

Al-Ga-Mg 合金组织与阳极性能研究

张盈盈 齐公台 刘 斌 刘汶峰

(华中科技大学化学系 武汉 430074)

摘要: 在 25℃、4 mol/L KOH 溶液中, 测定了固溶及未固溶的 Al-0.05Ga-1Mg 和 Al-0.1Ga-1Mg 合金的开路电位、工作电位、自腐蚀速率及阳极效率, 电子探针(EPMA)分析了铝阳极的基体及偏析相。结果表明, 随着 Ga 含量的增加, 开路电位变负; 铝合金的偏析相中主要含 Fe、Si 两种元素; Mg 元素能较显著降低 Al-Ga 合金的自腐蚀; 固溶处理增多了铝合金阳极的阴极相, 阴极相的增加及脱落, 增大了自腐蚀, 使阳极效率降低。

关键词: 铝合金 微观组织 固溶处理 性能

中图分类号: TG174.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2005)06-0336-04

1 前言

铝-空气电池作为一种新的清洁高效的能源, 受到越来越广泛的关注。研制电位负、效率高、腐蚀小的铝阳极材料对于该电池的商业化具有重要意义。

铝合金阳极的性能与合金元素的种类和含量有直接的关系, 有关研究也非常广泛。Ga、In、Mg、Zn、Sn 等是常用的铝合金元素。Ga 元素可以显著降低铝合金的电位^[1,2], 并且由于其熔点很低, 易与其它合金形成低共熔化合物, 在铝表面形成活性点, 使铝合金活化。但单独添加 Ga 元素使铝的自腐蚀加快。元素 Mg 是被广泛认为具有抗蚀性的元素^[3]。铝合金阳极材料性能在热处理前后有较大差别。本文研究了 Al-Ga-Mg 合金的电化学性能及固溶处理对 Al-Ga-Mg 合金性能的影响, 分析了合金元素 Ga 的含量和固溶处理对 Al-Ga-Mg 显微组织的影响。

2 试验方法

实验选用高纯度的元素粉末为原料。将 Mg、Ga 元素粉末用铝箔包紧, 在 800℃ 电阻坩埚炉内将铝锭加热熔化、扒渣, 最后将合金元素包压入铝液中, 待完全熔化后, 轻轻搅匀、扒渣。在表面涂有 ZnO 涂料的铸铁模具中浇注成 $\Phi 20$ mm \times 60 mm 的圆棒, 自然冷却。制得 Al-0.1Ga-1Mg 和 Al-0.05Ga-1Mg 合金。

固溶处理: 将试样放入温度为 510℃ 的马福炉

中, 保温 10 h, 然后水淬。

试样分别记作: Al-0.05Ga-1Mg(1[#], 未固溶处理); Al-0.05Ga-1Mg(2[#], 固溶处理); Al-0.1Ga-1Mg(3[#], 未固溶处理); Al-0.1Ga-1Mg(4[#], 固溶处理)。

试样经打磨、清洗、称重, 用胶带密封, 放入 4 mol/L 的 KOH 溶液中, 反应 30 min, 进行自腐蚀速率测试。取出后用浓 HNO₃ 清除腐蚀产物、洗净、称重。将铸棒加工成 $\Phi 11.29$ mm \times 10 mm 的试样, 在一端加工出 $\Phi 3$ mm \times 5 mm 的螺孔以便引出导线。试验采用恒电流法, 电流密度为 75 mA/cm², 阴阳极面积比为 12:1, 试验时间为 60 min, 试验介质为 4 mol/L KOH, 温度为 25℃。根据铜电量计阴极增重和铝阳极失重计算电流效率。

试样用环氧树脂固封, 端面用金相砂纸打磨, 再在抛光机上分别用 w1.5 和 w0.5 金刚石磨膏抛光, 丙酮清洗。0.5% HF 溶液腐蚀 30 s 后, 用于微观组织观察。用英国产的 JXA-8800R 型电子探针(EPMA), 摄取析出相形貌照片, 并对析出相成分进行能谱分析。

3 结果与讨论

3.1 铝阳极性能

分别测定了 4 种试样在 25℃、4 mol/L KOH 溶液中的开路电位、工作电位、自腐蚀速率及阳极效率, 结果见表 1。工作电位在 100 mA/cm² 电流密度下测得。

表 1 数据说明, 随着 Ga 含量的增加, 开路电位也明显负移; 固溶处理对开路电位影响不大, 工作电位稍有负移; 固溶处理使 Ga 含量为 0.05% 的自腐蚀速率下降, 阳极效率升高; 但是 Ga 含量为 0.1% 的固溶处理后, 自腐蚀升高, 阳极效率也下降。

3.2 铝合金阳极显微组织

图 1、图 2、图 3、图 4 分别为 1#、2#、3#、4# 试样晶界金属化合物的电子探针形貌和成分能谱曲线. 表 2 列出了金属化合物的化学成分.

