



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

冯 艳¹, 刘 莉¹, 殷立勇², 王日初¹, 李晓庚¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中国电子科技集团第十八研究所, 天津 300381)

摘 要: 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等检测分析稀土元素 La 对 Mg-6%Al-5%Pb(AP65)镁合金(质量分数)显微组织的影响, 并采用恒电流法、动电位极化扫描法和析氢法研究 La 含量对 AP65 镁合金的腐蚀电化学性能的影响。结果表明: 加入 La 能够使 AP65 镁合金 α -Mg 组织得到细化, 生成针状稀土相 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{La})_{17}$ 和块状稀土相 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{La})_{12}$; 添加 La 提高了 AP65 镁合金的电化学活性、耐腐蚀性能和阳极效率, 使 AP65 的平均电位负移; 当 La 含量为 2%(质量分数)时, 平均电位最负为 $-1.73 \text{ V}(\text{vs SCE})$ 。添加 6% La 使 AP65 镁合金的平均析氢速率从 $1.75 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 下降到 $0.02 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 并且使阳极效率从 74.30% 上升到 82.31%。

关键词: AP65 镁合金; La; 显微组织; 耐蚀性; 电化学性能

中图分类号: TG113; TG146.1

文献标志码: A

Effect of lanthanum on microstructure and electrochemical corrosion behavior of Mg-6Al-5Pb alloy

FENG Yan¹, LIU Li¹, YIN Li-yong², WANG Ri-chu¹, LI Xiao-geng¹

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

2. The 18th Research Institute of China Electronics Technology Group, Tianjin 300381, China)

Abstract: The microstructures of Mg-6%Al-5%Pb (AP65) alloys (mass fraction) modified by La were investigated by SEM and XRD. The influence of La on the corrosion property of AP65 alloys were examined by galvanostatic tests, potentiodynamic polarization and hydrogen generation tests. The results show that La addition in AP65 alloys can sufficiently refine α -Mg grain. Net-like phases $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{La})_{17}$ and massive phases $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{La})_{12}$ form in AP65 alloys. The La addition improves the electrochemical activity, corrosion resistance and anode efficiency of AP65 alloy. The mean electrode potential of the AP65 alloy shifts negatively with the addition of La. The most negative mean potential of $-1.73 \text{ V}_{\text{SCE}}$ occurs in the Mg-6%Al-5%Pb-2%La alloy. The hydrogen generation rate decreases from 1.75 to 0.02 $\text{mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ and the anode efficiency increases from 74.30% to 82.31% by adding 6% La to AP65 alloy.

Key words: AP65 Mg alloy; La; microstructure; corrosion resistance; electrochemical property

镁合金阳极材料具有电负性低、比能量高和密度小等优点, 目前已成功应用于海水电池领域, 如大功率水下武器装备的动力电池和小功率、长周期的水中探测仪器类的电池等^[1-2]。目前已经开发应用于大功率海水电池的镁阳极材料有 AP65(Mg-6%Al-5%Pb)、

MTA75(Mg-7%Ti-5%Al)和 Mg-Hg 合金^[3-4]。镁合金阳极材料在海水电池领域虽然得到广泛应用, 但是现有的镁合金阳极材料仍然存在自腐蚀速率大、阳极利用率低等问题, 通常采用在镁阳极中加入合金元素对其性能进行优化^[5-6]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51171101); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20110162120051); 中国博士后基金资助项目(2014M552151)

收稿日期: 2015-03-03; **修订日期:** 2015-07-02

通信作者: 王日初, 教授, 博士; 电话: 13973121940; E-mail: wrc@csu.edu.cn

稀土元素作为重要的合金化元素, 具有独特的核外电子结构, 已经广泛应用于钢铁以及有色金属合金中^[7]。稀土元素能改善镁合金的组织结构, 因为稀土元素在镁合金中的固溶度很低, 容易在固/液界面富集增加成分过冷度, 增加二次枝晶的数量, 从而减小枝晶间距, 使合金的内部组织得到细化, 另外稀土元素与合金中的 Al 结合形成大量的针状第二相, 在晶界聚集, 阻碍晶粒的进一步长大, 从而细化晶粒^[8-11]。稀土元素还能提高镁合金的耐蚀性, 能与合金中的铁、镍等有害杂质结合, 减弱它们的强阴极相作用, 抑制阴极过程中氢气的析出^[12-14]。有研究表明^[15], 在 AM60 镁合金中分别添加 La 和 Ce, 可使 β 相减少, 生成具有更正电势的稀土相, 从而抑制微电偶腐蚀, 且在合金表面可形成含稀土和 Al 的氧化物、氢氧化物的致密腐蚀产物膜, 进而阻碍腐蚀的发生, 其中以添加 0.82% Ce 和 0.59% La(质量分数)的 AM60 镁合金的耐蚀性能最优。同时, 稀土元素能提高镁阳极的电化学活性, 尧玉芬等^[16]研究了添加 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 在 1.0 mol/L MgSO_4 溶液中对 AZ31 镁合金电化学性能的影响, 线扫描结果表明 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 可使镁阳极活化, 恒电流放电结果表明 0.4 mmol/L $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 可大大改善 AZ31 镁合金在电解液中的放电性能。

本文作者研究添加 La 对 AP65 镁合金的显微组织的影响, 从而改善 AP65 阳极的耐蚀性能及放电性能。

1 实验

本实验中原料采用质量分数为 99.99% 的纯镁、99.99% 的纯铝、99.99% 的纯铅, 中间合金为 Mg-30%La, 采用石墨坩埚在井式电阻炉中熔炼, 熔炼温度为 750 °C, 将熔体浇入水冷钢模中。实验合金成分及试样编号如表 1 所列。

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of experimental alloys

Sample	Mass fraction/%			
	Al	Pb	La	Mg
AP65	6.0	5.0	0	Bal.
AP65-1%La	6.0	5.0	1	Bal.
AP65-2%La	6.0	5.0	2	Bal.
AP65-4%La	6.0	5.0	4	Bal.
AP65-6%La	6.0	5.0	6	Bal.

