



ECAP对Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金 组织及电化学性能的影响

郭绘芬¹, 李子岩¹, 李秋睿¹, 汪英芝¹, 管仲¹, 徐姜泽¹, 王红霞^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024;

2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024)

摘要: 镁合金因放电稳定、成本低、标准电位较负非常适合作为电池阳极材料, 而目前常用的正挤压态阳极镁合金往往会由于晶粒尺寸差异大、第二相分布不均匀而导致较差的放电性能。为提高挤压态合金的放电性能, 采用等通道挤压(ECAP)技术对挤压态Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金进行变形处理, 并对其组织观察及电化学测试。研究表明: ECAP后合金发生了完全动态再结晶, 晶粒细化, 第二相分布均匀; 随着ECAP道次的增加, 晶粒尺寸、第二相尺寸均先减小后增大, 而第二相的体积分数先增大后减小, 在2道次时达到最大值; 此外, 2道次合金具有较好的电化学活性, 腐蚀电流密度和腐蚀电位分别为 $126.63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 -1.48713 V , 在较小电流密度下, 2道次合金具有最大的利用率(53.74%)、功率密度($43.181 \text{ mW}/\text{cm}^2$)和比容量($1412.574 \text{ mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。因此, 在小电流状态下, ECAP 2道次的Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金具有广阔的应用前景。

关键词: 镁合金; 正挤压; ECAP; 显微组织; 电化学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1695-13

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 郭绘芬, 李子岩, 李秋睿, 等. ECAP对Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金组织及电化学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1695-1707. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36786

GUO Hui-fen, LI Zi-yan, LI Qiu-rui, et al. Effect of ECAP on microstructure and electrochemical properties of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1695 - 1707. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36786

作为地壳中含量最多的元素之一和可使用的最轻结构件金属, Mg已被广泛的应用于航天、航空、汽车等领域^[1]。此外, Mg拥有较负的电极电位(-2.37 V (vs SHE)), 较大的比容量($2.2 \text{ A}\cdot\text{h}/\text{g}$), 放电活性强且腐蚀速率稳定而被广泛应用于电池阳极^[2]。但纯镁放电后, 电极表面的腐蚀产物难于脱落, 易形成钝化层, 且阳极极化严重, 析氢速率高, 导致用纯镁作阳极材料的电池利用率较低, 放

电性能较差^[3-6]。作为电池阳极材料, 反应过程中提高合金电化学活性的同时促进腐蚀产物的脱落是至关重要的, 目前常见的措施为合金化和塑性变形。In、Bi作为两种低熔点的高析氢过电位元素, 可以显著提高合金的析氢腐蚀电位, 减小镁电极的析氢速率; 此外, Bi与Mg形成的 Mg_3Bi_2 相可与镁基体构成微电池, 提高合金的电化学性能, In元素可使腐蚀产物变得疏松, 易于脱落, 使得镁电极与

基金项目: 山西省大学生创新创业项目(2019082); 山西省重大专项资助项目(20191102008, 20191102007, 20191102004); 山西省自然科学基金资助项目(201901D111272); 山西省专利推广实施资助专项(20200718)

收稿日期: 2021-06-29; **修订日期:** 2021-10-24

通信作者: 王红霞, 教授, 博士; 电话: 13233686858; E-mail: wanghxia1217@163.com

电解质不断接触,从而显著的提高阳极利用率^[7-10]。正挤压塑性变形可以细化晶粒、改善第二相的分布,从而改善合金的电化学性能^[11],但是正挤压后合金晶粒尺寸差异较大,第二相分布不均匀,使得合金的利用率降低;而能产生大塑性变形的等通道挤压(ECAP)对于细化晶粒、均布第二相更有效,已被证明可显著地提高材料的力学性能,但ECAP变形对镁合金电化学性能的影响还尚未有特定结论^[12-14]。因此,本次实验通过制备1、2、4道次的Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金,通过OM、SEM、XRD以及电化学测试等方法,探究ECAP对Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金的显微组织与电化学性能的影响规律,从而找出一种制备高利用率镁阳极的方法。

1 实验

1.1 材料的准备

将预先经过干燥处理的纯镁锭放入400℃且通有CO₂、SF₆保护气体的坩埚中,保温10 min,镁锭受热均匀后升温至720℃,待镁锭完全熔化后保温20 min,扒渣,加入铝锭,保温20 min,熔化后再次扒渣,加入纯铋颗粒,保温20 min,熔化后扒渣,加入纯铟颗粒,升温至730℃,保温30 min后扒渣、精炼,静置保温20 min,降温至710℃后倒入预热至200℃的铜模中,获得 d 75 mm×50 mm的圆柱形试样,之后通过GF-5800手持合金分析光谱仪进行成分测定以确保成分准确。然后将成分合格的圆柱形试样在420℃保温24 h进行固溶处理,去除试样表面氧化物后放入温度为320℃的模具中进行正挤压。将挤压后的试样切割成12 mm×12 mm×60 mm的长条,去除表面氧化物,在250℃下以Bc路径进行1、2、4道次的ECAP变形,得到试样。

1.2 显微组织的观察及位错密度分析

在挤压试样中心位置且平行于挤压方向取样,对试样进行打磨、抛光,并用苦味酸溶液进行腐蚀,腐蚀剂的成分为蒸馏水(10 mL)+乙醇(50 mL)+苦味酸(3 g)+冰乙酸(10 mL)。试样制备完成以后进行SEM观察、XRD测试,使用Image Pro Plus软件对合金晶粒度以及第二相进行统计;根据XRD所

测数据,通过Williamson-Hall方程分析不同挤压变形过程中显微应变及晶粒尺寸对衍射峰造成的影响^[15]:

$$\frac{\Delta 2\theta \cdot \cos \theta}{\lambda} = \frac{0.9}{D} + 2\varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

式中: $\Delta 2\theta$ 为衍射峰的半高宽; θ 为衍射角; λ 为波长(0.154 nm); D 为晶粒尺寸; ε 为应变。

根据式(1),以 $\Delta 2\theta \cdot \cos \theta / \lambda$ 为纵坐标, $\sin \theta / \lambda$ 为横坐标建立坐标系,对所得的点进行直线拟合,斜率为应变 ε ,截距为 $0.9/D$ 。位错密度可通过式(2)计算得出:

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{Db} \quad (2)$$

式中: b 为镁合金柏氏矢量,一般为 $c\langle 0001 \rangle$ 。

1.3 电化学性能测试

电化学性能测试在电化学工作站进行,采用传统的三电极体系,工作电极为合金电极,参比电极为饱和的氯化钾甘汞溶液,对电极为铂片,电解液为3.5%的氯化钠溶液(质量分数),试样的工作面积为1 cm²。对试样分别进行动电位极化扫描、交流阻抗测试、恒电流放电测试。其中动电位极化扫描的区间为-2~1.0 V,扫描速度为0.5 mV/s;电化学阻抗谱的频率范围为100 kHz~10 mHz;不同挤压变形后合金的放电电位采用电流密度为10 mA/cm²和120 mA/cm²进行测试,测试时间600 s,阳极利用率通过10 mA/cm²放电10 h和120 mA/cm²放电1 h两个测试进行表征。利用率的计算公式如式(3)所示^[16-17]:

$$\eta = \frac{M_t}{M_a} \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为阳极利用率; M_t 为理论质量损失(g); M_a 为实际质量损失(g)。理论质量损失按式(4)计算^[16-17]。

$$M_t = \frac{I \times t}{F \times \sum \left(\frac{w_i \times n_i}{m_i} \right)} \quad (4)$$

