



轧制对 Mg-Al-Pb-La 镁合金腐蚀 电化学行为的影响

杨 明, 史银春, 陈文正, 王日初, 冯 艳

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用熔炼铸造和塑性变形方法制备 Mg-Al-Pb-La 镁合金。采用扫描电镜和 X 射线衍射等方法研究轧制对 Mg-Al-Pb-La 镁合金显微组织的影响, 采用动电位极化和恒电流放电等方法研究轧制对 Mg-Al-Pb-La 镁合金腐蚀电化学行为的影响。结果表明: 轧制使 Mg-Al-Pb-La 镁合金的晶粒细化、第二相破碎、再结晶程度降低、Mg-Al-Pb-La 镁合金的放电活性增强、耐蚀性变差和阳极效率降低; 当轧制变形量为 40% 时, 镁合金的综合放电性能优良, 在电流密度 180 mA/cm^2 下平均放电电位和阳极效率分别为 $-1.749 \text{ V (vs SCE)}$ 和 $(82.9 \pm 0.2)\%$ 。

关键词: Mg-Al-Pb-La 镁合金; 轧制; 显微组织; 腐蚀电化学行为

文章编号: 1004-0609(2017)-08-1603-08

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

海水激活电池可以作为某些水下设备的电源, 如电动鱼雷和声呐等^[1-2]。镁合金具有较高的能量密度, 较负的标准电极电位和相对较低的密度, 适合作为海水激活电池、镁空气电池和海水溶解氧电池等电池的阳极^[3-4]。目前, Mg-Hg-Ga、Mg-Al-Pb 和 Mg-Al-Tl 等阳极材料已经被用于各种电池中^[5-6]。Mg-Al-Pb 阳极材料被广泛应用于海水激活电池中, 尤其是具有较负的腐蚀电位的 AP65 镁合金, 该合金的名义成分为 Mg-6%Al-5%Pb(质量分数, %)^[7-8]。

镁合金活性很高但耐蚀性差, 其表面经常被放电产物覆盖, 这导致其放电活性受到影响。所以对镁合金而言, 存在激活和钝化之间的矛盾。选择一种合适的阳极材料对海水激活电池的性能具有很大的影响。一般可以采用包括合金化、塑性变形和热处理等方法改善镁合金的腐蚀电化学性能^[7]。稀土元素是一种适合添加在镁合金中的合金元素, 对镁合金具有熔体净化和提高耐蚀性的作用^[9-10]。胡程旺等^[11]研究发现, 稀土元素 Ce 可以使 AP65 镁合金中 $\beta(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 相细化并形成 Al-Ce 相, 提高 AP65 镁合金的电化学性能。稀土可以使 Mg-Al-Pb-Ce-Y 镁合金具有比纯镁、AZ31 和 Mg-Al-Pb 镁合金更强的耐蚀性和更好的放电性能^[12]。冯艳等^[13-14]研究发现, 稀土元素 La 可以使 AP65 镁合金的晶粒细化并在组织中生成较多弱阴极

稀土相, 改善 AP65 镁合金的放电活性和耐蚀性。塑性变形也可以极大地改变镁合金的显微组织, 进而极大地影响镁合金的腐蚀电化学性能。王乃光等^[7]研究发现, 热挤压均可以使 AP65 镁合金的放电活性增强, 这是因为挤压后晶粒细化且晶粒更加均匀。史银春等^[15]研究发现, 热挤压使 Mg-Al-Pb-La 镁合金的晶粒和 $\beta\text{-Al}_{11}\text{La}_3$ 等第二相破碎细化, 导致该镁合金耐蚀性变差, 但放电活性和阳极效率却得到提高。

热轧可以细化镁合金晶粒, 使第二相、晶体缺陷以及晶粒取向发生变化^[16-17]。本文作者通过熔炼铸造和塑性变形等方法制备 Mg-Al-Pb-La 镁合金, 研究不同轧制变形量下镁合金显微组织的演变规律及其对腐蚀电化学行为的影响, 为高性能 Mg-Al-Pb-La 镁合金阳极材料的制备提供理论指导。

1 实验

采用熔炼铸造法制备 Mg-Al-Pb-La 镁合金(简称 AP65-La), 化学成分如表 1 所列。将铸态 AP65-La 镁合金在 $330 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶 16 h, 然后在 $420 \text{ }^\circ\text{C}$ 固溶 2 h, 冷水淬火。将淬火态 AP65-La 镁合金在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 挤压成板材, 挤压速度和挤压比分别为 3 m/min 和 9:1。挤压态

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(2016JJ2147)

收稿日期: 2016-12-07; 修订日期: 2017-04-20

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

表1 AP65-La 镁合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of AP65-La alloy (mass fraction, %)

Al	Pb	Mn	Zn	La	Mg
6.0	5.0	0.1	0.05	1.0	Bal.