经逐级打磨、抛光的试样用酒精+4%(体积分数)硝酸混合液进行腐蚀, 在金相显微镜下观察显微组织, 用 Quanta MK-200 型环境扫描电镜观察合金的第二相形貌、分布以及腐蚀形貌, 利用日本理学生产的 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪确定合金的主要相组成和腐蚀产物组成。

采用浸泡法通过测析氢体积来测定合金的自腐蚀速率。经 1200 号 SiC 金相砂纸打磨的样品置于 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中浸泡 16 h, 测定浸泡过程中析出氢气的体积。

在 3.5% NaCl 溶液中, 采用标准三电极体系, 其中镁合金试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和 KCl 甘汞电极为参比电极。采用 CHI660D 型电化学工作站测定试样在 180 mA/cm² 电流密度下的电位-时间曲线(测试时间为 600 s)和极化扫描曲线(扫描速度为 2 mV/s, 扫描范围为-2.2~-1.0 V(vs SCE))。

2 结果与分析

2.1 La 对 AP65 镁合金铸态组织的影响

图 1 所示为不同 La 含量的 AP65 镁合金的显微组织。如图 1(a)所示, 在纯的 AP65 镁合金的铸态组织中, 沿着晶界的网状灰白色区域是 Pb 元素偏析区域, B 点处灰色第二相沿晶界不连续分布, 在晶粒内也有少量分布^[14]。La 的加入使 AP65 合金的晶粒明显细化, 从图 1 看出, 添加 La 后, 沿晶界分布的灰白色网状 Pb 偏析区域越来越密集, 说明晶粒尺寸越来越小。添加 1% La 后, 出现了白色针状的第二相。随着 La 含量的增加, 细化程度越明显, Pb 元素在晶界偏析形成的网状灰白色区域逐渐减少, 同时在晶界和晶内处有大量的白色发亮的针状相和块状相产生。

表 2 所列为图 1 中各点能谱成分分析。图 2 所示为添加 4% La 的 AP65 镁合金的 XRD 谱。结合表 2 和图 2 可以看出, 图 1(a)中 AP65 铸态组织主要由 A 点处的基体 α -Mg 和 B 点处的第二相 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{Pb})_{20}$ 组成, 当添加 1% 的 La 时, AP65 铸态组织的基体仍然是 α -Mg, La 取代部分 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{Pb})_{20}$ 相中的 Pb 元素, 生成 D 点处针状的相, 根据文献[17]可知, 此针状相实际上是含 Al、Mg、La, 具有 Al-La 结构的多元复杂金属间化合物, 因此将该相定为 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{La})_{20}$; 当添加 2% La 时, 除了 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{La})_{20}$ 相, 还新出现了 G 点处的块状新相 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{La})_{12}$; 当继续添加 4%、6% 的 La 时, AP65 铸态组织和添加 2% La 的 AP65 铸态组织相组成相同。由于 La 取代 Pb 形成大量新相, 所

