



Ce 添加对 AP65 镁合金显微组织及电化学性能的影响

胡程旺¹, 王日初¹, 彭超群¹, 冯艳¹, 王乃光^{1,2}

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 湘潭大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

摘要: 采用熔炼铸造法制备添加不同含量 Ce 的 AP65 镁合金。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和电子探针(EPMA)研究 Ce 对 AP65 镁合金显微组织的影响。采用恒电流放电、动电位极化扫描、化学浸泡研究不同 Ce 含量 AP65 镁合金的腐蚀电化学行为。结果表明: 随 Ce 含量增加, 合金中依次出现棒状或簇状的 Al₄Ce 相和块状的 Al₂Ce 相。Ce 的添加导致 AP65 镁合金的电化学性能明显提高, 添加 0.6%(质量分数)的 Ce 使 AP65 镁合金的平均放电电位从 -1.648 V(vs SCE)负移到 -1.756 V(vs SCE); 添加 4% 的 Ce 使 AP65 镁合金具有较小的腐蚀电流密度($19.66 \mu\text{A}/\text{cm}^2$)和较高的阳极利用率(84.3%), 与未添加 Ce 的 AP65 镁合金相比, 阳极利用率提高 16.6%。

关键词: AP65 镁合金; Ce 添加; 显微组织; 电化学性能;

中图分类号: TG146.2 文献标志码: A

Effect of Ce addition on microstructure and electrochemical performance of AP65 magnesium alloy

HU Cheng-wang¹, WANG Ri-chu¹, PENG Chao-qun¹, FENG Yan¹, WANG Nai-guang^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: AP65 magnesium alloys with different contents of Ce were prepared by melting and casting method. The effect of Ce on microstructures of these alloys was investigated by XRD, SEM and EPMA. The electrochemical corrosion behavior of AP65 magnesium alloy was studied by galvanostatic discharge, potentiodynamic polarization and immersion tests. The results show that the rod-like or cluster-like Al₄Ce phases and the bulk Al₂Ce phases exist in AP65 magnesium alloys with increasing the Ce content, leading to a great improvement of the electrochemical performance. The discharge potential of AP65 alloy is shifted from -1.648 V (vs SCE) to -1.756 V (vs SCE) after adding 0.6%Ce (mass fraction), while AP65 alloy with 4% Ce has the smallest corrosion current density of $19.66 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and highest anode utilization efficiency of 84.3% which is 16.6% higher than that of AP65 alloy without the addition of Ce.

Key words: AP65 magnesium alloy; Ce addition; microstructure; electrochemical performance

镁合金作为一种化学电源阳极材料, 具有放电活性强、能量密度大、相对密度小以及价格低廉等优点, 在电动鱼雷、海洋浮标、声呐和应急灯等水下设备中具有广泛的应用^[1-2]。然而, 由于镁基体的标准电极电位较负, 常作为阳极相与合金中第二相或杂质形成腐

蚀微电偶而加速其自腐蚀, 导致阳极利用率不高, 尤其是当所处环境中含有大量侵蚀性离子(如Cl⁻、ClO⁴⁻)时, 腐蚀更为严重^[3]。此外, 镁阳极在放电过程中, 其表面通常被放电产物氢氧化镁覆盖, 导致活性反应面积减小, 放电活性减弱, 同时造成合金在放电过程

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51401243); 中国博士后科学基金面上资助(2014M552151)

收稿日期: 2014-12-22; 修订日期: 2015-04-20

通信作者: 冯艳, 副教授, 博士; 电话: 0731-88836638; E-mail: fengyanmse@csu.edu.cn

中放电电位正移, 出现极化现象^[4]。

针对以上问题, 目前主要以合金化的方式对镁阳极材料进行改性, 以提高其放电性能, 研究较多的且已经成功应用于大功率海水激活电池的主要有AP65(Mg-6%Al-5%Pb)(质量分数)、AT75 (Mg-7%Al-5%Ti)以及Mg-Hg-Ga合金^[5]。对于本实验中研究的AP65镁合金, Al的添加有助于剥落放电过程中镁阳极表面中的腐蚀产物, 起到去极化的作用, 还对其耐蚀性有一定影响^[6]。适量的Pb则可以促进放电过程中溶解的Al离子在镁电极表面沉积, 加速表面腐蚀产物的剥落, 起到活化镁电极的作用。尽管铅对环境存在污染, 但海水电池一般服役周期短, 且在放电过程中大部分铅沉积在电极表面, 只有少数溶于水中^[7], 削弱了对环境的危害。稀土元素由于具有独特的核外电子排布而表现出独特的性质, 作为合金元素可以起到净化合金熔体^[8]、改善合金组织、增强合金耐腐蚀性等作用^[9-10]。MOHEDANO等^[11]研究表明, AM59镁合金中添加Nd、Gd混合稀土后, 合金中 β -Mg₁₇Al₁₂相减少, 生成阴极性较弱的稀土相, 腐蚀驱动力降低, 微电偶腐蚀效应减弱, 耐蚀性提高, 与杨洁等^[12]的研究结果基本一致。此外, 稀土Ce还可以降低晶界处的电极电位差, 抑制晶间腐蚀, 增强合金抗晶间腐蚀能力^[13]。稀土元素Er能有效改善Mg-Al合金的显微组织, 提高其耐蚀性, 其原因可能是腐蚀过程中Er溶入腐蚀产物Mg(OH)₂的六方晶格中, 提高腐蚀产物膜的致密度, 从而抑制腐蚀过程^[14]。同样, 在AZ91D镁合金中加入Ce和Er的混合稀土后, 其钝化膜中含有少量Ce和Er的氧化物, 可以有效提高钝化膜的致密度和稳定性, 使合金的耐蚀性有所提高^[15]。

