



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

邓 敏¹, 王日初¹, 冯 艳¹, 王乃光²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)分析稀土元素 La 对 Mg-Hg-Ga 阳极材料显微组织的影响, 并采用恒电流放电、动电位极化扫描、交流阻抗法、阳极效率测试和化学浸泡法研究 La 对 Mg-Hg-Ga 阳极材料腐蚀电化学性能的影响。结果表明: La 的添加能使 Mg-Hg-Ga 合金晶粒细化, 大量的 $Mg_{17}La_2$ 和 $LaHg_6$ 相聚集在晶界处呈网状分布。随着 La 含量的升高, 合金电化学活性下降, 耐腐蚀性能先降低后增加, 阳极效率先下降后升高, Mg-Hg-Ga-2%La 合金的析氢速率为 $17.92 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 阳极效率为 50.3%; 而 Mg-Hg-Ga-6%La 合金的析氢速率仅为 $0.45 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, 阳极效率为 82.5%。这是因为随着 La 含量的升高, 合金中新增的 $Mg_{17}La_2$ 和 $LaHg_6$ 相为弱阴极性相, 与 $\alpha\text{-Mg}$ 之间形成的腐蚀原电池驱动力较小, 从而抑制镁基体的腐蚀。

关键词: Mg-Hg-Ga 合金; 显微组织; 电化学性能; 阳极效率

中图分类号: TG 113; TG146.1

文献标志码: A

Effect of La on microstructure and corrosion electrochemical performance of Mg-Hg-Ga anodes

DENG Min¹, WANG Ri-chu¹, FENG Yan¹, WANG Nai-guang²

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

2. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of La on the microstructure of Mg-Hg-Ga anodes was analyzed by scanning electronic microscopy(SEM) and X-ray diffractometry(XRD). The effect of La on electrochemical performance of Mg-Hg-Ga anodes was investigated by potentiodynamic polarization, galvanostatic test, electrochemical impedance spectroscopy, anodic efficiency test and chemical immersion method. The results show that the La addition can refine the grain of Mg-Hg-Ga alloy, large amounts of $Mg_{17}La_2$ and $LaHg_6$ phases accumulate in grain boundary and distribute reticularly. The electrochemical activity of alloys declines with the increase of La content, while the corrosion resistance and anodic efficiency firstly reduce and then increase. The H_2 evolution rate of Mg-Hg-Ga-2%La alloy is $17.92 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ and the anodic efficiency is 50.3%. While the H_2 evolution rate of Mg-Hg-Ga-6%La is $0.45 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ and the anodic efficiency is 82.5%. The reason is that the newly formed $Mg_{17}La_2$ and $LaHg_6$ phases are weakly cathodic phase with the increase of La content. The driving force of the corrosion cell forming between these phases and $\alpha\text{-Mg}$ is small, which will inhibit the corrosion of Mg matrix.

Key words: Mg-Hg-Ga alloy; microstructure; electrochemical performance; anodic efficiency

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51401243); 中国博士后基金面上资助项目(2014M552151); 国家自然科学基金资助项目(51101171); 高等教育博士点专项科研基金资助项目(20110162120051)

收稿日期: 2015-03-10; **修订日期:** 2015-07-03

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

海水电池是指以海水作为电解质的化学电源^[1]。根据不同使用目的, 海水电池有多种类型, 如鱼雷等大功率水下武器装备的动力电池、水中探测仪器用长周期小功率类电池以及水下航行体的动力电池等^[2-3]。镁的密度低(1.74 g/cm^3), 比强度高, 比容量高, 仅次于锂和铝的($2200 \text{ A}\cdot\text{h/kg}$)^[4-5]。相对于其他大多数金属来说, 镁的标准电位更负, 为 -2.375 V ^[6], 且具有较为稳定的腐蚀速度以及良好的活性, 能够保证其在中性的海水中迅速溶解以提供大的电流密度。因此, 镁被广泛应用于海水电池阳极材料中。国外对镁合金阳极材料的研究较早, 目前研究较为成熟的有 AP65 (Mg-6%Al-5%Pb)、MTA75(Mg-7%Ti-5%Al)和 Mg-Hg 合金; 国内对海水电池用镁合金阳极材料的研究主要集中于中南大学, FENG 等^[7-8]研制出的 Mg-Hg-Ga 合金具有很高的电化学活性, 其平均电位可达 -1.989 V , 适用于大功率海水电池用阳极材料。镁合金在海水电池领域已得到广泛应用, 但是仍存在自腐蚀速率大、阳极利用率低等问题, 因此, 通常需要采用合金化的方法对其进行性能优化。

稀土元素在镁合金中能与镁进行很好的合金化^[9-10]。在镁合金中加入稀土元素可以达到细化晶粒的效果, 并因此改善合金的耐腐蚀性能。此外, 稀土元素作为合金元素添加到镁合金时, 能够通过强化内部阴极相的控制以及改变合金内部腐蚀层结构来改善合金的耐腐蚀性能^[11]。有研究表明^[12-13], 在 AM50 镁合金中加入稀土元素 Nd 和 Gd 能够降低 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的含量, 从而抑制微电偶腐蚀, 使合金的腐蚀抗力得到提高。JIA 等^[14]研究了稀土元素 Y 对 AZ91 合金腐蚀行为的影响, 结果发现添加适量的 Y(0.3%~0.9%, 质量分数)能够抑制合金在 3.5% NaCl 溶液中的阴极反应速率, 同时改善合金的钝化能力, 从而提高合金的腐蚀抗力。SHEN 等^[15]对添加 Ce 和 La 的等离子电子氧化 AZ31 镁合金进行了研究, 结果表明添加 Ce 和 La 可以使合金的稳定电位及腐蚀抗力都得到明显提高。ZHANG 等^[16]在 AM60 合金中添加不同含量的稀土元素 Nd, 建立了合适的组合模型来描述合金的电偶腐蚀速率, 结果表明合金的腐蚀速率随着 Nd 含量的增加而降低, 因为 Nd 的添加能够使合金晶粒细化并且产生不同形状的稀土相 $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$ 。

有关稀土元素对 Mg-Hg-Ga 合金性能影响的研究尚未见报道, 因此, 本文作者对添加不同含量 La 元素的 Mg-Hg-Ga 合金进行研究, 分析探讨 La 对 Mg-Hg-Ga 合金组织及电化学性能的影响。

1 实验

1.1 试样制备

实验原材料采用纯度为 99.99% 的 Mg、99.99% 的 Ga 和 Mg-20%Hg 中间合金, La 元素以 Mg-30%La 中间合金形式加入。采用传统熔炼法制备实验所需稀土镁合金材料, 熔炼温度为 720°C , 采用覆盖剂保护熔体, 待纯镁锭熔化后加入中间合金, 升温至 760°C , 保温 10 min, 而后浇于水冷铜模中。实验合金的实际成分如表 1 所列。

表 1 实验合金的实际化学成分

Table 1 Chemical compositions of experimental alloys

Sample	Mass fraction/%			
	Hg	Ga	La	Mg
Mg-Hg-Ga	0.10	0.19	0	Bal.
Mg-Hg-Ga-1%La	0.10	0.19	0.91	Bal.
Mg-Hg-Ga-2%La	0.10	0.20	1.97	Bal.
Mg-Hg-Ga-4%La	0.10	0.19	3.92	Bal.
Mg-Hg-Ga-6%La	0.10	0.20	5.89	Bal.