AP65-La 镁合金板在 175 °C 时效 2 h 再热轧, 轧制变形量为 20%~60%。

以轧制态镁合金的轧面作为被检测表面。采用环境扫描电子显微镜(SEM, FEI-Quanta 200, 带 EDS) 观察 AP65-La 镁合金组织和恒电流放电后腐蚀表面形貌。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/Max-2500)分析相组成, 测试的扫描角度为 10°~80°, 扫描步长为 0.02°, 铜靶。采用电子背散射衍射仪(EBSD, Helios Nanolab 600i)观察试样轧面的晶粒取向和再结晶程度, 试样用离子减薄法在离子减薄仪(Gatan 691)上制备。

电化学测试采用三电极体系, AP65-La 镁合金作为工作电极, 饱和 KCl 甘汞电极作为参比电极, 铂电极作为辅助电极。采用 3.5%NaCl(质量分数)溶液作为电解液, 实验温度为(25±1) °C。动电位极化和交流阻抗测试在 Zahner 电化学工作站(IM6ex)上完成, 动电位极化测试时的扫描速度为 1 mV/s, 扫描电压范围为 -1.9~-1.1 V。恒电流放电测试在辰华电化学工作站(CHI660D)上完成, 电流密度为 180 mA/cm², 放电时间为 600 s, 测试阳极效率的放电时间为 3600 s。阳极效率(η)和放电过程理论质量损失量(w_t)可由式(1)计算^[18]:

$$\eta = (w_t / w_a) \times 100\% \quad (1)$$

式中: w_t 是试样在恒电流放电过程中的理论质量损失量; w_a 是放电过程中的实际质量损失量。阳极效率测试前, 先称取 AP65-La 镁合金试样的初始质量。放电完成后, 在超声波清洗机中用铬酸溶液(200 g/L CrO₃+10 g/L AgNO₃)清洗试样表面的放电产物 5 min, 然后将溶液换成无水乙醇继续超声清洗 5 min, 最后将试样烘干并称取最后质量, 再由式(1)计算对应的阳极效率。

2 结果与讨论

2.1 轧制对 AP65-La 镁合金显微组织的影响

图 1 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金的背散射像(BSE)。从图 1 可以看出, AP65-La 镁合金在轧制前后

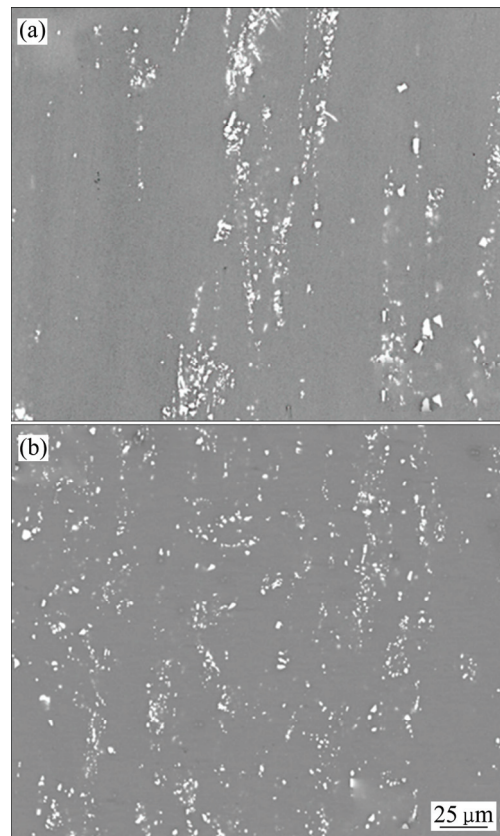


图1 轧制前后 AP65-La 镁合金的背散射像(BSE)

Fig. 1 Backscattered images (BSE) of AP65-La alloys before and after rolling: (a) 0; (b) 40%

的显微组织中均含有较多的颗粒状和块状第二相。轧制前合金组织中存在沿着挤压方向分布的带状组织。轧制导致第二相逐渐破碎、第二相的数量相应增加, 分布也更均匀, 带状组织逐步不明显。

图 2 和表 2 列出了轧制前后 AP65-La 镁合金中第二相的显微组织及能谱分析结果。根据相关研究和 EDS 谱^[14-15], AP65-La 镁合金中第二相主要是 β -Al₁₁La₃ 和 Al-Mn。图 3 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金的 XRD 谱。由图 3 可知, 图谱中并未出现 Al-Mn 相对应的衍射峰, 这是因为 AP65-La 镁合金在轧制前后的显微组织中主要的第二相为 β -Al₁₁La₃ 相, Al-Mn 数量少, 未检测出。这与元素 Al 优先和合金元素 La 结合生成稀土相有关^[15]。

图 4 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金的晶粒取向图。由图 4 可知, 轧制前 AP65-La 镁合金轧面上主要是基面(0001)和少数区域的(11 $\bar{2}$ 0)和(10 $\bar{1}$ 0)面。随轧制变形量增加, 基面(0001)的比例增加, 非基面(10 $\bar{1}$ 0)和(11 $\bar{2}$ 0)的比例逐渐降低。研究表明, 镁合金中(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)和(10 $\bar{1}$ 0)面分别具有不同的表面能, (0001)面的表面能最低, 一般情况下最稳定, 耐蚀性

