

合金化及热处理对镁合金阳极材料组织及性能的影响

王乃光, 王日初, 余 琨, 冯 艳, 彭超群

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用熔炼铸造法制备 Mg 合金阳极材料, 采用恒电流法和动电位极化扫描法研究合金成分和热处理对其电化学行为的影响, 采用光学显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪对不同热处理状态下显微组织和腐蚀产物进行观察和检测。结果表明: 随着 Hg 含量的增加, 固溶态试样在 100 mA/cm² 放电电流密度下的稳定电位由 -1.547 V 降至 -1.772 V, Hg 对 Mg 阳极材料具有较强的活化作用。热处理使 Mg 阳极第二相 Mg₅Ga₂ 沿晶界和晶内弥散析出。Mg 合金阳极材料的电化学活性由大至小的顺序为铸态、96 h 时效态、2 h 时效态、固溶态, 而腐蚀抗力却按此顺序依次增大, Mg 合金阳极材料的腐蚀类型为全面腐蚀与点蚀共存。

关键词: Mg 阳极; 时效处理; 电化学性能; 腐蚀抗力; 合金化

中图分类号: TG 113; TG 146.1⁺1

文献标识码: A

Effect of alloying and heat treatment on electrochemical behavior of Mg anode

WANG Nai-guang, WANG Ri-chu, YU Kun, FENG Yan, PENG Chao-qun

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

Abstract: Mg anode materials were prepared by melting and casting. The effects of chemical composition and heat treatment on the electrochemical corrosion behavior of Mg anode materials were investigated by potentiodynamic polarization and galvanostatic tests. The scanning electron micrographs of the secondary phase after aging treatment and the corroded surface of specimens after galvanostatic test were observed by OM, SEM and XRD. The results show that the stable potential of Mg anode materials decreases from -1.547 V to -1.772 V with the increase of Hg contents, Hg is an activator element of Mg anode materials. The Mg₅Ga₂ phase precipitates homogeneously along the grain boundary and within the grain when the Mg-Hg-Ga alloys were aged at 200 °C for 96 h. The order from big to small of the electrochemical activity of the alloys is the as-cast specimens, the specimens aged at 200 °C for 96 h, the specimens aged at 200 °C for 2 h and super-saturated solid solution, and the corrosion resistance of the alloys follows the opposite order. The corrosion of the aged Mg-Hg-Ga alloy is mainly generous attack and pitting attack.

Key words: Mg anode; aging treatment; electrochemical property; corrosion resistance; alloying

镁合金阳极材料的海水激活动力电池具有电化学活性高、电压范围广、能量密度大、未被激活时储存时间长^[1-3]等特点, 广泛应用于海底声音测试装置、潜水艇、警告浮标、球状电池、空间飞行器和紧急救生设备等领域^[4-5]。镁海水激活电池是第二次世界大战期间由美国贝尔实验室设计、通用电气公司研制成的高

活性、大功率电池组, 其优点是利用海水作为电解液, 在运输过程中绝对安全^[6]。现使用的 Mg 阳极为 AP65、Mg-Ti 以及 Mg-Hg 合金等, 主要通过 Mg 基体中添加合金元素以提高 Mg 阳极电化学活性和腐蚀抗力。其中每千克 Mg-Hg 合金阳极的功率可达 150 W·h。

但镁合金阳极材料仍存在加工难、自腐蚀速率大

以及电流效率低等问题^[7-8],且在镁合金阳极中添加合金元素 Hg 和 Pb 等对环境有污染。本文作者主要研究 Hg 含量及热处理工艺对镁合金阳极材料显微组织和电化学性能的影响,目的在于提高 Mg 合金阳极材料的电流效率并得到更强的电化学活性。由于镁合金阳极在溶解过程中释放出 Hg 元素,对环境产生污染,因此,本研究采用 Ga 取代部分 Hg 来制备 Mg 阳极材料,因为在合金中添加适量的 Ga 不仅能提高 Mg 阳极的电化学活性且能增强其抗腐蚀性^[9-12]。目前,国内外对 Mg-Hg-Ga 阳极材料成分和工艺研究的报道较少。