1.2 显微组织观察与物相分析

将试样用金相砂纸打磨、抛光, 在 Quanta-200 型扫描电子显微镜下观察其显微组织, 通过能谱分析法(EDS)确定各试样显微组织中合金元素的含量和分布, 采用 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪鉴定合金的物相组成。

1.3 析氢腐蚀速率测定

采用化学浸泡法测试试样的自腐蚀速率。样品经镶样粉镶样并保留在 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的工作面上, 经金相砂纸打磨后置于 3.5% NaCl 溶液中浸泡, 每隔 1 h 记录氢气析出量。

1.4 电化学性能检测

将试验样品用铜导线捆绑制备成工作电极, 保留测试面为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的正方形, 非测试面用牙托粉密封。采用标准三电极体系在 CHI660D 型电化学工作站上对样品进行电化学测试, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极为镁合金阳极, 辅助电极为铂电极, 实验所用电解液为 3.5% NaCl 溶液(质量分数)。动电位极化曲线扫描速度为 1 mV/s , 扫描电压范围为

-2.2~-1.3 V; 恒电流极化曲线测定在 180 mA/cm² 电流密度下进行, 放电时间为 600 s; 交流阻抗测试在开路电位下进行, 扰动电压为 5 mV, 频率范围为 1×10⁻⁵~0.05 Hz, 并用 Zview 软件拟合得到交流阻抗谱。

大电流密度下(如 180 和 300 mA/cm²)恒电流放电过程中电极的阳极效率测试常用来研究大功率、短时间服役的海水电池阳极的放电行为^[17], 其定义为放电过程中电极的理论质量损失在实际质量损失中所占的分数, 因此, 可以采用以下公式计算恒电流放电过程中镁合金阳极的阳极效率 η ^[18]:

$$\eta = \frac{m_t}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为实际质量损失, 可通过实验测得; m_t 为理论质量损失, 根据式(2)计算^[18]:

$$m_t = \frac{It}{F \times \sum \left(\frac{w_i n_i}{x_i} \right)} \quad (2)$$

式中: I 为外加阳极电流密度; t 为放电时间; F 为法拉第常数; w_i 为第 i 种合金元素的质量分数; x_i 为第 i 种合金元素的原子质量; n_i 为第 i 种合金元素的化合价, 其中镁为+2价, Hg 为+2价, Ga 为+3价, La 为+3价。实验前先称量试样的初始质量, 然后在 180 mA/cm² 电流密度下放电 1 h, 去除腐蚀产物后称量以得到最终质量, 由此可得出试样的实际质量损失 m_0 , 再由式(1)计算出试样的阳极效率。

2 结果与讨论

2.1 La 元素对 Mg-Hg-Ga 合金显微组织的影响

图 1 所示为各合金试样 SEM 像。从图 1 中可以看出, La 元素的添加使 Mg-Hg-Ga 合金组织产生细化, 随着 La 含量的增加第二相在晶界处的析出量有所增加并且聚集于晶界处呈网状分布。Mg-Hg-Ga-La 合金显微组织由灰黑色的基体相与白色第二相组成, 表 2 所列为图 1 各点能谱分析结果, 可以看出灰黑色基体中 Mg 含量很高, 都在 90%(摩尔分数)以上, 而白色相中合金元素的含量很高; 从图 1(d)和(f)放大的显微组织图中可以看出, Mg-Hg-Ga-2%La 合金晶界处第二相仅由片状的单相组成, 而 Mg-Hg-Ga-6%La 合金第二相由片状及针状的两相共同组成。

图 2 所示为 Mg-Hg-Ga-La 合金的 XRD 谱, Mg₂Hg 相和 Mg₁₇La₂ 相的衍射峰很接近, 但是由于合金中 La 含量不同, 分析可知当 La 含量为 2%时第二相为 Mg₂Hg, 而当 La 含量增加到 6%时第二相为 Mg₁₇La₂

和 LaHg₆, 这与 SEM 结果保持一致。在合金的熔炼过程中, La 元素容易富集在固体/液体界面从而使合金的成分过冷增大, 致使二次枝晶增多, 枝晶间距减小, 晶粒得到细化^[19]; 此外, La 元素的富集及其与其他元素形成的第二相在晶界处的偏聚都会抑制 α -Mg 晶粒的生长过程, 使镁合金晶粒变得更加细小^[11]。La 元素的原子半径为 0.188 nm, 与镁的相差 17.3%; 电负性为 1.10, 与镁的相差 0.21(小于 0.4), 因此, La 在镁中有较大的固溶度, 能够与镁形成第二相, 分布在晶界处, 并且减少 Mg₂Hg 相的数量。

2.2 稀土元素 La 对 Mg-Hg-Ga 合金电化学性能的影响

图 3 所示为 180 mA/cm² 电流密度下各镁合金阳极材料的电位-时间曲线。由图 3 可以看出, La 元素的添加会使 Mg-Hg-Ga 合金阳极在 180 mA/cm² 电流密度下电位正移。合金的电化学活性与电位有关, 电位越负, 合金的电化学活性越强^[20]。根据电位-时间曲线可以计算出试样的平均电位。表 3 所列为根据动电位极化曲线计算出的腐蚀电流密度及腐蚀电位。从表 3 可以看出, 随着 La 含量的增加, 试样的平均电位逐渐出现较大的正移, La 含量 6%合金的平均电位最正, 但电化学活性很差, 且放电不平稳。随着时间的延长, 添加 La 的各合金试样都出现不同程度的极化现象。与放电曲线平稳的 Mg-Hg-Ga 合金相比, La 元素的添加会使合金放电电位不稳定。平均电位按由正到负的顺序为: Mg-Hg-Ga-6%La、Mg-Hg-Ga-4%La、Mg-Hg-Ga-2%La、Mg-Hg-Ga-1%La、Mg-Hg-Ga。