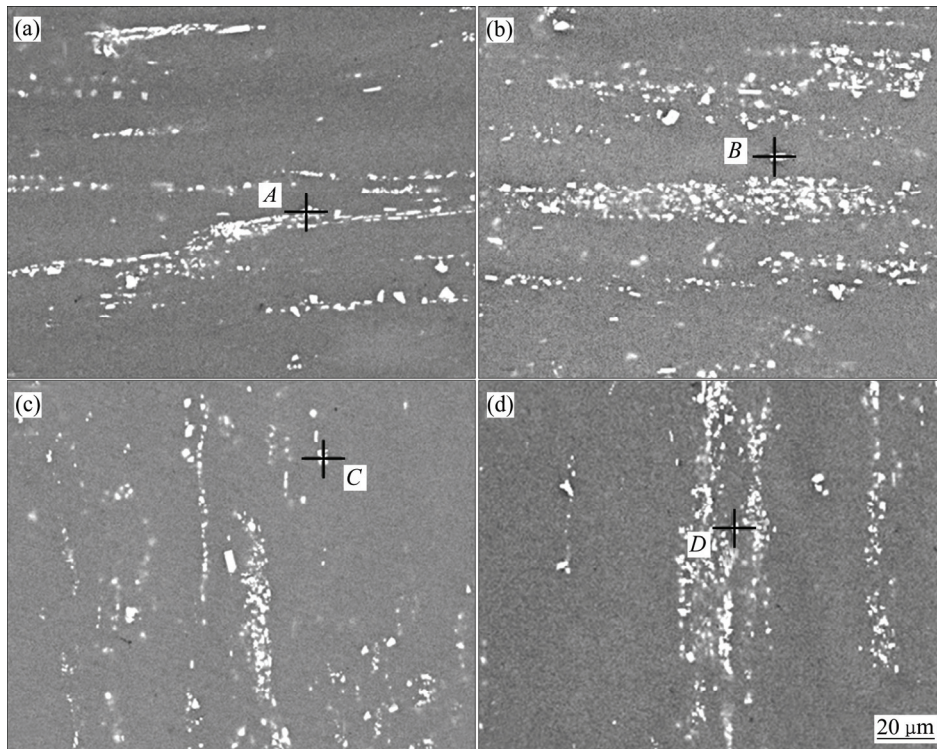


图 2 轧制前后 AP65-La 镁合金中第二相的显微组织及能谱分析位置

Fig. 2 Microstructures of second phase and EDS analysis position of AP65-La alloys before and after rolling: (a), (b) 0; (c), (d) 40%

表 2 AP65-La 镁合金相的 EDS 分析

Table 2 Element contents of different phases in AP65-La alloys identified by EDS

Rolling deformation/%	Position	x/%						Phase
		Mg	Al	Mn	La	Pb	Zn	
0	A	58.59	33.38	—	6.79	1.24	—	β -Al ₁₁ La ₃
	B	44.88	40.85	9.69	3.27	0.70	0.61	Al ₁₁ Mn ₄
40	C	63.69	29.82	—	6.80	—	—	B-Al ₁₁ La ₃
	D	36.98	49.26	9.85	3.92	—	—	Al ₁₁ Mn ₄

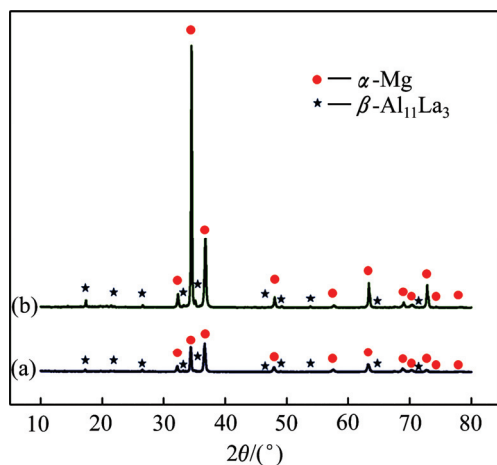


图 3 轧制前后 AP65-La 镁合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of AP65-La alloys before and after rolling: (a) 0; (b) 40%

较好, (11 $\bar{2}$ 0) 和 (10 $\bar{1}$ 0) 面的表面能较高而耐蚀性较差^[16]。从晶粒取向图中可以看到, 随轧制变形量增加, 晶粒破碎且平均晶粒尺寸减小。轧制前 AP65-La 镁合金的平均晶粒尺寸为(26.8±8.4) μm, 40%轧制变形量时的晶粒尺寸为(9.5±3.5) μm, 此时晶粒波动范围小, 分布更均匀。

图 5 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金的再结晶图。再结晶图中的红色区域表示仍处于形变状态的晶粒, 蓝色区域表示已经发生再结晶的晶粒, 而黄色区域表示中间状态的晶粒^[14]。轧制前后 AP65-La 镁合金的再结晶情况呈现较大变化。轧制前 AP65-La 镁合金是挤压状态, 再结晶程度高。轧制使再结晶区域逐渐减少, 形变区域逐渐扩大, 总体上再结晶程度逐渐降低。