式中: I 为测试电流(A); t 为放电时间(s); F 为法拉第常数(96485 C/mol); w_i 、 n_i 、 m_i 分别为元素质量分数、离子价、原子摩尔质量。

1.4 全电池测试

全电池测试在仪器LandCT2001A中进行。阳极为制备的合金试样,工作面积为 1 cm^2 ,阴极为空气,催化剂为 MnO_2 ,电解液为100 mL的3.5%氯化钠溶液(质量分数),测试的电流密度分别为2.5、50、80 mA/cm^2 ,放电时间5 h。为更全面地表征镁合金阳极在全电池中的性能,功率密度和比容量,公式如式(5)、(6)所示^[16-17]:

$$E = U \times J \quad (5)$$

式中: E 为功率密度(mW/cm^2); U 为放电电压(V); J 为电流密度(mA/cm^2)。

$$C = \frac{I \times t}{\nabla m} \times 1000 \quad (6)$$

式中: C 为比容量, ($\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$); I 为放电电流(A); t 为放电时间(h); ∇m 为实际质量损失(g)。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

图1所示为Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金经过不同挤压变形后的SEM像和第二相统计柱状图,图2所示为Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金经过不同挤压变形后的SEM像、EDS分析图和晶粒统计柱状图。图3所示为合金的XRD谱,表1所示为XRD谱经过精修后计算得到的合金的位错密度。由图1(a)和2(a)可以看出,合金经过正挤压后未能发生完全的动态再结晶(白色圈为动态再结晶不完全区域),晶粒尺寸差异较大,第二相分布不均匀,合金中析出大量的颗粒状相,也存在极少量的条状相。根据图2(a)中的EDS结果以及图3中的XRD测试结果分析可知,颗粒状相为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$,条状相为 Mg_3Bi_2 ;而ECAP变形后合金发生了较为完全的动态再结晶(见图2(c)、(e)、(g)),合金晶粒为均匀细小的等轴晶,第二相数量增多且分布更为均匀(见图1(c)、(e)、(g))且并未发现 Mg_3Bi_2 相。这与图3所示的ECAP合金仍存在 Mg_3Bi_2 衍射峰不符,表明合金内部的 Mg_3Bi_2 相并未消失,而是在纯剪切力的作用下被破碎与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 混杂在一起。从晶粒及第二相的统计直方图可以看出,随着ECAP道次的增加,晶粒尺寸和第二相尺寸均先减小后增大,在2道次时最

小,晶粒尺寸和第二相尺寸分别为 $2.10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.59\text{ }\mu\text{m}$;而第二相体积分数先增大后减小,在2道次时体积分数最大,为27.92%。

结合表1所列位错密度,晶粒、第二相发生变化的主要原因为ECAP变形过程中,合金所受形变量增加,晶粒内部形成的位错缠结增多。在纯剪切力的作用下,一方面,分割原始晶粒形成亚晶粒;另一方面,变形储能较高的剪切带为动态回复和动态再结晶提供了驱动力,从而细化了晶粒^[18]。此外,大量的位错缠结可以提供第二相形核长大的驱动力和原子扩散的通道,故在1道次ECAP后,晶粒细化,正挤压态合金中析出的第二相在位错能的作用下合并长大,尺寸有所增加;而2道次ECAP时,位错在晶界发生交割从而产生应力集中,在应力作用下晶粒发生变形形成胞状组织,进而转变为大角度晶界的亚晶界,晶粒得到进一步细化。位错增殖和晶粒细化提供了更多的第二相形核驱动力和形核场所,使得细小的第二相在晶界析出,因此,ECAP道次为2时,第二相体积分数最大,晶粒尺寸最小;但当ECAP道次增加至4时,位错的增殖和湮灭达到平衡,晶粒细化作用明显减弱,此外,在外界挤压温度和应力的持续作用下,4道次ECAP的晶粒略有长大,析出的第二相也继续合并长大,因此,ECAP道次为4时,第二相尺寸、晶粒尺寸均有所增大,第二相体积分数减小。

2.2 动电位极化曲线分析

图4所示为不同挤压状态下的Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的3.5%(质量分数)氯化钠溶液中的动电位极化曲线,表2所示为根据Tafel外推法得到的相关腐蚀参数。在合金的动电位极化曲线中,阴极极化曲线表征镁合金的析氢行为,阳极极化曲线表征镁合金的溶解。由图4可以看出,合金的阳极电流随极化电位迅速增大,且动电位极化曲线无明显的钝化过程,表明合金均具有良好的阳极活性。从放大图中可以看出,2道次合金的极化曲线处于相对较负位置,且更不易发生析氢负反应。

通常而言,合金的腐蚀电位越负,腐蚀电流密度越大,电化学活性越好^[19]。由表2可知,2道次ECAP态合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度均略负于

