

二元铝合金在碱性介质中的腐蚀与电化学行为

马正青,曾波伟,滕昭阳

(中南大学材料科学与工程学院,湖南长沙410083)

摘要:研究 Al-Me (Me: Mg, Zn, Bi, Sn, Pb, In, Ga) 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 碱性介质中的析氢腐蚀速率、自腐蚀电位、恒电流极化电极电位。结果表明:在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 碱性介质中,纯铝中加入 Zn 或 In 的 Al-Me 二元合金析氢腐蚀速率增大,自腐蚀电位负移;加入 Bi 或 Ga 的 Al-Me 二元合金析氢速率影响不大,自腐蚀电位负移;添加 Mg, Sn 或 Pb 的 Al-Me 二元合金析氢速率降低,自腐蚀电位正移。当以 100 mA/cm² 的电流密度进行恒电流极化时, Mg, Zn, Bi, In 能使 Al-Me 二元合金电极电位稍有负移, Sn, Pb, Ga 能使 Al-Me 二元合金电极电位大幅度负移。

关键词:铝合金;腐蚀;自腐蚀电位;电极电位;电化学性能

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 1672-9102(2014)01-0088-05

Corrosion and electrochemical behavior of binary aluminum alloy in alkaline medium

MA Zheng-qing, ZENG Bo-wei, TENG Zhao-yang

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

Abstract: The corrosion rate of hydrogen evolution, open circuit potential, galvanostatic polarizations electrode potential of Al-Me (Me: Mg, Zn, Bi, Sn, Pb, In, Ga) binary alloy in 25 ℃ 4 mol/L NaOH alkaline medium was studied respectively. The results showed that the hydrogen evolution rate of aluminium alloy slight increment when the Zn, In elements is putted in the pure Al, when Bi, Ga elements is added to the pure Al, the hydrogen evolution rate of aluminium alloy has no influence, but the corrosion potential of aluminium alloy shifte positively. In contrast, the hydrogen evolution rate of aluminium alloy reduce to some extent, the corrosion potential shifte negatively when other elements (Mg, Sn, Pb) is added to the pure Al. Besides, the electrode potential of Al-Me binary alloy shift negatively slightly when Mg, Zn, Bi, In is putted in pure Al. the electrode potential of Al-Me binary alloy shift positively substantially when Sn, Pb, Ga is added to pure Al.

Key words: alloy; corrosion; corrosion potential; electrode potential; electrochemical performance

铝在碱性介质中的电极电位 $E = -2.35 + 0.0197/4 \log [AlO_2^-]/[OH^-]$ (V), 其具有电化体积比能量、重量比能量高和电极电位负等特性, 是一种理论综合电化学性能优良的阳极材料^[1-4], 可以广泛用于铝-空气金属燃料电池、铝-氧化银电池的负极材料及牺牲阳极材料。但是在碱性介质中, 虽然铝表面上生成 Al_2O_3 或 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 能与碱作用, 生成 AlO_2^- , 但其阳极极化严

重, 电极电位约为 $-0.8 \sim -1.0$ V, 同时发生严重的析氢腐蚀, 使得铝阳极库伦效率降低, 利用率下降, 其腐蚀产物 H_2 的不断积聚会导致安全隐患。因此如何降低铝的阳极极化、减少自腐蚀速率、提高其利用率, 是研究工作者的热点和难点, 目前研究的主要是通过合金化技术, 改善了铝在中性介质的电化学性能, 并取得了较理想的效果。但是合金化元素对铝在强碱性介质中的腐蚀与电化学性能

收稿日期: 2013-05-27

基金项目: 长沙市科技局项目 (K071521-11)

通信作者: 马正青 (1966-), 男, 湖南邵阳人, 博士, 副教授, 主要从事金属电池材料及金属腐蚀与防护研究. E-mail: qzm1220@sohu.com

的影响,目前还没有相关的研究报导.

本文研究了 Al – Me (Me : Mg, Zn, Bi, Sn, Pb, In, Ga) 二元合金在 4 mol/L NaOH 碱性介质中的析氢腐蚀速率和电化学性能影响规律,为铝 – 空气金属燃料电池、铝 – 氧化银电池提高电化学活性的多元铝合金设计提供研究基础.

1 实验过程

1.1 原材料

本实验所用精铝(Al),纯度为 99.996% ,合金元素镓(Ga)、镁(Mg)、锡(Sn)、99.99% ,铅(Pb)、铋(Bi)、铟(In)、锌(Zn)和氢氧化钠(NaOH)均为分析纯.

