doi：10. 14186/j. cnki. 1671-6620. 2024. 083

Ce 添加量对 4J29 合金组织及其腐蚀性能的影响

印子林[1]，吴宇宁[2]，卿海标[2]，王 琪[1]，董艳伍[1]，姜周华[1]
（1. 东北大学 冶金学院，沈阳 110819；2. 南京达迈实业有限公司，南京 211106）

摘 要：以 4J29 合金为研究对象，利用真空感应炉制备不同 Ce 添加量的试样，结合金相显微镜、扫描电镜、动电位极化曲线及电化学阻抗谱，系统研究了添加 Ce 对 4J29 合金显微组织及其耐腐蚀性能的影响. 结果表明：添加 Ce 可显著细化合金晶粒、平直晶界，并将原有害夹杂改性为细小圆整的含 Ce 夹杂，夹杂物演变路径为 Al_2O_3→$CeAlO_3$→CeO_2S→Ce_2O_3→CeO_2. 在 3.5%NaCl（质量分数）溶液中，Ce 可使合金自腐蚀电位与点蚀电位正移，自腐蚀电流密度降低，耐腐蚀性能随 Ce 添加量的增大呈先升高后小幅下降趋势. 当 Ce 添加量为 0.013% 时，夹杂物细化效果最佳，钝化膜最厚且最致密，合金综合耐腐蚀性能最优.

关键词：4J29 合金；Ce 添加量；腐蚀性能；组织；夹杂物
中图分类号：TG 132. 1 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-6620(2026)03-0531-10

Effects of Ce additions on structure and corrosion performance of 4J29 alloy

Yin Zilin[1], Wu Yuning[2], Qing Haibiao[2], Wang Qi[1], Dong Yanwu[1], Jiang Zhouhua[1]
(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Nanjing Damai Industry Co., Ltd., Nanjing 211106, China)

Abstract: 4J29 alloy has been used as the research object, and samples with different Ce additions have been prepared by a vacuum induction furnace. The effects of Ce addition on the microstructure and corrosion resistance of the alloy have been systematically investigated by means of optical microscope, scanning electron microscope, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. The results show that Ce addition can significantly refine the alloy grains, straighten grain boundaries, and modify the original harmful inclusions into fine and well-rounded Ce-containing rare earth inclusions. The transformation path of inclusions is determined to Al_2O_3→$CeAlO_3$→CeO_2S→Ce_2O_3→CeO_2. In 3.5% NaCl (mass fraction) solution, Ce can positively shift the corrosion potential and pitting potential, and reduce the corrosion current density. The corrosion resistance increases first and then decreases slightly with the increase of Ce addition. When the Ce addition is 0.013%, the inclusion refinement is the best, the passive film is the thickest and most compact, and the comprehensive corrosion resistance of the alloy is optimal.

Key words: 4J29 alloy; Ce addition; corrosion performance; microstructure; inclusions

20 世纪 30 年代，美国学者研制出 Kovar 合金（4J29 合金）. 该合金具备独特的定膨胀特性与封接性能，自此在电真空器件及半导体领域得到了广泛应用[1]. 然而，在实际工况服役过程中，4J29 合金腐蚀开裂失效现象频发，严重影响其服役可靠性[2-3]. 据统计，当前各类电气系统的故障失效中，约 28% 源于电连接器的失效断裂. 魏振伟等[2]对电连接器 4J29 合金接触体的应力腐蚀行为进行研究，发现该合金在离子作用下更易发生应力腐蚀，进一步凸显了其耐腐蚀性能提升的迫切性.

稀土元素在钢铁冶金领域应用广泛，可通过净化钢液、微合金化、弥散强化及夹杂物改质等作用，显著提升材料的耐腐蚀性能与组织性能[4]，

收稿日期：2024-03-26.
基金项目：国家自然科学基金项目（52174303）.
作者简介：印子林（1999—），男，硕士研究生，E-mail：18712808376@163. com.
通讯作者：董艳伍（1978—），男，教授，博士生导师，E-mail：dongyw@smm. neu. edu. cn.
引文格式：印子林，吴宇宁，卿海标，等. Ce 添加量对 4J29 合金组织及其腐蚀性能的影响［J］. 材料与冶金学报，2026，25（3）：531-540.（Yin Zilin, Wu Yuning, Qing Haibiao, et al. Effects of Ce additions on structure and corrosion performance of 4J29 alloy［J］. Journal of Materials and Metallurgy, 2026, 25（3）: 531-540.）

故采用稀土合金化技术改善材料性能已成为当前研究热点.

合金内部夹杂物对其腐蚀性能具有重要影响,国内外学者已对此开展了较为系统的研究,王婷和武会宾等[4-5]深入分析了MnS和MnO夹杂物诱发材料点蚀的作用机理.在稀土Ce合金化对材料性能的影响方面,前人已取得显著成果.鲍道华、张弦及Liu[6-8]等研究发现,添加Ce可显著细化合金晶粒尺寸及夹杂物直径,促使生成细小、圆润的球状或椭球状Ce系夹杂物,有效优化材料组织性能.同时,添加Ce还能明显提升材料耐腐蚀性能,其作用机理主要体现在两方面:一是稀土可将合金中有害夹杂物变质转化为Ce-O及Ce-O-S系夹杂物,减少点蚀萌生;二是稀土夹杂物作为阳极会优先发生溶解,且借助稀土的强化作用可形成稳定的腐蚀凹坑,抑制腐蚀进一步扩展.

基于上述研究,本文中通过向4J29合金中添加不同含量的Ce,系统探究Ce添加量(质量分数,下同)对合金洁净度、组织性能的演变规律,同时分析其对合金耐腐蚀性能的影响,为4J29合金的性能优化及工程应用提供理论依据与技术支撑.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

在实验室条件下,以工业纯铁、电解钴、电解镍、稀土铈为原料,采用2 kg真空感应炉(4台)熔炼.Ce添加量分别为0、0.013%、0.018%、0.025%的4J29合金,并浇铸成直径为53~55 mm的铸锭,分别标记为试样0Ce、130Ce、180Ce、250Ce,使用直读光谱及ICP化学分析法测得各炉合金成分,如表1所列.

表1 4J29合金的主要成分(质量分数)

Table 1 Main composition of 4J29 Alloy (mass fraction) %

试样	Fe	Co	Ni	Ce	Al	C	S	O	N
0Ce	52.9	17.29	28.82	0	0.004	0.023	0.004 5	0.005 0	0.001 9
130Ce	53.2	17.29	28.94	0.013	0.003	0.018	0.003 5	0.002 3	0.001 4
180Ce	52.9	17.28	29.02	0.018	0.002	0.020	0.003 0	0.002 0	0.001 3
250Ce	53.0	17.32	29.12	0.025	0.002	0.025	0.003 0	0.002 0	0.001 3

由表1可知,随着Ce添加量的增大,试样中O和S含量逐渐减小,合金洁净度得到提升.