Mg-Hg-Ga 合金阳极的电化学活性与其第二相的尺寸、分布、数量以及 α -Mg 基体中固溶的合金元素有关^[20-21]。大小均匀、数量适中的第二相粒子能使镁阳极表现出良好的电化学活性^[22]; 此外, 合金中第二相粒子连续地分布在晶界处, 引起晶界的局部活化、优先溶解, 表面溶解的均匀性较差, 使得镁阳极的活性下降。镁合金阳极的活化溶解开始于阴极性的第二相与 α -Mg 基体构成的腐蚀原电池, 而后依靠活化元素 Hg 和 Ga 随 Mg 基体溶解后沉积到电极表面, 一方面沉积层能够剥离 Mg 表面的氧化膜, 造成阳极电位负移; 另一方面, 沉积层能够与 α -Mg 基体形成镁汞齐^[23]从而促进活化溶解。由表 2 可以看出, 随着 La 含量的增加, α -Mg 基体中固溶的活化合金元素 Hg 和 Ga 的含量都降低, 使得阳极溶解过程中合金元素的溶解-再沉积过程减弱, 阳极表面生成的腐蚀产物膜难以被剥落, 阳极电位正移、活性降低。此外, 随着 La 含量升高, 合金中第二相粒子数量增加、体积增大,

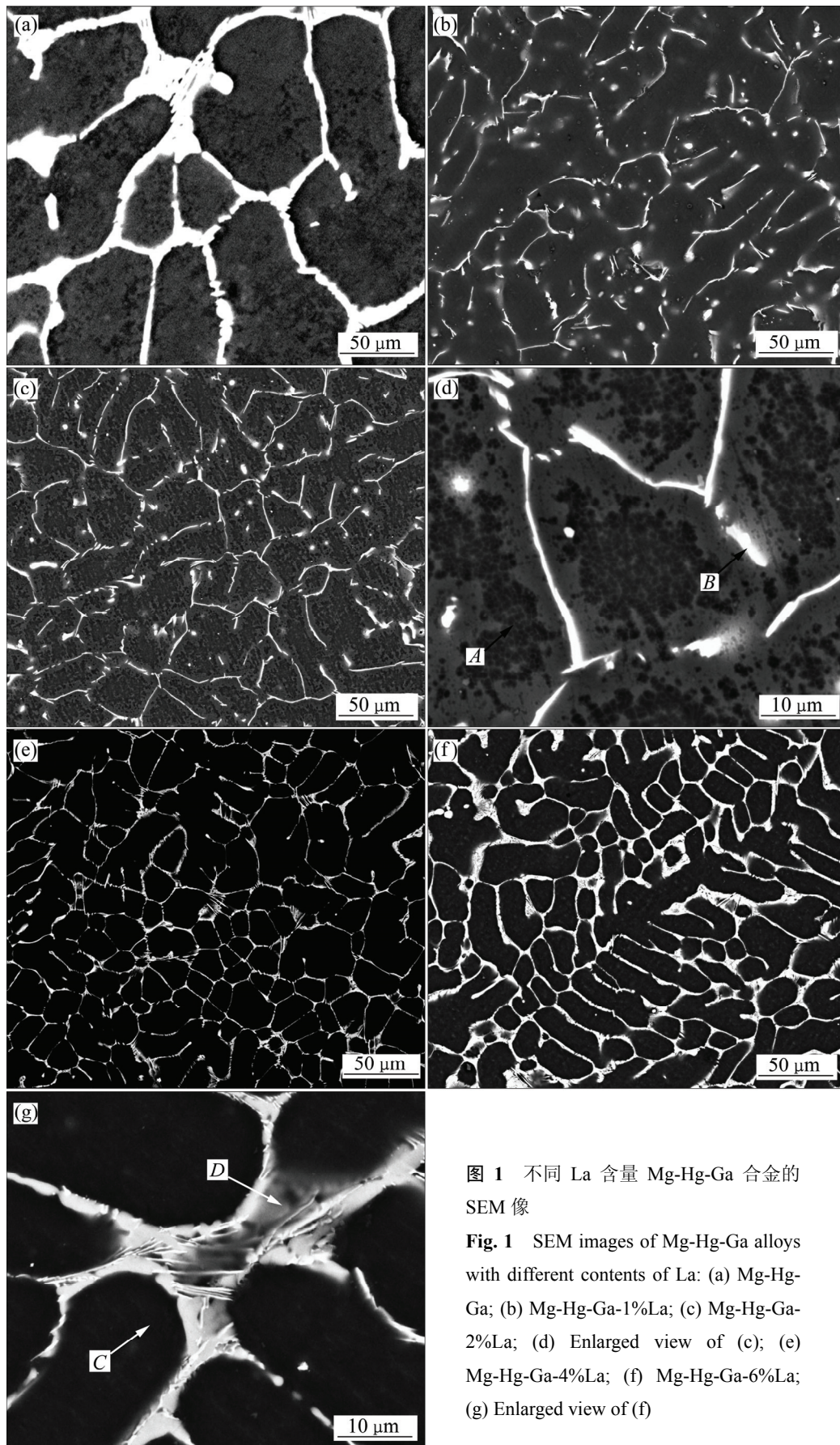


图 1 不同 La 含量 Mg-Hg-Ga 合金的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of Mg-Hg-Ga alloys with different contents of La: (a) Mg-Hg-Ga; (b) Mg-Hg-Ga-1%La; (c) Mg-Hg-Ga-2%La; (d) Enlarged view of (c); (e) Mg-Hg-Ga-4%La; (f) Mg-Hg-Ga-6%La; (g) Enlarged view of (f)

表 2 图 1 中各点能谱成分分析结果

Table 2 EDS analysis results of compositions of different points shown in Fig. 1

Sample	Point	Mole fraction/%				Phase composition
		Mg	Hg	Ga	La	
Mg-Hg-Ga-2%La	A	98.94	0.38	0.52	0.16	α -Mg
	B	66.84	20.83	8.45	3.88	Mg ₂ Hg
Mg-Hg-Ga-6%La	C	99.23	0.15	0.45	0.17	α -Mg
	D	71.66	8.52	10.30	9.52	Mg ₁₇ La ₂ +LaHg ₆