由于合金元素含量都不高, 并且种类也不多, 所

以铝合金阳极材料组织比较简单. 铝基固溶体存在明显的晶粒和晶界. 固溶处理后, 偏析相有球化现象. Mg、Ga 元素都较均匀分布于基体中; Fe、Si 元素主要以偏析相存在.

Table 1 Property of aluminum anodes

No.	E_1/V	E_2/V	self-corrosion rate/ $\text{mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	anode efficiency/%
1#	-1.415	1.0424	0.4500	74.80
2#	-1.420	1.0800	0.3200	88.00
3#	-1.519	1.3527	0.1433	97.26
4#	-1.506	1.3609	0.4800	64.84

注: E_1 —open circuit potential (vs Hg/HgO); E_2 —work potential (vs Hg/HgO)

Table 2 Element composition of segregation in aluminum anodes (mass %)

	Al	Mg	Fe	Si
1#	81.74	1.19	15.59	1.48
2#	78.52	0.11	18.21	3.16
3#	68.97	0.72	25.87	4.45
4#	73.89	—	23.04	3.07

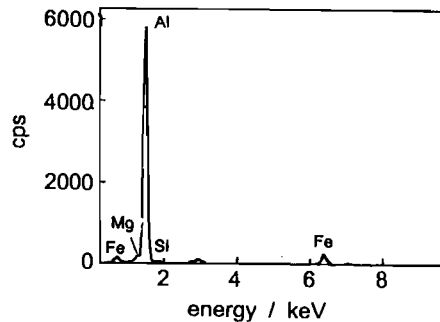
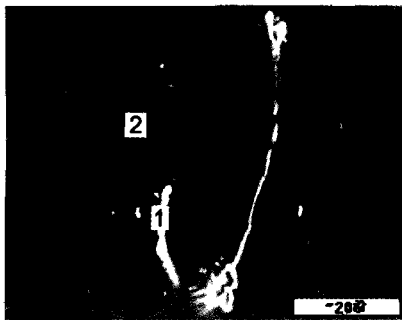


Fig. 1 EPMA micrograph (left) of segregation in 1# aluminum anode (right) and energy spectrum curve(2000×)

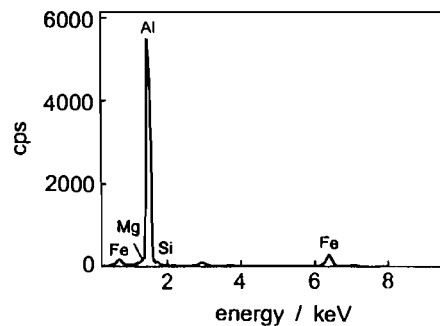
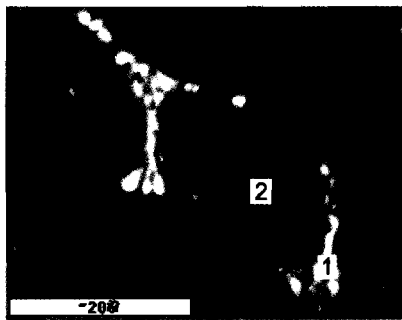


Fig. 2 EPMA micrograph (left) of segregation in 2# aluminum anode (right) and energy spectrum curve(2000×)

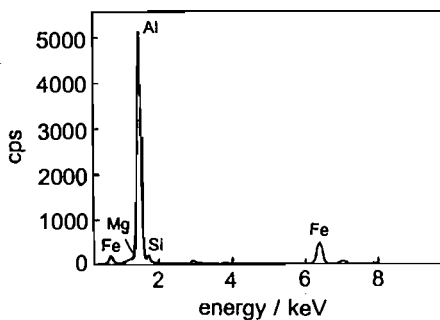
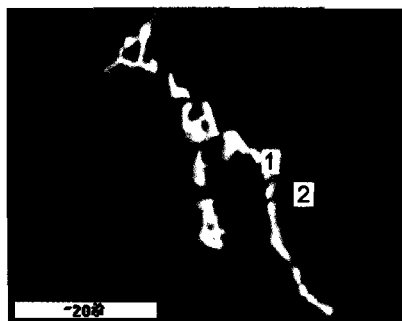


Fig. 3 EPMA micrograph (left) of segregation in 3# aluminum anode (right) and energy spectrum curve(2000×)