1.2 实验方法

1.2.1 合金制备

铸锭先在140 ℃保温40 min,随后锻造成40 mm×30 mm方坯;经1 150 ℃保温40 min,再轧制成厚度4 mm的热轧板.之后依据《定膨胀封接铁钴镍合金》(YB/T 5231—2005)对合金进行真空热处理[9],用以消除加工残余应力与变形组织,均匀合金成分.

1.2.2 组织表征

热处理完成后,在热轧板同一位置取样,制备尺寸为10 mm×10 mm×4 mm的金相试样.试样经镶嵌处理后,使用SiC砂纸逐级水磨,再进行机械抛光,依次用去离子水和酒精冲洗并烘干.使用Olympus光学显微镜观察金相组织,以9% $FeCl_3$(质量分数)溶液作为腐蚀剂进行组织侵蚀;利用JSM-7800F扫描电镜,对抛光试样中的夹杂物形貌及成分开展表征分析.

1.2.3 电化学测试

采用线切割加工制备尺寸为10 mm×10 mm×4 mm的电化学试样.试样经打磨处理后,将背面与导线焊接,再使用金相胶粉配合环氧树脂进行固化封装,保留10 mm×10 mm端面作为测试工作面.

采用Gamry Reference 600恒电位电化学工作站,搭建三电极体系开展电化学测试:以待测试样为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极.实验在25 ℃条件下进行,电解液选用3.5%NaCl(质量分数)溶液,分别完成动电位极化曲线与电化学交流阻抗测试.

测试前,先在-1.0 V_{SCE}电位下对试样恒电位极化300 s,去除表面氧化膜,随后进行1 200 s开路电位测试.动电位极化以0.333 mV/s的扫描速率,从-1.2 V向阳极方向扫描;电化学交流阻抗测试在开路电位下进行,交流振幅设置为10 mV,测试频率范围

10 kHz~10MHz，最后对测试结果开展等效电路拟合分析.

2　实验结果与讨论

2.1　夹杂物形貌

使用扫描电镜对 0Ce 试样中的目标夹杂物进行形貌观察及能谱扫描，结果如图 1 所示.可以发现，试样中夹杂物呈黑色复合包裹型，一类为 MnS、CaS 包裹 Al_2O_3、CaO 的复合夹杂，尺寸约 3 μm；另一类为 CaS、CaO、Al_2O_3 包裹 Al_2O_3、MgO 的近球形黑色夹杂物，整体粒径约 5 μm，其内部氧化物夹杂呈棱角分明的三角形貌.

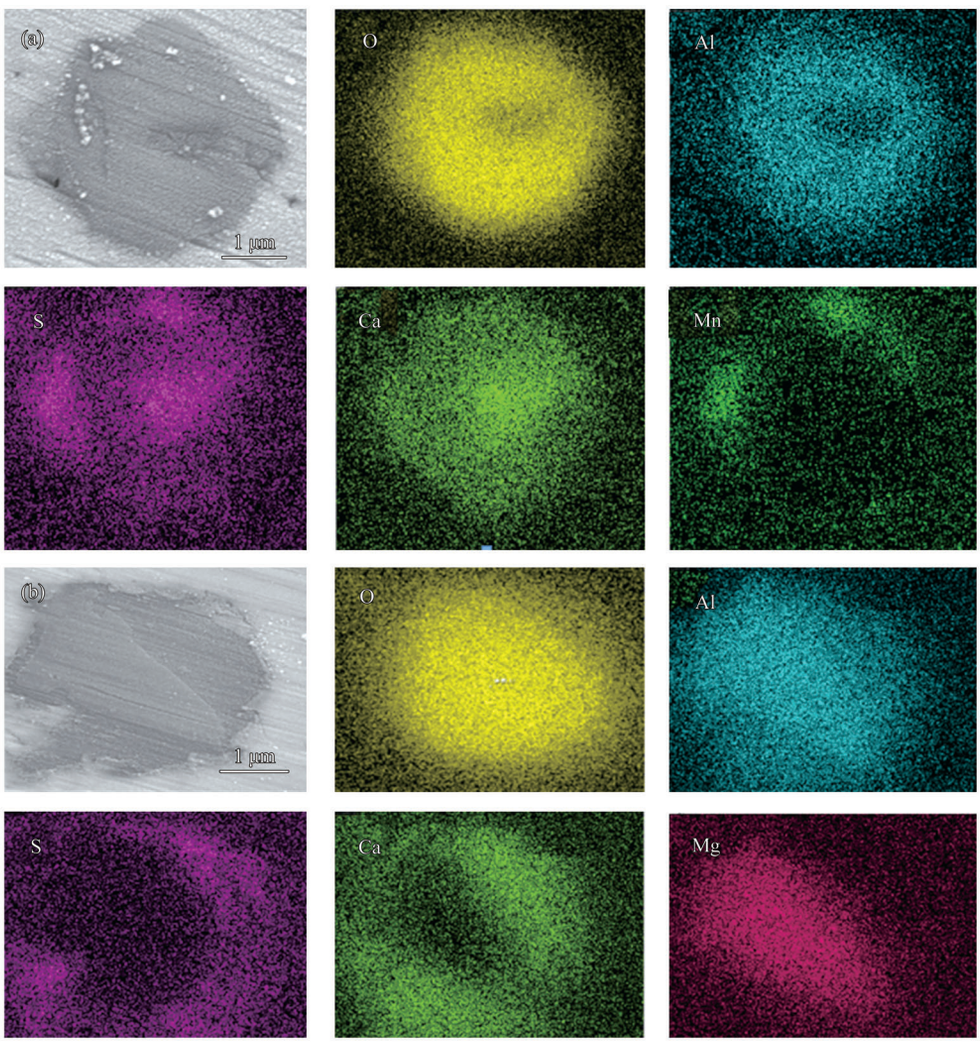


图 1　0Ce 试样的形貌图及能谱扫描图复合夹杂物

Fig. 1　Morphology image and EDS mapping scan of inclusions in 0Ce

(a)—MnS-Al/CaO-CaS；(b)—CaS-Al/CaO-MgO.