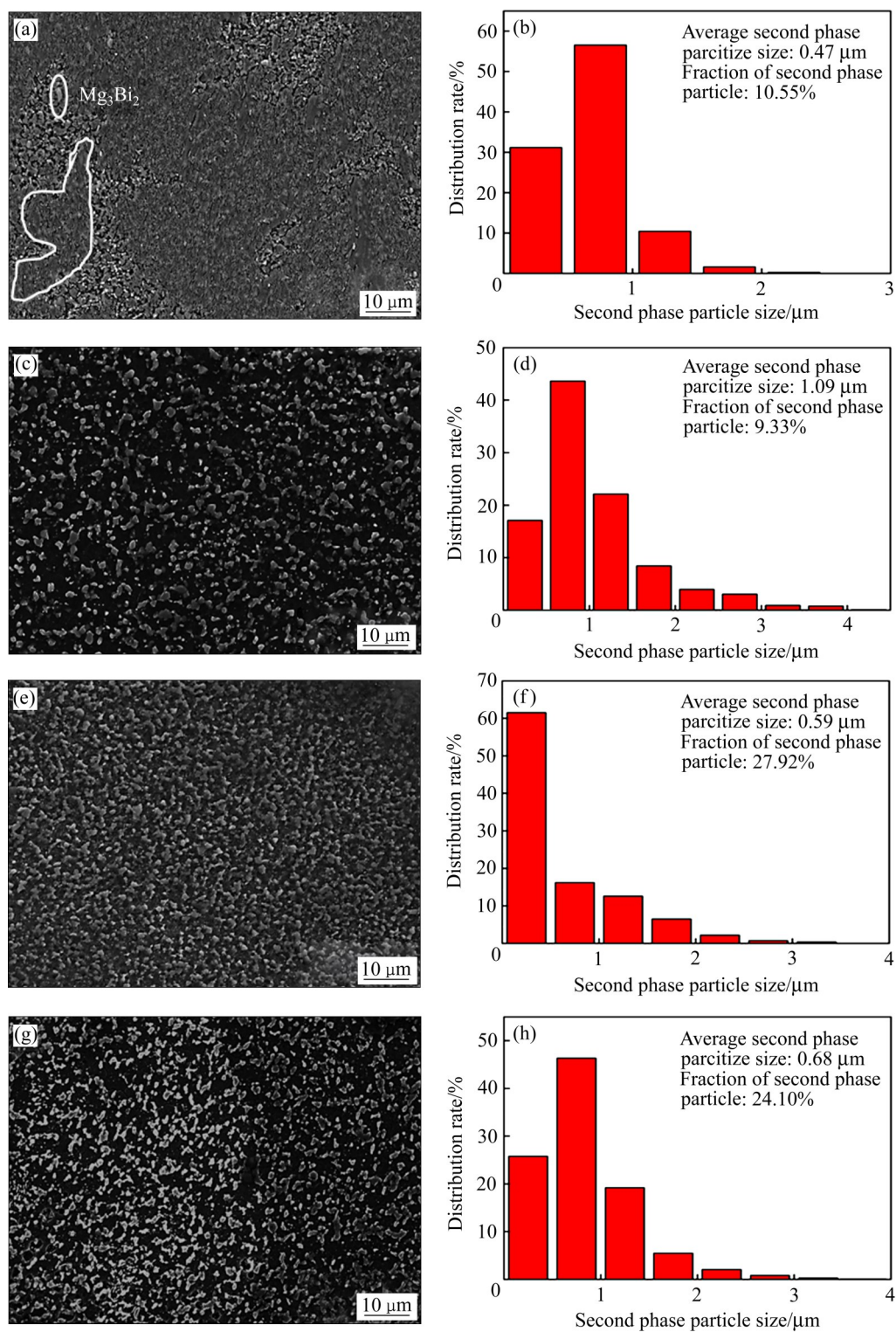


图1 不同挤压状态下 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金的 SEM 像、第二相尺寸、体积分数分布图

Fig. 1 SEM images, second phase size and fraction diagram of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloys: (a), (b) Forward extrusion; (c), (d) 1 pass; (e), (f) 2 pass; (g), (h) 4 pass

正挤压态合金，其原因主要为：与正挤压态合金相比，2道次ECAP态合金具有较小的晶粒和第二相尺寸，较大的第二相体积分数和位错密度，一方

面，第二相与基体构成的微电池数目较多，促进了镁基体的溶解；另一方面，较小的晶粒尺寸和较大的位错密度使得合金的耐蚀性降低，腐蚀电位负

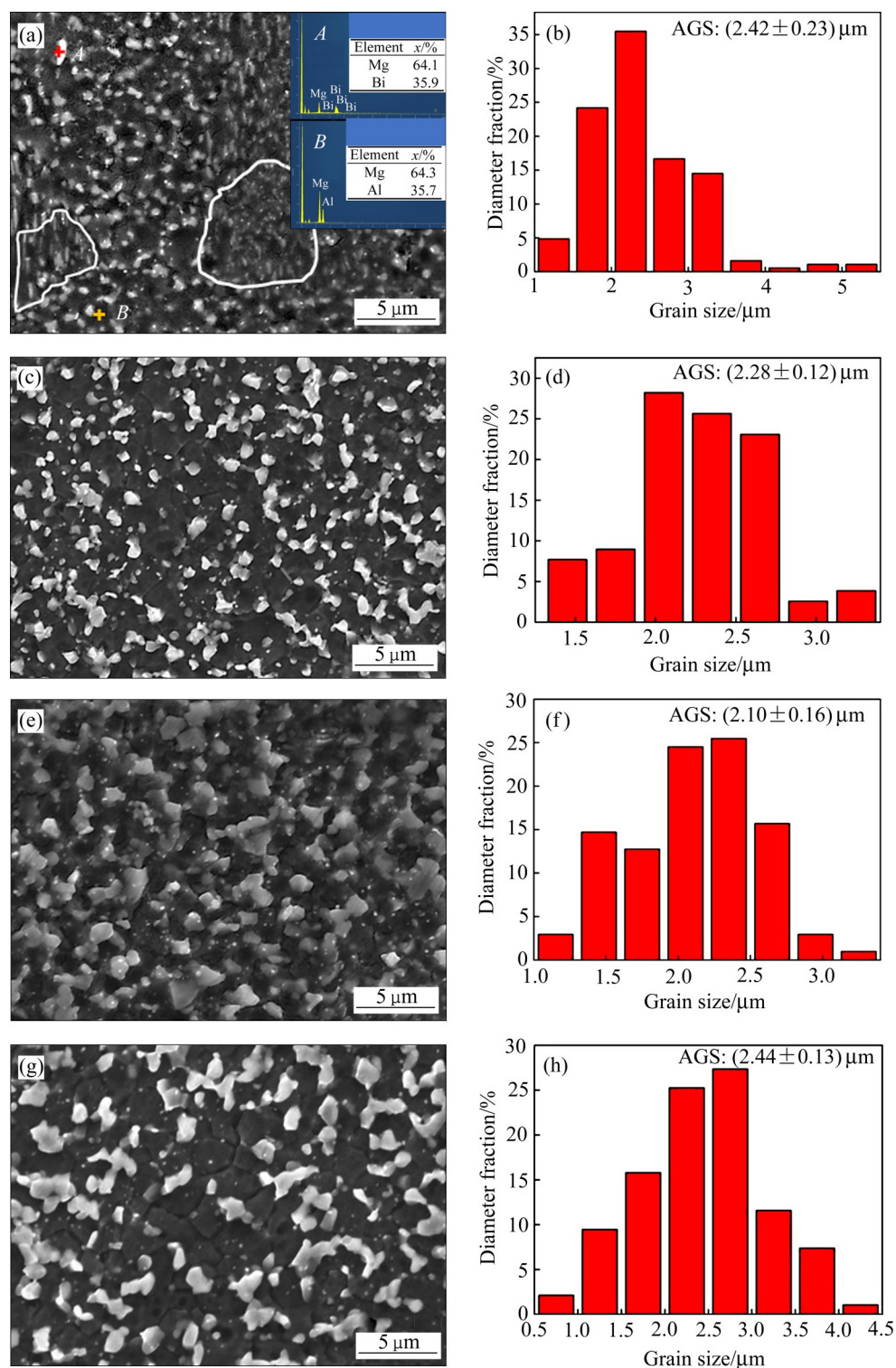


图2 不同挤压状态下 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金的 SEM(含 EDS)、晶粒尺寸分布图

Fig. 2 SEM images (with EDS), grain size distribution diagram of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloys: (a), (b) Forward extrusion; (c), (d) 1 pass; (e), (f) 2 pass; (g), (h) 4 pass

