

Effect of Lanthanum-Cerium Mixed Rare Earth on Electrochemical Behavior of AM60B Magnesium Alloy

Naibao Huang*, Zhongyu Qiu, Jing Ren, Chenghao Liang

Department of Materials Science & Engineering, Dalian Maritime University, Dalian Liaoning
Email: *nbhuang@dlnu.edu.cn

Received: Oct. 7th, 2019; accepted: Oct. 21st, 2019; published: Oct. 28th, 2019

Abstract

The effect of La, Ce mixed rare earth in 3.5% NaCl solution on the electrochemical properties of AM60B magnesium alloy was studied by hydrogen evolution experiment, Mott-Schottky analysis and electrochemical test, and its mechanism was discussed. The results show that the hydrogen evolution corrosion current density of AM60B magnesium alloy decreases; the corrosion potential increases; the corrosion current density decreases; the capacitance arc value increases; the charge reaction resistance R_{ct} increases; and the double layer capacitance C_{dl} decreases, which improves the electrochemical properties of magnesium alloy, which is due to the addition of La, Ce mixed rare earth elements to refine α -Mg grain and weaken the galvanic corrosion of β phase. The occasional corrosion, coupled with the formation of dense La_2O_3 and CeO_2 composite oxide films on the surface of magnesium alloy, effectively blocks the infiltration of Cl^- into the surface of magnesium alloy and suppresses the dissolution of magnesium alloy. The results of Mott-Schottky curve show that the potential range curve of a small amount of La, Ce mixed rare earth AM60B magnesium alloy is linear in the range of $-1.9V - -1.0V$, showing n-type semiconductor characteristics; the donor density N_D decreases and the flat band potential E_{FB} moves negatively. The corrosion resistance of magnesium alloy with rare earth La, Ce was improved.

Keywords

Magnesium Alloy, Mixed Rare Earth Ce and La, Hydrogen Evolution Reaction, Electrochemical Behavior, Mott-Schottky Analysis

镧铈混合稀土对AM60B镁合金电化学行为的影响

黄乃宝*, 邱忠瑜, 任 婧, 梁成浩

*通讯作者。

摘要

本文采用析氢实验、Mott-Schottky分析和电化学测试技术研究了3.5% NaCl溶液中La、Ce混合稀土对AM60B镁合金电化学性能的影响,并探讨其作用机理。结果表明,AM60B镁合金的析氢腐蚀电流密度降低、腐蚀电位升高、腐蚀电流密度降低、容抗弧值增大、电荷反应电阻 R_{ct} 增大、双电层电容 C_{dl} 降低,镁合金的电化学性能提高,其原因归结于添加的La、Ce混合稀土元素细化了 α -Mg晶粒、减弱了 β 相的电偶腐蚀作用,加之镁合金表面形成致密的 La_2O_3 和 CeO_2 复合氧化膜,有效地阻隔 Cl^- 向镁合金表面渗入,抑制了镁合金的溶解。Mott-Schottky曲线测试结果表明,少量添加La、Ce混合稀土AM60B镁合金在-1.9 V~-1.0 V的电位区间曲线呈线性,呈n-型半导体特征,供体密度 N_D 减小,平带电位 E_{FB} 负向移动,添加稀土La、Ce的镁合金耐蚀性得到提高。

关键词

镁合金, 镧铈混合稀土, 析氢反应, 电化学行为, Mott-Schottky分析

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

镁合金是目前工业上应用最轻的金属结构材料和特殊用途的功能材料。镁合金具有密度小,比刚度和比强度高、优良的阻尼性能及机械加工性等优点,广泛应用于航天航空、汽车制造、电子通讯、光学仪器和生物医学等领域[1] [2]。但是,镁合金的耐蚀性能差,在潮湿空气或酸性、中性、弱碱性介质中易遭受腐蚀,这极大地限制了它进一步的应用。目前提高镁合金的耐蚀性能,主要采用改善和优化镁合金成分、相组成与微观结构、加入合金化元素、改善冶金工艺技术和进行表面处理或改性等措施[3] [4] [5]。

稀土是镁合金的重要合金化元素,具有优化合金组织、增强合金耐蚀性能、净化合金溶体、提高合金抗氧化和蠕变性能及合金力学性能等作用。研究表明,在AZ91镁合金中添加稀土La [6]、在Mg-Y-Zr合金中[7]添加稀土Ce元素后,稀土元素能够细化晶粒,使 β 相作为腐蚀屏障阻碍了合金的腐蚀,并改善了合金晶界处Al元素的偏析,提高了合金的电极电位,从而降低了AZ91镁合金的腐蚀速率。李慧明等[8] [9] [10]研究了混合稀土Y和Gd对AZ31镁合金和AZ91镁合金耐蚀性能的影响,发现Y元素在镁合金表面形成一层 Al_2Y 保护层,而Gd元素则形成 Al_2Gd 相,细化了晶粒,降低了稀土镁合金的腐蚀电流密度,增大了阻抗值。张东阳[11]、余坤等[12]在AZ31镁合金中添加稀土Ce、Nd元素,通过盐雾实验和电化学性能检测表明,稀土元素的加入使镁合金中的 α -Mg的固溶度活性下降、 $Mg_{17}Al_{12}$ 相在晶界上分布均匀,晶界上分布着稀土与Mg、Al生成的化合物,增强了耐腐蚀性能。

