金复合脱氧剂的最佳添加方式。测量不同精炼时间下合金液的C、O含量，计算获得杂质元素去除的速率和

控制性步骤等动力学规律。同时CaO具有很强的脱硫能力，在真空感应熔炼条件下还可实现良好的脱硫效果。研究CaO作为坩埚材料的脱S机理，包括不同精炼温度、时间下，CaO的脱硫效率。以及强活性元素的脱S的机理，研究内容包括复合脱S剂的成分、添加方式、添加温度对合金脱S效率的影响，获得最佳的脱S方法。探索电渣重熔渣系对合金重熔过程的脱S效率的影响。通过测定渣的粘度、电导率、熔点等重要热物性参数，探索渣对脱S所起的作用。

ADS结构材料必须同时具有良好的抗辐照、耐高温和抗液态金属腐蚀方面的性能。子课题立项之初确定本方向主要针对不同热处理制度下可能候选材料的显微组织、力学性能和抗液态金属腐蚀的研究。在课题执行过程中，根据其他子课题的研究进展不断调整研究内容。最终的主要研究内容包括：研究不同热处理制度下T/P91钢与高温LBE相容性，探索通过热处理改善T/P91钢与LBE相容性；研究EP823钢成分范围、热处理制度及与高温LBE相容性，EP823钢是唯一在LBE环境中应用过的高Si铁素体/马氏体钢，但有关其成分范围和热处理制度的资料非常少，因此研究其成分范围和热处理制度以及LBE相容性对于研发ADS候选结构材料具有重要的参考价值；研究SIMP钢焊后热处理工艺。

（基础科研处）

离退休职工“喜迎十九大”征文选登

七律 喜迎十九大

邹云林作

祖国江山美如画，
全民喜迎十九大。
反腐倡廉需牢记，
贪官污吏必严打。
加速实现中国梦，
共同创建小康家。
和谐社会生活好，
国强民富世人夸。

喜迎党的十九大

赵树岭

打虎拍蝇亮雄魂，
高瞻远瞩铲孽根。
中华踏上复兴路，
实现梦想在当今。

十九大的霞光

赵树岭

实验室的灯光闪闪亮，
科学家的心里暖洋洋！
为了攀登科技高峰，
我们大家心花怒放！
在这片广袤的大地上，
千万株科星放光芒。
发扬科学精神团结拼搏，
前赴后继创造了辉煌。

十九大的霞光彤彤亮，
科学家把重担挑肩上！
为了实现中国梦啊，
我们大家斗志昂扬！
在我们英雄的团队里，
一代更比一代强。
老前辈的梦想新时代的期望，
等待我们再创辉煌 再创辉煌！

七律二首 喜迎十九大

谭铁凯

新兴大国赞

多难中华盼复兴，
人民跟党踏征程。
丝绸之路谋开放，
亚太银行意共赢。
经济腾飞无傲气，
三军亮剑不称雄。
从容应对风云变，
喜见东方映彩虹。

赞反腐

先驱建党为黎民，
北战南征历苦辛。
鲜血换来新社稷，
牺牲感动亿人心。
难容腐气弥官场，
怎让贪风漫吏群。
喜见中央挥利剑，
除妖斩鬼净乾坤。



腐蚀防护类成果推广

异型工件SEBF防护技术

技术简介及应用领域

常规防护方法对异型工件在酸、碱、盐等强腐蚀介质中的防腐很难达到理想的效果，研发的异型工件SEBF防护技术可实现涂层整体全封闭防护，解决复杂结构渗漏腐蚀问题，碳钢采用该技术可替代不锈钢或钛材。该技术已成功用于西气东输工程弯管防腐工程、杭州湾大桥钢管桩防腐工程、镇海—萧山机场成品油输送管道防腐工程、秦山核电站海水冷却系统管道防腐工程等大型国家工程项目。

技术特点（含技术指标）

优异的耐腐蚀和耐磨损性能，提高使用寿命3~5倍；

涂层粘接强度高于 90MPa，在腐蚀环境下不起层脱落；

涂层表面平整光滑，可明显提高输送效率、降低能耗；

涂层优良的韧性，在动态的使用状态下不开裂不脱落。

创新要点

快速固化工艺：长输埋地管线，一致性好。

慢速固化工艺：复杂工件、异型工件、功能性涂层。

常温固化工艺：大型工件、现场施工。

现场补口工艺：达到粉末涂层技术标准。

合作方式

技术转让、技术入股

联系人

项目负责人：李京

电话：024-24505862

邮箱：lijing@imr.ac.cn



杭州湾跨海大桥防腐工程

输电线路杆塔防腐示范工程

技术简介及应用领域

由于长期曝露在工业大气环境中，经受暴晒、雨淋以及工业气体腐蚀，输电线路铁塔表面镀锌层易发生腐蚀、粉化现象，部分角钢表面分布着砖红色铁锈，部分螺栓也容易发生明显腐蚀。本技术针对重工业污染区建立输电线路杆塔的重防腐涂层体系，适用于锈蚀钢材、带旧涂层钢材、泛锈镀锌钢材和完好镀层钢材4种表面状态。

技术特点（含技术指标）

延长示范地铁塔运行寿命8-15年，对带锈、旧镀锌层铁塔进行有效防护，采取纳米复合配套

体系，包括（纳米复合环氧底漆+纳米—复合环氧中涂漆+纳米复合氟碳防腐面漆）三道涂装涂层。防护涂层无脱落、开裂，防护效果良好。

创新要点

纳米复合防腐涂层失效时间延长80%，成本控制40%以内。

合作方式

技术转让、技术入股

联系人

项目负责人：刘福春

电话：024-23915895

邮箱：fcliu@imr.ac.cn



在最近举行的第17次世界陶瓷科学院 (World Academy of Ceramics) 院士选举中, 金属所王京阳研究员通过严格的提名和独立评选程序, 当选为世界陶瓷科学院院士 (Academician of World Academy of Ceramics)。

7月25日至28日, 金属所举办了第二届“暑期科学之旅—家属科学营”和辽宁省实验中学国际部“走进中科院暑期研学”活动, 19名青少年参加了本次活动。



7月20日至21日, 所党委举办党总支、党支部书记培训交流会, 45人参加了会议。



中国材料研究学会计算材料学分会第10届系列年度会议、2017材料多尺度计算模拟国际会议于7月3日至7日在金属所举办, 12个国家和地区的300余名代表参加了会议, 会议围绕以结构材料力学性能为核心的多个主题进行了广泛的交流。



6月30日上午, 中国科学院召开纪念建党九十六周年“我的信念我的科研”主题交流报告视频会。金属所组织党委委员, 党总支、党支部书记和新发展党员70余人参加了会议。报告会后, 金属所举行了新党员入党宣誓仪式。27名新党员面向党旗庄严宣誓。



由日本大阪大学Hideo Nakajima (中嶋英雄) 教授撰写的专著《Porous Metals with Directional Pores》(《定向孔多孔金属》) 经我所杜昊翻译, 中文版近期已由国防工业出版社出版发行。