1 实验

1.1 实验材料的制备

在 Mg 中加入少量 Hg 和 Ga 元素,制备 3 种不同成分的镁合金阳极材料,试样编号及成分如表 1 所列。由表 1 可看出,各试样 Ga 含量相同。考虑到 Hg 易挥发,在原来的基础上多加 8%(质量分数,下同)。将各试样于铁罐中焊合密封,充氩气保护,于 750 °C 在马弗炉中熔炼,搅拌使合金元素均匀、空冷。将所得试样经 500 °C 固溶处理,水淬,于 200 °C 时效 5 min 至 96 h(所谓时效是指将材料在一定温度保温一定时间),空冷至室温。采用原子吸收光谱法分析各试样的化学成分,发现存在 Fe、Cu 和 Ni 等少量杂质,含量都低于 0.04%。镁合金阳极材料主要元素含量的成分偏差不超过 0.5%。

表 1 各试样的编号及成分

Table 1 Chemical composition of Mg anode materials

Specimen No.	Chemical composition
1	Mg-1.1%~1.5% Hg-1%~3% Ga
2	Mg-1.6%~2.0% Hg-1%~3% Ga
3	Mg-2.1%~2.5% Hg-1%~3% Ga

1.2 显微组织观察与物相鉴定

经打磨、抛光的试样用腐蚀液侵蚀,采用 POLVAR-MET 宽视野大型金相显微镜和 JSM-5600Lv 扫描电镜观察不同热处理状态下的显微组织及腐蚀产物的表面形貌,采用 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行物相分析。

1.3 电化学性能检测

将试样采用同号砂纸打磨去除表面氧化层,保留样品经打磨的工作面并使其呈 10 mm×10 mm 的矩

形。然后,采用铜导线捆绑样品,非工作面采用牙托粉密封。实验仪器为 Potentiostat/Galvanostat Model 263A 型电化学综合测试仪,采用三电极体系进行测量。研究电极为镁合金阳极,辅助电极为铂电极片,参比电极为饱和 KCl 甘汞电极。实验温度为 25 °C,电解质溶液为 3.5% 的 NaCl 中性溶液。电化学性能检测采用恒电流法(电流密度为 100 mA/cm²)和动电位极化扫描法(扫描速度为 2 mV/s,扫描电压范围为-2.2~-1.0 V)。

2 结果与分析

2.1 Hg 含量对镁合金阳极材料显微组织的影响

图 1 所示为固溶态试样的显微组织形貌。从图 1

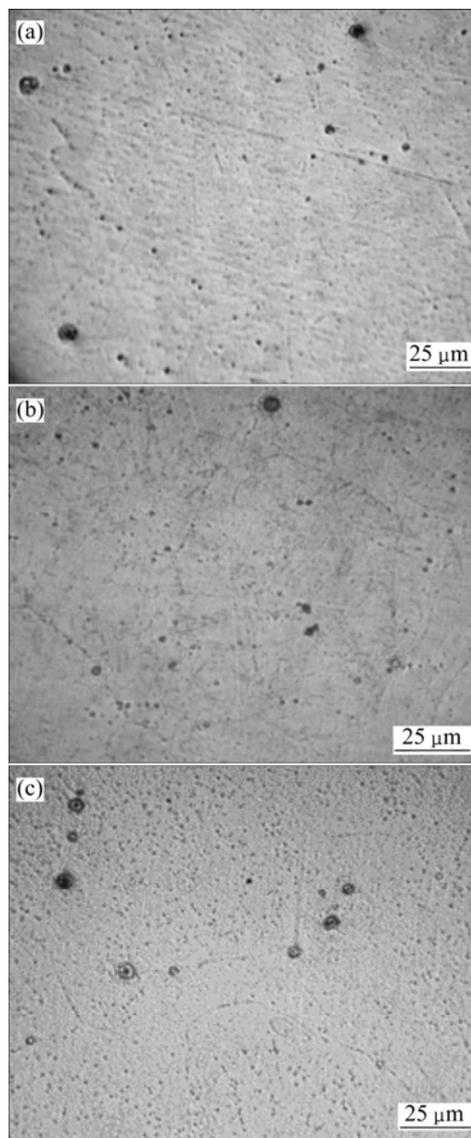


图 1 固溶态试样的金相照片

Fig.1 Optical micrographs of super-saturated solid solution specimens: (a) Specimen 1; (b) Specimen 2; (c) Specimen 3