目前有关添加稀土元素对AZ31和AZ91镁合金的力学性能和腐蚀性能影响的研究较多,然而镧铈混

合稀土对 AM60B 镁合金电化学行为的报道较少[13]。因此,本工作在 NaCl 溶液中采用析氢实验、Mott-Schottky 分析和电化学测试技术研究了 La、Ce 混合稀土(Misch Metal, 以下简称 MM)对 AM60B 镁合金电化学性能的影响,旨在为开发低成本、耐蚀性优良的新型镁合金提供必要依据。

2. 实验

2.1. 材料

实验材料为 AM60B 镁合金,其化学成分为 Al 5.97、Zn 0.14、Mn 0.31、Fe 0.002、Be 0.00082、Si 0.028、Cu 0.0033、Ni 0.00087 (质量分数,%)、余量为 Mg; 以及含有 La 0.32、Ce 0.64 (质量分数,%)的 AM60B 镁合金。

析氢试样线切割加工尺寸为 $20 \times 20 \times 1$ mm, 电化学试样线切割尺寸为 $10 \times 10 \times 1$ mm, 非工作面部分采用绝缘胶进行涂覆。试样经水磨砂纸打磨至 2000#, 先后在去离子水, 无水乙醇 + 丙酮中清洗、吹干, 放置于干燥器中待用。

2.2. 试验方法

采用辰华 660D 型电化学工作站对镁合金试样的电化学性能进行测试。采用三电极体系, 以两种镁合金试样作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂片为辅助电极。

试验前将试样在待测溶液中浸渍 30 min, 待开路电位稳定后进行测试, 极化曲线测试电位范围为 -2.4 V~ 0 V, 扫描速率为 60 mV/min, 塔菲尔外推法拟合得到腐蚀电流密度。交流阻抗测量的频率范围为 10 mHz~100 kHz, 扰动信号为 10 mV, 利用 ZSimp Win 软件对测定结果进行解析。Mott-Schottky 曲线测试频率为 1 kHz, 电位扫描区间为 -2.3 V~ -0.6 V。电化学实验在 25℃的质量分数 3.5%的 NaCl 水溶液中进行。腐蚀电位测试是在 25℃的质量分数 0.035%、0.35%和 3.5% NaCl 溶液的 25℃、35℃和 45℃条件下进行。腐蚀电位待稳定以后读取数据, 系 3 个试样检测数据的平均值。电化学测试试样的有效面积为 1 cm^2 , 其余部分采用绝缘胶封涂。

析氢实验是在 25℃、质量分数 3.5%的 NaCl 溶液中进行, 试验周期为 100 h, 析氢腐蚀电流密度通过生成氢气的体积进行换算而得到[14]。Mott-Schottky 曲线、电化学测试及析氢试验均进行了 3 个平行试样的测试。

镁合金的显微组织采用 Nikon 金相显微镜进行观察。观察前, 用水磨砂纸逐级打磨至 2000#, 然后用无水乙醇超声波清洗 20 min, 放置干燥箱中干燥, 最后用 4%硝酸酒精组成的腐蚀剂对试样表面进行侵蚀。采用 GSM-5600L 型扫描电子显微镜(SEM)对析氢试验后镁合金腐蚀形貌进行观察, 并使用 XD-3A 型 X-射线衍射(XRD)对镁合金的相结构进行表征。

3. 结果与讨论

3.1. 镁合金的显微组织

图 1 所示为 La、Ce 混合稀土 AM60B 和 AM60B 镁合金实验材料的光学显微组织。从图 1(a)中可以观察到, AM60B 合金铸态组织由尺寸较大的呈灰白色的树枝状 α -Mg 固溶体和呈黑色、不连续网状分布的 β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶组织所组成。这些共晶组织呈连续网状结构分布在 α -Mg 相晶界上。

与 AM60B 合金相比, 添加 La、Ce 混合稀土后, 合金铸态组织中晶界处的黑色析出物数量减少, 颗粒状的 β -Mg₁₇Al₁₂ 组织形态呈现出非连续态、弥散分布、出现断网现象, 且 β -Mg₁₇Al₁₂ 共晶相数量明显减少(图 1(b))。添加 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的铸态组织中 α -Mg 相的晶粒尺寸逐渐变小, 说明添加 La、Ce 混合稀土可促进晶粒细化。在溶质再分配作用下, La、Ce 稀土元素在凝固前沿富集并发生共晶反应, 导致在

$\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 共晶相与基体 $\alpha\text{-Mg}$ 之间形成针状、条状细小稀土第二相, 数量明显增多, 在相界面弥散分布, 降低了溶质原子的扩散速度, 并抑制晶粒长大, 从而使二次枝晶增多, 晶粒尺寸减小, 组织细化[15]。