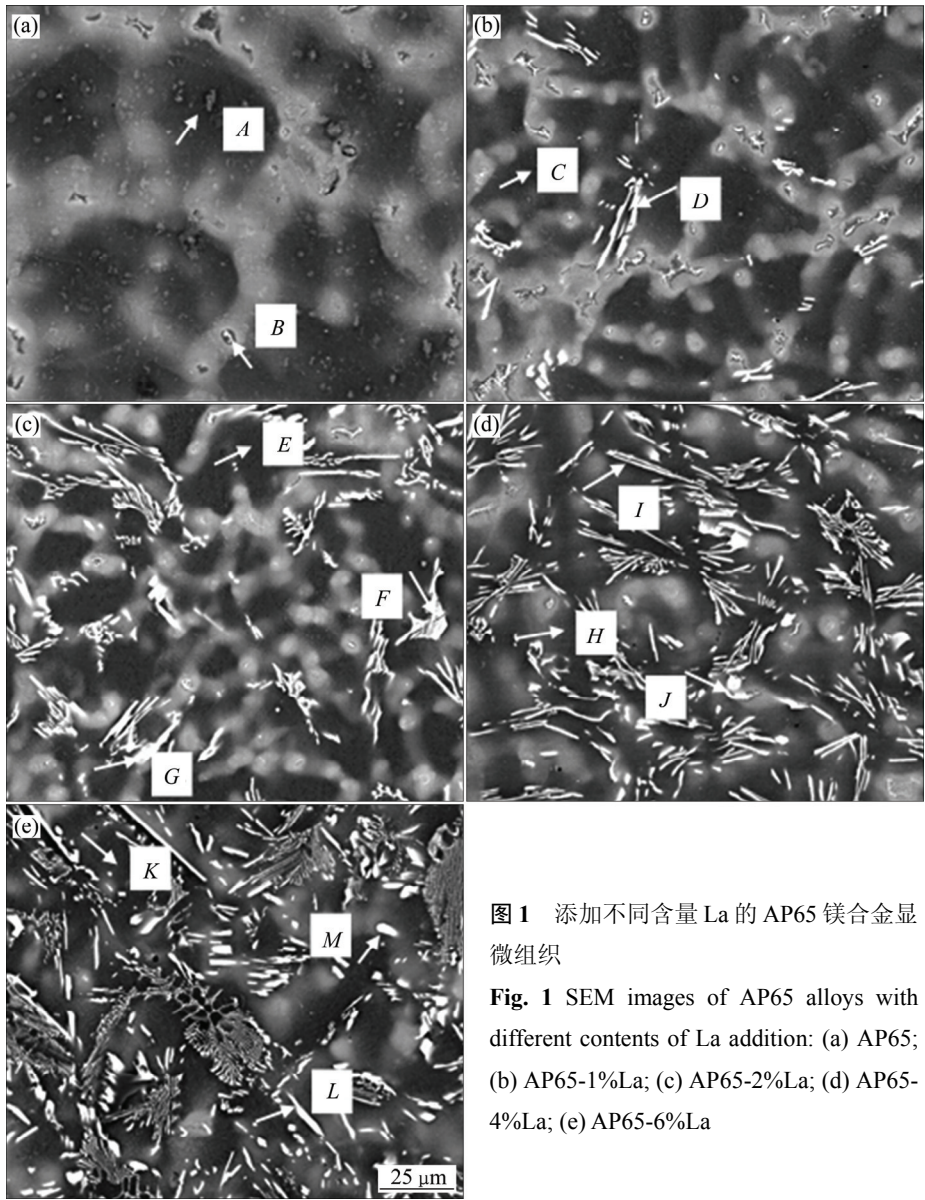


图 1 添加不同含量 La 的 AP65 镁合金显微组织

Fig. 1 SEM images of AP65 alloys with different contents of La addition: (a) AP65; (b) AP65-1%La; (c) AP65-2%La; (d) AP65-4%La; (e) AP65-6%La

表 2 图 1 中各点能谱成分分析

Sample	Point	$x(\text{Mg})/\%$	$x(\text{Al})/\%$	$x(\text{Pb})/\%$	$x(\text{La})/\%$	Phase analysis
AP65	A	97.15	1.58	1.27	0	Mg
	B	79.78	18.08	2.13	0	$\text{Mg}_{80}(\text{Al,Pb})_{20}$
AP65-1%La	C	95.86	2.65	1.31	0.18	Mg
	D	77.31	18.19	0.88	3.62	$\text{Mg}_{80}(\text{Al,L a})_{20}$
AP65-2%La	E	96.62	1.86	1.35	0.17	Mg
	F	78.91	17.55	1.12	2.42	$\text{Mg}_{80}(\text{Al,L a})_{20}$
	G	62.82	31.45	0.86	4.87	$\text{Mg}_{17}(\text{Al,L a})_{12}$
AP65-4%La	H	95.89	2.43	1.40	0.28	Mg
	I	82.24	13.95	1.27	2.54	$\text{Mg}_{80}(\text{Al,L a})_{20}$
	J	52.87	38.49	0.49	8.15	$\text{Mg}_{17}(\text{Al,L a})_{12}$
AP65-6%La	K	97.23	1.27	1.37	0.13	Mg
	L	80.05	16.66	0.60	2.68	$\text{Mg}_{80}(\text{Al,L a})_{20}$
	M	51.60	39.49	0.56	8.35	$\text{Mg}_{17}(\text{Al,L a})_{12}$

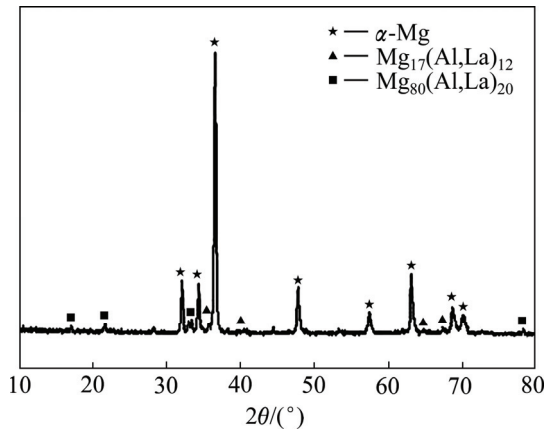


图 2 AP65-4%La 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of AP65-4%La alloy

以 Pb 在晶界处的偏析区域大幅度减少, 合金的元素分布更加均匀。

2.2 La 对 AP65 镁合金析氢行为的影响

镁合金的腐蚀反应类似于纯镁的反应, 总腐蚀反应为: $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ [18]。可以通过测量氢气的析出速率来评价镁合金的耐蚀性 [19]。

图 3 所示为添加 La 的 AP65 镁合金的析氢量与时间关系曲线。从图 3 中可以看出, 添加 La 元素后, AP65 镁合金的析氢腐蚀速率(v_{H_2})显著下降, 随 La 含量的增加, AP65 阳极的析氢腐蚀速率不断下降, 当 La 含量为 6% 时, 合金的析氢腐蚀速率最低。表 3 所列为不同 La 含量的 AP65 镁合金的电化学性能参数。La 的添加使 AP65 的平均析氢速率(v_{H_2})从 1.75 下降到 0.02 mL/(cm²·h)。