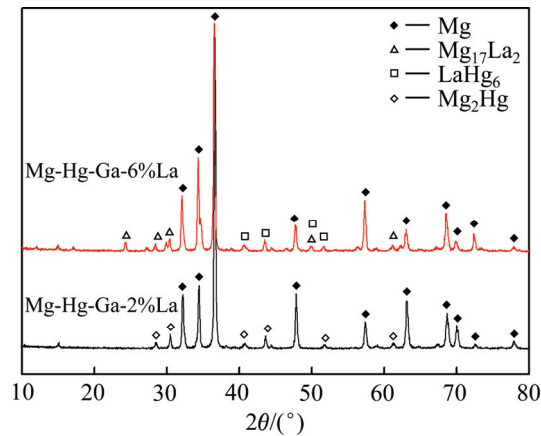


图 2 Mg-Hg-Ga-La 合金试样的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Mg-Hg-Ga-La alloy samples

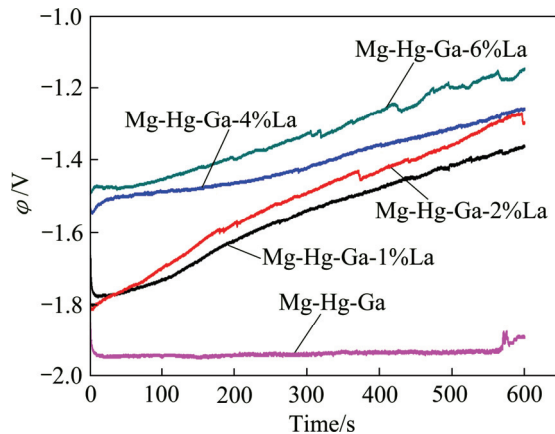


图 3 电流密度为 180 mA/cm² 时不同 La 含量的 Mg-Hg-Ga 合金电位-时间曲线

Fig. 3 Galvanostatic potential-time curves of Mg-Hg-Ga alloys with different contents of La at current density of 180 mA/cm²

也是造成稀土 Mg-Hg-Ga 合金阳极活性下降的原因之一。

图 4 所示为不同成分试样在开路电位下的电化学阻抗谱(其中: Z 为阻抗; f 为频率; Z' 为阻抗实部; Z'' 为阻抗虚部)。根据图 4 所示的 Nyquist 图可知:

Mg-Hg-Ga 合金在高频段具有由活化极化所引起的容抗弧, 该容抗弧与双电层电容 C_{dl-T} 和电荷转移电阻 R_t 有关, 而在低频段存在由电极表面吸附离子 Mg^{2+} 和氧化物所引起的感抗弧^[24]; 而 Mg-Hg-Ga-4%La 合金在整个频率范围内仅存在一个与双电层电容 C_{dl-T} 和电荷转移电阻 R_t 有关的容抗弧, 表明该合金电极表面过程仅由离子交换控制^[25]。

根据 UDHAYAN 等^[26]关于镁合金电极界面反应模型的讨论以及图 4 所示的 Nyquist 图和 Bode 图, 建立两种合金电极反应的等效电路图如图 5 所示。其中, R_s 为电极表面电解液电阻; 为了得到更准确的拟合结果, 双电层电容 C_{dl-T} 采用常相位角原件代替, 其电容为 Q ; R_t 为法拉第反应的电荷转移电阻; R_L 为电极表面吸附离子和氧化物引起的电阻; L 为电极表面吸附的未完全得到电子的 Mg 原子生成的 Mg^+ 和氧化物引起的感抗^[24]。常相位角元件的阻抗(Z)由公式 $Z(j\omega)=(Y_0)^{-1}(j\omega)^{-n}$ 定义。其中: Y_0 为常数系数; j 为虚部集; n 为弥散系数, 随多相合金的变化而变化; ω 为角加速度频率。采用 Zview 软件拟合得到各试样的电化学元件参数(见表 4)。从表 4 可以看出: Mg-Hg-Ga 合金的电荷转移电阻为 $67.2 \Omega \cdot cm^2$, 双电层电容 C_{dl-T} 为 $1.9 \times 10^{-5} F \cdot cm^2$, 而添加 La 元素的 Mg-Hg-Ga-4%La 合金电荷转移电阻为 $297.4 \Omega \cdot cm^2$, 双电层电容 C_{dl-T} 为 $1.4 \times 10^{-5} F \cdot cm^2$ 。小的电荷转移电阻及较大的界面双电层电容表明, 该合金具有较小的电荷传递阻力, 电极反应迅速, 电化学活性更好^[8], 因此, 添加 La 后 Mg-Hg-Ga 合金的电化学活性将会下降, 这与由图 3 所示的恒电流放电曲线结果一致。

2.3 稀土元素 La 对 Mg-Hg-Ga 合金耐腐蚀性能的影响

为了研究稀土元素对 Mg-Hg-Ga 合金阳极材料电化学腐蚀性能的影响, 对添加不同含量稀土元素的 Mg-Hg-Ga 合金进行动电位极化扫描实验。图 6 所示为实验所得动电位极化扫描曲线。由图 6 可知, 合金的极化曲线为典型的 Tafel 曲线。实验过程中, 不断

表 3 不同 La 含量的 Mg-Hg-Ga 合金的性能参数

Sample	φ_{mean} (vs SCE)/V	φ_{corr} (vs SCE)/V	$J_{\text{corr}}/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\nu_{\text{H}_2}/(\text{mL}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$
Mg-Hg-Ga	-1.932	-1.813	0.073	0.20
Mg-Hg-Ga-1%La	-1.558	-1.784	0.872	15.01
Mg-Hg-Ga-2%La	-1.512	-1.768	2.487	17.92
Mg-Hg-Ga-4%La	-1.405	-1.625	0.290	1.81
Mg-Hg-Ga-6%La	-1.327	-1.597	0.133	0.45