可看出, 3 个试样仅在晶界处存在少量不连续的第二相颗粒, X 射线检测表明该第二相为 Mg_5Ga_2 (见图 2)。试样 3 固溶态晶界处的第二相颗粒数量较试样 1 和 2 的多, 且这些颗粒十分细小, 可能是固溶后淬火过程中冷却速度不够快所致。试样中的 Hg 含量由小到大的顺序为试样 1、试样 2、试样 3, 因此, Hg 含量的增加对第二相颗粒的析出具有促进作用。

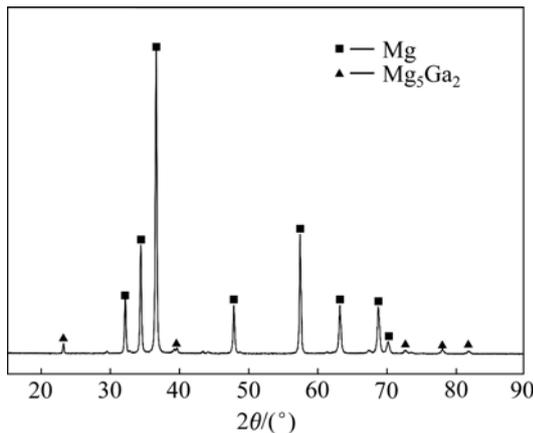


图 2 固溶态试样 3 的 XRD 谱

Fig.2 XRD pattern of super-saturated solid solution specimen 3

2.2 Hg 含量对镁合金阳极材料电化学性能的影响

图 3 所示为固溶态试样 1、2 和 3 的动电位极化扫描和恒电流检测曲线。由图 3 可看出, 从腐蚀电位开始, 阳极极化使得阳极电流密度显著增加, 从而导致阳极的溶解速度随着电位的增加而明显增加。各试样的阳极极化曲线均没有钝化现象, 说明试样具有较强的电化学活性。固溶态试样 1、2 和 3 的放电曲线平滑, 无剧烈起伏, 说明试样放电都比较平稳, 从开始放电到它的稳定电位之间的时间由大至小顺序依次为试样 1、试样 2、试样 3, 稳定电位依次降低。由此可见, Hg 含量的提高不仅缩短达到稳定电位所需的时间, 且使稳定电位变负, 对 Mg 合金阳极材料具有活化作用。试样的整个电化学反应过程主要受活化极化控制。各试样固溶态的腐蚀电流密度、腐蚀电位、开路电位和稳定电位如表 2 所列。由表 2 可看出, 当 Hg 含量逐渐增加时, 腐蚀电流密度由 1.232 mA/cm^2 升高至 1.763 mA/cm^2 , 腐蚀电位由 -1.657 V 降低至 -1.731 V , 开路电位和稳定电位也有类似的变化趋势。因此, Hg 含量的增加使腐蚀电流密度增加, 降低材料的腐蚀抗力。