移^[20]。然而, 2 道次 ECAP 态合金由于晶粒较小, 数目较多的第二相密集地分布在晶界, 阻碍了腐蚀电流的传输, 使得腐蚀电流密度较低^[20]。

2.3 电化学阻抗谱

为进一步探究电化学过程中合金表面发生的动力学行为, 对在电解液中浸泡 1 h 的合金进行电化

表1 不同挤压状态下 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金的位错密度

Table 1 Dislocation density of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloys under different extrusion conditions

Pass number	Dislocation density/(10^{14} m^{-2})
0	1.9067
1	2.2355
2	2.3843
4	3.3310

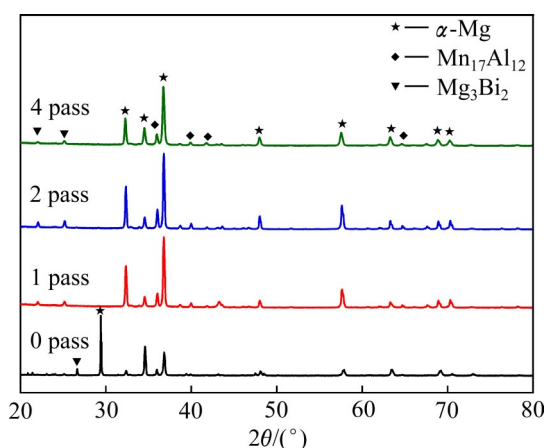


图3 不同挤压状态下 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloys under different extrusion conditions

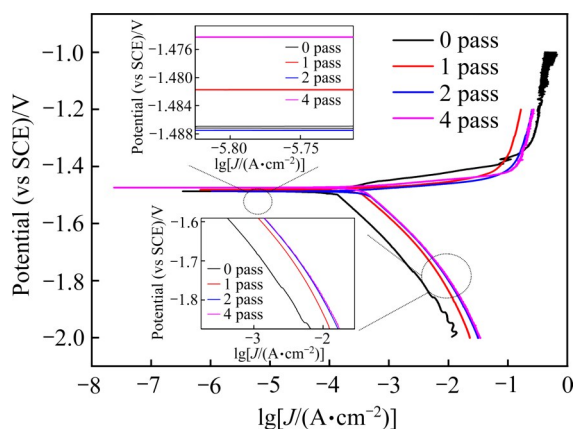


图4 不同挤压状态下合金动电位极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of alloys under different conditions

学阻抗谱测试, 图 5(a)所示为不同挤压态 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金的奈奎斯特图。从图 5(a)中可以看出, 不同挤压态合金的奈奎斯特图形状相似, 即由高频区的容抗弧和低频区的感抗弧组成。高频容抗弧与工作电极和电解液间的双电层电容有关, 容抗

表2 不同挤压状态下的合金的相关腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters of alloys under different extrusion conditions

Pass number	$\phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$
0	-1.48703	130.22	29.72	-21.19
1	-1.48174	63.48	6.84	-17.38
2	-1.48713	126.63	8.27	-19.11
4	-1.47426	92.71	5.93	-14.91

弧的直径表示电极反应中电荷转移电阻的大小, 直径越小, 电荷转移电阻越小, 反应越容易进行, 合金的电化学活性越好^[21]; 低频感抗弧与合金表面发生局部腐蚀有关。

为定量分析奈奎斯特图, 建立的等效电路^[8]如图 5(b)所示。用 ZView 软件对等效电路进行拟合, 数据如表 3 所示。其中, R_s 为溶液的电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, C_{PE} 为常相位角元件(用 C_{PE} 代替标准电容, 在等效电路中代表溶液与镁合金表面所形成的双电层电容), R_L 为电感电阻, L 为电感, R_L 与 L 串联表示合金表面腐蚀产物的脱落, R_L 与 L 数值越小, 表明合金表面的腐蚀产物越疏松, 腐蚀产物越容易脱落, 镁离子也越容易通过, 合金的电化学活性越好^[8]。

由表 3 可知, 与正挤压态合金相比, ECAP 合金的电荷转移电阻显著降低, 电化学活性显著提高, 且随着 ECAP 道次的增加, R_{ct} 、 R_L 与 L 均先减小后增大, 在 2 道次时达到最小值, 分别为 $35.97 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $27.62 \Omega/\text{cm}^2$ 、 $11.44 \Omega/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$, 表明 ECAP 道次为 2 时, 合金的电化学活性最好。

2.4 恒电流放电曲线分析

为探究合金的放电性能, 分别采用小电流($10 \text{ mA}/\text{cm}^2$)和大电流($120 \text{ mA}/\text{cm}^2$)进行 600 s 放电测试, 放电曲线如图 6 所示, 平均放电电位如表 4 所示。在小电流密度下放电时(见图 6(a)), 反应初期正挤压态合金被激活, 放电电位迅速减小, 随着反应时间的延长达到稳态, 即腐蚀产物的生成与脱落保持动态平衡; 而 ECAP 变形后的合金基本不存在激活时间, 放电电位始终没有大幅的变化; 在大电流密度下放电时(见图 6(b)), 反应后期随着反应时

间的延长, 合金的放电电位逐渐正移, 主要是由于腐蚀产物覆盖在合金表面, 阻碍了合金与电解液的接触, 从而降低了合金的放电活性; 而 ECAP 合金还伴随着周期性的波动, 其原因主要是由于生成的腐蚀产物未能及时脱落。由表 4 中数据可知, 随着 ECAP 道次的增加, 合金的放电电位先减小后增大, 2 道次 ECAP 时, 放电电位最负, 但与正挤压态合金相比, 在大电流密度下, 正挤压态合金的放

电电位明显负于 2 道次 ECAP 合金的, 而在小电流密度下, 正挤压态合金与 2 道次 ECAP 合金的放电电位较为接近。

为获得不同挤压态下合金的利用率, 对合金进行 10 mA/cm^2 放电 10 h 和 120 mA/cm^2 放电 1 h 的测试, 计算结果如表 4 所示。由表 4 可知, 随着 ECAP 道次的增加, 合金的利用率先增大后减小, 在 2 道次时达到最大值; 当电流密度为 10 mA/cm^2