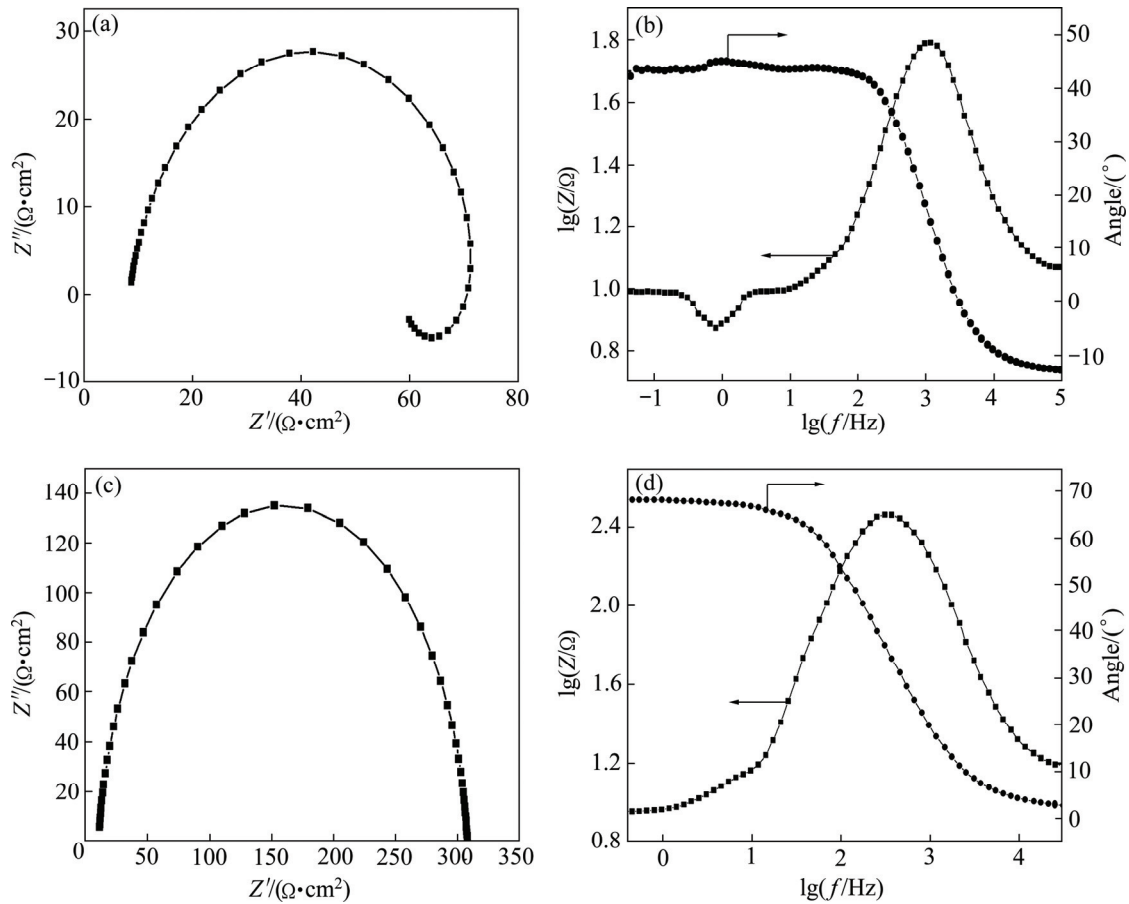


图 4 不同合金的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig. 4 Nyquist figure((a), (c)) and Bode figure((b), (d)) of different alloys: (a), (b) Mg-Hg-Ga; (c), (d) Mg-Hg-Ga-4%La

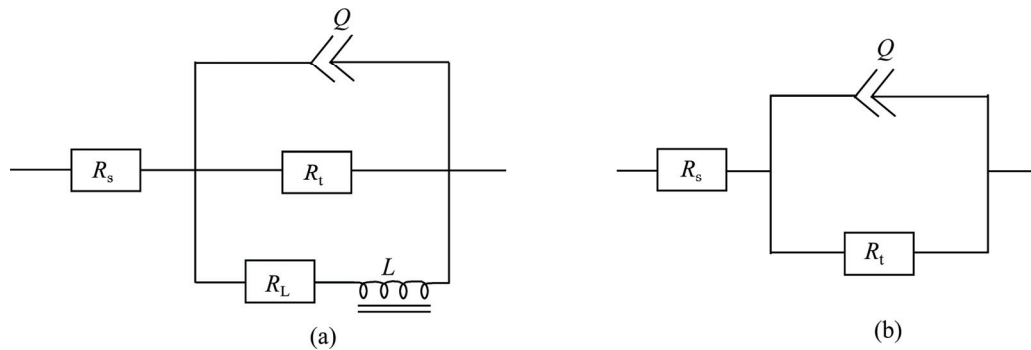


图 5 不同合金的等效电路图

Fig. 5 Equivalent circuits of different alloys: (a) Mg-Hg-Ga; (b) Mg-Hg-Ga-4%La

表 4 拟合不同合金的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters obtained by fitting analysis of different alloys

Sample	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_l/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$C_{dl-T}/(\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_L/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$L/(\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s})$	n
Mg-Hg-Ga	8.49	67.2	1.9×10^{-5}	204.2	2.379	0.91
Mg-Hg-Ga-4%La	10.82	297.4	1.4×10^{-5}	—	—	1

有黑色的腐蚀产物从试样表面剥落，且无钝化现象发生，这与汞齐的活化过程是一致的^[27-28]。腐蚀电位随着 La 含量的增加而不断正移，表明合金在强阳极极化过程中的活性随着 La 含量增加而不断降低。腐蚀电流密度由大到小的顺序为 Mg-Hg-Ga-2%La、Mg-Hg-Ga-1%La、Mg-Hg-Ga-4%La、Mg-Hg-Ga-6%La、Mg-Hg-Ga。添加 La 的合金中 Mg-Hg-Ga-2%La 的腐蚀电流密度最高，为 2.487 mA/cm²；Mg-Hg-Ga-6%La 的腐蚀电流密度最低，为 0.133 mA/cm²；腐蚀电流密度越低，材料的耐腐蚀性能越好，因此可知，随着 La 含量的增加合金耐腐蚀性能大大降低，但是当 La 含量高于 2%后耐腐蚀性能又出现很大程度的提高。

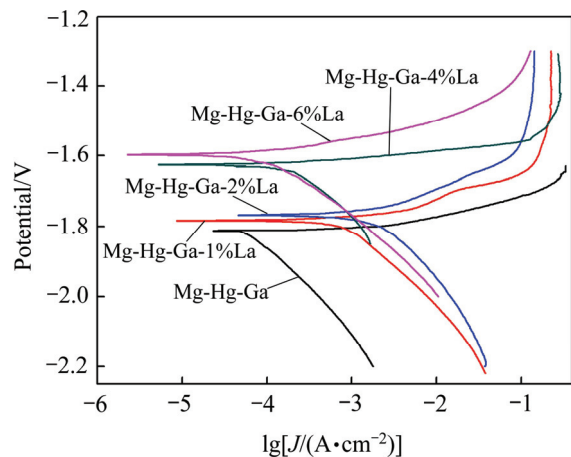


图 6 不同 La 含量的 Mg-Hg-Ga 合金的动电位极化曲线
Fig. 6 Polarization curves of Mg-Hg-Ga alloys with different contents of La