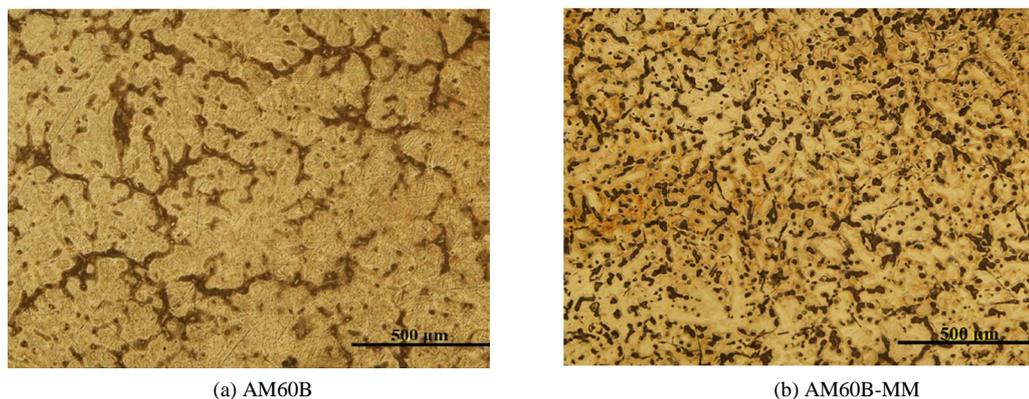


Figure 1. Optical microscopic images of AM60B and AM60B-MM magnesium alloys
图 1. AM60B 和 AM60B-MM 镁合金的光学显微组织

3.2. 析氢试验结果

AM60B 合金与 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金浸蚀 100 h 后的氢气集气试验结果示意图 2。镁合金的析氢腐蚀电流密度随浸蚀时间的延长呈现出增大的趋势, AM60B 合金的析氢腐蚀电流密度随时间的变化幅度较大, 浸蚀 100 h 后达到 $4.35 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 。然而, La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的变化趋势较平缓, 浸蚀 100 h 后析氢腐蚀电流密度为 $2.03 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 比 AM60B 合金的腐蚀电流密度降低了约 50%。结果显示, La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的阴极析氢反应受到阻滞、抑制了镁合金的腐蚀。

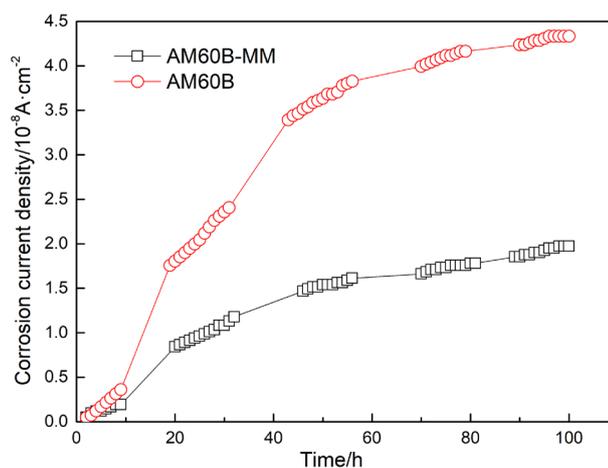


Figure 2. H_2 evolution curves of AM60B and AM60B-MM magnesium alloy
图 2. AM60B 与 AM60B-MM 镁合金合金的析氢曲线

图 3 所示为镁合金在析氢实验 100 h 后的扫描电镜观察照片。其中, 图 3(a)为 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金腐蚀形貌, 图 3(b)为 AM60B 镁合金的腐蚀形貌。观察发现, 添加稀土 La 和 Ce 后的 AM60B 镁合金则出现一些小孔腐蚀形貌(图 3(a)), 而其他区域腐蚀比较均匀。然而, AM60B 镁合金呈大面积的溃疡腐蚀状态, 锈层粗糙、疏松、出现了许多微小的二次裂纹(图 3(b)), 说明发生了比较严重的局部腐蚀。可见, 添加 La、Ce 元素有助于提高 AM60B 合金的耐蚀性能。

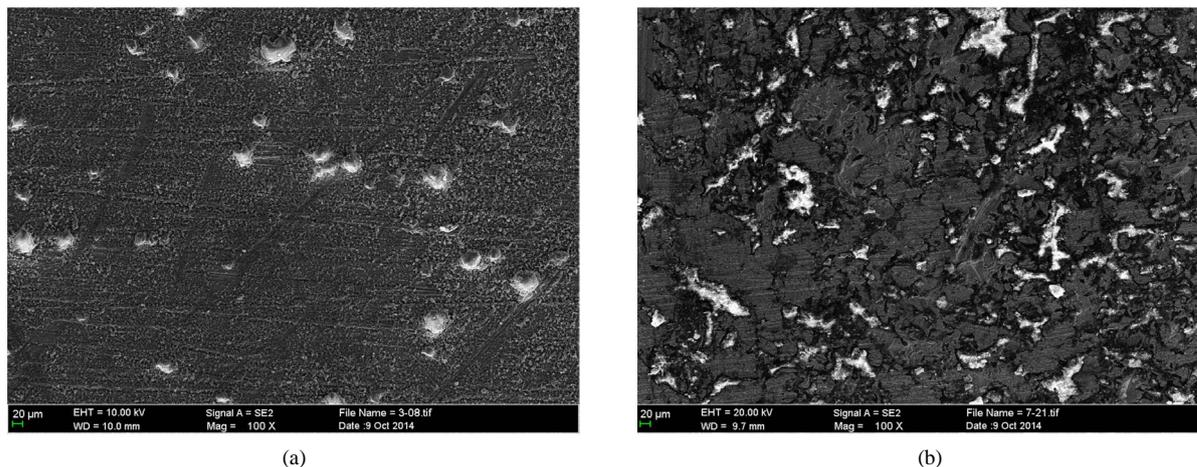


Figure 3. SEM morphologies of AM60B (a) and AM60B-MM (b) magnesium alloy after Hydrogen evolution experiment for 100 h