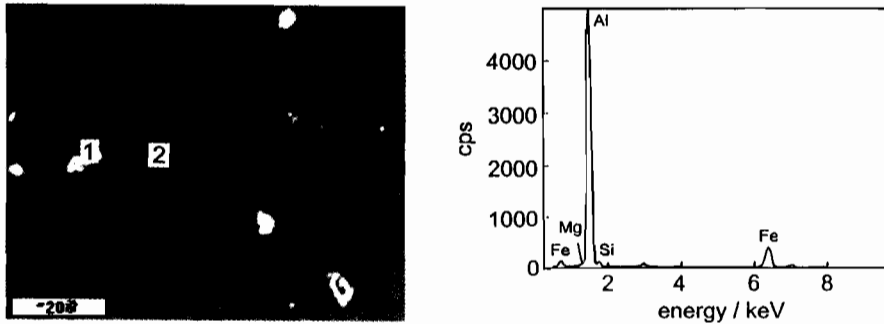


Fig.4 EPMA micrograph (left) of segregation in 4# aluminum anode (right) and energy spectrum curve(2000×)

表 2 中数据显示,偏析相中主要含 Fe、Si、Al 和微量的 Mg. 经过固溶处理后的合金,偏析相中 Mg 元素含量都下降了,4# 合金的偏析相中没检测到 Mg 元素,说明 Mg 元素基本上固溶于基体中. 由于 Ga 元素含量较低,固溶处理前后金属化合物中均未检测到 Ga. Fe 和 Si 主要以偏析相形式存在,固溶处理后 Fe 和 Si 元素在基体中都增加.

一般情况下,铸造铝合金基体为 α -Al 固溶体,多呈胞状或树枝状,经常出现金属化合物. 铝合金凝固过程中常形成晶内偏析,即低熔点杂质和合金元素浓集在晶胞或枝晶间^[3]. Mg 是化学活性很高的金属,控制适当的含量,对改善阳极性能有利. Mg 在铝中的溶解度约为 2%,但与其它元素共存时,溶解度下降. Mg(mass%) < 1.0% 时,完全固溶于铝基体中,只有极少量在晶界内弥散相中发现, Mg(mass%) \geq 1.0% 时,晶界将出现含镁化合物^[4]. Ga、Mg 元素对降低铝合金电位都有作用^[2,3]. 铝合金的电位随 Ga 含量的增加而向负方向移动,但是其自腐蚀和析氢也有明显的增加. MacDonald^[2] 等发现,在测定合金的综合腐蚀性能时,每个合金化元素都存在一个最小临界浓度. 也就是说,为了改善 Al 在介质中的腐蚀和电化学性能,仅需添加很少量的合金化元素就可以达到目的. MacDonald^[5] 还发现,金属活化临界电位与金属在碱液中的氧化物的平衡电位严格一致. 如 25℃ 时, Ga/Ga(OH)₄⁻ 的电位为 -1.5V(vs Hg/HgO),这与本实验的结果也是一致的. 热处理对 Ga/Ga(OH)₄⁻ 的电位没有影响,这也可能是固溶处理对铝合金电位影响不是很大的原因.

固溶处理后 Ga 含量为 0.05% 的铝合金的自腐蚀速率降低了,阳极效率升高了;而 0.1% 的却是自腐蚀升高,阳极效率下降. 根据前人的经验:固溶处理使铝合金溶解均匀,减少偏析相,从而降低了自腐蚀和提高了阳极效率. 但是 0.1% Ga 却得到相反的

结论. 表 1 数据还指出,2# 自腐蚀速率降低了,阳极效率升高了;3# 的自腐蚀最低,阳极效率最高;而 4# 的却是自腐蚀升高,阳极效率下降. Ga 离子的活化机理是溶解再沉积机理,并且也有文献报道, Ga 对铝合金的活化其浓度必须达到一个临界值. 可能 1# 合金中,活化元素 Ga 的含量没有达到这个临界值,所以 1# 的阳极效率较低. 2# 合金中,固溶处理使 Mg 在偏析相中的含量减少了,Fe 和 Si 的含量稍有增加,这可能降低了晶界的活性,使阳极效率提高了. 4# 合金中,没有检测到 Mg 元素,Fe、Si 元素含量增加了,增加了偏析相的阴极性. 在固溶体与偏析相的交界处,铝活性增加,导致阴极相和少量活性粒子的脱落,从而使自腐蚀增加了,阳极显著效率下降.