在镁合金阳极材料中，Mg 基体和第二相之间存在电位差，它们的腐蚀电偶序不同，当镁合金阳极材料浸泡在一定浓度的氯化钠溶液中，两者将形成一组微观原电池，发生析氢反应，并且一定时间内金属发生电偶腐蚀程度与其析出的氢气量成正比关系，因此可以通过阳极材料的析氢速率来反应它的自腐蚀速率。图 7 所示为添加不同含量稀土元素的 Mg-Hg-Ga 阳极材料的析氢量。由图 7 可以看出，氢气的析出量与时间成正比，并且它们的析氢速率一定时间段内几乎不变。由表 3 可以看出，随着 La 含量的增加，腐蚀速率先增加而后出现很大程度的降低，含 La 2%的

合金的析氢腐蚀速率最大，为 17.92 mL/(cm²·h)，而对于 La 含量最高(6%)的合金，其析氢腐蚀速率仅为 0.45 mL/(cm²·h)。对比可知，添加 La 后 Mg-Hg-Ga 合金的电化学腐蚀性能与析氢腐蚀得出的规律保持一致。

图 8(a)所示为 Mg-Hg-Ga-6%La 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 min 后洗去表面腐蚀产物的表面形貌二次电子像。可以看出合金表面产生点蚀坑，说明有点蚀发生。镁合金阳极表面存在一层氧化膜，氧化膜的致密度可以表示为 $\alpha=V_0/V_m$ 。其中： V_0 为氧化物分子体积； V_m 为形成该氧化物的金属原子体积^[7]。Mg 的 α 值小于 1，氧化物疏松多孔，因此很容易造成点蚀。此外，第二相与基体之间的微电池反应也是造成点蚀的原因之一。图 8(b)和(c)所示分别为 Mg-Hg-Ga-2%La 合金及 Mg-Hg-Ga-6%La 合金浸泡 1 h 后腐蚀截面的背散射 SEM 像，对比可知 Mg-Hg-Ga-2%La 合金腐蚀截面存在很大的凹坑，腐蚀较深，局部腐蚀严重，而 Mg-Hg-Ga-6%La 合金腐蚀截面只有较小的腐蚀坑，腐蚀相对均匀，说明 Mg-Hg-Ga-6%La 合金的耐腐蚀性能较 Mg-Hg-Ga-2%La 合金的更好。

析氢腐蚀的动力主要来源于材料表面的腐蚀原电池。本实验中所用 Mg 合金阳极材料其腐蚀原电池发生在第二相和镁基体之间，含合金元素较多的第二相充当阴极^[29]，镁基体充当阳极。因此，第二相的种类以及数量对合金析氢腐蚀性能有重要的影响。第二相数量越多，腐蚀反应发生的区域也越多，腐蚀速率更

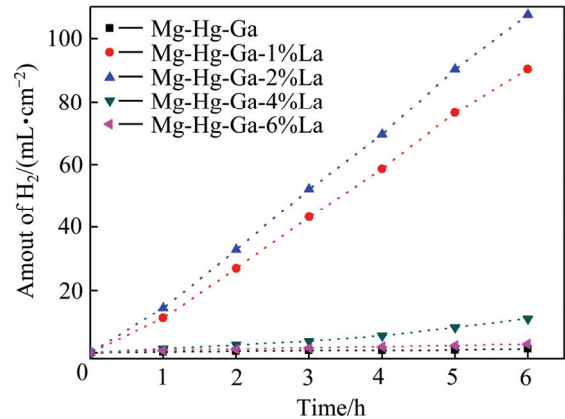


图 7 不同 La 含量的 Mg-Hg-Ga 合金析氢曲线
Fig. 7 H₂ evolution curves of Mg-Hg-Ga alloys with different contents of La

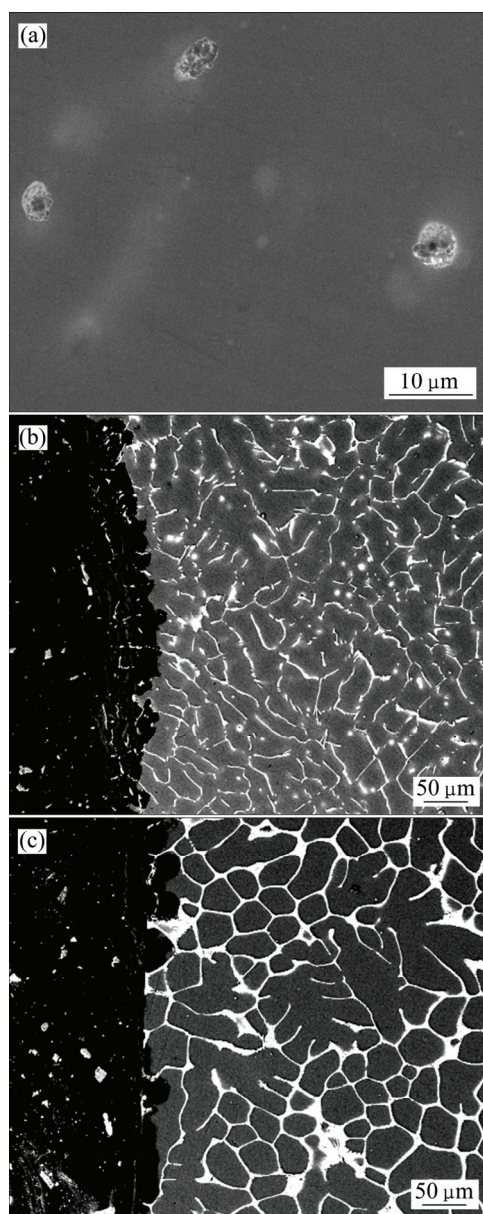


图 8 Mg-Hg-Ga-La 合金腐蚀形貌

Fig. 8 Corrosion morphologies of Mg-Hg-Ga-La alloy: (a) SEM image of Mg-Hg-Ga-6%La surface; (b) Cross-section BESEM image of Mg-Hg-Ga-2%La; (c) Cross-section BESEM image of Mg-Hg-Ga-6%La