图 3. 析氢实验 100 h 后的 AM60B-MM (a)与 AM60B (b)镁合金的 SEM 形貌

析氢实验镁合金表面的 X-射线衍射图谱示于图 4。与 AM60B 合金(图 4(a))相比较添加混合稀土 La 和 Ce 的 AM60B 合金组织除了 α -Mg、 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 、 Al_2Mg 、 MgCl_2O_8 等合金相之外,生成 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 、 Al_2Ce 等稀土化合物的 γ 相(图 4(b))。另外,发现 La_2O_3 和 CeO_2 参与了镁合金表面的成膜历程。

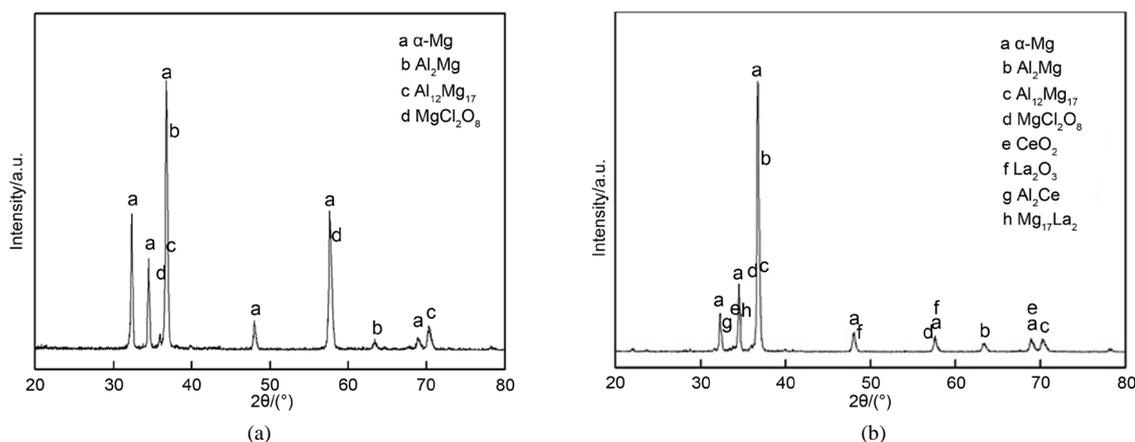
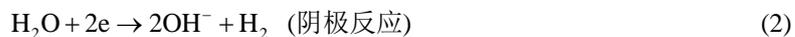


Figure 4. XRD image of AM60B (a) and AM60B-MM (b) magnesium alloy after hydrogen evolution

图 4. 析氢实验后的 AM60BA (a)与 M60B-MM (b)镁合金 X-射线衍射图

AM60B 镁合金中 β 相($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 金属间化合物)作为第二相,相对于 α -Mg 相是阴极相,由于电偶腐蚀效应而加剧 α -Mg 相的腐蚀。所以在 NaCl 溶液中 AM60B 镁合金主要发生电偶腐蚀。由于 NaCl 溶液中 AM60B 镁合金的自腐蚀电位负于析氢反应电位,所以析氢反应是主要的阴极反应过程[16]。镁合金腐蚀过程电极反应如下:



显然,由式(3)可知,每溶解一个镁原子就会产生一个 H_2 分子,所以镁合金的腐蚀速率等于 H_2 的析出速度。

图 2 的镁合金的析氢腐蚀结果表明, La、Ce 混合稀土 AM60B 合金可以改善阴极析氢腐蚀反应。其结果归因于 La、Ce 稀土元素的加入对 AM60B 合金起到促进 α -Mg 分枝和细化 α -M 晶粒的作用、使共晶 $Mg_{17}Al_{12}$ 的数量减少, 在晶界上趋于断续、弥散分布, 减少了有效的活性阴极面积, 减弱了 β 相的电偶腐蚀作用[17] [18] [19], 加之生成具有较低电化学活性的含稀土的 γ 相, 降低了镁合金中 α -Mg 相的腐蚀速率[6], 有效地抑制了 AM60B 合金的阴极析氢腐蚀反应。

3.3. 镁合金的腐蚀电位与动电位极化曲线

图 5 示出不同体系温度和 NaCl 浓度对 AM60B 合金与 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金腐蚀电位的影响。其中, 图 5(a)为 3.5% NaCl 溶液中不同温度、图 5(b)为 25°C 时不同 NaCl 浓度的影响。腐蚀电位是指在没有外加电流时金属达到的一个稳定腐蚀状态时的电位, 反映了金属的热力学特性和电极的表面状态。腐蚀电位值愈负, 系统发生腐蚀的倾向越大; 反之, 腐蚀电位值愈正, 发生腐蚀的倾向越小[20]。由图 5 结果显示, AM60B 合金与 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金腐蚀电位随着溶液中 Cl⁻浓度增大、体系的实验温度升高而负移, 相同条件下 AM60B 合金的腐蚀电位较比 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金负约 30 mV 至 70 mV, 说明前者比后者的腐蚀倾向更为敏感。