AP65镁合金是一种具有较强放电活性的阳极材料, 已成功应用在海水激活电池中为电动鱼雷提供电源, 但在实际应用中仍存在严重的析氢副反应、电位极化等现象。目前, 国内外关于稀土元素Ce添加对AP65镁合金电化学性能的报道鲜有研究。本文作者拟在AP65镁合金中添加单一稀土元素Ce, 研究其显微组织和腐蚀电化学性能的变化, 从而提高AP65镁合金的综合放电性能。

1 实验

采用熔炼铸造法, 以AP65镁合金为基础合金系, 依次添加0.2%、0.6%、2%、4%(质量分数)的稀土元素Ce, 并通以氩气保护, 各合金成分以APCe02、APCe06、APCe2、APCe4表示。采用Quanta-200型

环境扫描电镜(SEM)观察各样品第二相的形貌、分布等显微组织特征, 并结合电子探针分析合金中第二相的元素组成。采用D/Max-2500/PC型X射线衍射仪分析AP65镁合金的主要物相组成, 扫描速度为4(°)/min, 扫描的2θ角度范围是10°~80°。

采用电化学方法测定试样的电化学性能, 电化学仪器为CHI660D电化学工作站, 采用三电极体系进行测量。工作电极为AP65镁合金阳极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 实验温度为25 °C, 电解液为3.5%的NaCl(质量分数)中性溶液。采用恒电流放电法(电流密度为180 mA/cm², 持续时间为600 s)测试阳极的电位—时间曲线; 采用动电位极化扫描法(扫描速度为1 mV/s, 电压范围为开路电位-0.3 V~ -1.2 V)测定试样的动电位极化曲线。

通过恒电流放电法测试镁合金电极在放电过程中的利用率, 外加阳极电流密度为180 mA/cm², 持续时间为1 h。恒电流放电过程中镁合金电极的阳极利用率的计算公式如式(1)所示^[16-17]:

$$\eta = \frac{m_t}{m_r} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为阳极利用率; m_t 为镁合金电极的理论质量损失; m_r 为恒电流放电过程中的实际质量损失。

试样的理论质量损失根据式(2)计算:

$$m_t = \frac{I \times t}{F \times \sum \frac{f_i \times n_i}{a_i}} \quad (2)$$

式中: I 和 t 分别为外加阳极电流密度和放电时间; F 为法拉第常数(96485 C/mol); f_i 、 n_i 、 a_i 分别为第*i*种合金元素的质量分数、相对原子质量和化合价, 其中镁为+2价, 铝为+3价, 铅为+2价, 钇为+3价。

采用化学浸泡法研究试样的腐蚀行为, 将试样用同型号SiC砂纸打磨去除表面氧化层, 保留其经打磨的工作面, 并使其呈10 mm×10 mm的矩形, 非工作面用镍样粉镍样。实验温度为25 °C, 电解液为3.5%的NaCl中性溶液, 浸泡时间为72 h, 并采用SEM观察已清除腐蚀产物试样的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 Ce添加对AP65镁合金显微组织的影响

图1所示为不同Ce含量AP65镁合金的XRD谱。从图1(a)可知, 未添加Ce的AP65合金中由 α -Mg基体和 β -Mg₁₇Al₁₂第二相组成。随着Ce含量增加, 合金中依次出现Al₄Ce(Ce含量大于0.6%)、Al₂Ce(Ce含量大于

4%)两种相(见图1(b)和(c))。合金元素Pb在镁基体中固溶度较高,其平衡极限固溶度为33.4%,并未与Mg、Al形成第二相化合物,主要以合金元素的形式固溶在镁基体中^[17]。

图2所示为不同Ce含量AP65镁合金的背散射像(BSE)。表1所列为各点EPMA成分。由表1可知,AP65镁合金中第二相 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 主要在晶界处不连续分布。Al、Pb元素易在晶界处形成偏聚。添加Ce元素后,AP65镁合金中晶界附近出现棒状的白色第二相(见图2(b)中点E),结合XRD、EPMA可知该相为 Al_4Ce 相,与ZHANG等^[18-19]研究结果一致。从图2(c)~(e)可以看出,随着Ce含量提高, Al_4Ce 相数量递增,并逐渐聚集形成簇状(见点I和K),同时 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量和尺寸减小,并呈岛状孤立分布(见点G和H)。图2(e)所示为APCe4合金的背散射像,合金中簇状 Al_4Ce 相增加,仅有少量 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相(见点J),并出现新的白色块状第二相(见点L),经EPMA分析,该相为 Al_2Ce 相。由表1可知,与镁基体和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相相比, Al-Ce 相中Fe含量更高,原因在于Ce元素活性较高,可以与合金中的Fe形成熔点高、密度大的化合物,达到净化熔体的作用^[8]。