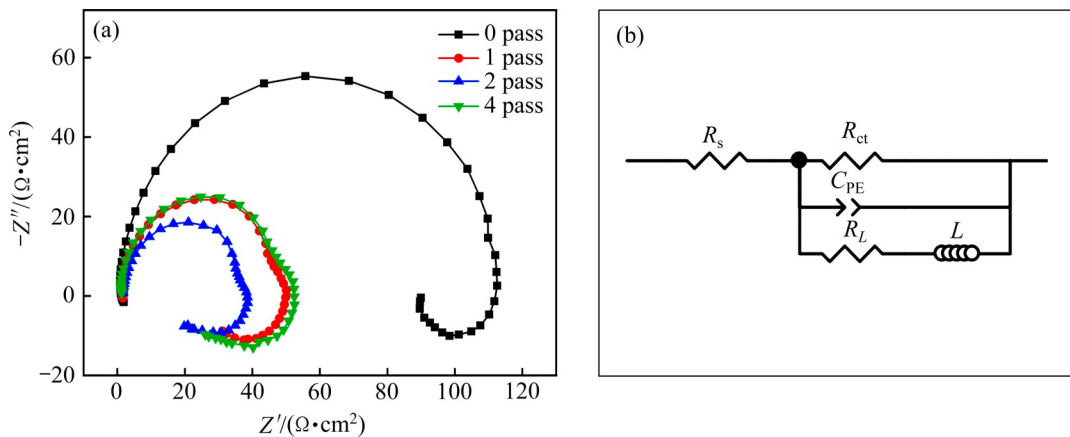


图5 不同挤压状态合金的电化学阻抗谱

Fig. 5 EIS of alloys under different extrusion conditions: (a) Nyquist diagram; (b) Equivalent circuit

表3 不同挤压状态合金拟合电化学阻抗谱的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameter of alloys by fitting EIS

Pass number	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{PE}/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$L/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$
0	0.956	111.2	6.567×10^{-6}	14.38	378.6
1	1.291	47.0	1.837×10^{-6}	52.14	17.37
2	1.619	35.97	3.233×10^{-6}	27.62	11.44
4	1.187	47.84	2.542×10^{-6}	43.92	23.90

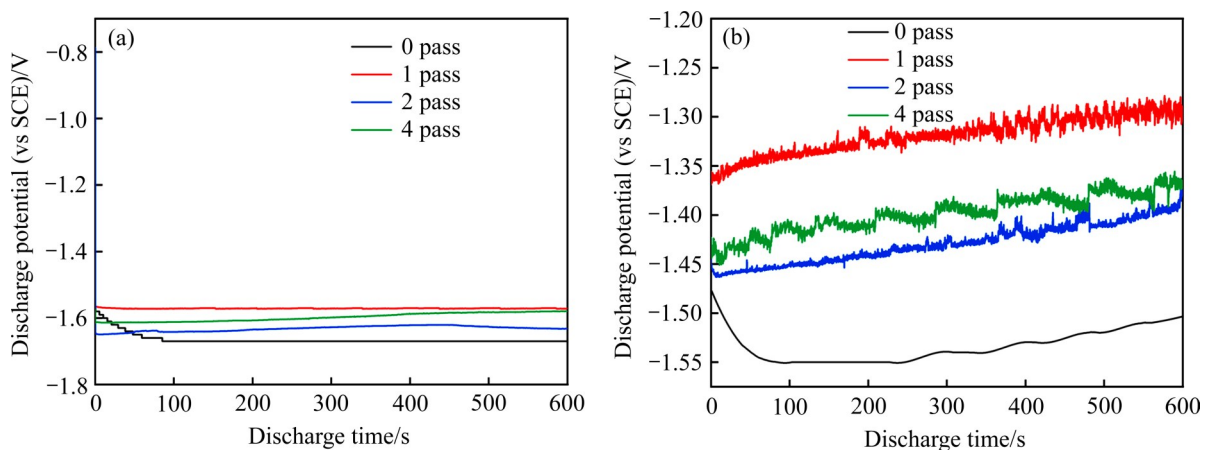


图6 不同挤压状态合金恒电流放电曲线

Fig. 6 Constant discharge curves of alloys under different extrusion conditions: (a) 10 mA/cm^2 ; (b) 120 mA/cm^2

时, 2道次ECAP合金的利用率大于正挤压态合金的; 当电流密度为 120 mA/cm^2 , 则相反。分析其原因主要为: 较小的晶粒度与较大的第二相体积分数使得2道次ECAP合金内部微电池数目增多, 微电偶腐蚀加剧, 镁基体的溶解驱动力增强; 然而, 2道次ECAP合金的位错密度较大, 位错属于高能不稳定的一种缺陷, 位错会对放电过程产生阻碍, 同时不利于腐蚀产物的脱落, 这种作用在大电流下更加显著^[22]。因此, 较小电流下2道次ECAP合金的利用率较大, 而较大电流下2道次ECAP合金的利用率则相反。结合放电电位以及利用率分析可知, 2道次ECAP合金更适用于小电流放电。

2.5 放电后表面形貌分析

为进一步探究合金的腐蚀类型以及腐蚀产物组成, 对不同挤压态合金进行表面形貌分析。正挤压态合金在3.5%氯化钠溶液(质量分数)中以 120 mA/cm^2 放电600 s后的SEM像以及腐蚀产物的XRD谱如图7所示。由图7(a)可知, 合金表面覆盖着相对

疏松的腐蚀产物, 对图中白色框部分进行高倍SEM观察(见图7(a)右上角), 发现腐蚀产物表面存在裂纹, 电解液通过裂纹与电极表面接触, 使得放电反应持续进行, 这与恒电流放电测试中得出的该电流下正挤压态合金放电性能较好一致。对腐蚀产物进行XRD分析(见图7(b)), 发现腐蚀产物主要由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和镁的氯化物组成, 分析原因为In元素促进 Cl^- 吸附在电极表面, Cl^- 与腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生反应, 生成更易脱落的镁的氯化物^[8]。

由不同挤压态的 $\text{Mg-9Al-1.5Bi-0.5In}$ 合金在 120 mA/cm^2 下放电600 s后去除腐蚀产物的SEM像可知(见图8(a)~(d), 右上角为局部放大图), 正挤压态合金(见图8(a))表面较为平坦, 腐蚀坑分布较为均匀, 表明合金发生均匀腐蚀; 而ECAP变形后的合金试样(见图8(b)~(d))表面粗糙, 存在黑色坑状区域, 表现为点蚀, 其主要原因为: 一方面析出的第二相与镁基体组成微电偶, 使得镁基体发生溶解; 另一方面多道次ECAP变形后, 合金内部位错、晶界等高能不稳定区域增加, 加快了镁基体的

表4 $\text{Mg-9Al-1.5Bi-0.5In}$ 合金的平均放电电位和利用率

Table 4 Average discharge potential and utilization of $\text{Mg-9Al-1.5Bi-0.5In}$ alloys under different extrusion conditions

Pass number	Average discharge potential/V		$\eta/\%$	
	10 mA/cm^2	120 mA/cm^2	(10 mA/cm^2 , 10 h)	(120 mA/cm^2 , 1 h)
0	-1.67	-1.53	52.98	80.56
1	-1.57	-1.32	47.35	76.43
2	-1.65	-1.43	53.74	77.45
4	-1.60	-1.40	46.54	74.89