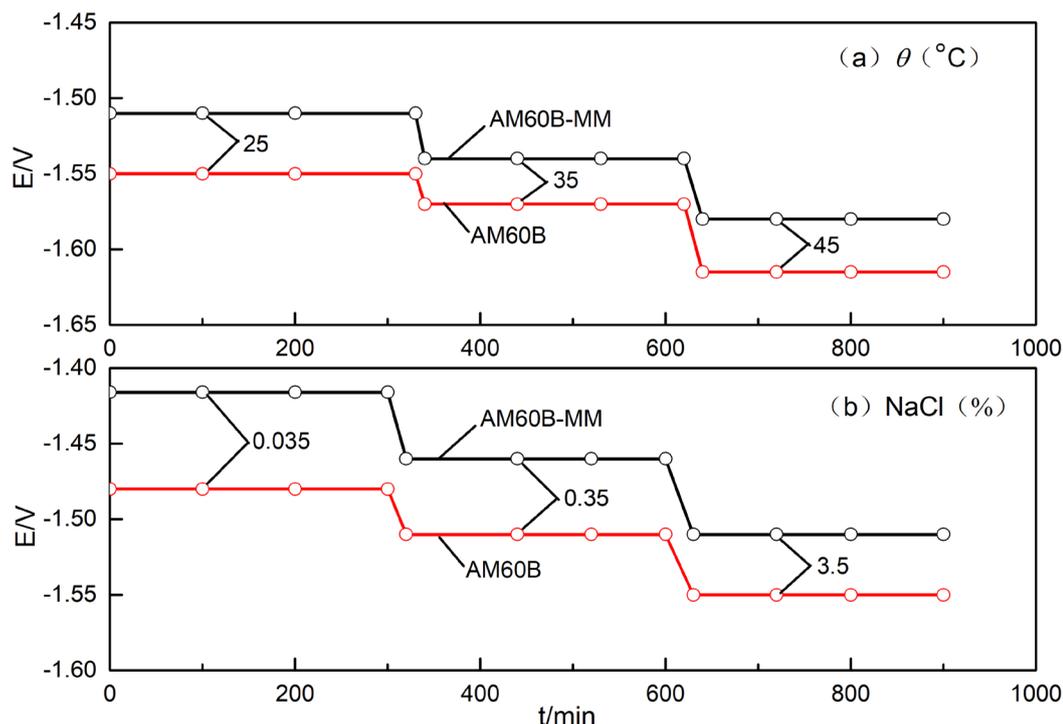


Figure 5. The effect of temperature and NaCl concentration on the corrosion potential of AM60B and AM60B-MM magnesium alloy

图 5. 不同体系温度和 NaCl 浓度对 AM60 镁合金与 AM60B-MM 镁合金腐蚀电位的影响

3.5%NaCl 溶液中 AM60B 合金与 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的极化曲线示于图 6。阳极极化曲线代表镁合金基体或膜层的溶解, 而阴极极化曲线代表着合金与电解质溶液反应发生的析氢过程。由图可见, 与 AM60B 合金试样相比, La、Ce 混合稀土 AM60B 合金试样的阳极极化分支和阴极极化分支均向电流密度减小的方向移动。这说明添加稀土 La 和 Ce 的 AM60B 合金膜能起到良好的物理屏障的作用, 在不同程度上降低了阳极和阴极的反应速度。

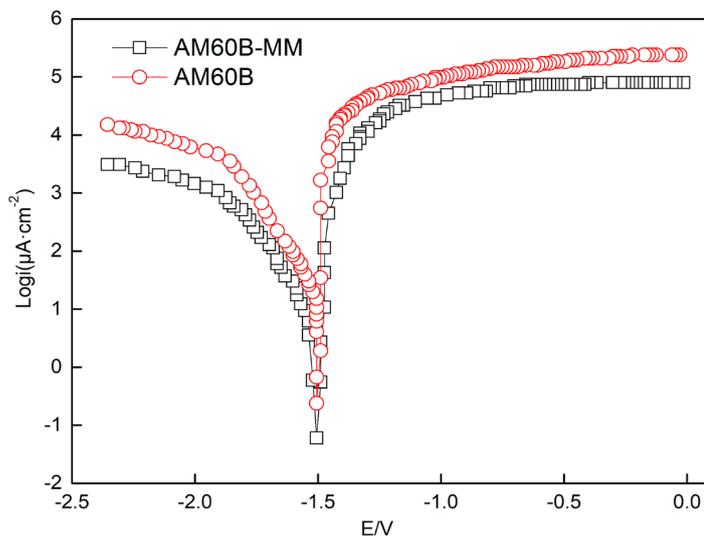


Figure 6. The potentiodynamic polarization curves of AM60B-MM and AM60B magnesium alloy in 3.5% NaCl solution
图 6. 3.5% NaCl 溶液中 AM60B-MM 与 AM60B 镁合金的极化曲线

腐蚀电流密度是评估腐蚀性能的重要动力学参数，它反映了腐蚀反应的速度。采用塔菲尔外推法得到镁合金腐蚀电流密度和腐蚀速度示于表 1。结果表明，AM60B 合金的腐蚀电流密度为 $63.145 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，而 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金则降至 $30.142 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，是前者的一半。表中也列出了镁合金的腐蚀速度，发现腐蚀电流密度与腐蚀速度呈正比关系，腐蚀速度分别为 $1.392 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 和 $0.664 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ 。显然 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的腐蚀速度大幅降低，这一实验结果与图 2 的析氢腐蚀实验结果基本一致。

Table 1. Fitting data of the potentiodynamic polarization curves

表 1. 动电位极化曲线拟合结果

Alloy	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	Corrosion rate/ $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$
AM60B	63.145	1.392
AM60B-MM	30.142	0.664