由 0Ce 试样的夹杂物特征可知，该试样耐腐蚀性能较差.一方面，Al_2O_3 夹杂物为绝缘体[10]，虽无法与基体构成微电偶，但与基体的杨氏模量差异较大，易在界面缝隙处萌生微裂纹，为 Cl^- 侵入并诱发腐蚀提供条件；另一方面，MnS 夹杂物在含 Cl^- 环境中极易诱发点蚀[5].由于 MnS 夹杂物电位低于基体，会作为阳极优先发生腐蚀溶解，溶解后形成的凹坑成为 Cl^- 进一步侵入的通道，促使基体腐蚀向内部纵深扩展.

图 2 为不同 Ce 添加量下试样的夹杂物形貌及能谱图.在 130Ce 试样中，主要析出 $CeAlO_3$、CeO_2S、Ce_2O_3 及 Ce-O-S 复合夹杂物；180Ce 试样的夹杂物则以 CeO_2S、Ce_2O_3 和 Ce-O-S 复合夹杂为主.两类试样中的稀土夹杂物均为形貌圆润的亮白色球状，直径约 1 μm. 250Ce 试样中出现了 CeS 单相夹杂物和 CeO_2-CeS 复合夹杂物，夹杂物尺寸长大至 3 μm 左右，形貌也转变为亮白色椭球状.从夹杂物形貌与尺寸特征可以看出：稀土改性生成的 Ce 系夹杂物多呈球形，粒径普遍维持在1 μm左右，显著小于原始基体中的夹杂物.由此表明，添加 Ce 对 4J29 合金中的夹杂物具有良好的变质改性与细化作用.

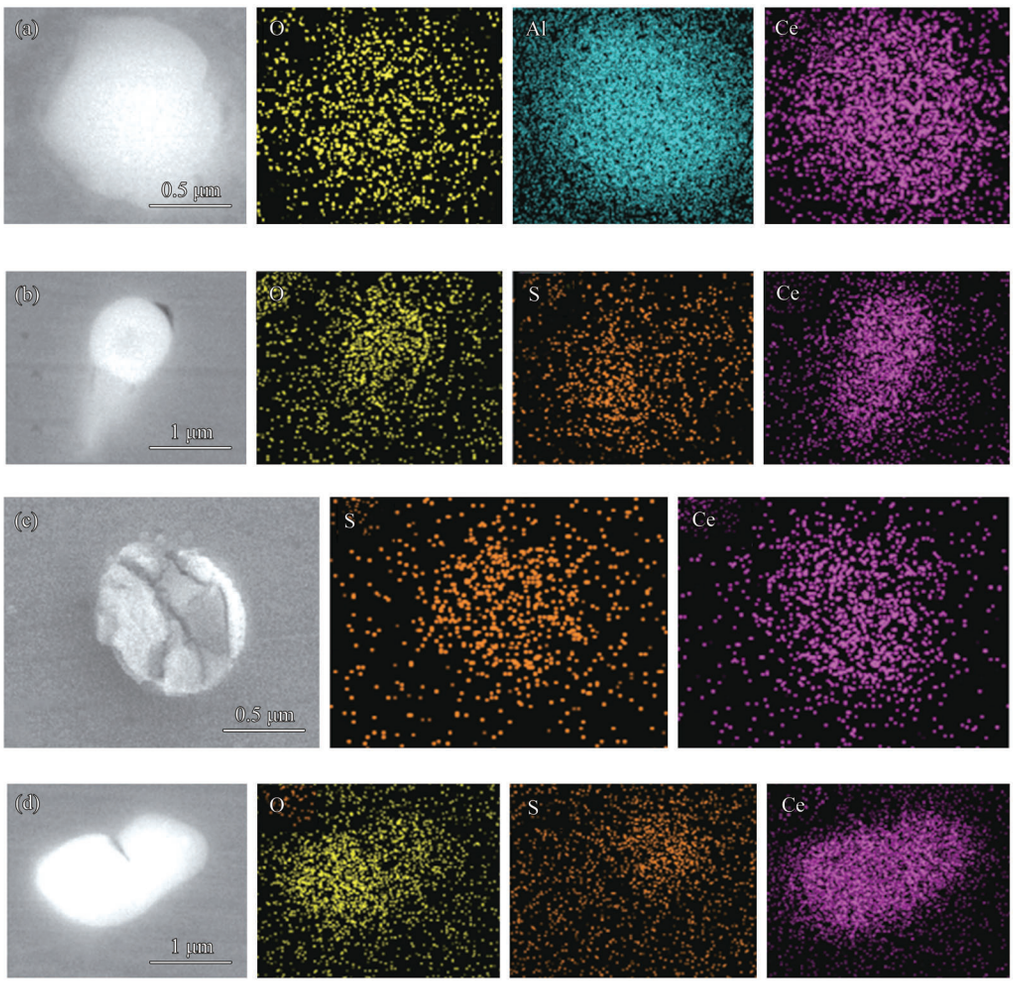


图 2 不同 Ce 添加量下 4J29 合金的形貌图及能谱图

Fig. 2 Morphology and EDS spectra of 4J29 alloy with different Ce additions

(a)—130Ce;(b)—180Ce;(c)(d)—250Ce.

2.2 夹杂物统计

稀土元素与氧硫具有很好的亲和力,在合金中会优先与氧硫元素结合,形成稀土氧硫化物,进而实现夹杂物特性的优化[10].本研究中对不同 Ce 添加量的 4J29 合金进行 SEM-EDS 夹杂自动扫描分析,以表征稀土元素对夹杂物特性的优化效果,其中,试样表面扫描面积为 5 mm^2[28].

表 2 中列出了不同 Ce 添加量下 4J29 合金的夹杂物成分,并针对 Al_2O_3、$CeAlO_3$、CeO_2S、Ce_2O_3 这 4 类夹杂物开展了单位面积数量统计,结果如图 3 所示.

表 2 不同 Ce 添加量下 4J29 合金夹杂物的组成

Table 2 Composition of inclusions in 4J29 alloy with different Ce additions

0Ce	130Ce	180Ce	250Ce
Al_2O_3	$CeAlO_3$	$CeAlO_3$	CeO_2S
SiO_2、MgO、CaO	CeO_2S、Ce_2O_3	CeO_2S、Ce_2O_3	Ce_2O_3、CeO_2
Mn(Ca)S	Ce-O-S+MnS	Ce-O-S+MnS	Ce-O-S+MnS
Mg-Al-Ca-Si-O	Ce-O-S	Ce-O-S	Ce-O-S
	Al(Mg/Ca)O	Al(Mg/Ca)O	Al(Ca)O

由图 3 可知,加入 Ce 后,合金中原有 Al_2O_3 夹杂物被 Ce 还原,并转化为 $CeAlO_3$ 夹杂物;且随着 Ce 添加量的增大,$CeAlO_3$ 夹杂物数量逐渐减少,直至完全消失.130Ce、180Ce 试样中均可观

测到 CeO_2S、Ce_2O_3 夹杂物，二者单位面积数量随 Ce 添加量的增大呈上升趋势；随着 Ce 添加量的进一步增大，250Ce 试样中开始出现 CeO_2 夹杂物.根据统计结果可明确，夹杂物的演变转化规律为 $Al_2O_3 \rightarrow CeAlO_3 \rightarrow CeO_2S \rightarrow Ce_2O_3 \rightarrow CeO_2$.