如图 1 所示, 稀土元素 La 细化了 α-Mg 基体晶粒, 生成的稀土第二相 Mg₈₀(Al,La)₂₀ 和 Mg₁₇(Al,La)₁₂ 均匀分布在晶内和晶界, 减少了局部腐蚀的程度, 耐蚀性增强; 另外, Mg、Pb 和 La 的标准电极电位分别为 -2.73、-0.13 和 -2.52 V(vs SCE), 在纯 AP65 中生成

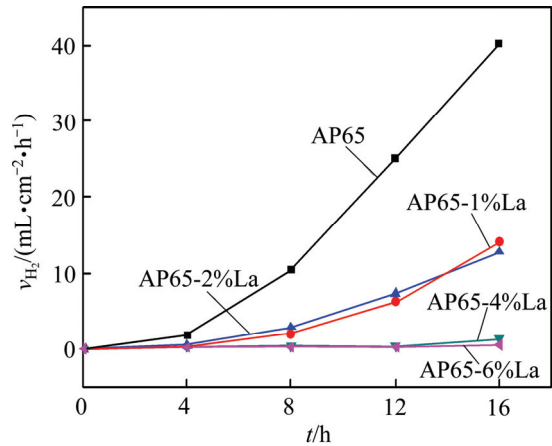


图 3 不同 La 含量 AP65 镁合金的析氢曲线

Fig. 3 Hydrogen evolution curves of AP65 alloys with different contents of La

Mg₈₀(Al,Pb)₂₀ 相, 因含电极电位很正的 Pb, 故呈强阴极性, 易引起 Mg 基体的腐蚀。加入 La 后, 当 Mg₈₀(Al,La)₂₀ 相生成时, La 的电位很负, 化合物的阴极性减弱, 同时 Pb 固溶进基体, 使基体的阳极性减弱, 在与镁基体组成腐蚀原电池时对镁腐蚀溶解的驱动力较小 [20], 因此耐腐蚀性提高。图 4 所示为析氢腐蚀 16 h 后的 AP65-6%La 合金的腐蚀产物 XRD 谱。如图 4 所示, 添加 La 元素后, 改变了镁合金腐蚀层结构 [21], 腐蚀产物由 Mg(OH)₂、La₂O₃、MgO 组成, 与不添加稀土的 AP65 镁合金相比, 组成中多了 La₂O₃。由于 La₂O₃ 的活性低, 对 NaCl 介质不敏感, 可以起到钝化膜的作用, 在一定程度上阻挡了腐蚀的进行。

2.3 La 对 AP65 镁合金电化学性能的影响

图 5 所示为添加不同 La 含量的 AP65 镁合金的动电位极化曲线。从图 5 中看出, 加入 La 后, AP65 镁合金的腐蚀电位明显正移, 说明 La 元素能减小 AP65 镁合金的腐蚀驱动力。表 3 所列为不同 La 含量的 AP65 镁合金的腐蚀电位(φ_{corr})和腐蚀电流密度(J_{corr})。由表 3

表 3 不同 La 含量 AP65 镁合金的电化学性能参数

Table 3 Performance parameters of AP65 alloys with different contents of La addition

Sample	$v_{\text{H}_2}/(\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\varphi_{\text{corr}}(\text{vs SCE})/\text{V}$	$\varphi_{\text{mean}}(\text{vs SCE})/\text{V}$	Anodic efficiency/%
AP65	1.75	47.96	-1.69	-1.52	74.30
AP65-1%La	0.61	39.80	-1.58	-1.67	75.74
AP65-2%La	0.55	17.41	-1.59	-1.73	79.24
AP65-4%La	0.06	28.00	-1.58	-1.69	80.82
AP65-6%La	0.02	33.70	-1.59	-1.61	82.31

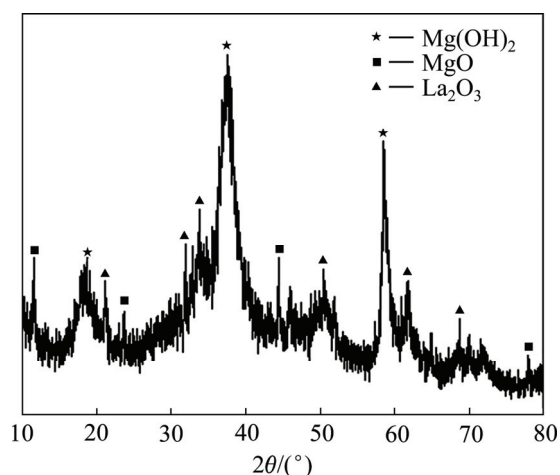


图 4 析氢腐蚀 16 h 后 AP65-6%La 合金腐蚀产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of AP65-6%La corrosion products after H_2 evolution corrosion for 16 h

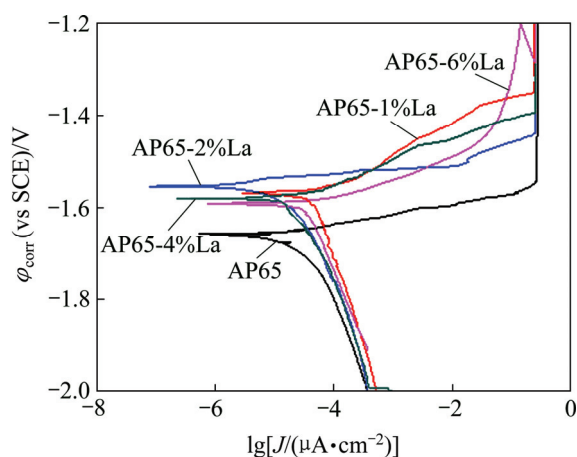


图 5 不同 La 含量的 AP65 镁合金的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of AP65 alloys with different La contents