3.4. 电化学阻抗谱测试结果

图 7 所示为镁合金在 3.5% NaCl 水溶液中开路电位下的电化学阻抗谱。从 Nyquist 图可以看出(图 7(a))，La、Ce 混合稀土 AM60B 合金与 AM60B 合金的阻抗谱图的轮廓相似，都呈现为单容抗弧特征，阻抗表现为一个时间常数。通常，容抗弧圆弧的半径表示电极/溶液界面处电荷传递阻抗[21]，可用来衡量镀层的耐蚀性能；抗弧圆弧的半径愈大，电荷传递阻抗愈越大，耐蚀性能愈好，反之亦然。结果显示，La、Ce 混合稀土 AM60B 合金比 AM60B 合金的容抗弧半径更大，表明具有更高的电荷传递阻抗，阻止腐蚀进一步发生，这与图 6 的极化曲线测试结果一致。

图 7(b) Bode 图的阻抗 - 频率图表明，La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金的低频阻抗模值大幅提高，频率为 10^{-1} Hz 时达到 $5.233 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，而 AM60B 镁合金的阻抗模值降至 $3.6517 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。相位角 - 频率图显存在一个容抗弧，这与 Nyquist 图的一个时间常数较好地吻合，且 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的相位角增大，在较宽的频率内大于 78° ，波峰对应的频率范围变宽，说明耐蚀性能得到提高。

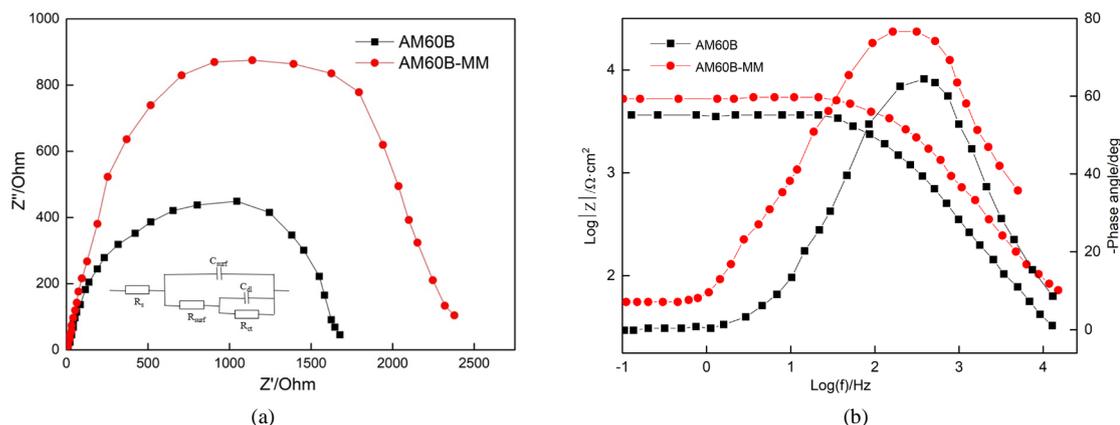


Figure 7. Electrochemical impedance spectroscopy and equivalent circuit diagram of AM60B and AM60B-MM magnesium alloy, (a) Nyquist plots, (b) Bode plots

图 7. AM60B 与 AM60B-MM 镁合金的电化学阻抗谱图和等效电路图。(a) Nyquist 图, (b) Bode 图

两种镁合金采用等效电路拟合[22], 结果示于表 2。其中, R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为腐蚀反应的电荷反应电阻, C_{dl} 为试样和溶液之间的双电层电容; R_{surf} 和 C_{surf} 是由表面腐蚀产物引起的膜电阻和膜电容。 R_{ct} 作为镁合金抗腐蚀性能的特征, R_{ct} 愈大, 镁合金耐蚀性能愈强。由表可知, La、Ce 混合稀土 AM60B 合金的 R_{ct} 值由 $890 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增至 $1524 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, 说明添加稀土 La、Ce 后镁合金表面生成的 La_2O_3 和 CeO_2 氧化膜层增强了屏蔽能力, 有效地阻隔侵蚀性 Cl 向镁合金表面渗入, 减缓了电荷转移历程、导致腐蚀反应的电荷反应电阻增大。同时, 双电层电容 C_{dl} 与镁合金表面氧化膜的孔隙率有关, 添加稀土 La、Ce 后 C_{dl} 值由 $9.542 \times 10^{-5} \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ 降至 $3.126 \times 10^{-5} \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$, 表明镁合金表面形成的 La_2O_3 和 CeO_2 复合氧化膜致密、起到封闭孔隙的作用, 降低了孔隙率。另外, (同时)镁合金膜电阻 R_{surf} 值增大、膜电容 C_{surf} 值减小, 呈现出与 R_{ct} 和 C_{dl} 同样的趋势, 显然与参与成膜的稀土 La^{3+} [23]、 Ce^{4+} [24] 的自愈性能有关。

Table 2. The fitting data from EIS curves of magnesium alloy

表 2. 镁合金的电化学阻抗拟合结果

Alloy	R_s ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{surf} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$)	R_{surf} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$)	R_{ct} ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$)
AM60B	45.18	2.258×10^{-5}	693	9.542×10^{-5}	890
AM60B-MM	42.41	0.981×10^{-5}	1750	3.126×10^{-5}	1524