表 1 Al – Me 二元合金成分

编号	合金成分	编号	合金成分	编号	合金成分	编号	合金成分
1 – 1	纯 Al	3 – 4	Al – 4.0% Zn	5 – 4	Al – 0.4% Pb	7 – 3	Al – 0.06% In
2 – 1	Al – 0.5% Mg	4 – 1	Al – 0.025% Sn	5 – 5	Al – 0.8% Pb	7 – 4	Al – 0.15% In
2 – 2	Al – 0.8% Mg	4 – 2	Al – 0.1% Sn	6 – 1	Al – 0.01% Bi	8 – 1	Al – 0.005% Ga
2 – 3	Al – 1.2% Mg	4 – 3	Al – 0.2% Sn	6 – 2	Al – 0.05% Bi	8 – 2	Al – 0.01% Ga
2 – 4	Al – 2.5% Mg	4 – 4	Al – 0.4% Sn	6 – 3	Al – 0.1% Bi	8 – 3	Al – 0.02% Ga
2 – 5	Al – 3.5% Mg	4 – 5	Al – 0.8% Sn	6 – 4	Al – 0.2% Bi	8 – 4	Al – 0.08% Ga
3 – 1	Al – 1.0% Zn	5 – 1	Al – 0.05% Pb	6 – 5	Al – 0.4% Bi	8 – 5	Al – 0.2% Ga
3 – 2	Al – 2.0% Zn	5 – 2	Al – 0.1% Pb	7 – 1	Al – 0.01% In		
3 – 3	Al – 3.0% Zn	5 – 3	Al – 0.2% Pb	7 – 2	Al – 0.03% In		

1.3 试验方法

析氢速率 用排水法收集 Al – Me 二元合金阳极试样在 4 mol/L NaOH 介质中的单位面积、单位时间内部的析氢量,即析氢速率(mL · min^{–1} · cm^{–2}).

电极电位 在 IM6ex 型电化学综合测试仪和 LK3280 电化学工作站测定 Al – Me 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中的极化曲线、恒电流极化曲线及开路电位.

试验条件 研究电极为铝合金阳极,电极工作面积为 1 cm²,辅助电极为 Pt 片,电极面积为 4 cm²,参比电极为: Hg/HgO (1mol/L NaOH). 介质: 4 mol/L NaOH 溶液; 介质温度: 25 ℃.

2 结果与分析

2.1 析氢速率

Al – Me 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中的析氢速率如图 1、表 2 所示,由表 1 可知: 纯铝的析氢速率为 0.25 mL · min^{–1} · cm^{–2}, Al – Mg 合金的析氢速率明显低于 Al 的析氢速率,且随 Mg 含量增加析氢速率减小,加入 0.8% Mg 的 Al – Mg 合金的析氢速率为 0.12 mL · min^{–1} · cm^{–2},主要是由于 Al – Mg 合金在腐蚀过程中,生成的第二相 Al₂Mg₃ 为阳极相^[5],在腐蚀过程中渐被溶解,使合金表面阳

1.2 材料制备

将一定重量的精铝锭装入石墨坩埚中,在电阻炉中、750 ℃ 下熔炼,当铝完全熔化后加入合金化元素(合金成分见表 1),保温一段时间后搅拌、除气、静置、扒渣,浇铸于 250 mm × 200 mm × 22 mm 的水冷铁模中,制成铝合金铸锭,铸锭置 550 ℃ 的箱式电阻炉中均匀化退火 6 h 取出空冷; 均匀化处理后的铝合金铸锭,经铣面去除表面的氧化物等夹杂和缺陷,然后在 420 ℃ 温度下热轧至 7.0 mm, 400 ℃ 中间去应力退火,冷轧成 0.45 mm 厚的板材; 冷轧后的铝合金板材置于箱式电阻炉中, 250 ℃, 保温 5 h, 取出置于空气中冷却.