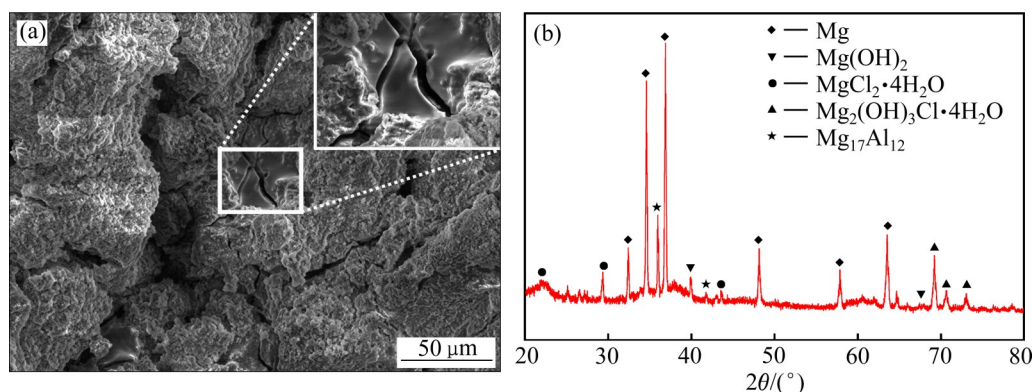


图7 正挤压态合金以 120 mA/cm^2 放电600 s后的表面形貌和腐蚀产物的XRD谱

Fig. 7 Surface morphologies of normal extrusion alloy after continuous discharge at 120 mA/cm^2 for 600 s and XRD pattern of corrosion products: (a) SEM image; (b) XRD pattern of corrosion products

溶解, 从而表现出黑色坑状区域^[22]。在4道次时, 黑色坑状区域明显, 这也间接证明了ECAP 4道次合金的利用率最低。

3 全电池测试

不同挤压态 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金在 2.5、50、80 mA/cm² 下放电 5 h 的放电曲线如图 9 所示。由图 9 可知, 不同挤压状态合金表现出类似的放电行为, 即随着放电时间的延长, 放电电压逐渐降低, 分析原因为: 随着放电时间的延长, 生成的腐蚀产物覆盖在电极表面, 阻碍了反应的进一步进行, 从而使得反应电压逐渐降低; 随着 ECAP 道次的增加, 放电电压先增大后减小, 在 2 道次时达到最大值, 主要是由于 2 道次 ECAP 合金中较小的晶粒度以及较大的第二相体积分数使得合金内部的微电池数目较多, 放电性能较好; 在较小电流密度下 (见图 9(a) 和 (b)), 合金的放电过程保持平稳; 而在

较大电流密度下 (见图 9(c)), 随着 ECAP 道次的增加, 放电电压出现巨大波动, 分析原因主要为: ECAP 变形后高的位错密度影响腐蚀产物在合金表面的堆积与脱落, 从而影响合金的放电过程, 使得放电电压不稳定^[22]; 对于同种变形态合金, 放电电压随着电流密度的增大而降低, 分析原因如下: 所加电流密度不同, 放电过程中产生的损耗也不同, 损耗随着电流的增大而增大。

由放电曲线得出的放电参数如表 5 所示。由表 5 可知, 不论电流密度如何, 2 道次 ECAP 合金总是具有最高的功率密度, 分别为 3.841 mW/cm²、43.181 mW/cm²、50.652 mW/cm²; 在较小电流密度下 (2.5、50 mA/cm²), 2 道次合金的比容量最大, 分别为 262.652 mA·h/g、1412.574 mA·h/g, 但在较大电流密度下 (80 mA/cm²), 正挤压态合金的比容量最大, 为 1301.439 mA·h/g。根据放电参数以及放电稳定性可知, 2 道次 ECAP 合金更适用于较小电流放电, 这与恒电流测试中得出的结论一致。

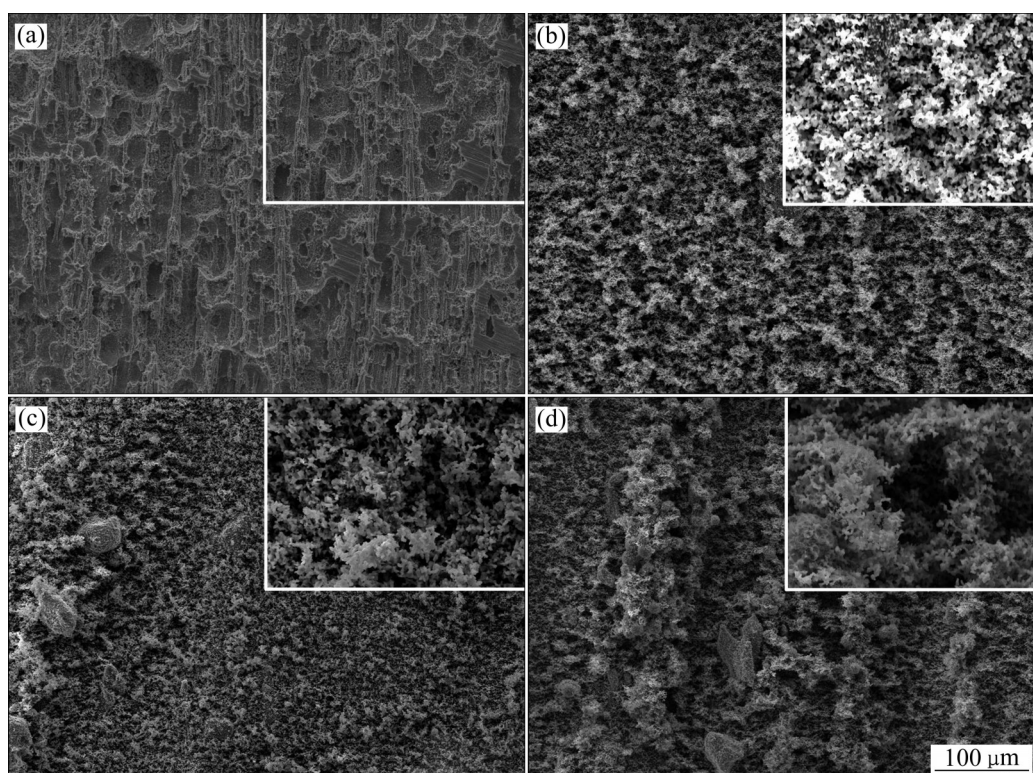


图8 合金 120 mA/cm² 放电 600 s 去除腐蚀产物的表面形貌

Fig. 8 Surface morphologies of alloy removed corrosion products after 600 s discharge at 120 mA/cm²: (a) Forward extrusion; (b) 1 pass; (c) 2 pass; (d) 4 pass