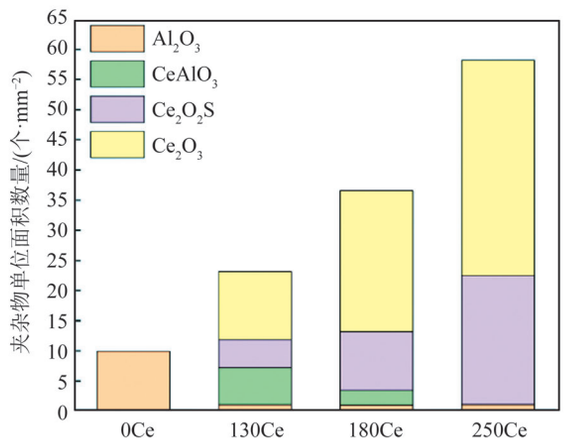


图 3　不同 Ce 添加量下 4J29 合金各类夹杂物的单位面积数量

Fig. 3　Quantity per unit area of various inclusions in 4J29 alloy with different Ce additions

如图 4 所示，随着 Ce 添加量的增大，合金中原有非稀土夹杂物的占比逐渐降低，含 Ce 夹杂物占比逐步升高，原有夹杂物被 Ce 改质并取代.同时，Ce 的加入显著细化了夹杂物尺寸，夹杂物当量直径随 Ce 添加量的增大呈先降低后升高的变化趋势，最小当量直径仅为 1.16 μm.这是因为 Ce 与 O、S 等元素的亲和力较强，优先与原有的氧化物、硫化物夹杂反应，生成含 Ce 的夹杂物[12]；这类稀土夹杂物在液相中优先凝固析出，且不易聚集长大，从而实现了夹杂物的成分改质与尺寸细化.

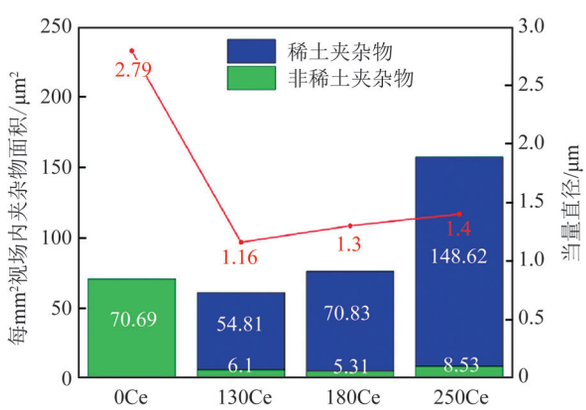


图 4　不同 Ce 添加量下 4J29 合金夹杂物的单位面积及当量直径变化

Fig. 4　Variations in unit area and equivalent diameter of inclusions in 4J29 alloy with different Ce additions

图 5 示出了不同 Ce 添加量下 4J29 合金不同直径区间夹杂物的占比情况.由图可知，加入 Ce 后，夹杂物直径明显细化，且均未发现直径大于5 μm的夹杂物.直径为 0.5～1 μm 的夹杂物数量占比随 Ce 添加量的增大呈现出先升高后降低的演变规律，由 23.17% 分别提升到 29.92%、24.85%、25.97%.综合来看，添加 Ce 显著提高了小尺寸夹杂物的占比，当 Ce 添加量为 0.013% 时，直径为 0.5～1 μm 夹杂物占比最高，大尺寸夹杂物占比最低，细化效果最优.

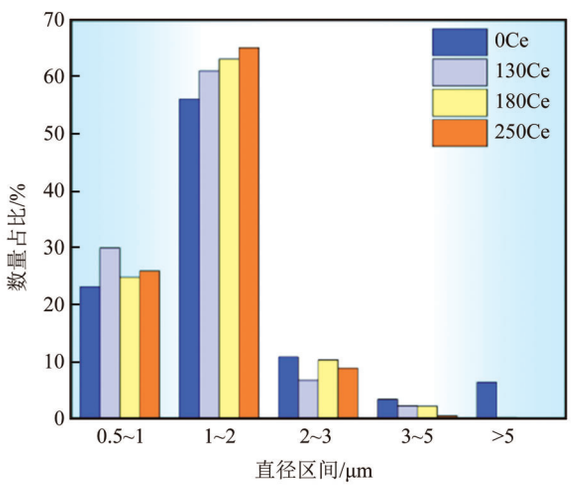


图 5　不同 Ce 添加量下 4J29 合金中不同直径区间夹杂物的占比

Fig. 5　Proportion of inclusions in different diameter ranges of 4J29 alloy with different Ce additions

Ce 对合金具有净化钢液、细化夹杂及成分改质的作用：稀土 Ce 的加入减少了钢中夹杂物总量，削弱了腐蚀源；同时，促使 MnS 等夹杂物转变为高电位、高稳定性的稀土夹杂物，降低了基体与夹杂间的电位差，从而减弱合金的腐蚀倾向性[4].

2.3　合金显微组织

为分析不同 Ce 添加量对 4J29 合金金相组织的影响，使用金相显微镜对试样的组织形貌进行观察，结果如图 6 所示.

由图 6 可知，与空白试样相比，添加 Ce 的 4J29 合金晶粒组织均发生明显细化，晶界的平直化程度显著提升.晶界处原子排列处于不稳定状态，且易发生杂质原子的吸附与富集[13-14]，故晶界区域通常是合金优先发生腐蚀溶解的薄弱环节.晶界平直化能够有效减少晶界总面积，降低晶界能，从而削弱合金组织的腐蚀倾向性[15].同时，还可以发现：当 Ce 添加量为 0.013% 时，合金晶

粒组织的均匀性最优,对应的腐蚀倾向性也最低;随着Ce添加量的继续增大,细小晶粒数量增多,但组织均匀性下降,导致合金在腐蚀环境中的腐蚀敏感性略有上升[13].