可知, 添加 La 后, AP65 镁合金腐蚀电流密度明显降低。当 La 含量达到 2% 时, 腐蚀电流密度由 $47.96 \mu A/cm^2$ 降至 $17.41 \mu A/cm^2$ 。当 La 含量继续增加时, 腐蚀电流密度回升至 $33.70 \mu A/cm^2$, 但是仍然比纯 AP65 镁合金的低。

根据极化曲线得到的结果与浸泡析氢实验结果基本相符, 都表明 La 元素能提高 AP65 镁合金的耐腐蚀能力。极化曲线反映的是腐蚀初期的合金腐蚀情况, 当 La 含量较多(4% 和 6%) 时, 由于析出了较多的阴极相, 所以在阴极相与 Mg 基体之间形成的腐蚀微电池比 La 含量较低(1% 和 2%) 时的多, 因此会出现腐蚀电

流密度回升的现象。浸泡析氢实验反映的是较长时间(16 h) 内合金的腐蚀情况, 随着腐蚀的进行, La 含量较高的 AP65 镁合金由于第二相在合金晶界内外均匀分布, 因此, 腐蚀变得均匀, 耐蚀性随着 La 含量的增加而逐渐增强。

图 6 所示为添加不同 La 含量的 AP65 镁合金在恒电流测试过程中的电位-时间曲线。由图 6 可知, 加入 La 后, AP65 阳极材料比纯的 AP65 材料放电更加平稳, 说明 La 具有稳定 AP65 阳极放电电位的作用。在 AP65 中加入 La 使镁阳极在 $180 mA/cm^2$ 放电电流密度下, AP65-La 镁合金的平均放电电位显著负移。由表 3 可知, 当 La 的含量为 2% 时, 平均电位(ϕ_{mean}) 相对于其他几种 La 含量合金的最负, 使 AP65 镁合金的平均电位从 $-1.52 V$ 负移到 $-1.73 V$, 此时镁阳极的放电活性最强。

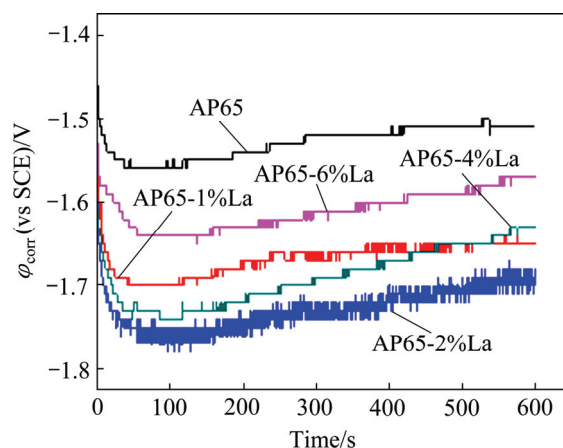


图 6 不同 La 含量的 AP65 镁合金的恒电流电位时间曲线

Fig. 6 Galvanostatic curves of AP65 alloys with different contents of La at current density of $180 mA/cm^2$

合金表面的活化反应开始于 Mg 基体与第二相粒子的界面处, 界面区域的腐蚀导致阳极溶解^[22]。AP65 镁合金中镁基体与第二相 $Mg_{80}(Al,Pb)_{20}$ 的电极电位相差较大, 阳极溶解反应主要发生在镁基体上, 且开始于镁基体与 $Mg_{80}(Al,Pb)_{20}$ 相的界面^[23], 所以溶解区域有限, 放电活性低。加入 La 元素后, 生成化合物 $Mg_{80}(Al,La)_{20}$ 和 $Mg_{17}(Al,La)_{12}$, 该两相的电位较负, 恒流放电时在外界电流的作用下也参与了失电子的阳极溶解反应, 且 $Mg_{80}(Al,La)_{20}$ 和 $Mg_{17}(Al,La)_{12}$ 两相均匀分布于晶内, 阳极初始放电活性点增加, 放电反应在合金表面均匀、全面的发生, 因此对放电活性有促进作用。图 7 所示为 AP65 镁合金及添加 La 元素 AP65

镁合金电极在 3.5% 氯化钠溶液于 180 mA/cm^2 电流密度下放电 600 s 后表面的 SEM 像。从图 7(a) 可以看出, 纯 AP65 镁合金在放电后表面被一层致密的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产物覆盖, 因此合金在放电过程中不容易和电解液接触, 导致合金的活性反应面积较小, 放电活性较弱且电位较正。从图 7(b) 看出, AP65-2%La 合金表面的腐蚀产物呈龟裂的泥土状且裂缝较大, 与基体附着力差, 在放电的过程中不断从试样表面剥落, 使得 Mg 基体不断的暴露在电解液中, 从而使合金保持较高的电化学活性和较负的电位。图 7(c) 中 AP65-4%La 合金的腐蚀形貌与图 7(b) 中 AP65-2%La 合金的腐蚀形貌类似, 但腐蚀产物膜裂缝少得多, 电解液不能有效地与合金表面接触, 因此, AP65-4%La 的电化学活性较 AP65-2%La 合金的减弱。

当 La 含量达到 2% 时, AP65 镁合金的平均电位最负, 随着 La 含量继续增加到 4% 和 6%, 第二相 $\text{Mg}_{80}(\text{Al}, \text{La})_{20}$ 和 $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{La})_{12}$ 数量继续增加, 放电将产生较多的 La_2O_3 腐蚀产物, 该腐蚀产物对 NaCl 介质不敏感, 虽也随 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等腐蚀产物一起剥落, 但数