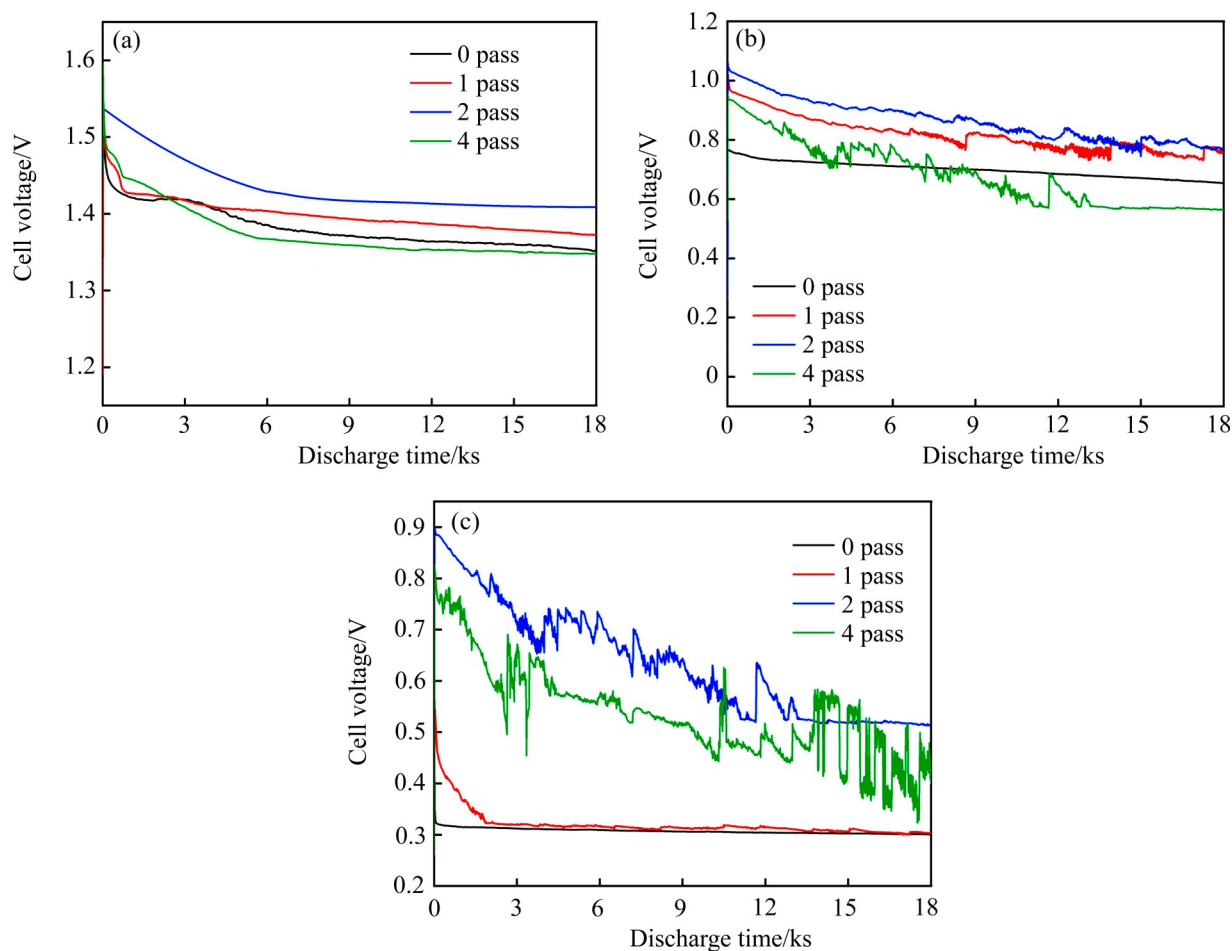


图9 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金在 2.5、50、80 mA/cm² 下放电 5 h 的放电曲线

Fig. 9 Discharge curves of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy discharged at 2.5(a), 50(b), 80(c) mA/cm² for 5 h

表5 不同挤压态 Mg-9Al-1.5Bi-0.5In 合金在 2.5、50、80 mA/cm² 下放电 5 h 的放电参数

Table 5 Discharge parameters of different extruded state Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy discharged at 2.5, 50, 80 mA/cm² for 5 h

Pass number	2.5 mA/cm ²			50 mA/cm ²			80 mA/cm ²		
	Average cell voltage/V	Power density/(mW·cm ⁻²)	Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Average cell voltage/V	Power density/(mW·cm ⁻²)	Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)	Average cell voltage/V	Power density/(mW·cm ⁻²)	Specific capacity/(mA·h·g ⁻¹)
0	1.3815	3.4538	239.662	0.6988	34.940	1389.005	0.3073	24.580	1301.439
1	1.5011	3.7528	251.822	0.8164	40.818	1330.439	0.3202	25.618	1140.048
2	1.5364	3.841	262.652	0.8636	43.181	1412.574	0.6331	50.652	1249.473
4	1.3742	3.4355	215.177	0.6831	34.157	1296.338	0.5353	42.828	1076.287

4 小结

1) 与正挤压态相比, ECAP 变形后的合金发生完全的动态再结晶, 晶粒尺寸有所减小, 第二相分布更为均匀。随着挤压道次的增加, 晶粒、第二相

尺寸均先减小后增大, 在 2 道次时达到最小值, 分别为 2.10 μm、0.59 μm; 第二相体积分数先增大后减小, 在 2 道次时达到最大值, 为 27.92%。

2) ECAP 变形通过细化晶粒, 改善第二相分布可以提高合金的电化学活性, 2 道次 ECAP 合金的电化学活性最好。

3) ECAP变形中,随着变形道次的增加,合金利用率先增大后减小,在2道次时达到最大值,利用率为53.74%(10 mA/cm²)、77.45%(120 mA/cm²);但相比于120 mA/cm²下正挤压态的合金,利用率有所下降,这主要与位错密度、第二相数量及晶粒尺寸有关。

4) 通过全电池测试可以发现,在较小的电流密度下(2.5、50 mA/cm²),2道次合金的功率密度、比容量最大,分别为3.841 mW/cm²和262.652 mA·h/g(2.5 mA/cm²)、43.181 mW/cm²和1412.574 mA·h/g(50 mA/cm²);而在较大电流密度下(80 mA/cm²),2道次合金的功率密度较大但放电不稳定,表明2道次的Mg-9Al-1.5Bi-0.5In合金适用于小电流放电。