3.5. 镁合金的 Mott-Schottky 曲线

镁合金表面所形成的氧化膜通常呈现出半导体性能, 氧化膜的半导体性能也直接影响镁合金的耐蚀性能。当氧化膜与电解质溶液相接触时, 可采用 Mott-Schottky 方程分析空间电荷电容(C_{sc})与电位(E) [25]。在 3.5% NaCl 溶液中 AM60B 和 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金的 Mott-Schottky 曲线示于图 8。结果表明, 在 $-1.9 \sim -1.0 \text{ V}$ 电位范畴内, 两种镁合金的 Mott-Schottky 曲线呈线性, 斜率为正, 呈 n-型半导体特征, 且 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金线性区斜率比 AM60B 镁合金的明显增大。

对 $-1.9 \sim -1.0 \text{ V}$ 电位区间的 Mott-Schottky 曲线进行线性拟合, 结果示于表 3。平带电位 E_{FB} 与镁合金基体孔蚀电位有着密切的关系, 当 E_{FB} 下降时, 孔蚀电位随之升高[26]。由表可见, 拟合得到的 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金的 E_{FB} 为 -1.963 V , 明显负于 AM60B 基体的 -1.782 V , 表明添加稀土 La、Ce 的镁合金耐蚀性得到提高。

供体密度 N_D 的变化反映了镁合金氧化膜组成和结构的变化, N_D 越小, 氧化膜被破坏或发生孔蚀概

率就低。Mott-Schottky 曲线斜率与 N_D 成反比, 斜率越大, 供体密度越小。由表可知, AM60B 镁合金的 N_D 值为 $8.642 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 而 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金的 N_D 值降至 $5.939 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 这表明添加 La、Ce 混合稀土 AM60B 合金表面 La_2O_3 和 CeO_2 氧化膜均匀性得到增强、氧化膜层的活性降低, 电子转移困难, 点缺陷(氧空位、阳离子间隙和阳离子空位)的浓度大幅减少[27], 提高了氧化膜层的有序度, 从而增强了耐蚀性能。

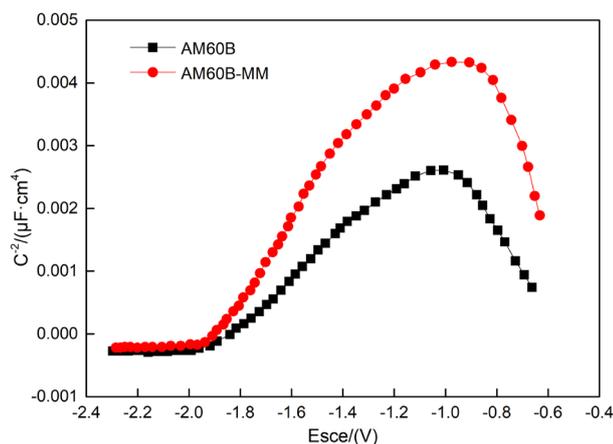


Figure 8. Mott-Schottky curves of AM60B and AM60B-MM magnesium alloy in 3.5% NaCl solution
图 8. 3.5% NaCl 溶液中 AM60B 和 AM60B-MM 镁合金的 Mott-Schottky 曲线

Table 3. Fitting results of Mott-Schottky for AM60B and AM60B-MM magnesium alloy

表 3. AM60B 和 AM60B-MM 镁合金的 Mott-Schottky 拟合数据

Alloy	N_D/cm^{-3}	E_{FB}/V
AM60B	8.642×10^{21}	-1.782
AM60B-MM	5.939×10^{21}	-1.963

4. 结论

1) 3.5% NaCl 溶液中进行 100 h 析氢实验结果, AM60B 镁合金稳定的析氢腐蚀电流密度为 $4.35 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 而少量添加 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金, 析氢腐蚀电流密度降至 $2.03 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$, 表明添加 La、Ce 混合稀土元素细化 α -Mg 晶粒、减弱 β 相的电偶腐蚀作用, 生成具有较低电化学活性的 γ 相, 抑制了 AM60B 合金的阴极析氢腐蚀反应。

2) 3.5% NaCl 溶液中的电化学测试表明, 少量添加 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金的腐蚀电位升高、腐蚀电流密度降低、容抗弧值增大、电荷反应电阻 R_{ct} 增大、双电层电容 C_{dl} 降低, 提高了镁合金的电化学性能, 其原因归结于镁合金表面形成致密的 La_2O_3 和 CeO_2 复合氧化膜, 有效地阻隔 Cl^- 向镁合金表面渗入, 抑制了镁合金的溶解。

3) 3.5% NaCl 溶液中 Mott-Schottky 曲线测试结果表明, 少量添加 La、Ce 混合稀土 AM60B 镁合金在 $-1.9\text{V} \sim -1.0\text{V}$ 的电位区间曲线呈线性, 斜率为正, 呈 n-型半导体特征, 供体密度 N_D 减小, 平带电位 E_{FB} 负向移动, 添加稀土 La、Ce 的镁合金耐蚀性得到提高。

基金项目

国家自然科学基金项目(21676040, 21276036), 科技部重点研发计划(2016YFB0101206), 大连市创新基金项目(2018J12GX053)。