稀土AP65镁合金在凝固过程中,由于 Al_4Ce 相的熔点比 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的高,优先形成,消耗合金中的

一部分Al原子,减少 β 相的形成数量;另一方面,稀土第二相相比于Al-Mg, Al-Ce相具有更大的电负性差值,化学亲和力更高,Al原子更易与Ce形成比较稳定的化合物^[19]。

2.2 Ce添加对AP65镁合金腐蚀电化学性能的影响

2.2.1 极化曲线测试

图3所示为添加不同Ce含量的AP65镁合金电极在25℃的3.5%氯化钠溶液中的动电位极化曲线。由图3可以看出,该极化曲线阳极支和阴极支呈不对称分布,阳极电流密度随电位增加的速率明显高于阴极支的。此外,所有镁合金在阳极极化过程中均无钝化现象,其电极过程仅受活化控制。

表2所列不同Ce含量AP65镁合金电极的腐蚀电位(φ_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})和阳极支塔菲尔斜率(b_a)。一般来说,镁合金的腐蚀速率与腐蚀电位之间无必然关系^[20-21],但腐蚀速率的大小能根据腐蚀电流密度判断,腐蚀电流密度越大则腐蚀速率越大^[20]。从表2可以看出,随着Ce含量的递增,合金的腐蚀电流密度呈先增大后减小的趋势,其中APCe06合金的腐蚀电流密度最大,为45.10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。当合金中Ce含量高于0.6%,腐蚀电流密度明显下降,耐腐蚀性能增强。此外,根据阳极支的Tafel斜率能判断镁合金在阳极

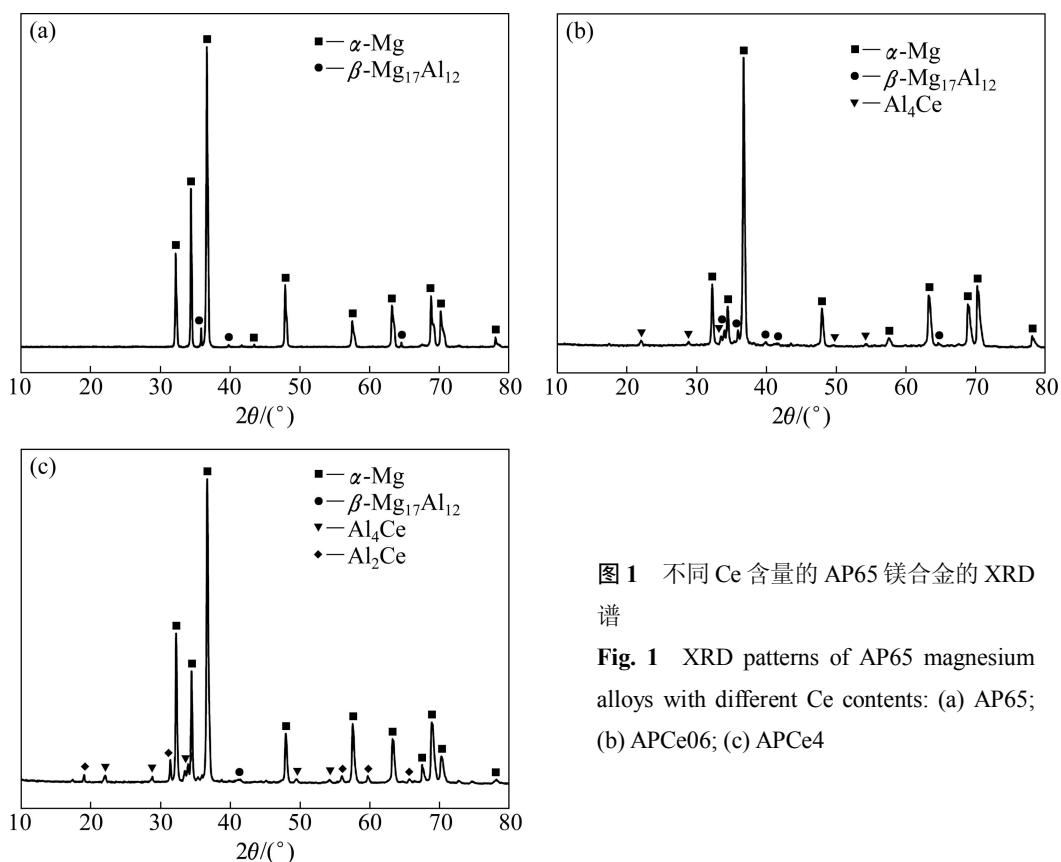


图1 不同Ce含量的AP65镁合金的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of AP65 magnesium alloys with different Ce contents: (a) AP65; (b) APCe06; (c) APCe4