量较多时在一定程度上阻挡了腐蚀的进行, 因此导致合金表面的放电活性降低。

由表 3 可知, 添加 La 元素后, AP65 镁合金阳极效率提高, 且随着 La 含量的增加, 阳极效率不断增加。图 8 所示为不同 La 含量的 AP65 镁合金于 180 mA/cm^2 电流密度下放电 1 h 后清除腐蚀产物后电极表面形貌二次电子像。从图 8(a), (c), (e) 看出, 纯 AP65 工作电极去掉腐蚀产物后, 表面凹凸不平, 随着 La 含量的增加, 电极表面越来越平坦。在高倍下(见图 8(b), (d), (f)) 可以看出, 纯 AP65 镁合金电极表面形成了许多较深的坑, 说明在放电过程中有大量的金属块脱落, 这些金属块在放电时不能产生电流, 导致电流效率降低。相比之下, 添加 La 的 AP65 镁合金表面清除腐蚀产物后, 表面均匀分布针状的第二相, 伴随着少量金属块从电极表面脱落。说明在放电过程中, 合金较均匀地溶解, 针状的第二相在基体内交错分布, 作为屏障减少了块状的 Mg 基体脱落, 从而提高了 AP65 镁合金的阳极效率。另外, 加入 La 元素有效地抑制析氢腐蚀, 进一步提高阳极效率。

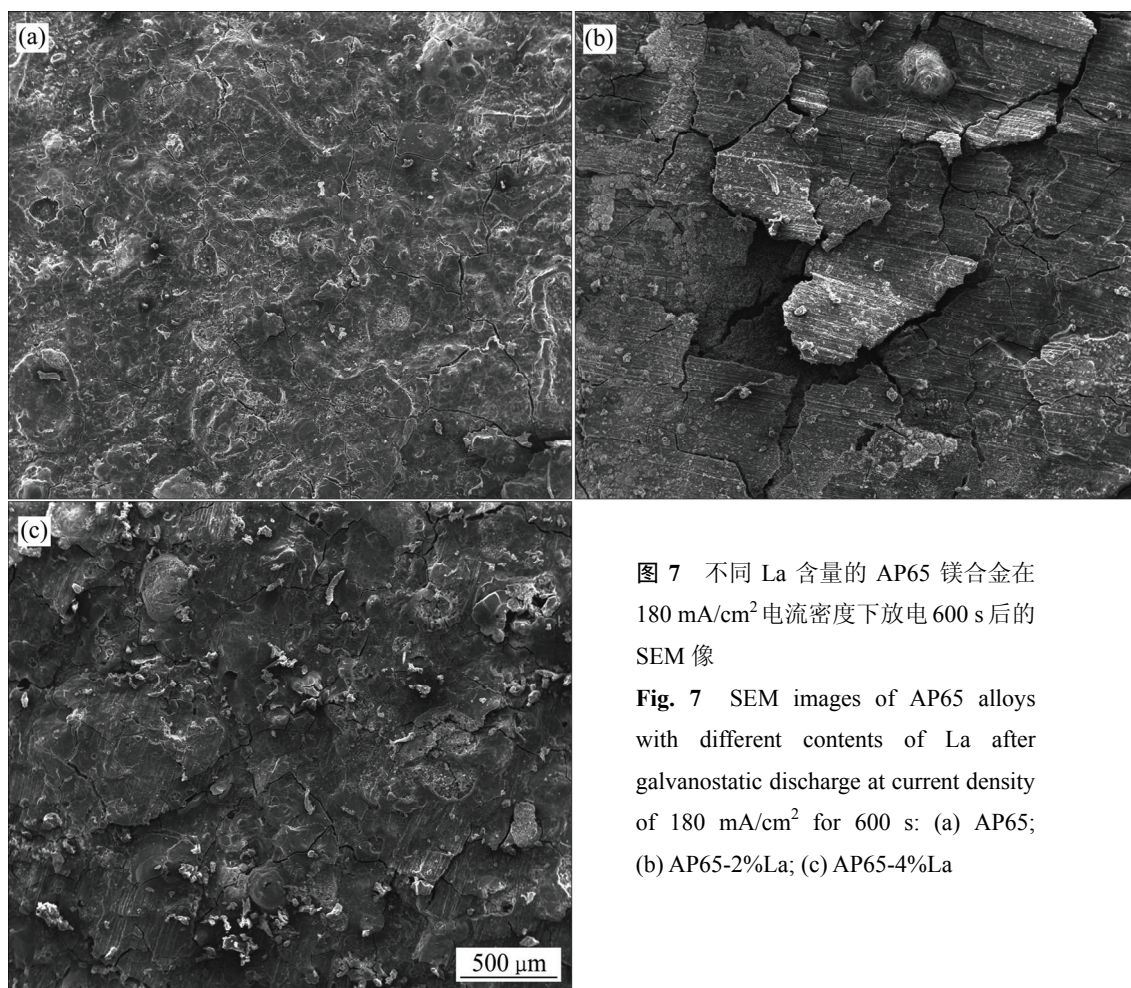


图 7 不同 La 含量的 AP65 镁合金在 180 mA/cm^2 电流密度下放电 600 s 后的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of AP65 alloys with different contents of La after galvanostatic discharge at current density of 180 mA/cm^2 for 600 s: (a) AP65; (b) AP65-2%La; (c) AP65-4%La