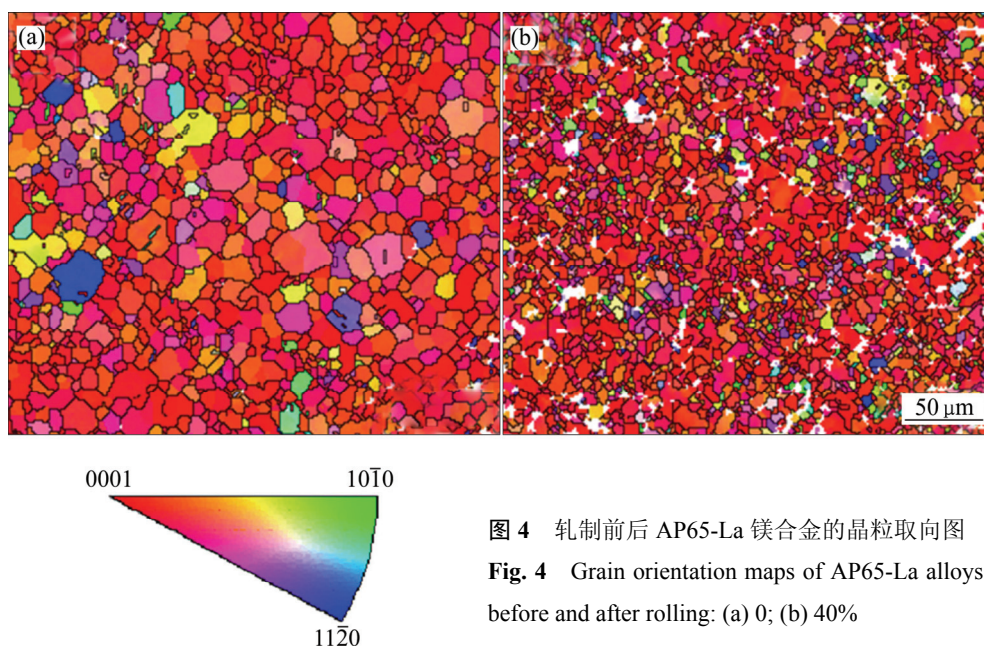


图4 轧制前后 AP65-La 镁合金的晶粒取向图
Fig. 4 Grain orientation maps of AP65-La alloys before and after rolling: (a) 0; (b) 40%

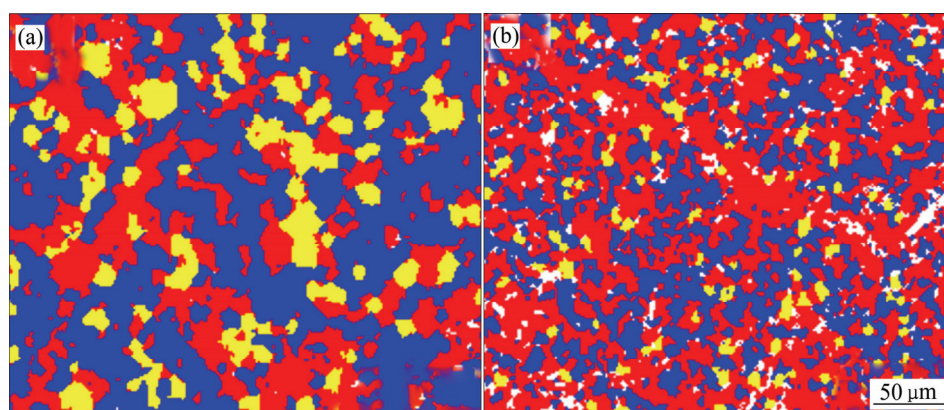


图5 轧制前后 AP65-La 镁合金的再结晶图
Fig. 5 Recrystallization diagrams of AP65-La alloys before and after rolling: (a) 0; (b) 40%

2.2 轧制对 AP65-La 镁合金腐蚀电化学行为的影响

2.2.1 动电位极化测试

轧制前后 AP65-La 镁合金的动电位极化曲线如图 6 所示。AP65-La 镁合金在轧制前后的动电位极化曲线由互不对称的阴极支和阳极支组成，且阴极支在较大的电位范围内均具有较好的线性。镁合金极化曲线中的阴极支和阳极支分别与电极表面析氢还原反应和镁合金电极的氧化溶解有关。另外，轧制前后 AP65-La 镁合金的阳极支电流密度的增速明显大于阴极支的增速，且极化曲线在整个电位范围内均未出现钝化现象，这和许多研究报道类似^[7, 17]。通过极化曲线阴极支外推可以得到对应的腐蚀电流密度值，Tafel 外推时的电压范围比腐蚀电位负 120~250 mV^[12]。由动电位极化曲线得到的轧制前后 AP65-La 镁合金的腐蚀电位