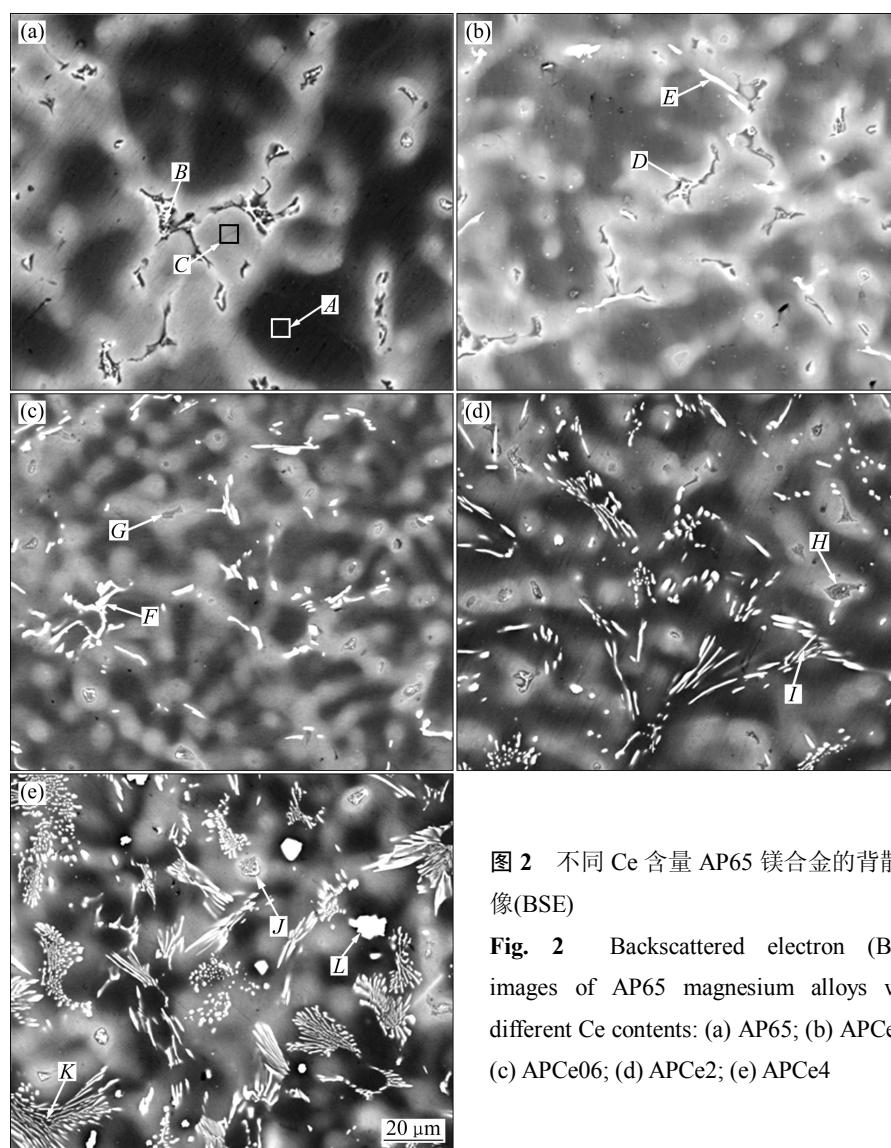


图2 不同Ce含量AP65镁合金的背散射像(BSE)

Fig. 2 Backscattered electron (BSE) images of AP65 magnesium alloys with different Ce contents: (a) AP65; (b) APCe02; (c) APCe06; (d) APCe2; (e) APCe4

表1 图2中各点成分的EPMA分析

Table 1 EPMA analysis on ingredients of different points shown in Fig. 2

| Sample | Point | Mole fraction/% | | | | | Phase analysis |
|--------|-------|-----------------|-------|------|-------|-------|--|
| | | Mg | Al | Pb | Ce | Fe | |
| AP65 | A | 97.57 | 2.26 | 0.15 | — | 0.017 | α -Mg |
| | B | 68.92 | 30.45 | 0.59 | 0.05 | 0.002 | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ |
| | C | 92.16 | 7.03 | 0.78 | 0.02 | 0.015 | α -Mg |
| APCe02 | D | 67.55 | 31.92 | 0.49 | 0.03 | — | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ |
| | E | 46.73 | 41.21 | 0.13 | 11.84 | 0.101 | Al ₄ Ce |
| APCe06 | F | 44.77 | 43.67 | 0.26 | 11.22 | 0.087 | Al ₄ Ce |
| | G | 70.50 | 28.79 | 0.65 | 0.07 | — | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ |
| APCe2 | H | 64.45 | 35.23 | 0.26 | 0.06 | — | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ |
| | I | 43.66 | 44.76 | 0.26 | 11.22 | 0.112 | Al ₄ Ce |
| APCe4 | J | 64.45 | 35.23 | 0.26 | 0.06 | — | β -Mg ₁₇ Al ₁₂ |
| | K | 30.49 | 55.07 | 0.01 | 14.34 | 0.095 | Al ₄ Ce |
| | L | 8.51 | 62.81 | — | 28.49 | 0.196 | Al ₂ Ce |