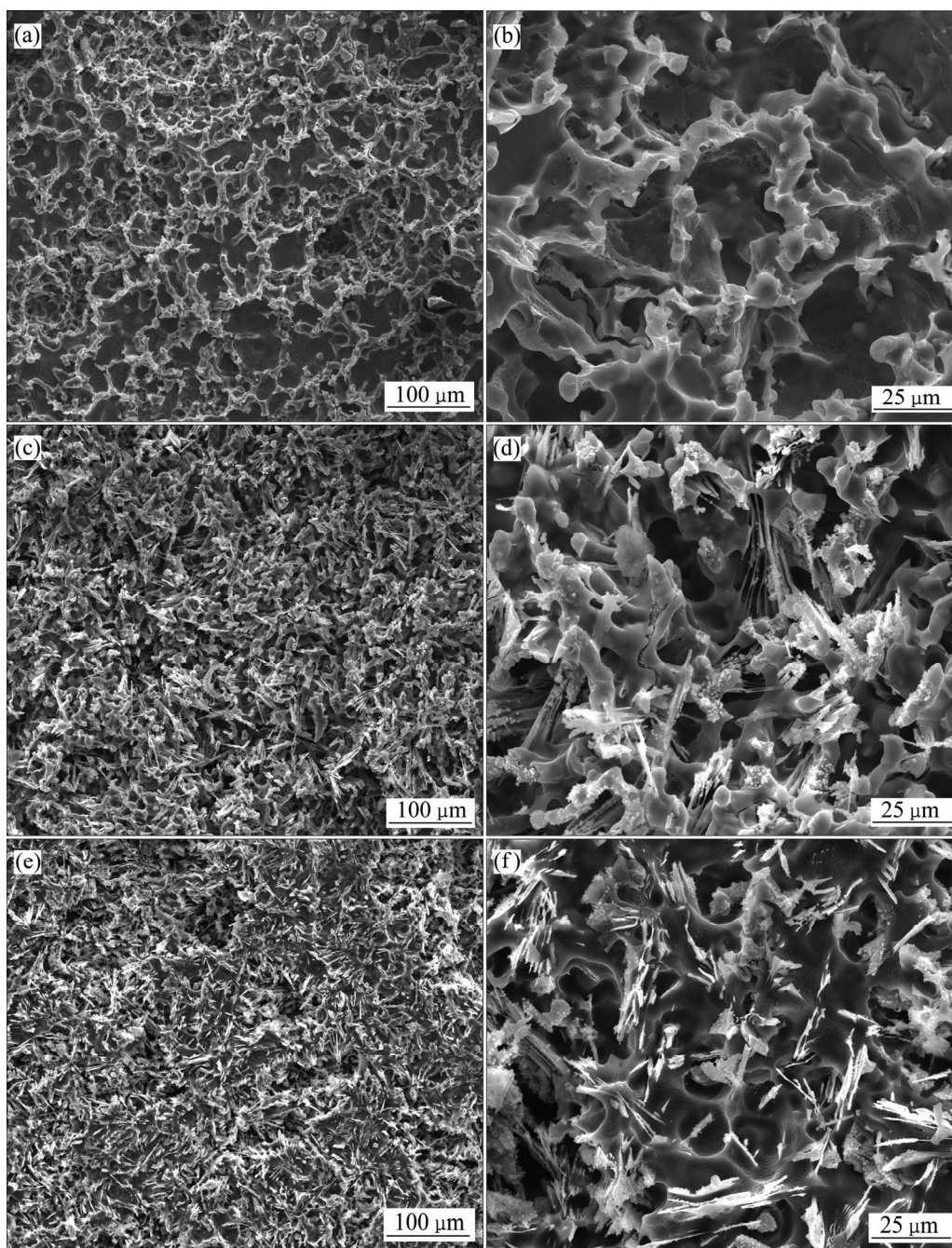


图 8 不同 La 含量的 AP65 镁合金在 180 mA/cm^2 电流密度下放电 1 h 清除表面腐蚀产物后的 SEM 像

Fig. 8 Low magnification((a), (c), (e)) and high magnification((b), (d), (f)) SEM images of AP65 alloys with different contents of La addition discharged at current density of 180 mA/cm^2 for 1 h after removing surface corrosion products: (a), (b) AP65; (c), (d) AP65-2%La; (e), (f) AP65-4%La

3 结论

1) La 元素能够使 AP65 镁合金组织得到细化, 并且生成针状稀土相 $\text{Mg}_{80}(\text{Al},\text{La})_{17}$ 和块状稀土相

$\text{Mg}_{17}(\text{Al},\text{La})_{12}$ 。

2) La 元素改善了合金的显微组织, 提高了 AP65 镁合金的电化学活性和耐腐蚀性能。AP65-2%La 的平均电位最负, 为 -1.73 V ; 6% La 的添加使 AP65 镁合金的平均析氢速率从 1.75 下降到 $0.02 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 并且使阳极效率从 74.30% 上升到 82.31%。