(φ_{corr})、阴极支斜率(b_c)和腐蚀电流密度(J_{corr})列于表 3 中。

从表 3 可以看到，轧制前后 AP65-La 镁合金分别具有不同的腐蚀电位和阴极支斜率。随轧制变形量增加，AP65-La 镁合金的腐蚀电位从 -1.307 V (vs SCE) 负移至 -1.392 V (vs SCE)，而腐蚀电流密度从 $(24.2 \pm 1.9) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 增至 $(49.8 \pm 1.3) \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。镁合金的腐蚀电流密度和腐蚀电位之间没有必然的联系^[14]，由极化曲线测得的腐蚀电位较负的合金易被腐蚀，腐蚀电流密度较大的镁合金具有较差的耐蚀性。轧制使 AP65-La 镁合金的腐蚀电流密度增加，合金在 OCP 下的耐蚀性变差。轧制变形量为 60% 的 AP65-La 镁合金具有最负的腐蚀电位和最大的腐蚀电流密度，因而具有在 OCP 下最差的耐蚀性。

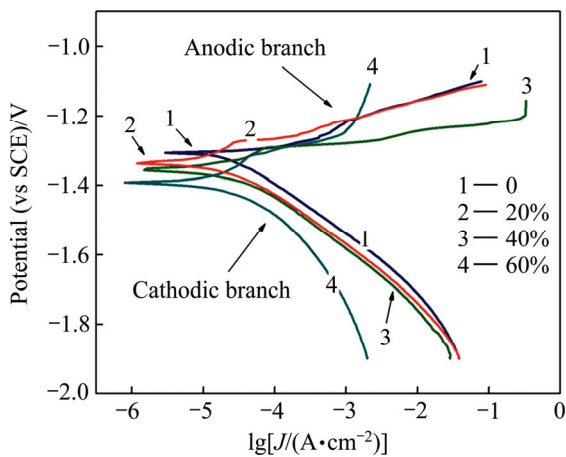


图 6 轧制前后 AP65-La 镁合金在开路电位(OCP)下的动电位极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of AP65-La alloys before and after rolling at OCPs

表 3 由极化曲线得到的轧制前后 AP65-La 镁合金在开路电位(OCP)下的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters of AP65-La alloys before and after rolling obtained from polarization curves at OCPs

Rolling deformation/ %	Corrosion potential (vs SCE)/V	Tafel slope/ (mV·dec ⁻¹)	Corrosion current density/ ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
0	-1.307	-145.6	24.2±1.9
20	-1.337	-147.3	26.9±1.1
40	-1.357	-152.5	34.7±1.8
60	-1.392	-239.0	49.8±1.3

轧制前后 AP65-La 镁合金的耐蚀性变化和显微组织演变有关。对镁合金而言, 晶界是一种晶体缺陷, 容易被腐蚀, 轧制使 AP65-La 镁合金的平均晶粒尺寸减小, 晶界含量增加, 耐蚀性变差^[15]。其次, 轧制使 AP65-La 镁合金中晶粒和第二相破碎, 第二相数量增加。镁合金中 $\beta\text{-Al}_{11}\text{La}_3$ 和 Al-Mn 相对于镁基体均为阴极相, 可以和镁基体耦合成腐蚀微电偶促进镁合金的腐蚀^[19-21]。因此轧制使 AP65-La 镁合金中的腐蚀微电偶的数量增加, 微电偶效应增强, 合金的耐蚀性变差。另外, 轧制使 AP65-La 镁合金的再结晶程度降低, 变形使组织中应力增加导致耐蚀性变差。虽然在再结晶图中中轧面上基面(0001)的比例增加, 但镁合金表面的耐蚀性除了与表面能有关外, 还和第二相、组织应力等有关, 多重因素叠加引起轧制态 AP65-La 镁合金耐蚀性变差。

2.2.2 恒电流放电测试

图 7 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金在 180 mA/cm² 电流密度下的恒电流放电曲线, 其对应的平均

放电电位和阳极效率如表 4 所列。热轧对 AP65-La 镁合金的放电性能有较大影响。随轧制变形量的增加, AP65-La 镁合金的平均放电电位先负移后正移, 放电活性先增强后减弱。轧制变形量为 40% 的 AP65-La 镁合金具有最负的平均放电电位(-1.749 V (vs SCE)), 其放电活性最强, 阳极效率也较高, 为(82.9±0.2)%。阳极效率越高的镁合金, 可以对外提供更多的电子用于做功^[7-8]。因此, 轧制变形量为 40% 的 AP65-La 镁合金具有优良的综合放电性能, 平均放电电位比轧制态 AP65 镁合金(-1.641 V (vs SCE))、挤压态 AP65 镁合金 (-1.701 V (vs SCE))和 Mg-Li-Al-Ce-Y-Zn (-1.604 V (vs SCE))镁合金负, 表现出更好的放电性能^[15]。

轧制前后 AP65-La 镁合金放电活性的变化可以从显微组织演变和放电形貌进行解释。首先, 轧制使 AP65-La 镁合金晶粒细化, 晶粒尺寸更均匀。晶粒细化高能量的晶界面积增加, 活性区域增加, 也可使放电溶解更均匀。ZHAO 等^[21]发现, AZ31B 镁合金具有细小晶粒和均匀的晶界, 因而具有较大的激活电流。