REFERENCES

- [1] 孙 静,刘 辉,齐元甲,等. 镁合金阳极材料的研究现状及应用[J]. 热加工工艺, 2020, 49(6): 28–32.
SUN Jing, LIU Hui, QI Yuan-jia, et al. Research status and application of magnesium alloy anode materials[J]. Hot Working Technology, 2020, 49(6): 28–32.
- [2] 王乃光,王日初,彭超群,等. 镁阳极在海水激活电池中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1034–1044.
WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, et al. Application of magnesium anode in seawater activated batteries[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1034–1044.
- [3] 王 萍,李建平,郭永春,等. Zn对Mg-Al-Pb-Zn系镁阳极材料组织结构及电化学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(12): 1988–1992.
WANG Ping, LI Jian-ping, GUO Yong-chun, et al. Effect of Zn on microstructure and electrochemical properties of Mg-Al-Pb-Zn magnesium anode materials[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(12): 1988–1992.
- [4] 王 萍,李建平,郭永春,等. Sn对Mg-Al-Sn-Zn系海水电池用镁阳极材料组织及电化学性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(9): 1116–1121.
WANG Ping, LI Jian-ping, GUO Yong-chun, et al. Effect of Sn on microstructure and electrochemical properties of magnesium alloy anodic materials for seawater batteries[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(9): 1116–1121.
- [5] AURBACH D, GIZBAR H, SCHECHTER A, et al. Electrolyte solutions for rechargeable magnesium batteries based on organomagnesium chloroaluminate complexes[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(2): A115–A121.
- [6] KUMAR G G, MUNICHANDRAIAH N. Solid-state rechargeable magnesium cell with poly(vinylidene fluoride)-magnesium triflate gel polymer electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 2001, 102(1/2): 46–54.
- [7] FENG Yan, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun. Influence of Ga and In on microstructure and electrochemical properties of Mg anodes[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(9): 2650–2656.
- [8] 李佳润. AZ63 镁合金在氯化钠溶液中的腐蚀及放电行为研究[D]. 青岛: 中国科学院大学, 2017.
LI Jia-run. Corrosion and discharge behavior of AZ63 magnesium alloy in sodium chloride solution[D]. Qingdao: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [9] ZAZOUA A, AZZOUZ N. An investigation on the use of indium to increase dissolution of AlZn anodes in sea water [J]. Materials & Design, 2008, 29(4): 806–810.
- [10] SMOLJKO I, GUDIĆ S, KUZMANIĆ N, et al. Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 42(11): 969–977.
- [11] LI Zi-yan, WANG Hong-xia, LI Jun-jian, et al. Synergistic effect of second phase and grain size on electrochemical discharge performance of extruded Mg-9Al-xIn alloys as anodes for Mg-air battery[J]. Advanced Engineering Materials, 2020, 22(3): 1901332.
- [12] 蔡刚毅,吕广庶,马 壮. Al-Zn-Mg-Cu 铝合金ECAP变形后的组织和性能[J]. 轻合金加工技术, 2008, 36(4): 45–48, 57.
CAI Gang-yi, LÜ Guang-shu, MA Zhuang. Microstructure and properties of Al-Zn-Mg-Cu aluminum alloy after ECAP deformation[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2008, 36(4): 45–48, 57.
- [13] 郑立静,张 焱,曾梅光,等. ECAP制备的亚微米7050铝合金的力学性能和微观结构[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 1012–1015.
ZHENG Li-jing, ZHANG Yan, ZENG Mei-guang, et al. Microstructure and mechanical properties of submicrometer 7050 aluminum alloy prepared by ECAP[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 1012–1015.
- [14] 赵西成,姚筱春,刘晓燕. ECAP变形对20MnSi钢组织与性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(3):

- 396–398, 413.
- ZHAO Xi-cheng, YAO Xiao-chun, LIU Xiao-yan. Effect of ECAP on microstructures and mechanical properties of 20MnSi steel[J]. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2006, 24(3): 396–398, 413.
- [15] 郭 宁. 桥梁缆索用冷拔珠光体钢丝微观组织表征及力学性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012. GUO Ning. A study on microstructural characterization and mechanical properties of cold drawing pearlitic steel wires for bridge cable[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [16] LIU Xuan, XUE Ji-lai. The role of Al_2Gd cuboids in the discharge performance and electrochemical behaviors of AZ31-Gd anode for Mg-air batteries[J]. *Energy*, 2019, 189: 116314.
- [17] 陈先华, 刘 娟, 张志华, 等. 镁合金热处理的研究现状及发展趋势[J]. *材料导报*, 2011, 25(23): 142–145.
- CHEN Xian-hua, LIU Juan, ZHANG Zhi-hua, et al. Research status and development trend of heating treatment for magnesium alloys[J]. *Materials Review*, 2011, 25(23): 142–145.
- [18] 路国祥, 陈体军, 郝 远. 镁合金等通道转角挤压(ECAP)技术的研究和展望[J]. *材料导报*, 2008, 22(4): 84–87, 92.
- LU Guo-xiang, CHEN Ti-jun, HAO Yuan. Research and prospect of equal channel angular pressing (ECAP) technology for magnesium alloys[J]. *Materials Review*, 2008, 22(4): 84–87, 92.
- [19] 王凤平, 敬和民, 辛春梅. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- WANG Feng-ping, JING He-min, XIN Chun-mei. *Corrosion electrochemistry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [20] SONG Guang-ling, ATRENS A, DARGUSCH M. Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D[J]. *Corrosion Science*, 1998, 41(2): 249–273.
- [21] 曾许多, 杨丽景, 张阳明, 等. 等通道转角挤压 Zn-22Al 合金在 NaCl 水溶液中的腐蚀行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(2): 178–184.
- ZENG Xu-duo, YANG Li-jing, ZHANG Yang-ming, et al. Corrosion behavior of equal-channel-angular-pressed Zn-22Al alloys in NaCl aqueous solution[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2014, 34(2): 178–184.
- [22] WANG N, LI W, HUANG Y, et al. Wrought Mg-Al-Pb-RE alloy strips as the anodes for Mg-air batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226855.

Effect of ECAP on microstructure and electrochemical properties of Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy

GUO Hui-fen¹, LI Zi-yan¹, LI Qiu-rui¹, WANG Ying-zhi¹, GUAN Zhong¹, XU Jiang-ze¹, WANG Hong-xia^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024;

2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Magnesium alloy is suitable for anode material of battery due to stable discharge, low cost and negative standard potential. However, the commonly used positive extruded anode magnesium alloy often has poor discharge performance due to large grain size difference and uneven distribution of the second phase. In order to improve the discharge performance of extruded alloy, equal channel corner extrusion (ECAP) technique was used to deform the extruded Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy, and the microstructure observation and electrochemical test were carried out. The results show that complete dynamic recrystallization occurs after ECAP, the grain size is refined and the second phase is evenly distributed. With the increase of extrusion pass, the grain size and the second phase size both decrease first and then increase, while the volume fraction of the second phase increases first and then decreases, reaching the extreme value when the extrusion pass is 2. The alloy with extrusion pass of 2 has better electrochemical properties, and the corrosion current density and corrosion potential are $126.63 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and -1.48713 V , respectively. The alloy with extrusion pass of 2 has the highest utilization rate (53.74%), power density ($43.181 \text{ mW}/\text{cm}^2$) and specific capacity ($1412.574 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$). Therefore, Mg-9Al-1.5Bi-0.5In alloy with extrusion pass of 2 is widely used in low current state.

Key words: magnesium alloy; forward extrusion; ECAP; microstructure; electrochemical property

Foundation item: Project(2019082) supported by the College Students Innovation and Entrepreneurship Project of Shanxi Province, China; Projects(20191102008, 20191102007, 20191102004) supported by the Major Special Project of Shanxi Province, China; Project(201901D111272) supported by the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China; Project(20200718) supported by the Patent Promotion and Implementation Special Project of Shanxi Province, China

Received date: 2021-06-29; **Accepted date:** 2021-10-24

Corresponding author: WANG Hong-xia; Tel: +86-13233686858; E-mail: wanghxia1217@163.com

(编辑 李艳红)