REFERENCES

- [1] BALASUBRAMANIAN R, VELUCHAMY A, VENKATAKRISHNAN N. Gasometric corrosion-rate studies of magnesium alloy in magnesium batteries[J]. *Power Sources*, 1994, 52(2): 305–308.
- [2] ZHAO H Y, BIAN P, JU D Y. Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea battery[J]. *Journal of Environmental Science Supplement*, 2009, 21(1): S88–S91.
- [3] 宋玉苏, 王树宗. 海水电池研究及应用[J]. *鱼雷技术*, 2004, 12(2): 4–8.
- SONG Yu-su, WANG Shu-zong. Research and application of sea water battery[J]. *Torpedo Technology*, 2004, 12(2): 4–8.
- [4] 王乃光. AP65 镁合金在氯化钠溶液中电化学行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 14–17.
- WANG Nai-guang. Research on electrochemical behavior of AP65 magnesium alloy in sodium chloride solution[D]. Changsha: Central South University, 2013: 14–17.
- [5] 王树宗. 鱼雷动力电池技术发展水平概述[J]. *海军工程学院学报*, 1994, 1(14): 95–105.
- WANG Shu-zong. The overview of the development level of torpedo power battery technology[J]. *Journal of Naval Academy of Engineering*, 1994, 1(14): 95–105.
- [6] 蔡年生. 国外鱼雷动力电池的发展及应用[J]. *鱼雷技术*, 2003, 11(1): 12–16.
- CAI Nian-sheng. The development and application of the torpedo power battery abroad[J]. *Torpedo Technology*, 2003, 11(1): 12–16.
- [7] PAN Fu-sheng, ZHOU Shou-ze, SHI Gong-qi, DING Pei-dao. The study and application of the rare earth aluminium alloy of China[J]. *Light Alloy Fabrication Technology*, 1990(3): 1–12.
- [8] 王立世, 段汉桥, 魏伯康, 张诗昌. 混合稀土对 AZ91 镁合金组织和性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2002, 3: 12–14.
- WANG Li-shi, DUAN Han-qiao, WEI Bo-kang, ZHANG Shi-chang. Effects of RE on microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2002, 3: 12–14.
- [9] 张代东, 张 虎, 于学花, 张晓茹, 宫长伟. 稀土钪对 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.
- 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, 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-wei, LI Hui-zhong, CHEN Zhi-yong, 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] 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. Effect 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.
- [12] SENATOROVA O G, UKSUSNIKOV A N, LEGOSHINA S F, FRIDLYANDER I N, ZHEGINA I P. Influence of different minor additions on structure and properties of high-strength Al-Zn-Mg-Cu alloy sheets[J]. *Materials Science Forum*, 2000, 331/337: 1249–1254.
- [13] 周学华, 卫中领, 陈秋荣, 陈开生, 黄元伟. 含稀土耐蚀 Mg-9Al 铸造镁合金腐蚀行为研究[J]. *腐蚀与防护*, 2006, 27: 487–491.
- ZHOU Xue-hua, WEI Zhong-ling, CHEN Qiu-rong, CHEN Kai-sheng, HUANG Yuan-wei. Corrosion behavior of die-cast Mg-9Al magnesium alloy with RE addition[J]. *Corrosion & Protection*, 2006, 27: 487–491.
- [14] MAKAR G L, KRUGER K. Repassivation of rapidly solidified magnesium-aluminium alloys[J]. *International Materials Reviews*, 1993, 38(3): 138–153.
- [15] LIU Wen-juan, CAO Fa-he, CHANG Lin-rong, ZHANG Zhao, ZHANG Jian-qing. Effect of rare earth element Ce and La on corrosion behavior of AM60 magnesium alloy[J]. *Corros Sci*, 2009, 51(6): 1334–1343.
- [16] 尧玉芬, 陈昌国, 刘渝萍, 司玉军. 镧对 AZ31 镁合金电化学行为的影响[J]. *中国稀土学报*, 2009, 27(5): 688–692.
- YAO Yu-fen, CHEN Chang-guo, LIU Yu-ping, SI Yu-jun. Effect of lanthanum salt on electrochemical behavior of AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2009, 27(5): 688–692.
- [17] 樊 昱, 吴国华, 高洪涛, 李冠群, 翟春泉. La对AZ91D镁合金力学性能和腐蚀性能的影响[J]. *金属学报*, 2006, 42(1): 35–40.
- FAN Yu, WU Guo-hua, GAO Hong-tao, LI Guan-qun, HUO Chun-quan. Effect of La on the mechanical property and corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2006, 42(1): 35–40.
- [18] 宋光玲. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988: 59–62.
- SONG Guang-ling. Magnesium corrosion and protection[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988: 59–62.

- [19] 黎文献. 镁及镁合金[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 512–513.
LI Wen-xian. Magnesium and magnesium alloy[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 512–513.
- [20] LIU Wen-juan, CAO Fa-he, CHEN An-na, CHANG Lin-rong, ZHANG Jian-qing, CAO Chu-nan. Corrosion behavior of AM60 magnesium alloy containing Ce and La under thin electrolyte layers[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 627–638.
- [21] 段汉桥, 王立世, 蔡启舟, 张诗昌, 魏伯康. 稀土对 AZ91 镁合金耐腐蚀性能的影响[J]. 中国机械工程, 2003, 14(20): 1789–1792.
DUAN Han-qiao, WANG Li-shi, CAI Qi-zhou, ZHANG Shi-chang, WEI Bo-kang. Effects of rare earth (RE) on corrosive resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. China Mechanical Engineering, 2003, 14(20): 1789–1792.
- [22] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, PENG Chao-qun, LI Wen-xian. Influence of Ga content on electrochemical behavior of Mg-5at%Hg anode materials[J]. Materials Transactions, 2008, 49(5): 1077–1080.
- [23] 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 sea-water activated battery[J]. Corrosion, 2012, 68(5): 388–397.

(编辑 王 超)