高; 第二相阴极性更强, 与镁基体组成微电池的电位差越大, 腐蚀驱动力更大, 腐蚀速率也更快^[8]。对于添加 La 元素的 Mg-Hg-Ga 合金阳极, 随着 La 含量的增加, 晶界处析出的第二相数量也增加, 进而导致腐蚀速率的增加。然而由 XRD 及 SEM 分析结果可知, 随着 La 含量的进一步增加(>2%), 晶界处第二相的数量不再有明显的增加趋势, 但是新生的 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 和 LaHg_6 相取代了 La 含量低时的 Mg_2Hg 相。Mg 是一种

电负性很负的金属, 其标准氢电极电位为 $-2.372 \text{ V}^{[30]}$, Hg 的为 $0.793 \text{ V}^{[30]}$, La 的为 $-2.379 \text{ V}^{[30]}$, 它们之间形成的金属间化合物 $\text{Mg}_{17}\text{La}_2$ 和 LaHg_6 的电极电位负于 Mg_2Hg 的, 为弱阴极性相, 使得其与 $\alpha\text{-Mg}$ 基体之间的电势差减小, 腐蚀原电池驱动力减少, 因此, 腐蚀速率反而出现很大程度的降低, 耐腐蚀性能大幅提高。此外, 添加的稀土 La 能与 O 反应生成不连续的 La_2O_3 钝化保护膜, 改变合金的腐蚀结构层, 从而提高耐腐蚀性能^[31]。

2.4 稀土元素 La 对 Mg-Hg-Ga 合金阳极效率的影响

表 5 所列为根据实验结果计算所得各合金试样的阳极效率。从表 5 可以看出, 试样的阳极效率随着 La 含量的增加先降低后升高。镁合金阳极的阳极效率与放电过程中电极表面的析氢副反应和金属颗粒的脱落程度有关, 析氢副反应越慢、金属颗粒的脱落越少, 单位质量的电极就能提供更多的电子用于形成电流, 阳极材料的阳极效率便会越高。图 9 所示为在

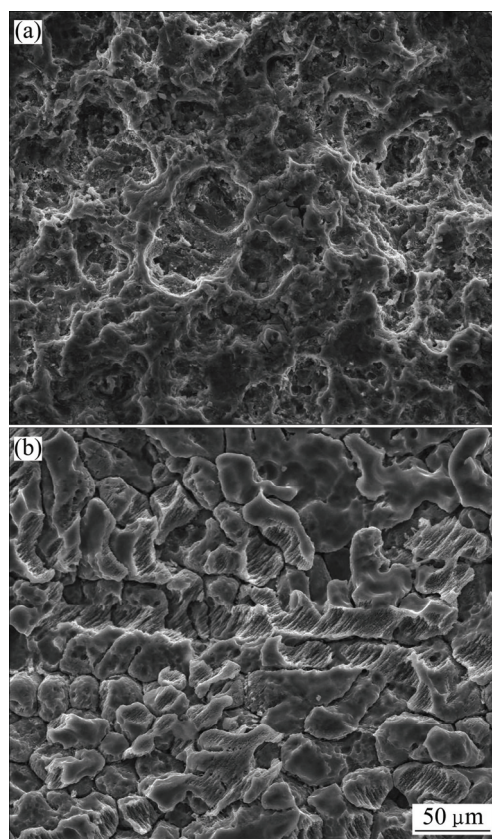


图 9 不同合金试样在 3.5% NaCl 溶液中于 180 mA/cm^2 电流密度下放电 1 h 并去除腐蚀产物后电极表面 SEM 像

Fig. 9 SEM images on surface of different alloys at current density of 180 mA/cm^2 for 1 h after removing discharge products: (a) Mg-Hg-Ga-2%La; (b) Mg-Hg-Ga-6%La

表 5 不同 La 含量的 Mg-Hg-Ga 合金在 180 mA/cm² 电流密度下的阳极效率Table 5 Anodic efficiencies of Mg-Hg-Ga alloys with different contents of La at current density of 180 mA/cm² (η , %)

Mg-Hg-Ga	Mg-Hg-Ga-1%La	Mg-Hg-Ga-2%La	Mg-Hg-Ga-4%La	Mg-Hg-Ga-6%La
83.5	57.9	50.3	58.2	82.5

180 mA/cm² 电流密度下恒电流放电 1 h 并去除腐蚀产物后合金阳极的表面形貌二次电子像。从图 9 可以看出, Mg-Hg-Ga-2%La 合金电极表面存在很多凹坑, 表明电极放电过程中由于存在的 Mg₂Hg 相为强阴极性相, 使得电极表面局部溶解现象严重, 导致大块金属颗粒从电极表面脱落, 单位质量的电极能够提供的用于形成电流的电子数减少, 从而导致其阳极效率降低; 而 Mg-Hg-Ga-6%La 合金的表面平坦, 合金中晶界处的第二相为弱阴极性相 Mg₁₇La₂ 和 LaHg₆, 因此其在放电过程中腐蚀溶解均匀且没有大块金属颗粒脱落, 使得其阳极效率较高。

3 结论

1) Mg-Hg-Ga 合金中添加 La 元素能使合金组织细化, 第二相聚集在晶界处呈网状分布且数量增多, α -Mg 基体中固溶的活化元素 Hg 和 Ga 的量减少, La 含量较低时合金中主要析出相为 Mg₂Hg, 而 La 含量较高(>2%)时为 Mg₁₇La₂ 和 LaHg₆。

2) 随着 La 含量的升高 Mg-Hg-Ga 合金放电活性逐渐下降; 耐腐蚀性能先降低后增加, 阳极库伦效率先下降后升高, 这是因为: La 含量较低时晶粒细化、第二相增多造成腐蚀反应发生区域增加, 腐蚀更快; 而 La 含量继续增加时新增的第二相 Mg₁₇La₂ 和 LaHg₆ 为弱阴极性第二相, 与 α -Mg 之间形成的腐蚀原电池驱动力较小, 从而抑制镁基体的腐蚀。