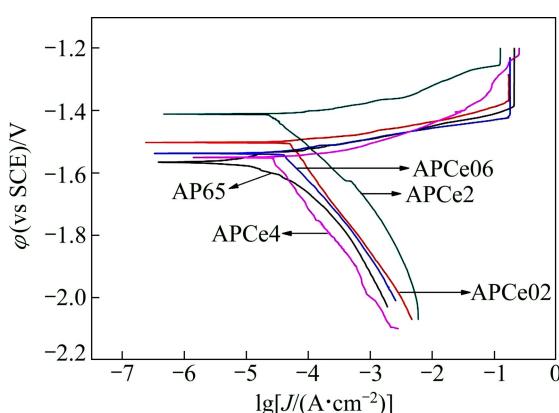


图3 不同Ce含量的AP65镁合金在25 °C的3.5%氯化钠溶液中的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of AP65 magnesium alloys with different Ce contents in 3.5% NaCl solution at 25 °C

表2 不同Ce含量AP65镁合金电极的腐蚀电位(φ_{corr})、腐蚀电流密度(J_{corr})、阳极支塔菲尔斜率(b_a)

Table 2 Corrosion potentials (φ_{corr}), corrosion current densities (J_{corr}), anodic Tafel slope (b_a) of AP65 magnesium alloys with different Ce contents

| Sample | φ_{corr} (vs SCE)/V | J_{corr} /($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) | b_a |
|--------|-----------------------------|--|-------|
| AP65 | -1.567 | 39.86 | 38.25 |
| APCe02 | -1.503 | 41.01 | 37.30 |
| APCe06 | -1.538 | 45.10 | 29.31 |
| APCe2 | -1.412 | 22.58 | 34.53 |
| APCe4 | -1.552 | 19.66 | 75.11 |

极化过程中的活性强弱，斜率越小则活性越强。由表2可知，APCe06合金具有最小的阳极支Tafel斜率，因此该合金在阳极极化过程中表现出较强的放电活性。

镁合金的耐腐蚀性能与第二相的种类、形貌和数量密切相关^[22]。第二相由于具有比镁基体更正的电位而在电极反应过程中充当阴极，加速了镁基体的腐蚀^[23]，且 β -Mg₁₇Al₁₂具有比Al-Ce等稀土相更正的电极电位，因而在加速镁基体腐蚀方面效果更明显^[12]。根据图2(c)可知，APCe06合金的Al-Ce相呈棒状弥散分布，且 β -Mg₁₇Al₁₂相呈岛状在晶界不连续分布，能作为有效阴极相加速镁基体的腐蚀，因而APCe06的腐蚀电流密度比其他镁合金的大。进一步提高Ce的含量使合金中Al-Ce相增多，而 β -Mg₁₇Al₁₂相减少，微电偶腐蚀效应相对减弱，因而耐蚀性提高。这一现象与LIU

等^[24]研究结果基本一致。

2.2.2 恒电流测试

图4所示为添加不同Ce含量的AP65镁合金在25 °C的3.5%NaCl溶液中于180 mA/cm²电流密度下放电600 s的电位—时间曲线。由图4可以看出，各曲线都发生不同程度的极化，即电位随时间延长而正移。原因在于放电过程中产生的腐蚀产物覆盖在电极表面，不能迅速被剥落，导致电极的活性反应面积减小。此外，在AP65镁合金中添加微量Ce(含量小于0.6%)后，其放电曲线较为平稳，说明Ce的添加有利于维持电极平稳的放电。表3所列为镁合金的平均放电电位，可以看出随Ce含量增加合金的电位负移。当Ce含量为0.6%时AP65镁合金的平均电位最负(-1.756 V(vs SCE))，表现出较强的放电活性；当Ce含量超过0.6%时，Ce的增加导致合金放电活性减弱，与之前根据阳极支斜率得出的结论相符。

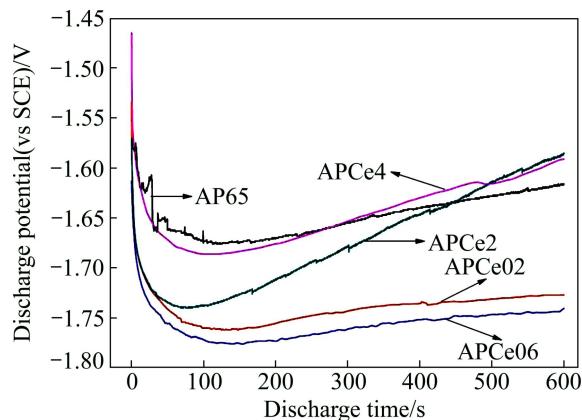


图4 不同Ce含量AP65镁合金在25 °C的3.5%氯化钠溶液中180 mA/cm²电流密度下放电600 s的电位—时间曲线

Fig. 4 Potential-time curves of AP65 magnesium alloys with different Ce contents at current density of 180 mA/cm² for 600 s in 3.5% NaCl solution at 25 °C

表3 不同Ce含量AP65镁合金电极的平均放电电位(φ_{mean})

Table 3 Average discharge potentials (φ_{mean}) of AP65 magnesium alloys with different Ce contents

| Sample | AP65 | APCe02 | APCe06 | APCe2 | APCe4 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| φ_{mean} (vs SCE)/V | -1.648 | -1.740 | -1.756 | -1.673 | -1.646 |

镁合金在放电过程中的活性溶解开始于镁基体与第二相之间的区域。AP65合金中添加微量的Ce后， β -Mg₁₇Al₁₂相尺寸减小且呈岛状分布在晶界，同时合金中形成弥散分布的棒状Al-Ce相，使合金更容易发生活化溶解，电化学活性增强。Ce含量进一步增加后