参考文献

- [1] Henderson, S.E., Verdelis, K., Maiti, S., *et al.* (2014) Magnesium Alloys as Abiomaterial for Degradable Craniofacial Screws. *Acta Biomaterialia*, **10**, 2323-2332. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.12.040>
- [2] Dinodi, N. and Shett, A.N. (2014) Investigation of Influence of Medium pH and Sulfate Ion Concentrations on Corrosion Behavior of Magnesium Alloy ZE41. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **50**, 149-156. <https://doi.org/10.3103/S1068375514020112>
- [3] Xie, S.Y., Peng, X.D., Li, J.C., *et al.* (2014) Microstructure and Corrosion Resistance of Mg-5Al-1Sr-2Ca-xY Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **43**, 52-56. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(14\)60051-5](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(14)60051-5)
- [4] 王武孝, 刘雪雍, 王娜, 等. 超声处理对 Mg-9Al-Zn-0.6Ce-1.2Ca 镁合金组织及耐蚀性的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(1): 44-49.
- [5] Holly, J., Horstemeyera, M. and Wang, P. (2010) Comparison of Corrosion Pitting under Immersion and Salt-Spray Environment an ASCAST AE44 Magnesium Alloy. *Corrosion Science*, **52**, 3624-3627. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.07.009>
- [6] 周京, 冯芝勇, 张金玲, 等. La 含量对 AZ91 镁合金耐蚀性能的影响[J]. 太原理工大学学报, 2013, 44(5): 573-578.
- [7] 王文礼, 雷宁宁, 邱玉龙, 等. 合金元素 Ce 对 Mg-Y-Zr 稀土镁合金显微组织和力学性能的影响[J]. 稀有金属, 2018, 42(4): 438-442.
- [8] 李慧明, 谢刚, 李荣兴, 等. 稀土镁合金、AZ31 及 AZ91 负极材料耐腐蚀性能及放电行为的比较[J]. 热加工工艺, 2018, 47(10): 57-60.
- [9] Wang, J., Li, Y., Huang, S., *et al.* (2014) Effects of Y on the Microstructure, Mechanical and Bio-Corrosion Properties of Mg-Zn-Ca Bulk Metallic Glass. *Journal of Materials Science and Technology*, **30**, 1255-1261. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.11.007>
- [10] Zhang, J., Xu, M., Teng, X., *et al.* (2016) Effect of Gd Addition on Microstructure and Corrosion Behaviors of Mg-Zn-Y Alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, **4**, 319-325. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2016.09.003>
- [11] 张东阳, 王林生, 郭斗斗. 稀土镁合金性能研究及应用[J]. 材料导报, 2015, 29(12): 514-516.
- [12] 余琨, 黎文献, 王日初, 等. 稀土 Ce 和 Nd 对 AZ31 镁合金耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2007, 40(11): 6-9.
- [13] 刘文娟, 曹发和, 张昭, 等. 稀土元素 Ce 和 La 合金化对 AM 60 镁合金腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(2): 82-84.
- [14] 李瑛, 张涛, 王福会. AZ91D 镁合金手汗腐蚀机理研究 I. 手汗模拟液中 AZ91D 镁合金腐蚀的动力学规律[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(5): 276-279.
- [15] 李建兴, 张源, 李静媛. 微量 CaO 对 Mg-2Zn-0.5Sr 医用镁合金显微组织、力学性能及康腐蚀性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(2): 463-471.
- [16] 周苗, 刘楚明, 高永浩, 等. 含铜 AZ31 镁合金的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(1): 18-25.
- [17] Liang, C.H., Wang, S.S., Huang, N.B., *et al.* (2015) Effects of Lanthanum and Cerium Mixed Rare Earth Metal on Abrasion and Corrosion Resistance of AM60 Magnesium Alloy. *Rare Metal Materials and Engineering*, **44**, 521-526. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(15\)30031-X](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(15)30031-X)
- [18] 苏娟, 郭锋, 蔡会生, 等. 含铈 AZ91 镁合金的元素分布和组织结构研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(11): 3409-3413.
- [19] Liu, S.F., Li, B., Wang, X.H., *et al.* (2009) Refinement Effect of Cerium, Calcium and Strontium in AZ91 Magnesium Alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 3999-4004. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.09.020>
- [20] 武泉伟, 周洋, 陈峰, 等. Nb 添加对 Ti 基非晶合金腐蚀及力学性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2019, 27(2): 73-80.
- [21] Li, Y., Zhang, T. and Wang, F.H. (2004) Corrosion Behavior of AZ91D Magnesium Alloy in Hand Sweat. *Corrosion and Protection*, **24**, 339-344.
- [22] Liang, C.H., Zheng, R.F. and Huang, N.B. (2009) Conversion Coating Treatment for AZ31 Magnesium Alloys by a Phytic Acid Bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 1857-1862. <https://doi.org/10.1007/s10800-009-9889-z>
- [23] 冯艳, 刘莉, 殷立勇, 等. 稀土元素 La 对 Mg-6Al-5Pb 镁合金组织和腐蚀电化学行为的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2623-2331.
- [24] 雷黎, 王昕, 徐海港. 镁合金铈转化膜在 NaCl 溶液中的腐蚀行为及腐蚀机理[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 125-132.
- [25] 周琮宇, 盛敏奇, 钟庆东, 等. 镁合金在含 F 的 NaOH 溶液中钝化行为的电化学研究[J]. 化学学报, 2010, 68(15):

1487-1493.

- [26] Ningshen, S., Kamachi Mudali, U., Mittal, V.K., *et al.* (2007) Semiconducting and Passive Film Properties of Nitrogen-Containing Type 316LN Stainless Steel. *Corrosion Science*, **49**, 481-496.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.041>
- [27] 刘渝萍, 宋卫华, 陈昌国, 等. AZ31 镁合金阳极氧化膜在 3.5% NaCl 溶液中不同浸泡时间的腐蚀机制[J]. 材料保护, 2013, 46(1): 8-12.