极总面积减少,同时生成的微溶性腐蚀产物 Mg (OH)₂ 附着在 Al 表面,从而减少了 Al 与介质接触的面积,降低了 Al 的腐蚀速率,使其耐蚀性能提高. 在纯铝中添加合金元素 Zn 时,一方面, Zn 直接与 NaOH 反应产生氢气,同时生成的微溶于水的两性 Zn (OH)₂ 与 NaOH 反应,转化成易溶于水的 Na₂ZnO₂,使 Al 的自腐蚀速度加剧,即在 NaOH 溶液中,合金化元素 Zn 增大 Al – Zn 合金析氢速率,当 Zn 含量低于 2% 时析氢速率随 Zn 含量的增加而增大,当 Zn 含量超过 2% ,其析氢速率随元素 Zn 含量增加变化不大. 在纯铝中加入 0.02% Sn 时, Al – Sn 合金析氢速率迅速降低, Sn 含量 0.1% , 0.2% 的 Al – Sn 合金析氢速率有所增大,但仍小于纯铝的析氢速率; 当 Sn 含量大于 0.2% 时,析氢速率增加较快,反而大于纯铝的析氢速率. 在纯铝中加入 Pb 时, Al – Pb 合金析氢速率随 Pb 含量而降低,当 Pb 含量为 0.4% 时, Al – Pb 合金析氢速率达到最小,约为 0.14 mL · min^{–1} · cm^{–2}; 当 Pb 含量超为 0.4% 时, Al – Pb 合金析氢速率随 Pb 含量的增加基本保持不变,约为 0.15 mL · min^{–1} · cm^{–2}. 主要因为在 Al 中加入的 Pb, Sn 虽为阴极性元素,但是由于 Pb, Sn 具有很高的析氢过电位,氢去极化反应过程受到阻碍,从而拟制了阴极过程——析氢反应,从而降低了析氢速率. 但是当其含量超过一定值后,阴极相总体数量增加,

微观原电池反应增加,即阴极析氢反应增多,总的析氢速率有所增大.在纯铝中加入 Bi, Al-0.01% Bi 合金的析氢速率为 $0.26\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, Al-0.2% Bi 合金的析氢速率为 $0.30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$,且析氢速率随 Bi 含量的增加而增大.在纯铝中加入 In 的量小于 0.03% 时, Al-In 合金在碱性介质中析氢速率与纯铝相当;当 In 的加入量大于 0.03% 时, Al-In 合金在碱性介质中析氢速率大于纯铝,且随加入 In 量的增多,析氢腐蚀速率而不断增大.纯 Al 中加入微量的 Bi 或 In 时, Bi, In 能铝合金抑制氢去极化反应,但是阳极性的铝基体与阴极性的 Bi, In 构成微观原电池的腐蚀占优势,从而使得其析氢速率大于纯铝;在纯铝中加入 Ga 时,当 Ga 含量小于 0.02% 时, Al-Ga 合金的析氢速率随 Ga 含量增加几乎没有改变;当大于 0.02% 时, Al-Ga 合金的析氢速率迅速增大;主要由于微量的阴极性合金化 Ga 元素与 Al 构成微观原电池腐蚀,阴极为析氢反应,但是 Ga 具有很高的析氢过电位^[6],阻碍了析氢反应,氢去极化反应减慢,两者相抵,使得析氢速率几乎没有改变;但是当其含量超过一定值后,一方面,阴极相总体数量增加,因微观原电池腐蚀产生氢气反应趋势优于其高析氢过电位抑制析氢反应,另一方面,由于在基体 Al 与 NaOH 反应的同时, Ga 与 NaOH 反应,因而使析氢速率迅速增大.

2.2 开路电位

Al-Me 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中的开路电位如表 2 所示. Mg 含量的改变对 Al-Mg 合金开路电位影响较大.当 Mg 含量小于 0.8% 时, Al-Mg 合金开路电位随 Mg 含量增加而负移,

当 Mg 含量大于 0.8% 时, Al-Mg 合金开路电位随 Mg 含量的增大改变较小. Al-Zn 合金的开路电位随 Zn 含量的增加略有负移,但负移程度较少.当 Sn 含量小于 0.1% 时, Al-Sn 合金开路电位明显负移;当 Sn 含量大于 0.1% 时,开路电位反而正移. Pb 含量小于 0.4% 时, Al-Pb 合金的开路电位随 Pb 的增加而负移,但当 Pb 含量大于 0.4% 后, Al-Pb 合金开路电位随 Pb 的增加而变化较小,即 Pb 含量超过 0.4% 后对铝在碱性介质中的活化作用较小.当 Bi 的含量小于 0.1% 时, Al-Bi 合金开路电位随 Bi 含量增加几乎没有改变,当 Bi 的含量大于 0.1% 时, Al-Bi 合金开路电位随 Bi 含量增加负移. In 加入使 Al-In 合金的开路电位向负方向移动,且随 In 含量的增加而负移.少量的 Ga ($\leq 0.02\%$) 对 Al-Ga 合金开路电位影响不大,开路电位随 Ga 含量增加几乎不变,但 Ga 含量超过 0.02% 后, Al-Ga 合金开路电位急剧负移.