$\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量急剧减少, Al-Ce相具有比 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相更负的电位, 导致腐蚀驱动力减小。此外, 大量簇状的Al-Ce相交叉分布, 阻碍镁基体的活化溶解, 导致合金活性降低、放电电位正移。

2.2.3 腐蚀产物及形貌观察

图5所示为AP65、APCe0.6和APCe4合金在25 °C的3.5%NaCl溶液中浸泡72 h清除腐蚀产物后的表面腐蚀形貌。AP65镁合金腐蚀表面中主要形成不均

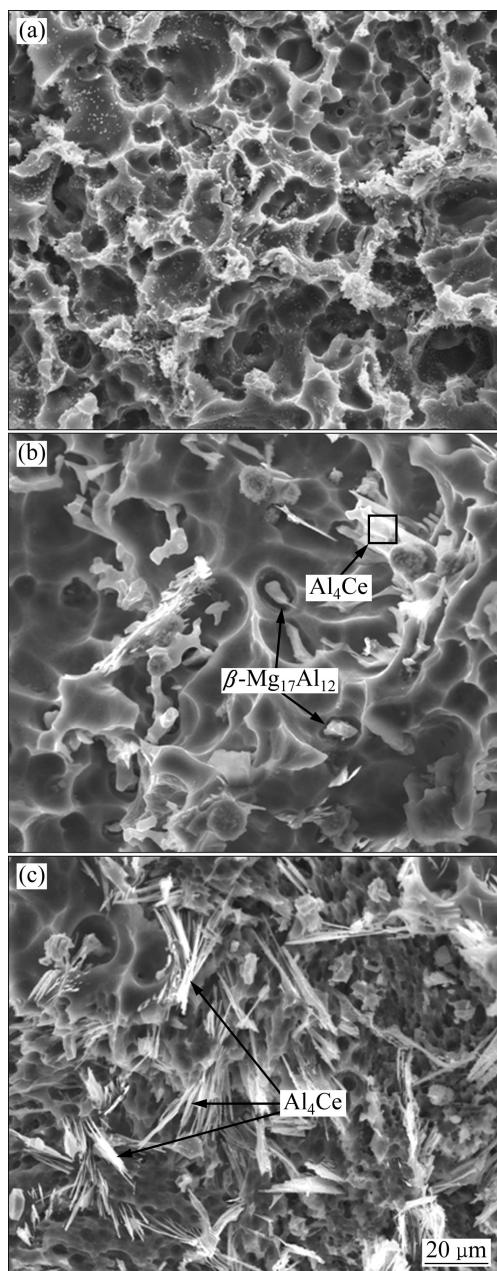


图5 不同Ce含量AP65镁合金在25 °C的3.5%NaCl溶液中浸泡72 h的表面腐蚀形貌

Fig. 5 Surface corrosion morphologies of AP65 magnesium alloys with different Ce contents after immersing in 3.5% NaCl solution at 25 °C for 72 h: (a) AP65; (b) APCe06; (c) APCe4

匀的、深浅不一的腐蚀坑(见图5(a))。原因在于AP65合金中的强阴极性 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相在晶界处不连续分布, 造成局部区域腐蚀严重, 点蚀坑向金属内部深挖, 而其他区域腐蚀程度轻、蚀坑浅。图5(b)所示为APCe0.6合金的腐蚀形貌。合金腐蚀开始于阴极性 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相周围, 发生第二相的脱落, 形成腐蚀坑, 针状的Al4Ce相数量较少, 不能形成腐蚀屏障, 使镁基体发生大面积的均匀腐蚀, 耐腐蚀性能降低。APCe4镁合金中 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相急剧减少, 大量的Al-Ce相彼此交错(见图5(c))。

图6所示为APCe4在25 °C的3.5%NaCl溶液中浸泡72 h后的腐蚀产物XRD谱。由图6可知, 腐蚀产物主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 Al_4Ce , 以及少量 $\text{Mg}_2\text{Cl}(\text{OH})_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 与图5(c)所示吻合。在APCe4合金有大量针状或簇状的Al-Ce相交叉存在于镁基体中, 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等腐蚀产物生成保护性膜, 形成了腐蚀障碍层, 有效阻碍了镁基体的腐蚀, 且 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相数量急剧减少, 阴极相和基体的腐蚀驱动力降低, 从而提高了合金的耐蚀性。

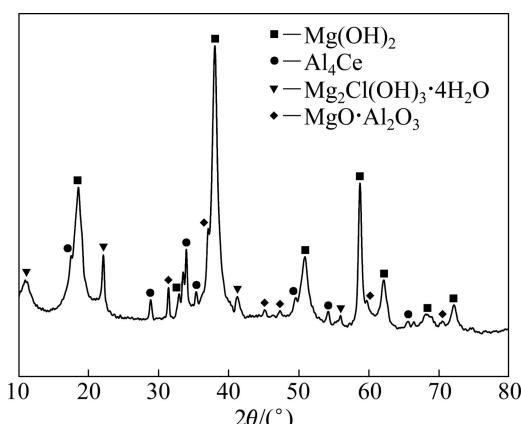


图6 APCe4在25 °C的3.5%NaCl溶液中浸泡72 h后的腐蚀产物XRD谱

Fig. 6 XRD patterns of corrosion product of APCe4 after immersing in 3.5% NaCl solution at 25 °C for 72 h