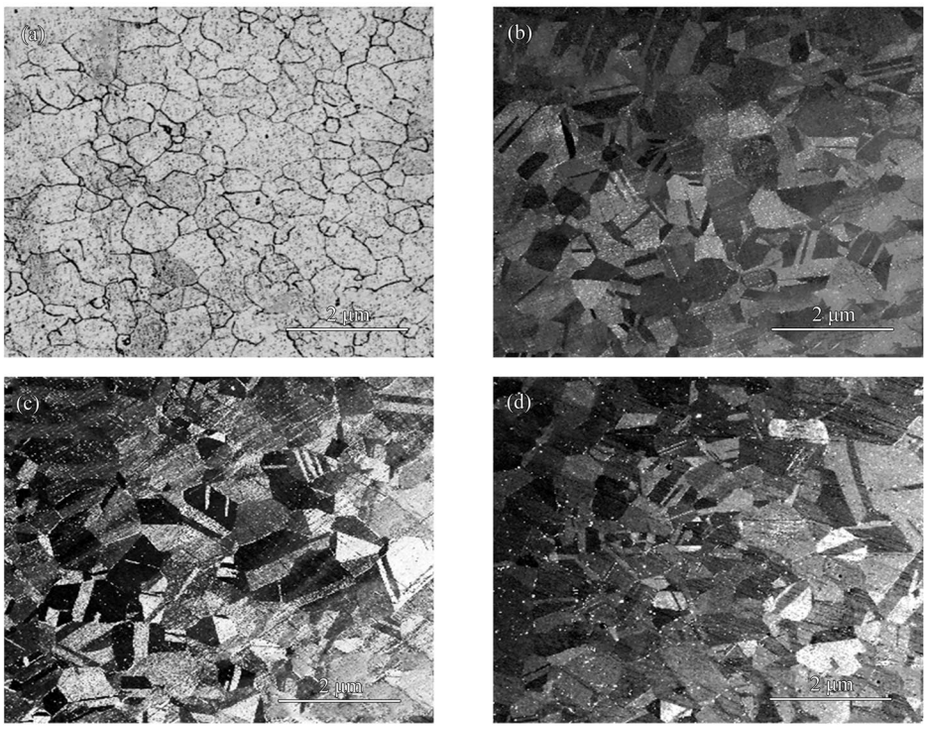


图6 不同Ce添加量下4J29合金的金相组织

Fig. 6 Metallographic structure of 4J29 alloy with different Ce additions

(a)—0Ce;(b)—130Ce;(c)—180Ce;(d)—250Ce.

综上,添加Ce从多方面影响了合金的晶粒组织:一方面,Ce改变了夹杂物的成分、分布与总量,而CeO_2S、Ce_2O_3等稀土夹杂物与4J29合金基体具有较低的晶格错配度,可作为非均质形核核心,促进晶粒细化[15];另一方面,Ce显著细化了合金中的夹杂物,这些高熔点稀土夹杂物在晶界处可发挥钉扎作用,有效阻碍晶粒的过度长大,进一步实现晶粒组织的细化效果[16].

2.4 电化学行为

2.4.1 极化曲线测试

为表征4J29合金的耐蚀性能,采用电化学工作站开展电化学测试.通过动电位极化曲线试验,探究了在25 ℃、3.5% NaCl溶液中Ce对4J29合金电化学腐蚀行为的影响,测试结果如图7所示.与未添加Ce的空白试样相比,含Ce合金的钝化电流密度显著减小,说明合金表面钝化膜的防护能力得到有效提升.同时,添加Ce后,合金的极化曲线整体向左上方向偏移,表现为自腐蚀电位E_{corr}、点蚀电位E_{pit}正向升高,自腐蚀电流密度I_{corr}降低,表明添加Ce可有效抑制4J29合金的阳极溶解趋势,对改善合金耐腐蚀性具有显著积极作用[17].

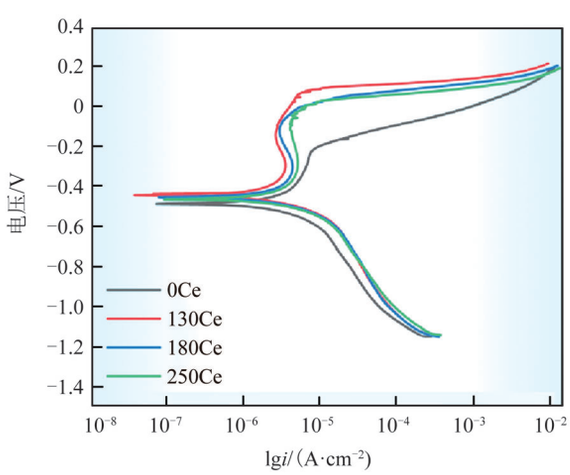


图7 不同Ce添加量下4J29合金在3.5%NaCl溶液动电位极化曲线测试结果

Fig. 7 Test results of dynamic potential polarization curves of 4J29 alloy with different Ce additions in 3.5%NaCl solution

如表3所列,130Ce试样的E_{corr}及E_{pit}更高,I_{corr}数值更小.当Ce添加量为0.013%时,4J29合金表面的钝化膜稳定性更高,不易发生溶解破裂,合金的耐点蚀性能更优秀[18].

表 3　不同 Ce 添加量下 4J29 合金在 3.5%NaCl 溶液的极化曲线拟合结果

Table 3　Polarization curve fitting results of 4J29 alloy with different Ce additions in 3.5%NaCl solution

试样	E_{corr}/mV	I_{corr}/(μA·cm^{-2})	E_{pit}/mV	ΔE/mV
0Ce	−489.3	2.16	−215.4	274
130Ce	−445.3	1.21	63.5	508
180Ce	−455.1	1.41	−3.5	452
250Ce	−466.5	1.55	−19.8	446

表 3 中也列出了点蚀电位与自腐蚀电位差值 ΔE($\Delta E=E_{pit}-E_{corr}$)[19].通常用 ΔE 表征合金点蚀坑的形核阻力,ΔE 数值越大,合金抵抗点蚀形核的能力越强.由此可知,当 Ce 添加量为 0.013%时,合金表面对点蚀坑的形核阻力最大,ΔE 为 508 mV,耐腐蚀性能最优.

2.4.2　交流阻抗谱测试

图 8 示出了不同 Ce 添加量下 4J29 合金的交流阻抗谱(EIS)测试结果.其中,Nyquist 图为不完整的半圆弧,圆弧的半径差别是由于含 Ce 与不含 Ce 的试样腐蚀机制不同,通常 Nyquist 图中更大半径的圆弧对应合金具有更高的总阻抗[20].