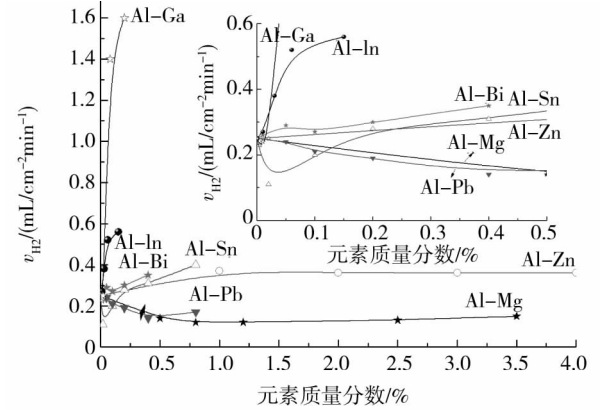


图 1 Al-Me 合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中的析氢速率 ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)

表 2 Al-Me 合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中的开路电位 (V)

编号	析氢速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路 电位 /V	编号	析氢速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路 电位 /V	编号	析氢速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路 电位 /V	编号	析氢速率/ ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)	开路 电位 /V
1-1	0.25	-1.55	3-4	0.30	-1.61	5-4	0.14	-1.74	7-3	0.42	-1.73
2-1	0.125	-1.67	4-1	0.11	-1.66	5-5	0.15	-1.67	7-4	0.39	-1.75
2-2	0.120	-1.76	4-2	0.10	-1.69	6-1	0.26	-1.58	8-1	0.23	-1.60
2-3	0.124	-1.75	4-3	0.26	-1.63	6-2	0.29	-1.59	8-2	0.24	-1.60
2-4	0.126	-1.77	4-4	0.30	-1.66	6-3	0.27	-1.57	8-3	0.25	-1.59
2-5	0.130	-1.79	4-5	0.40	-1.66	6-4	0.30	-1.62	8-4	1.40	-1.86
3-1	0.37	-1.58	5-1	0.27	-1.49	6-5	0.35	-1.76	8-5	1.60	-1.88
3-2	0.36	-1.57	5-2	0.25	-1.66	7-1	0.25	-1.65			
3-3	0.32	-1.60	5-3	0.17	-1.73	7-2	0.30	-1.64			

2.3 电极电位

Al-Me 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 介质中以电流密度 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 进行恒电流极化时的电位-时间变化曲线如图 1 所示.由图 1 可以看出:在纯 Al 中加入合金元素 Mg, Mg 与 Al 生成 Al_2Mg_3 第二相,其对基体 Al 而言是阳极相,因此 Mg 的加入可使铝的电极电位负移, Al-Mg 合金在腐蚀过程

中, Al_2Mg_3 逐渐被溶解,使合金表面阳极总面积减少,同时生成的微溶性腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 附着在 Al 表面,增加了铝的阳极极化,从而铝的电极电位正移^[7-8],即随 Mg 含量的增加、极化时间的延长电极电位正移(如图 2(a)所示). Al-Zn 合金,当 Zn 含量低于 3% 时,电极电位随 Zn 含量的增加、时间的延长而变化较少,与纯 Al 的电极电位相当,约为