2.3 热处理工艺对镁合金阳极材料显微组织的影响

图 4 所示为试样 3 铸态的表面形貌。从图 4 中可看出, 大量块状第二相 Mg_5Ga_2 沿晶界不连续分布,

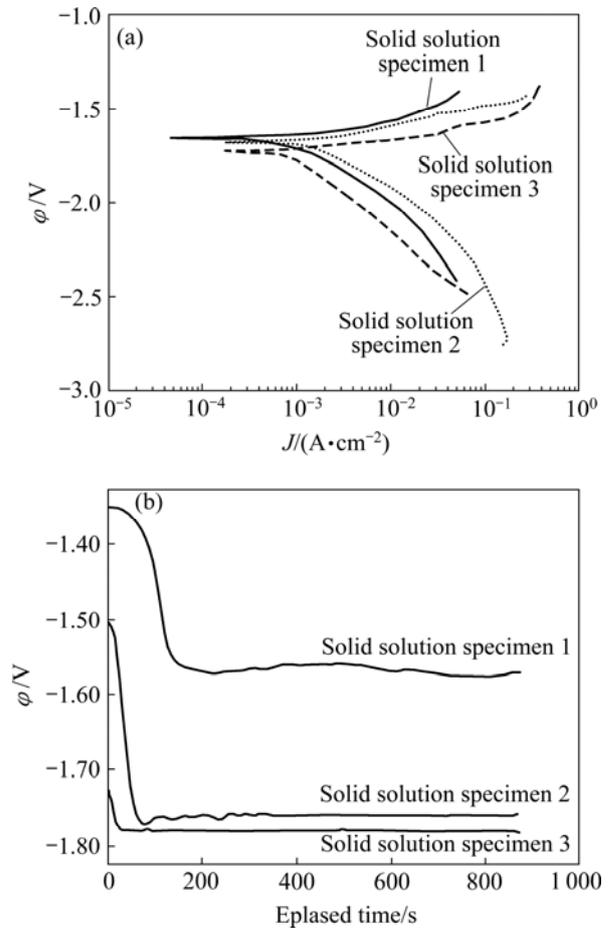


图 3 固溶态试样 1、2 和 3 的动电位极化扫描(a)和恒电流检测(b)曲线

Fig.3 Polarization curves in 3.5% NaCl solution at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) and galvanostatic curves (b) at current density of 100 mA/cm^2 of super-saturated solid solution specimens 1, 2 and 3

表 2 固溶态试样 1、2 和 3 的动电位和恒电流测试数据

Table 2 Data of potentiodynamic polarization and galvanostatic tests of super-saturated solid solution specimens 1, 2 and 3

Specimen No.	$J_c/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	φ_c/V	φ_o/V	φ_s/V
1	1.232	-1.657	-1.650	-1.547
2	1.445	-1.834	-1.859	-1.765
3	1.763	-1.731	-1.927	-1.772

晶内有极少量第二相(见图 4(a)); 晶界析出的第二相存在成分偏析(见图 4(b))。固溶态试样 3 和经 96 h 时效态试样的扫描电镜显微结构如图 5 所示。从图 5 可看出, 固溶态试样中第二相稀少, 而经 96 h 时效态试样第二相颗粒在晶界析出和晶内弥散析出。