偏析相中主要含 Fe、Si 两种元素,这两种元素也是对铝合金最有害的合金元素. Fe 是铝合金中常见的杂质元素,合金中 Fe 元素含量较高,可能是由原材料和熔炼铸造使用的工具以及在除气精炼过程中带入铝合金中的. 杂质 Si 也有可能是原材料中带入的. 其含量在小于 0.01% 时^[6],对铝合金阳极性能的影响并不是很明显. 但是当 Si 含量达到一定值时,与合金中的有害杂质 Fe 形成金属化合物 Al₆Fe₂Si₃^[3]、FeAl₃、Al₈Fe₂Si(-0.58V)^[7]、Al₄FeSi₂^[3] 或以单质形式 Si 存在. 其中 Al₆Fe₂Si₃ 与 FeAl₃ 的化学性质十分相似. FeAl₃ 电极电位为 -0.39 ~ -0.58 V, Si 的电极电位为 -0.26 V, 而铝的电极电位为 -0.80 V, FeAl₃ 质点与母相铝的电位差为 0.4 V. 因此, FeAl₃ 与 Si 在铝中都呈阴极性,与铝基体形成腐蚀微电池,加剧了铝阳极的自腐蚀. 而在放电时,由于合金活性增加,当其周围的铝基体或其它合金溶解后,阴极相自行脱落也增加了,从而导致阳极效率的下降. 可见,在铝合金阳极的熔炼铸造过程中,必须严格控制杂质 Fe、Si 含量,减少由此造成的电流、电压损失.

4 结论

(1) Ga 含量的增加, 电位负移程度增加, 使电极活性增加; Mg 元素可以降低 Al-Ga 合金的自腐蚀。

(2) 固溶处理增大了 Mg 在合金中的溶解度, 对铝阳极的电位没有很大的改善。

(3) 杂质 Fe、Si 主要以偏析相的形式存在于铝合金中, 对铝阳极的性能有破坏作用, 应该尽量减少其含量。

参考文献:

- [1] Lin S Y, Wang B. Study and development on high-property aluminum alloy anode materials[J]. *Aluminum Processing*, 2002, 25(2): 6-9
(林顺岩, 王彬. 高性能铝合金阳极材料的研究与开发[J]. *铝加工*, 2002, 25(2): 6-9)
- [2] Macdonald D D, Lee K H, et al. Evaluation of alloy anodes for aluminum-air batteries: corrosion studies[J]. *Corros. Sci.*, 1988, 44

(9): 652-657

- [3] Mondolfo L F. *Aluminum Alloys: Structure and Properties*[M]. London: Butterworths, 1988
- [4] Qi G T, Guo Z H, Wei B K, et al. The effect of water-quenching on microstructure and electrochemistry performance of Al-Zn-In-Sn-Mg anode[J]. *Transact. Meter. Heat Treat.*, 2000, 21(4): 68-72
(齐公台, 郭稚弧, 魏伯康等. 固溶处理对 Al-Zn-In-Sn-Mg 阳极组织与电化学性能的影响[J]. *金属热处理学报*, 2000, 21(4): 68-72)
- [5] Macdonald D D, Real S, Urquidi-Macdonald M. Evaluation of anodes for aluminum-air batteries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1988, 135(10): 2397-2409
- [6] Liu G L, Lin S Y, You W, et al. Study of aluminum alloys melting and casting[J]. *Aluminum Processing*, 2000, 23(6): 9-13
(刘公浪, 林顺岩, 游文等. 阳极铝合金熔炼铸造工艺研究[J]. *铝加工*, 2000, 23(6): 9-13)
- [7] Ma Z Q, Li W X, Xiao D D, et al. Microstructure and electrochemistry properties of new aluminum alloy anodes[J]. *Mater. Prot.*, 2002, 35(5): 10-12
(马正青, 黎文献, 肖丁德等. 新型铝合金阳极电化学性能与组织研究[J]. *材料保护*, 2002, 35(5): 10-12)

MICROSTRUCTURE AND PROPERTY OF Al-Ga-Mg ALLOY

ZHANG Yingying, QI Gongtai, LIU Bin, LIU Wenfeng

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract: The open-circuit potential, work potential, self-corrosion rate and anode efficiency of Al-0.05Ga-1Mg, Al-0.1Ga-1Mg (with and without thermal treatment) have been studied in 25°C, 4 mol/L KOH solution, and the change of main segregation of anodes have been researched by EPMA and energy spectrum analysis. The results show that the potential of aluminum alloys move to negative with the increasing of Ga from 0.05% to 0.1%; Fe, Si mainly exist in grain boundary; the content of element Mg increases after thermal treatment, that is harmful to the property of aluminum alloys; thermal treatment increases the cathode phase, the anode efficiency decreases with the cathode increasing and dropping.

Key words: aluminum alloy, microstructure, comprehensive property