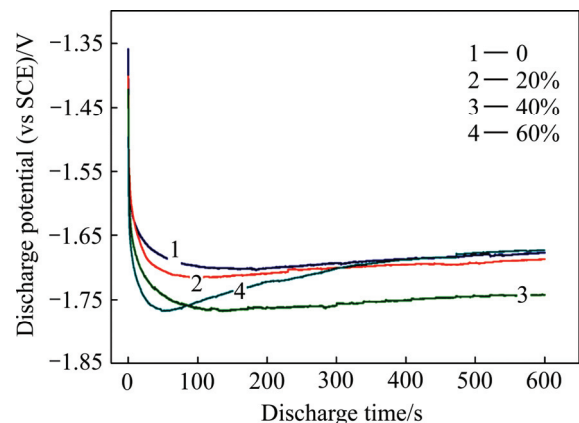


图 7 轧制前后 AP65-La 镁合金在 180 mA/cm² 电流密度下的恒电流放电曲线

Fig. 7 Galvanstatic discharge curves of AP65-La alloys before and after rolling at current density of 180 mA/cm²

表 4 轧制前后 AP65-La 镁合金在 180 mA/cm² 电流密度下平均放电电位和阳极效率

Table 4 Average discharge potential and anodic efficiency of AP65-La alloys before and after rolling at current density of 180 mA/cm²

Rolling deformation/%	Average discharge potential (vs SCE)/V	Anodic efficiency/%
0	-1.687	83.9±0.3
20	-1.698	81.5±0.1
40	-1.749	82.9±0.2
60	-1.699	83.2±0.1

其次, AP65-La 镁合金中稀土相 $\beta\text{-Al}_{11}\text{La}_3$ 可以作为恒电流放电的激活点, 有利于增强放电活性^[14-15]。轧制使 AP65-La 合金中数量较多的 $\beta\text{-Al}_{11}\text{La}_3$ 相进一步破碎, 放电激活点数量增加且分布更加均匀, 导致合金放电活性增强。再次, 放电活性与表面放电产物膜的形貌特征有关。图 8 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金放电产物的形貌。从图 8 可以看到, 轧制前 AP65-La 镁合金表面的放电产物膜表面的裂纹较少, 且难剥落, 不利于电极与电解液之间的接触。轧制后 AP65-La 镁

合金表面的放电产物疏松、有裂纹, 易从电极表面脱落, 使电解液渗透进镁基体的表面, 对维持电极较强的放电活性有利。

镁合金阳极效率的高低与放电过程中金属颗粒脱落、阳极析氢有关。镁合金在放电过程中脱落的金属颗粒不能释放电子对外做功, 导致阳极效率降低^[8, 13]。镁合金放电形貌越光滑, 则金属颗粒脱落现象越弱且阳极效率较高。图 9 所示为轧制前后 AP65-La 镁合金放电 3600 s 后清除表面放电产物后的形貌像。

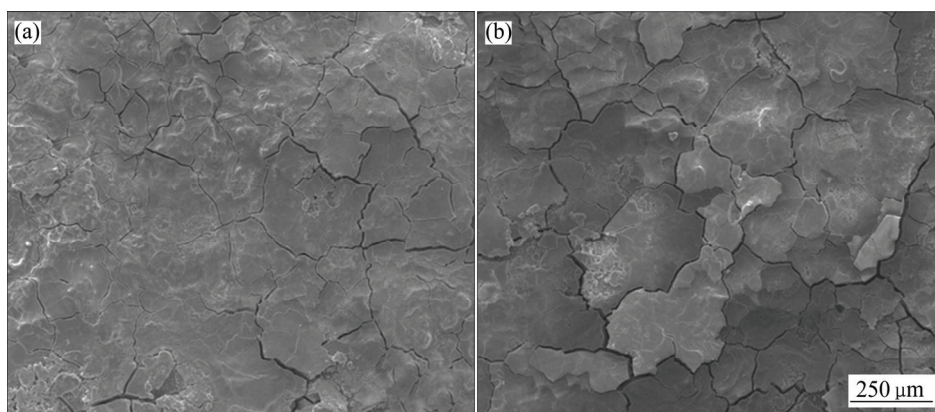


图 8 轧制前后 AP65-La 镁合金在 180 mA/cm^2 下恒电流放电 600 s 后带放电产物的形貌

Fig. 8 Discharge morphologies of AP65-La alloys before and after rolling discharged at current density of 180 mA/cm^2 for 600 s (with discharge products): (a) 0; (b) 40%