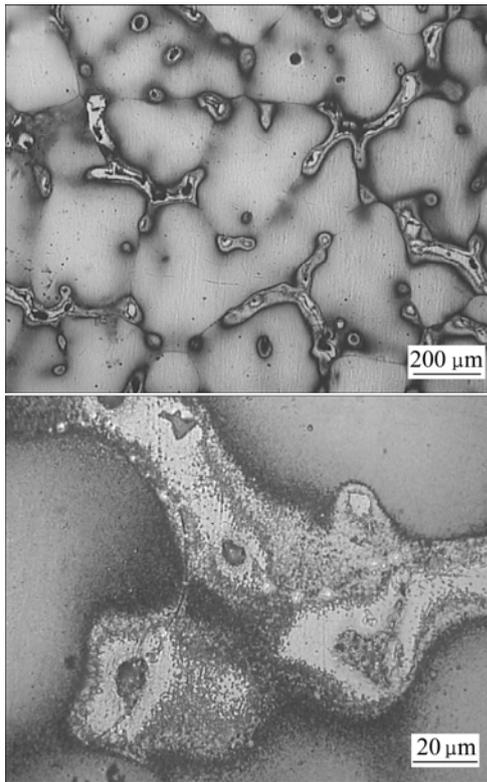


图 4 铸态试样 3 的金相照片

Fig.4 Optical micrographs of as-cast specimen 3

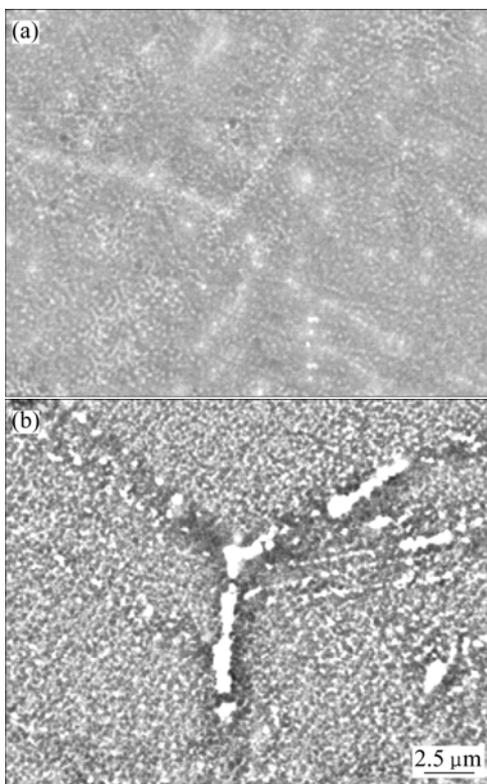


图 5 试样 3 的 SEM 像

Fig.5 SEM images of specimen 3: (a) Super-saturated solid solution; (b) Aged for 96 h

2.4 热处理对镁合金阳极材料电化学性能的影响

图 6 所示为试样 3 在不同热处理状态下的动电位极化扫描和恒电流检测曲线。与图 3(a)的曲线类似, 试样各个状态的阳极极化曲线均没有钝化现象, 且整个电化学反应过程主要受活化极化控制, 试样放电都比较平稳, 无剧烈起伏。根据表 3 所示数据可知, 它们的试样平均电位都低于 -1.772 V , 具有很强的电化学活性。平均电位由小到大的顺序为铸态、96 h 时效态、2 h 时效态、固溶态。表 3 所列为试样不同状态下腐蚀电流密度、腐蚀电位、开路电位和平均电位。铸态试样的腐蚀电流密度最大, 为 8.247 mA/cm^2 , 腐蚀电位为 -1.846 V , 比其他时效态的电位低, 可知其腐蚀抗力最小; 经固溶处理后, 腐蚀电流密度明显降低, 电位升高; 在时效过程中, 随着时效时间的延长, 腐蚀电流密度增加, 腐蚀电位、稳定电位和平均电位都降低, 腐蚀抗力减小; 当时效 96 h 后, 腐蚀电流密度增加到