2.3 Ce添加对AP65镁合金阳极利用率的影响

表4所列为不同含量AP65镁合金电极在25 °C的3.5%氯化钠溶液中180 mA/cm²电流密度下放电1 h的阳极利用率。由表4可知, 添加Ce可不同程度地提高合金的阳极利用率, 原因是Ce具有较高的析氢过电位, 可抑制析氢副反应并提高其阳极利用率^[25-26]。稀土具有净化熔体的作用, 清除合金中的杂质(如Fe), 使其固溶在Al-Ce相中, 能在一定程度上减弱合金的微电偶腐蚀效应, 提高阳极利用率。

镁合金电极的阳极利用率与第二相的数量、分布、形貌有重要关系^[27]。AP65 镁合金中存在不连续分布的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相, 微电偶腐蚀较为严重, 由图 5(a)可知, 存在大块金属颗粒从电极表面脱落, 不能以电化学溶解的方式对外提供电子形成电流, 导致阳极利用率降低。添加微量Ce后, 合金腐蚀较为均匀, 腐蚀坑较浅, 阳极利用率有所提高。当进一步添加Ce时, 合金中形成大量簇状交错分布的Al-Ce相, 且 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量与APCe06 合金相比减少, 因此金属颗粒脱落较少、阳极利用率提高。当Ce含量为 4%时阳极利用率最高, 达到 84.3%。

表4 不同 Ce 含量的 AP65 镁合金在 25 ℃的 3.5% 氯化钠溶液中 180 mA/cm² 电流密度下放电 1 h 的阳极利用率

Table 4 Utilization efficiencies of AP65 magnesium alloy with different Ce contents at 180 mA/cm² for 1 h in 3.5% NaCl solution at 25 ℃

| Sample | AP65 | APCe02 | APCe06 | APCe2 | APCe4 |
|-----------------------------|------|--------|--------|-------|-------|
| Utilization efficiency, η/% | 67.7 | 68.8 | 74.7 | 71.0 | 84.3 |

3 结论

1) AP65 镁合金中添加 Ce 元素使晶界不连续块状分布的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的数量和尺寸明显减少, 形成针状、簇状的 Al₄Ce 相, 当 Ce 含量增加到 4%时, 晶内形成块状的 Al₂Ce 相。

2) 随 Ce 含量的增加, 合金的腐蚀电流密度呈先增大后减小的趋势, 而平均电位则是先负移后正移, 其中 APCe06 镁合金的腐蚀电流密度和平均放电电位分别为 45.10 μA/cm² 和 -1.756 V(vs SCE), 表现出较好的综合电化学性能。

3) 当 Ce 含量为 0.6%, AP65 镁合金具有较高的阳极利用率, 为 74.7%, 而 Ce 含量升高到 4%, 阳极利用率高达 84.3%, 原因在于 AP65 合金中有效阴极相 ($\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相)数量急剧减少, 合金腐蚀驱动力降低。此外 Al-Ce 化合物大量生成, 能提高合金的耐蚀性, 且金属颗粒脱落较少, 阳极利用率提高。

REFERENCES

- [1] 石 凯, 王日初, 彭超群, 解立川, 金和喜, 冯 艳, 陈雅谨. 退火温度对镁合金阳极板材组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1642–1649.
- [2] SHI Kai, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, XIE Li-chuang, JIN He-xi, FENG Yan, CHEN Ya-jin. Effect of annealing temperatures on microstructure and properties of magnesium alloy anode sheet[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(6): 1642–1649.
- [3] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, HU Cheng-wang, FENG Yan, PENG Bin. Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2427–2439.
- [4] LIU Ning, WANG Jian-li, WU Yao-ming, WANG Li-min. Electrochemical corrosion behavior of cast Mg-Al-RE-Mn alloys in NaCl solution[J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(8): 2550–2554.
- [5] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan. Effect of manganese on discharge and corrosion performance of magnesium alloy AP65 as anode for seawater-activated battery[J]. Corrosion, 2012, 68(5): 388–397.
- [6] 冯 艳, 王日初, 彭超群. 海水电池用镁阳极的研究与应用[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 259–268.
- [7] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Researches and applications of magnesium anode materials in seawater battery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(2): 259–268.
- [8] 王乃光, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 张翔宇. 热处理对 Mg-Al-Pb 阳极电化学性能及腐蚀行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1314–1319.
- [9] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, ZHANG Xiang-yu. Influences of heat treatment on electrochemical performances and corrosion behaviors of Mg-Al-Pb anodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1314–1319.
- [10] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, ZHANG Xiang-yu. Influence of aluminium and lead on activation of magnesium as anode[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(8): 1403–1411.
- [11] 张景怀, 唐定骥, 张洪杰, 王立民, 王 军, 孟 健. 稀土元素在镁合金中的作用及其应用[J]. 稀有金属, 2008, 32(5): 659–667.
- [12] ZHANG Jing-huai, TANG Ding-xiang, ZHANG Hong-jie, WANG Li-min, WANG Jun, MENG Jian. Effect and application of rare earth element in magnesium alloys[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2008, 32(5): 659–667.
- [13] 张代东, 张 虎, 于学花, 张晓茹, 宫长伟. 稀土铈对 AZ61A 镁合金组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2011, 36(12): 49–54.
- [14] ZHANG Dai-dong, ZHANG Hu, YU Xue-hua, ZHANG Xiao-ru, GONG Chang-wei. Effect of Ce on microstructure and mechanical properties of AZ61A magnesium alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(12): 49–54.