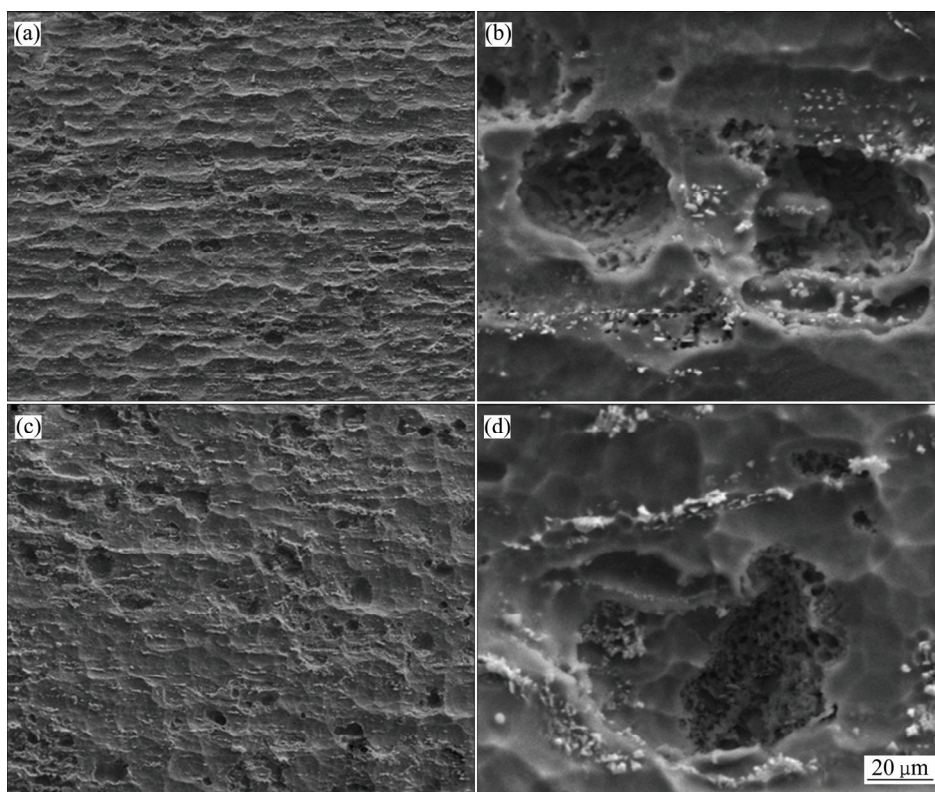


图 9 轧制前后 AP65-La 镁合金于 180 mA/cm^2 下恒电流放电 3600 s 后清除放电产物的形貌

Fig. 9 Discharge morphologies of AP65-La alloys before and after rolling discharged at current density of 180 mA/cm^2 for 3600 s (without discharge products): (a), (b) 0; (c), (d) 40%

可以看出, 轧制前 AP65-La 镁合金的放电表面最光滑, 金属颗粒脱落现象最弱, 阳极效率最高, 为 $(83.9 \pm 0.3)\%$ 。轧制后 AP65-La 镁合金放电后的表面粗糙, 并伴随有明显的金属颗粒脱落, 阳极效率降低。但是, 轧制后 AP65-La 镁合金的阳极效率并未大幅度降低, 这和晶粒取向有关。由图 4 可知, 随着轧制变形量增加, 轧面上(0001)基面的比例逐渐增加。(0001)面的表面能最低, 面使放电过程中水合质子和电子结合并还原为氢气的反应受到抑制, 镁合金的阳极效率得到提高^[17]。因此, 随轧制变形量增加, 轧制态 AP65-La 镁合金轧面上的(0001)面比例逐渐增加, 其阳极效率逐渐从 $(81.5 \pm 0.1)\%$ 增至 $(83.2 \pm 0.1)\%$ 。

3 结论

1) 热轧使 Mg-Al-Pb-La 镁合金晶粒细化, β -Al₁₁La₃ 和 Al-Mn 相破碎、分布均匀, 再结晶程度降低, 轧面上(0001)面的比例增加。晶界面积和第二相数量增加, 腐蚀微电偶效应增强, 同时, 轧制产生应力积累, 导致合金的耐蚀性变差。

2) 热轧使 Mg-Al-Pb-La 镁合金晶粒细化, 第二相数量增加, 放电激活点数量增加, 分布更均匀, 放电活性增强; 轧制使金属颗粒脱落增加, 阳极效率降低。轧制变形量为 40% 的 Mg-Al-Pb-La 镁合金的综合放电性能较好, 在放电电流密度为 180 mA/cm^2 时的平均放电电位为 -1.749 V (vs SCE), 阳极效率为 $(82.9 \pm 0.2)\%$ 。