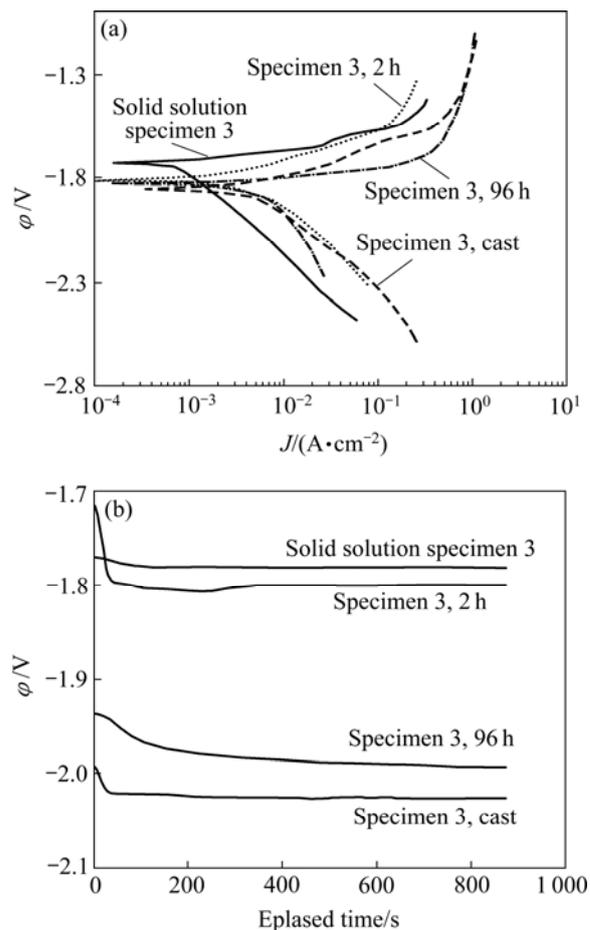


图 6 不同状态试样 3 的动电位极化扫描(a)和恒电流检测(b)曲线

Fig.6 Polarization curves in 3.5%NaCl solution at $25\text{ }^\circ\text{C}$ (a) and galvanostatic curves(b) at 100 mA/cm^2 current density of specimens 3

表3 不同状态试样3的动电位和恒电流测试数据

Table 3 Data of potentiodynamic polarization and galvanostatic tests of specimen 3 under different conditions

Specimen	$J_c/(\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2})$	φ_c/V	φ_s/V	φ_m/V
3-cast	8.247	-1.846	-1.964	-2.025
3-sol ¹⁾	1.763	-1.731	-1.927	-1.772
3-2 h	2.755	-1.807	-1.930	-1.805
3-96 h	6.250	-1.826	-1.933	-1.980

1) Sol is solid solution.

6.250 mA/cm², 腐蚀电位降低至-1.826 V。由此可见, 试样3各状态的腐蚀抗力由大到小的顺序为固溶态, 2 h时效态, 96 h时效态, 铸态。

镁合金阳极材料中电偶腐蚀为主要的腐蚀形式, 第二相比Mg基体具有更高的电极电位而充当阴极^[13], 其分布和数量对电化学腐蚀行为具有很大影响。在铸态试样中, 晶粒间尺寸较大的块状第二相Mg₅Ga₂不仅数量多, 且分布不均匀、偏聚严重, 增大了基体和第二相间的电位差, 导致电偶腐蚀的驱动力增大, 腐蚀抗力减小。时效态试样中第二相化合物数量少, 分布弥散且均匀, 使得各处的电化学性质相同, 减小了电偶腐蚀的驱动力。固溶态试样由于在固溶过程中第二相颗粒Mg₅Ga₂大量溶入了Mg基体, 因此, 阴极的数量最少, 抗腐蚀性能最好。

由于第二相颗粒Mg₅Ga₂在试样中作为阴极相存在, 对腐蚀产物MgO和Mg(OH)₂具有剥离作用^[14-15], 从而维持了阳极的活性。在铸态试样中, 晶界分布的块状第二相和晶界存在的晶格畸变能对腐蚀产物膜具有较强的剥离作用, 使得铸态试样电化学活性最强。时效态试样在晶内存在细小弥散分布的第二相, 对腐蚀产物的剥离作用较弱, 因而, 其电化学活性与铸态的电化学活性相比较小。固溶态试样由于各部分性质最均匀, 平均电位最高, 电化学活性最弱。但仍比一般镁合金的稳定电位要低得多, 一般镁合金如AZ31在3.5% NaCl溶液中的稳定电位为-1.5 V^[16]。由此可见, Mg-Hg-Ga固溶态合金作为电池阳极材料是比较好的。

2.5 镁合金阳极材料腐蚀产物及腐蚀表面形貌分析

将上述通过恒电流检测的试样3时效96 h后表面干燥并进行分析, 试样表面和侧面的腐蚀形貌如图7所示。其腐蚀产物的X射线衍射谱如图8所示。

由图7可看出, 腐蚀的类型为全面腐蚀, 由于时效样品的第二相颗粒细小, 在晶内和晶界弥散析出, 微观组织均匀, 在阴极相的作用下, 镁基体的腐蚀在整个试样表面均匀发生, 因此, 腐蚀产物覆盖试样整