- [10] 刘楚明, 葛位维, 李慧中, 陈志永, 王 荣, 高艳蕊. Er 对铸态 AZ91 镁合金显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(5): 847–853.
- LIU Chu-ming, GE Wei-xiong, LI Hui-zhong, CHEN Zhi-yong, WANG Rong, GAO Yan-rui. Effect of Er on microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(5): 847–853.
- [11] MOHEDANO M, ARRABAL R, PARDO A, MERINO M C, PAUCAR K, CASAJÚS P, MATYKINA E. Salt spray corrosion behaviour of new Mg-Al alloys containing Nd or Gd[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2013, 48(3): 183–193.
- [12] 杨 洁, 易丹青, 邓姝皓, 王 斌, 柳公器. 微量 Ce 对 AZ91 镁合金微观组织及耐蚀性的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 205–209.
- YANG Jie, YI Dan-qing, DENG Shu-hao, WANG Bin, LIU Gong-qi. Effect of trace Ce on the microstructure and corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2008, 28(4): 205–209.
- [13] 从善海, 熊志红, 王 亮, 付 强. 稀土 Ce 对 Zn-Al-Mg 合金组织和耐蚀性能的影响[J]. 武汉科技大学学报, 2008, 31(3): 323–327.
- CONG Shan-hai, XIONG Zhi-hong, WANG Liang, FU Qiang. Influence of Ce on the structure and corrosion resistance of Zn-Al-Mg alloy[J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2008, 31(3): 323–327.
- [14] ROSALBINO F, ANGELINI E, NEGRI S D, SACCOME A, DELFINO S. Effect of erbium addition on the corrosion behaviour of Mg-Al alloys[J]. Intermetallics, 2005, 13(1): 55–60.
- [15] ROSALBINO F, ANGELINI E, NEGRI S D, SACCOME A, DELFINO S. Electrochemical behaviour assessment of novel Mg-rich Mg-Al-RE alloys (RE=Ce, Er)[J]. Intermetallics, 2006, 14(12): 1487–1492.
- [16] LIN M C, TSAI C Y, UAN J Y. Electrochemical behaviour and corrosion performance of Mg-Li-Al-Zn anodes with high Al composition[J]. Corrosion Science, 2009, 51(10): 2463–2472.
- [17] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, CHEN Bin. Effect of hot rolling and subsequent annealing on electrochemical discharge behavior of AP65 magnesium alloy as anode for seawater activated battery[J]. Corrosion Science, 2012, 64: 17–27.
- [18] ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, CAI Qi-zhou, WANG Li-shi. Effect of mischmetal and yttrium on microstructures and mechanical properties of Mg-Al alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(1): 83–87.
- [19] 张诗昌, 魏伯康, 林汉同, 王立士. 钇及铈镧混合稀土对 AZ91 镁合金铸态组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 11(2): 99–102.
- ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang, LIN Han-tong, WANG Li-shi. Effect of yttrium and mischmetal on as-cast structure of AZ91 alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 11(2): 99–102.
- [20] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 74–79.
- CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 74–79.
- [21] ZHAO M C, LIU M, SONG G L, ATRENS A. Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41[J]. Corrosion Science, 2008, 50(11): 3168–3178.
- [22] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, ZHANG Xiang-yu. Corrosion behavior of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-Zn-Mn alloys in 3.5% NaCl solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(10): 1936–1943.
- [23] ZHAO M C, LIU M, SONG G L, ATRENS A. Influence of the β -phase morphology on the corrosion of the Mg alloy AZ91[J]. Corrosion Science, 2008, 50(7): 1939–1953.
- [24] LIU Wen-juan, CAO Fa-he, CHEN An-na, CHANG Lin-rong, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Corrosion behaviour of AM60 magnesium alloys containing Ce or La under thin electrolyte layers. Part 1: Microstructural characterization and electrochemical behaviour[J]. Corrosion Science, 2010, 52(2): 627–638.
- [25] CAO Dian-xue, WU Lin, SUN Yong, WANG Gui-ling, LÜ Yan-zhou. Electrochemical behavior of Mg-Li, Mg-Li-Al and Mg-Li-Al-Ce in sodium chloride solution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 624–630.
- [26] CAO Dian-xue, WU Lin, WANG Gui-ling, LÜ Yan-zhou. Electrochemical oxidation behavior of Mg-Li-Al-Ce-Zn and Mg-Li-Al-Ce-Zn-Mn in sodium chloride solution[J]. Journal of Power Sources, 2008, 183(2): 799–804.
- [27] ANDREI M, DI GABRIELE F, BONORA P L, SCANTLEBURY D. Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water[J]. Materials and Corrosion, 2003, 54(1): 5–11.

(编辑 王 超)