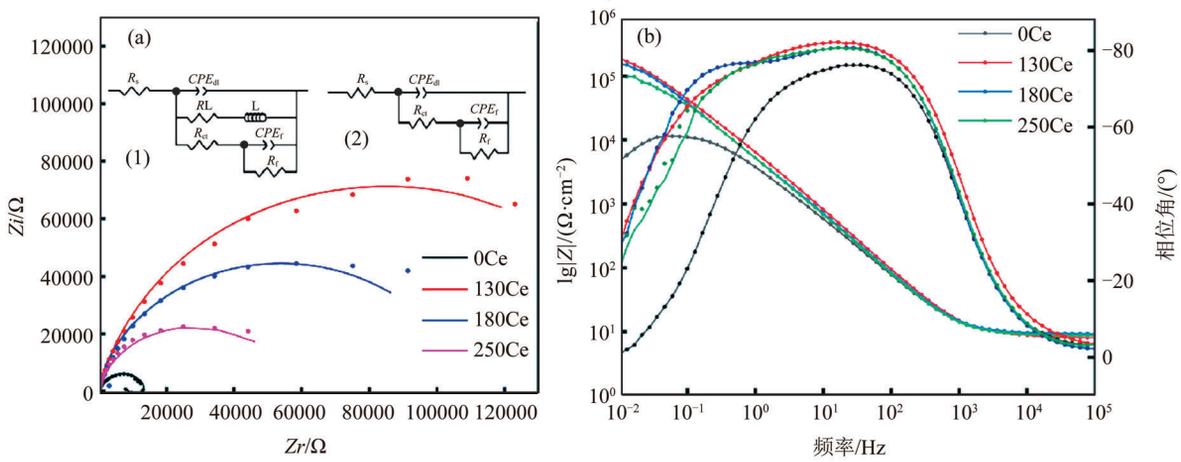


图 8　不同 Ce 添加量下 4J29 合金在 3.5%NaCl 溶液中的 EIS 测试

FIG .8　EIS test of 4J29 alloy with different Ce additions in a 3.5%NaCl solution

(a)—Nyquist 图[插图(1)为 0Ce 拟合电路图,插图(2)为 130Ce、180Ce、250Ce 拟合电路图];(b)—Bode 图.

从图 8 中可看出:添加 Ce 的试样容抗弧半径均大于未添加 Ce 的空白试样;当 Ce 添加量为 0.013%时,试样具有更大的容抗弧半径,腐蚀性能最优.从图中还可看到,空白试样在低频区存在 1 个向下收缩的感抗弧,推测是随着腐蚀的进行,钝化膜发生溶解破裂,腐蚀产物吸附于电极表面形成一个双层电感结构,导致在低频段存在阻抗值为负的感抗收缩弧[21].该现象证明钝化膜结构不稳定,即空白试样耐腐蚀性能较差.加入 Ce 后,所有试样均未发现感抗收缩现象,并且 130Ce 试样的容抗弧半径更大,此时,4J29 合金表面能形成性能更稳定的钝化膜,该结果与极化曲线测试结果相一致.

采用上述等效电路,对含 Ce 的 4J29 合金的合金电解液/钝化膜/基体系统的电化学阻抗数据进行拟合,拟合优度及电路参数结果如表 4 所列.

表 4　不同 Ce 添加量下 4J29 合金在 3.5%NaCl 溶液的极化曲线拟合结果

Table 4　Polarization curve fitting results of 4J29 alloy with different Ce additions in 3.5%NaCl solution

试样	CPE_{dl}/(pF·cm^{-2})	n_1	CPE_f/(pF·cm^{-2})	n_2	R_{ct}/(kΩ·cm^2)	R_f/(kΩ·cm^2)	λ^2
0Ce	55.8	0.88	36.0	0.83	3.691	13.2	0.001 86
130Ce	28.6	0.92	11.2	0.81	47.800	121.0	0.000 59
180Ce	32.0	0.95	17.3	0.77	39.400	40.7	0.000 40
250Ce	36.7	0.87	19.9	0.84	23.000	21.5	0.000 43

由表4可知,拟合置信系数 λ^2 均小于 10^{-3},说明拟合结果可靠[22].以上结果由拟合参数可知:添加Ce后,合金钝化膜电容 CPE_f、双电层电容 CPE_{dl} 均低于空白试样且处于同一数量级;钝化膜电阻 R_f、电荷转移电阻 R_{ct} 则较空白样明显增大,以 R_{ct} 增幅更为突出,R_f 整体数量级变化不大[24].其中,130Ce试样拥有更小的 CPE_f、CPE_{dl} 及更大的 R_f、R_{ct}.

由拟合电路数据结果可知,在加入Ce后,4J29合金的 CPE_f 和 CPE_{dl} 数值均较空白试样有所减低,并且整体数据数量级相当;R_f 和 R_{ct} 数值均较空白试样升高,且 R_{ct} 数值升高更为显著,R_f 整体数量级相当[24].可以注意到,130Ce试样具有更小的 CPE_f 和 CPE_{dl} 数值,和更大的 R_f 和 R_{ct} 数值.由前人研究可知[23],钝化膜的厚度和 CPE 的数值大小成反比,R_f 和 R_{ct} 数值升高表明氧化膜层和双电层对钝化膜中的电阻转移阻碍能力增加.由拟合电路数据可知,Ce合金化后,钝化膜的厚度较空白样有所提升,钝化膜的溶解倾向性降低[22].表明Ce合金化对4J29合金的钝化膜性能具有积极作用,其基体表面钝化膜稳定性的排序依次为130Ce>180Ce>250Ce>0Ce,这与极化曲线的测试结果完全吻合.

根据拟合的电化学参数,可以采用式(1)对钝化膜厚度进行计算[25]:

$$C_{f(eff)}=\frac{(CPE_f\times R_f)^{\frac{1}{n_2}}}{R_f} \tag{1}$$

$$d_{eff}=\frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{C_{f(eff)}} \tag{2}$$

式中:$C_{f(eff)}$ 为钝化膜有效电容;d_{eff} 为钝化膜厚度;ε_0 为真空电介质常数,取 $8.854\ 2\times10^{-14}$ F/cm;ε 为相对电介质常数,在此处取值为15.6;A 为有效表面积,通常为几何面积的3倍[26].

表5中列出了钝化膜厚度计算结果.

表5 不同Ce添加量4J29合金钝化膜计算结果

Table 5 Calculation result of passivation film of 4J29 alloy with different Ce additions

参数	0Ce	130Ce	180Ce	250Ce
$C_{f(eff)}/(\mu F\cdot cm^{-2})$	34.73	12.03	17.30	26.25
d_{eff}/nm	0.97	2.80	1.95	1.28

由表可知,随着Ce添加量的增大,钝化膜有效电容呈先降低后升高趋势,钝化膜有效厚度则呈先增大后减小变化;当Ce添加量为0.013%时,钝化膜厚度最大、有效电容最小,可形成致密度更高、稳定性更好的钝化膜,对合金基体防护效果最优,与前述电化学测试规律一致.