个表面。将试样表面的腐蚀产物干燥, 在扫描电镜下发现腐蚀产物疏松、多孔。在大电流密度(100 mA/cm²)放电过程中, 腐蚀产物不断从试样表面剥落, 证明腐蚀产物与基体附着力差, 不能起到保护基体的作用, 从而维持了阳极材料的活化状态。

对试样侧面的腐蚀形貌进行分析, 发现试样表面还存在较深的蚀坑(见图7), 较深蚀坑出现在试样表面有较深刮痕的位置和有第二相沉积的晶界, 由于这些位置的畸变能较高, 试样表面的保护性氧化膜容易被破坏, 蚀坑产生后在氯离子及自催化酸化的作用下, 具

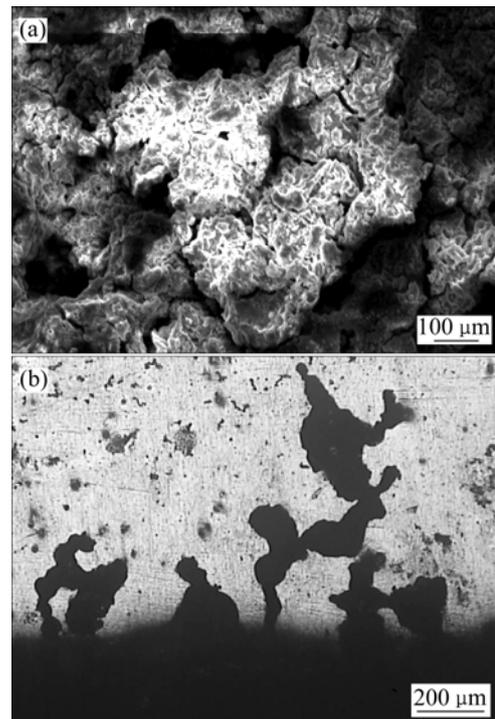


图7 试样3时效96 h后表面和侧面的腐蚀形貌

Fig.7 Corroded morphologies of surface and longitudinal section of specimen 3 aged for 96 h

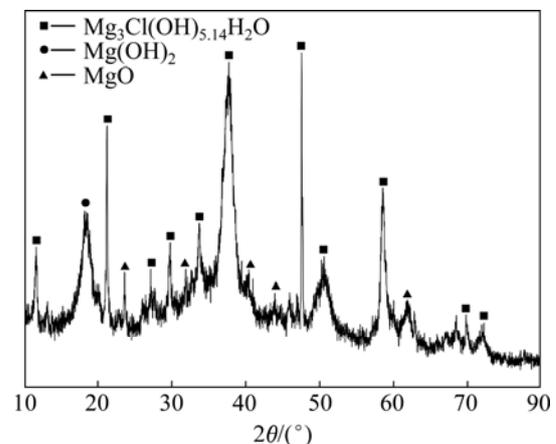


图8 试样3时效96 h后腐蚀产物的XRD谱

Fig.8 XRD pattern of corrosion products of specimen 3 aged for 96 h after galvanostatic test

有向下深挖的动力^[17],从而形成了较深的蚀坑。

X射线衍射分析表明,腐蚀产物主要为MgO、Mg(OH)₂和Mg₃Cl(OH)₅·14H₂O,说明试样在电化学腐蚀时,被腐蚀的主要为镁基体。

3 结论

1) Hg含量的增加使Mg阳极材料中析出的第二相颗粒Mg₅Ga₂数量增加,使其平均电位降低,对Mg阳极材料具有活化作用。

2) Mg-Hg-Ga阳极铸态试样晶界处存在大量块状第二相Mg₅Ga₂,固溶处理使第二相大部分溶入基体,组织均匀,腐蚀抗力明显提高。经200℃时效后,第二相Mg₅Ga₂沿着晶界析出,同时在晶内弥散析出,电化学活性随时效时间延长而增加。