REFERENCES

- [1] 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 seawater battery[J]. Torpedo Technology, 2004, 12(2): 4-8.
- [2] 奚碚华, 夏 天. 鱼雷动力电池研究进展[J]. 鱼雷技术, 2005, 13(2): 7-12.
XI Bei-hua, XIA Tian. Survey of power battery for torpedo propulsion[J]. Torpedo Technology, 2005, 13(2): 7-12.
- [3] 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.
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.
- [4] HASVOLD Ø, RKERSEN N J, FORSETH S, LIAN T. Power sources for autonomous underwater vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 935-942.
- [5] 刘 莉, 冯 艳, 王日初, 彭超群, 李晓庚. 均匀化退火及挤压对 Mg-Hg-Ga 合金显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(1): 32-39.
LIU Li, FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, LI Xiao-geng. Effect of homogenizing and extrusion on microstructure and corrosion resistance of Mg-Hg-Ga alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(1): 32-39.
- [6] 邓 敏, 王日初, 冯 艳, 王乃光. 稀土元素 La 对 Mg-Hg-Ga 阳极材料组织与腐蚀电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2760-2769.
DENG Min, WANG Ri-chu, FENG Yan, WANG Nai-guang. Effect of La on microstructure and corrosion electrochemical performance of Mg-Hg-Ga anodes[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2760-2769.
- [7] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan. Enhancement of the discharge performance of AP65 magnesium alloy anodes by hot extrusion[J]. Corrosion Science, 2014, 81(4): 85-95.
- [8] WEN Li, YU Kun, XIONG Han-qing, DAI Yi-long, YANG Shi-hai, QIAO Xue-yan, TENG Fei, FAN Su-feng. Composition optimization and electrochemical properties of Mg-Al-Pb-(Zn) alloys as anodes for seawater activated battery[J]. Electrochimica Acta, 2016, 194: 40-51.
- [9] ARGADE G R, PANIGRAHI S K, MISHRA R S. Effects of grain size on the corrosion resistance of wrought magnesium alloys containing neodymium[J]. Corrosion Science, 2012, 58(5): 145-151.
- [10] CAO Dian-xue, WU Lin, SUN Yong, WANG Gui-ling, LV Yan-zhuo. 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.
- [11] 胡程旺, 王日初, 彭超群, 冯 艳, 王乃光. Ce 添加对 AP65 镁合金显微组织及电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1756-1763.
HU Cheng-wang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, FENG Yan, WANG Nai-guang. Effect of Ce addition on microstructure and electrochemical performance of AP65 magnesium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1756-1763.
- [12] WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, XIONG Wen-hui, ZHANG Jun-chang, FENG Yan. Electrochemical discharge performance of Mg-Al-Pb-Ce-Y alloy as anode for Mg-air battery[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 22(4): 8658-8668.
- [13] 冯 艳, 刘 莉, 殷立勇, 王日初, 李晓庚. 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): 2623-2631.
FENG Yan, LIU Li, YIN Li-yong, WANG Ri-chu, LI Xiao-geng. Effect of lanthanum on microstructure and electrochemical corrosion behavior of Mg-6Al-5Pb alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(10): 2623-2631.
- [14] SHI Yin-chun, FENG Yan, WANG Ri-chu, WANG Nai-guang.

- Enhancement of discharge properties of an extruded Mg-Al-Pb anode for seawater-activated battery by lanthanum addition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 721: 392–404.
- [15] SHI Yin-chun, FENG Yan, WANG Ri-chu, WANG Nai-guang. Microstructure and electrochemical corrosion behavior of extruded Mg-Al-Pb-La alloy as anode for seawater-activated battery[J]. *Materials & Design*, 2017, 124: 24–33.
- [16] SONG Guang-ling, MISHRA Raja, XU Zhen-qing. Crystallographic orientation and electrochemical activity of AZ31 Mg alloy[J]. *Electrochemistry Communications*, 2010, 12(8): 1009–1012.
- [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(6): 17–27.
- [18] 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]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(8): 1403–1411.
- [19] BEN-HAROUSH M, BEN-HAMU G, ELIEZER D, WAGNER L. The relation between microstructure and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy following different extrusion temperatures[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50(6): 1766–1778.
- [20] JEONG Y S, KIM W J. Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82(5): 392–403.
- [21] ZHAO Hong-yang, BIAN Pei, JU Dong-ying. Electrochemical performance of magnesium alloy and its application on the sea water battery[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(S1): s88–s91.

Effect of rolling on electrochemical corrosion behavior of Mg-Al-Pb-La alloy

YANG Ming, SHI Yin-chun, CHEN Wen-zhen, WANG Ri-chu, FENG Yan

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The Mg-Al-Pb-La alloy was prepared by melting and casting as well as plastic deformation. The effect of rolling on microstructure of Mg-Al-Pb-La alloy was investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry and electron backscatter diffractometry. The effect of rolling on electrochemical corrosion behavior was studied by potentiodynamic polarization and galvanostatic measurements. The results show that the discharge activity of the rolled Mg-Al-Pb-La alloys is enhanced. It is related with the refined grains, fractured and homogeneously distributed second phases, and the lowered recrystallization degree of Mg-Al-Pb-La alloy after hot rolling. The Mg-Al-Pb-La alloy with critical rolling deformation of 40% exhibits good discharge performance with strong discharge activity (-1.749 V (vs SCE)) and a relatively high anodic efficiency of $(82.9 \pm 0.2)\%$, while the alloy under rolling deformation of 60% exhibits the worst corrosion resistance whose corrosion current density is $(49.8 \pm 1.3) \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Key words: Mg-Al-Pb-La magnesium alloy; rolling; microstructure; electrochemical corrosion behavior

Foundation item: Project(2016JJ2147) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

Received date: 2016-12-07; **Accepted date:** 2017-04-20

Corresponding author: FENG Yan; Tel: +86-731-88836638; E-mail: fengyanmse@csu.edu.cn

(编辑 龙怀中)