结合前期Bode图谱特征可知:高频区间($10^4\sim10^6$ Hz)相位角接近0°且曲线重合度良好,阻抗主要由溶液电阻贡献;中低频区间($10^0\sim10^2$ Hz)内,含Ce合金相位角显著高于未含Ce的空白试样,130Ce试样相位角峰值达83.3°.一般相位角越接近90°,试样表面越易形成近似理想电容特性的致密钝化膜,防护性能更优[22],这也与表5中钝化膜厚度的计算结果相互印证.

综合前述测试结果可知,合金耐蚀性能随Ce添加量的增大呈先提升后略有下降的变化规律,当Ce添加量为0.013%时,耐蚀效果最佳.究其原因,Ce可对合金中夹杂物起到改质与细化作用,将腐蚀倾向性较高的MnS、Al_2O_3 夹杂转化为稀土系含Ce夹杂.各类夹杂物腐蚀电位依次为 $Ce_2O_2S>Ce_2O_3>MnS$[27].结合图3夹杂物分布可知,130Ce试样中 Ce_2O_2S 数量占比最高,Ce_2O_3 占比最低,因而腐蚀倾向性最低;随着Ce添加量的继续增大,组织中 Ce_2O_3 分布密度上升,致使合金耐蚀性能略有回落,但整体仍优于空白试样.

3 结论

(1)添加Ce可净化4J29合金、细化晶粒并实现夹杂物改性,夹杂物演变规律为 $Al_2O_3\rightarrow CeAlO_3\rightarrow Ce_2O_2S\rightarrow Ce_2O_3\rightarrow CeO_2$,当Ce添加量为0.013%时,夹杂物细化效果最优.

(2)在3.5%NaCl溶液中,添加Ce可显著提高合金自腐蚀电位与点蚀电位、降低自腐蚀电流密度;耐腐蚀性随Ce添加量的增大先升高后小幅降低,Ce添加量为0.013%时,耐蚀性能最佳.

(3)Ce通过夹杂物改性、晶粒细化和钝化膜增厚致密化三重机制提升耐蚀性,综合性能最优的Ce添加量为0.013%.

4 参考文献

[1] 张燕荣. 4J29合金冶炼工艺的优化[D]. 西安:西安建筑科技大学,2000.
(Zhang Yanrong. Optimization of 4J29 alloy smelting process. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology,2000.)

[2] 魏振伟,周静怡,刘昌奎. 电连接器4J29合金接触体断裂分析[J]. 失效分析与预防,2015,10(6):369-375.
(Wei Zhenwei,Zhou Jingyi,Liu Changkui. Fracture analysis of 4J29 alloy contactors in electrical connectors [J]. Failure Analysis and Prevention,2015,10(6):369-375.)

[3] 李瀑. 电弧炉冶炼4J29合金的化学成份控制[J]. 上海钢

研,1993(6):44-47.
(Li Bao. Control of chemical compositions for 4J29 alloy in arc smelting process[J]. Shonghai Steel & Iron Research, 1993(6):44-47.)

[4] 王婷,车治强,杨吉春,等. Ce、Ti 对不锈钢中 MnS 夹杂物的变性效果及耐腐蚀性能研究[J]. 材料保护,2022,55(9):114-121.
(Wang Ting, Che Zhiqiang, Yang Jichun, et al. Modification effects of Ce and Ti on MnS inclusions in stainless steel and their effects on corrosion resistance[J]. Materials Protection, 2022,55(9):114-121.)

[5] 武会宾,王迪,梁金明,等. 夹杂物对低合金钢在酸性 Cl-溶液环境中点蚀行为的影响[J]. 材料热处理学报,2014,35(12):172-178.
(Wu Huibin, Wang Di, Liang Jinming, et al. Influence of inclusion on pitting corrosion behavior of low-alloy steel for bottom plates of cargo oil tanks[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2014,35(12):172-178.)

[6] 鲍道华,黄宇,成国光,等. Ce 含量对 H13 钢中稀土夹杂物析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报,2021,33(8):792-800.
(Bao Daohua,Huang Yu,Cheng Guoguang,et al. Effect of Ce content on precipitation behavior of rare earth inclusions in H13 steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2021, 33(8):792-800.)

[7] 张弦,胡泓亦,龚丽,等. 海洋大气环境下稀土及铌微合金钢的腐蚀行为研究[J]. 材料保护,2021,54(6):7-15.
(Zhang Xian, Hu Hongyi, Gong Li, et al. Study on the corrosion behavior of rare earth/niobium microalloyed steels in marine atmospheric environments[J]. Materials Protection, 2021,54(6):7-15.)

[8] Liu C,Revilla R I,Liu Z Y,et al. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce,La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel[J]. Corrosion Science, 2017, 129:82-90.

[9] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 定膨胀封接铁镍钴合金:YB/T 5231—2005[S]. 北京:冶金工业出版社,2005.
(National Development and Reform Commission of the People's Republic of China. Sealed iron-nickel-cobalt alloy with permanent ecpansion:YB/T 5231—2005[S]. Beijing: Metallurgical Industry Press,2005.)

[10] 刘香军. 稀土 Ce 在钢中的赋存状态及对钢力学性能和腐蚀性能的影响机理研究[D]. 包头:内蒙古科技大学,2021.
(Liu Xiangjun. Study on the occurrence state of rare earth Ce in steel and its influence mechanism of mechanical properties and corrosion properties of steel[D]. Baotou:Inner Mongolia University of Science & Technology,2021.)

[11] 张志慧,武会宾,顾洋,等. 低碳中铬钢在模拟 CO_2 驱油环境中的电化学行为[J]. 腐蚀与防护,2022,43(9):52-58.
(Zhang Zhihui, Wu Huibin, Gu Yang, et al. Electrochemical behavior of low carbon medium chromium steel in simulated CO_2 enhanced oil recovery environment[J]. Corrosion & Protection,2022,43(9):52-58.)

[12] 于彦冲,陈伟庆,郑宏光. 铈及混合稀土对 Fe-36Ni 低膨胀合金凝固组织的影响[J]. 中国稀土学报,2012,30(2):175-180.
(Yu Yanchong, Chen Weiqing, Zheng Hongguang. Effect of cerium and mischmetal on solidification structure of Fe-36Ni invar alloy[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2012,30(2):175-180.)

[13] 于耀,白琴,夏爽,等. 晶界工程处理对 316 和 316L 奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能的影响[J]. 上海金属,2021,43(3):13-18.
(Yu Yao,Bai Qin,Xia Shuang,et al. Effect of grain boundary engineering treatment on intergranular corrosion resistance of 316 and 316L austenitic stainless steels[J]. Shanghai Metals, 2021,43(3):13-18.)