3) Mg-Hg-Ga阳极材料电化学腐蚀类型为全面腐蚀与点蚀共存。

REFERENCES

- [1] MEDEIROS M G, DOW E G. Magnesium-solution phase catholyte seawater electrochemical system[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 80(1/2): 78–82.
- [2] RENUKA R. Influence of allotropic modifications of sulphur on the cell voltage in Mg-Cu(S) seawater activated battery[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1999, 59(1): 42–48.
- [3] MEDEIROS M G, BESSETTE R R, DESCHENES C M, ATWATER D W. Optimization of the magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for long duration testing[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96(1): 236–239.
- [4] RENUKA R. AgCl and Ag₂S as additives to CuI in Mg-CuI seawater activated batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1997, 27(12): 1394–1397.
- [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): 95–105.
WANG Shu-zong. Summary of development of torpedo propulsion technique[J]. *Journal of Naval Academy of Engineering*, 1994(1): 95–105.
- [6] KIM J G, JOO J H, KOO S J. Development of high-driving potential and high-efficiency Mg-based sacrificial anodes for cathodic protection[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19(6): 477–479.
- [7] 马正青, 曹军纪. 海水介质中高活性镁合金负极的电化学性能[J]. *材料保护*, 2002, 35(12): 16–18.
MA Zheng-qing, CAO Jun-ji. Electrochemical performance of magnesium alloys anode materials in seawater medium[J]. *Materials Protection*, 2002, 35(12): 16–18.
- [8] FLAMINI D O, SAIDMAN S B, BESSONE J B. Aluminium activation produced by gallium[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(6): 1413–1425.
- [9] 邓姝皓, 易丹青, 赵丽红, 周玲伶, 王斌, 冀成年, 兰博. 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): 402–405.
DENG Su-hao, YI Dan-qing, ZHAO Li-hong, ZHOU Ling-ling, WANG Bin, JI Cheng-nian, LAN Bo. Study on Mg alloy anode material for seawater battery[J]. *Battery Technology*, 2007, 31(5): 402–405.
- [10] MOHANTY U S, LIN K L. The effect of alloying element gallium on the polarization characteristics of Pb-free Sn-Zn-Ag-Al-XGa solders in NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48(3): 662–678.
- [11] 张盈盈, 齐公台, 刘斌, 刘汶峰. Al-Ga-Mg合金组织与阳极性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2005, 25(6): 336–339.
ZHANG Yin-yin, QI Gong-tai, LIU Bin, LIU Wen-feng. Microstructure and property of Al-Ga-Mg alloy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2005, 25(6): 336–339.
- [12] PINASCO M R, ANGELINI E, CORDANO E, ROSALBINO F. Structural characterisation and corrosion resistance of Ga-precious metal alloys formed by liquid-solid reaction at room temperature[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 317/318(12): 411–418.
- [13] 宋雨来, 刘耀辉, 朱先勇, 王素环. 压铸镁合金腐蚀行为研究进展[J]. *铸造*, 2007, 56(1): 36–40.
SONG Yu-lai, LIU Yao-hui, ZHU Xian-yong, WANG Su-huan. Advance in studies on corrosion behavior of die-casting magnesium alloys[J]. *Foundry*, 2007, 56(1): 36–40.
- [14] 马正青, 左列, 曾苏民. 凝固速度对镁合金阳极组织与性能的影响[J]. *材料保护*, 2007, 40(10): 9–11.
MA Zheng-qing, ZUO Lie, ZENG Su-min. Influence of rapid solidification on organization structure and property of magnesium alloys anode[J]. *Materials Protection*, 2007, 40(10): 9–11.
- [15] FENG Yan, WANG Ri-chu, YU Kun, PENG Chao-qun, LI Wen-xian. Influence of Ga and Hg on microstructure and electrochemical corrosion behavior of Mg alloy anode materials[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(6): 1363–1366.
- [16] 巢国辉. 镁合金阳极材料的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
CAO Guo-hui. Study on magnesium alloys anode materials[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [17] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 149–150.
WEI Bao-ming. Theory and application of the corrosion of metal[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1984: 149–150.

(编辑 李艳红)