REFERENCES

- [1] 宋文顺. 化学电源工艺学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1998: 9-10.
SONG Wen-shun. Technology of chemical power sources[M]. Beijing: China Light Industry Press, 1998: 9-10.
- [2] 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.
- [3] SAMMOURA F, LEE K B. Water-activated disposable and long shelf life microbatteries[J]. Sensors and Actuators A, 2004, 111(1): 79-86.
- [4] 邓姝皓, 易丹青, 赵丽红, 周玲伶, 王 斌, 翼成年. 一种新型海水电池用镁负极材料的研究[J]. 电源技术, 2007, 31(5): 402-403.
DENG Shu-hao, YI Dan-qing, ZHAO Li-hong, ZHOU Ling-ling, WANG Bin, JI Cheng-nian. Study on Mg alloy anode material for seawater battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(5): 402-403.
- [5] 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.
- [6] CAO Dian-xue, WU Lin, SUN Yong, WANG Gui-ling, LÜ 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.
- [7] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, WANG Nai-guang. Influence of Mg₂₁Ga₅Hg₃ compound on electrochemical properties of Mg-5%Hg-5%Ga alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 154-159.
- [8] 冯 艳. Mg-Hg-Ga 阳极材料合金设计及性能优化[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
FENG Yan. Alloy design and properties optimization of Mg-Hg-Ga anode materials[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [9] 辛明德, 吉泽升. 稀土元素在铸造镁合金中应用的研究现状及其发展趋势[J]. 中国稀土学报, 2010, 28(6): 643-652.
XIN Ming-de, JI Ze-sheng. Research situation and application prospects of rare earth in foundry magnesium alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28(6): 643-652.
- [10] 黎业生, 董定乾, 吴子平. 稀土镁合金的研究现状及应用前景[J]. 轻合金加工技术, 2006, 34(4): 1-6.
LI Ye-sheng, DONG Ding-qian, WU Zi-ping. Research status and application prospects of rare earth in magnesium alloys[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2006, 34(4): 1-6.
- [11] 张保丰, 李 智, 李庆奎, 沈 辉, 周秉彦. 镁合金的稀土微合金化及存在的问题[J]. 铸造技术, 2012, 33(10): 1149-1152.
ZHANG Bao-feng, LI Zhi, LI Qing-kui, SHEN Hui, ZHOU Bin-yan. Rare earth microalloyed magnesium alloy and its problem[J]. Foundry Technology, 2012, 33(10): 1149-1152.
- [12] MOHEDANO M, ARRABAL R, PARDO A. Galvanic corrosion of earth modified AM50 and AZ91D magnesium alloys coupled to steel and aluminium alloys[J]. Revista de Metalurgia, 2014, 50(1): 21-33.
- [13] YANG Miao, LIU Yao-hui, LIU Jia-an, SONG Yu-lai. Corrosion

- and mechanical properties of AM50 magnesium alloy after being modified by 1 wt.% rare earth element gadolinium[J]. *Journal of Rare Earths*, 2015, 32(6): 558–562.
- [14] JIA Rui-ling, ZHANG Ming, ZHANG Li-na, ZHANG Wei, GUO Feng. Correlative change of corrosion behavior with the microstructure of AZ91 Mg alloy modified with Y additions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 634: 263–271.
- [15] SHEN De-jiu, MA Hao-jie, GUO Chang-hong, CAI Jing-rui, LI Guo-long, HE Dong-lei, YANG Qing-xiang. Effect of cerium and lanthanum additives on plasma electrolytic oxidation of AZ31 magnesium alloy[J]. *Journal of Rare Earths*, 2013, 31(12): 1208–1213.
- [16] ZHANG Jin-ling, LIU Yang-li, ZHOU Jing, FENG Zhi-yong, WANG She-bin. Kinetic study on the corrosion behavior of AM60 magnesium alloy with different Nd contents[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 629: 290–296.
- [17] ZHAO Jun, YU Kun, HU Yan-an, LI Shao-jun, TAN Xin, CHEN Fu-wen, YU Zhi-ming. Discharge behavior of Mg-4wt%Ga-2wt%Hg alloy as anode for seawater activated battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(24): 8224–8231.
- [18] LIN M, TSAI C, UAN J. Electrochemical behaviour and corrosion performance of Mg-Li-Al-Zn anodes with high Al composition[J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(10): 2463–2472.
- [19] 王晓花. 稀土元素 La 对 AZ91 镁合金组织及性能的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- WANG Xiao-hua. Effect of rare earth La on the microstructure and properties of AZ91 magnesium alloy[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2009.
- [20] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, PENG Chao-qun, ZHANG Jia-pei, ZHANG Chun. Activation of Mg-Hg anodes by Ga in NaCl solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1): 215–219.
- [21] YU Kun, TAN Xin, HU Yan-nan, CHEN Fu-wen, LI Shao-jun. Microstructure effects on the electrochemical corrosion properties of Mg-4.1%Ga-2.2%Hg alloy as the anode for seawater-activated batteries[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 2035–2040.
- [22] ANIK M, AVCI P, TANVERDI A, CELIKYUREK I, BAKSAN B, GURLER R. Effect of the eutectic phase mixture on the anodic behavior of alloy AZ91[J]. *Materials and Design*, 2006, 27(5): 347–355.
- [23] 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): 259–267.
- 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): 259–267.
- [24] MUNOZ A G, SAIDMAN S B, BESSONE J B. Influence of In on the corrosion of Zn-In alloys[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43(7): 1245–1265.
- [25] 余 琨, 胡亚男, 谭 欣, 李少君, 陈福文. 海水激活电池用 Mg-Hg-Ga 合金阳极材料的腐蚀行为[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(2): 466–471.
- YU Kun, HU Ya-nan, TAN Xin, LI Shao-jun, CHEN Fu-wen. Corrosion behavior of Mg-Hg-Ga magnesium alloy anodes for seawater activated battery[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2012, 43(2): 466–471.
- [26] UDHAYAN R, BHATT D P. On the corrosion behavior of magnesium and its alloys using electrochemical techniques[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 63(1): 103–107.
- [27] KHEDR M G A, LASHIEN A M S. The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminium in aqueous solutions[J]. *Corrosion Science*, 1992, 33(1): 137–151.
- [28] CARROLL W M, BRESLIN C B. Activation of aluminum in halide solutions containing activator ions[J]. *Corrosion Science*, 1992, 33(7): 1161–1171.
- [29] 王乃光, 王日初, 余 琨, 冯 艳, 彭超群. 合金化及热处理对镁合金阳极材料组织和性能的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(1): 38–43.
- WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, YU Kun, FENG Yan, PENG Chao-qun. Effect of alloying and heat treatment on electrochemical behavior of Mg anode[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(1): 38–43.
- [30] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 19–20.
- WEI Bao-ming. *Metal corrosion theory and application*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 19–20.
- [31] 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. Effect of rare earth(RE) on corrosion resistance of AZ91 magnesium alloy[J]. *China Mechanical Engineering*, 2003, 14(20): 1789–1792.

(编辑 龙怀中)