[14] 冯振,宛利鹏,丁海,等. 固溶处理人工时效对不同锰含量的医用 Mg-Mn 合金性能的影响[J]. 轻合金加工技术,2017,45(6):55-58.
(Feng Zhen, Yan Lipeng, Ding Hai, et al. Effects of solid solution and artificial aging on properties of medical Mg-Mn alloys with different contents of Mn[J]. Light Alloy Fabrication Technology,2017,45(6):55-58.)

[15] 谢丝莉,杜艳霞,高荣钊,等. X70 管线钢交流腐蚀的影响因素[J]. 腐蚀与防护,2020,41(2):7-13.
(Xie Sili, Du Yanxia, Gao Rongzhao, et al. AC corrosion influencing factors for X70 pipeline steel[J]. Corrosion and Protection,2020,41(2):7-13.)

[16] 李安鑫,杨吉春,刘香军,等. 稀土 Ce 对 X100 管线钢组织及耐腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金,2023,51(1):52-58.
(Li Anxin, Yang Jichun, Liu Xiangjun, et al. Effects of rare earth Ce on microstructure and corrosion resistance of X100 pipeline steel[J]. Rare Metals and Cemented Carbides,2023, 51(1):52-58.)

[17] Della Rovere C A,Alano J H,Silva R,et al. Characterization of passive films on shape memory stainless steels[J]. Corrosion Science,2012,57:154-161.

[18] Cui Z Y,Chen S S,Wang L W,et al. Passivation behavior and surface chemistry of 2507 super duplex stainless steel in acidified artificial seawater containing thiosulfate[J]. Journal of the Electrochemical Society,2017,164(13):C856-C868.

[19] Freire L, Carmezim M J, Ferreira M G S, et al. The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides[J]. Electrochimica Acta,2011,56(14):5280-5289.

[20] 张树才,李花兵,姜周华,等. 稀土对超级奥氏体不锈钢 S32654 夹杂物变性、析出行为与耐腐蚀性能的影响研究[C]//2018 年(第二十届)全国炼钢学术会议论文集. 成都,2018:239.
(Zhang Shucai, Li Huabing, Jiang Zhouhua, et al. Effect of rare earth on inclusion modification, precipitation behavior and corrosion resistance of super austenitic stainless steel S32654[C]//Proceedings of the 20th National Steelmaking Academic Conference (2018). Chengdu, 2018: 239.)

[21] Chen T,John H,Xu J,et al. Influence of surface modifications on pitting corrosion behavior of nickel-base alloy 718. Part 1: effect of machine hammer peening[J]. Corrosion Science, 2013,77:230-245.

[22] Ekerenam O O,Ma A L,Zheng Y G,et al. Electrochemical behavior of three 90Cu-10Ni tubes from different

manufacturers after immersion in 3.5% NaCl solution[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(4):1701-1716.

[23] Lv S L, Yang Z M, Zhang B, et al. Corrosion and passive behaviour of duplex stainless steel 2205 at different cooling rates in a simulated marine-environment solution[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(9):943-953.

[24] Shao H B, Wang J M, He W C, et al. EIS analysis on the anodic dissolution kinetics of pure iron in a highly alkaline solution[J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12): 1429-1433.

[25] 白怡怡. 典型雾霾组分对 $Ni_2FeCrMo_{0.2}$ 高熵合金的腐蚀作用机制研究[D]. 西安:西安理工大学,2023.
(Bai Yiyi. Study on the corrosion mechanism of $Ni_2FeCrMo_{0.2}$ high-entropy alloy subjected to typical haze componants [D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2023.)

[26] Suo D H, Dai W, Liu Y Y, et al. Optimizing annealing temperature for Duplex Stainless Steel 2205 in acidic NaCl environments according to corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2023, 222: 111374.

[27] Liu C, Revilla R I, Liu Z Y, et al. Effect of inclusions modified by rare earth elements (Ce, La) on localized marine corrosion in Q460NH weathering steel[J]. Corrosion Science, 2017, 129: 82-90.

[28] 张继. 铈对低镍不锈钢中非金属夹杂物和钢组织及性能的影响研究[D]. 北京:北京科技大学,2023.
(Zhang Ji. Effects of cerium on nonmetallic inclusions, microstructure and properties of low-nickel stainless steels[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.)

(上接第515页)

[9] 郭光远.盐湖水氯镁石制取高纯氧化镁工艺研究[J]. 海湖盐与化工,2005,(3):12-13.
(Guo Guangyuan. Study on preparation of high purity magnesium oxide from bischofite in salt lakes[J]. Sea-Lake Salt and Chemical Industry, 2005, (3): 12-13.)

[10] 毕秋艳,党力,曹海莲,等. 青海盐湖镁资源开发与利用研究进展[J]. 盐湖研究,2022,30(1):101-109.
(Bi Qiuyan, Dang Li, Cao Hailian, et al. Development and utilization of magnesium resources in Qinghai salt lakes[J]. Journal of Salt Lake Research, 2022, 30(1): 101-109.)

[11] 李陇岗,钟辉,杨建元. 盐湖水氯镁石制备高纯镁砂的研究进展[J]. 盐湖研究,2004,12(1):57-61.
(Li Longgang, Zhong Hui, Yang Jianyuan. Advances in preparation of magnesia from bischofite in salt lakes[J]. Journal of Salt Lake Research, 2004, 12(1): 57-61.)

[12] 林丽芬. 卤水脱硼和超低硼氧化镁的制备[J]. 无机盐工业,1984,16(4):6-11.
(Lin Lifen. Boronization of brine and preparation of ultra-low boron magnesium oxide[J]. Inorganic Chemicals Industry, 1984, 16(4): 6-11.)

[13] Guo Z Q, Ding Q, Liu L, et al. Microstructural characteristics of refractory magnesia produced from macrocrystalline magnesite in China[J]. Ceramics International, 2021, 47(16): 22701-22708.

[14] 史幸福,刘国彦,王世界,等. 钢渣碱度对镁碳砖侵蚀速率的影响[J]. 耐火材料,2018,52(3):184-187.
(Shi Xingfu, Liu Guoyan, Wang Shijie, et al. Effect of steel slag alkalinity on erosion rates of magnesia carbon bricks[J]. Refractories, 2018, 52(3): 184-187.)

[15] Jia X D, Tian L, Mao S, et al. Slag erosion-resistant coating for periclase-magnesia-aluminum spinel brick [J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 31407-31412.

[16] Mukai K. Wetting and Marangoni effect in iron and steelmaking processes[J]. ISIJ International, 1992, 32(1): 19-25.