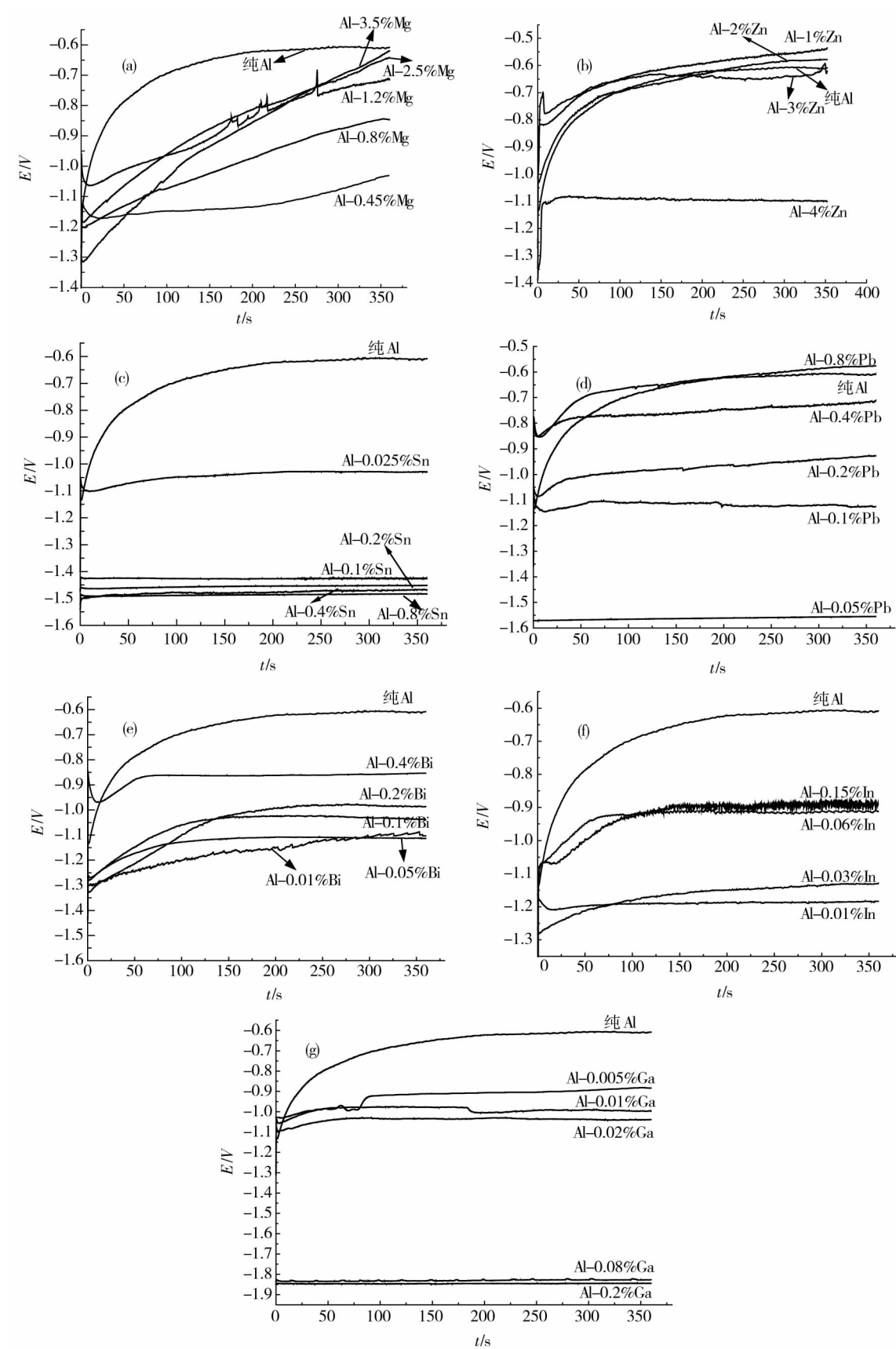


图2 Al-Me合金在25℃4 mol/L NaOH介质中恒电流极化电位-时间曲线($E-T$) (i :100 mA/cm²)

-0.7 V. 当Zn含量增加至4%时,其电极电位负移较大,约为-1.12 V,而且随时间的改变电位几乎成直线,非常稳定(如图2(b)所示),虽然Zn在碱性介

质中电极电位较Al正,但是Zn在碱性介质中与Al一样同时与NaOH发生溶解反应,因此在Al中加入Zn,对Al的电位影响较小^[9-11]. Al-Sn合金的电极

电位随 Sn 含量的增加明显负移,而且随极化时间的改变电位几乎成直线,非常稳定(如图 2(c)所示). Al - Pb 合金在高纯 Al 中加入少量 Pb 能改善 Al 的点化学性能,当加入 0.05% Pb 时,合金阳极的电极电位为 -1.57 V,对 Al 阳极有非常好的活化作用.但当 Pb 含量增加时,Al - Pb 合金的电极电位有所正移,即 Al - Pb 合金阳极电极电位随 Pb 含量的增加活化作用降低(如图 2(d)所示).这是由于在 Al 与 NaOH 反应过程中,弥散分布的 Pb 或 Sn“锚订”在 Al 表面,从而使 Al 表面不能形成连续的钝化膜,进而使 Al 不断与 OH⁻反应,减少了铝的阳极极化,使铝在 4 mol/L NaOH 溶液中具有较负的电极电位,且随 Pb 或 Sn 含量的增加而负移,具有较好的活化作用.在高纯中加入少量 Bi 时,使 Al 的电极电位负移,当加入 0.05% Bi 时,Al - Bi 二元合金阳极的电极电位为 -1.14 V,当 Bi 含量增加到 0.4% 时,Al - Bi 二元合金的电极电位降为 -0.90 V,即随 Bi 含量的增加,Al - Bi 合金阳极电极电位反而降低(如图 2(e)所示).在高纯铝中加入少量 In 的 Al - In 二元合金的电极电位有所负移,当加入 0.01% In 时,合金阳极的电极电位为 -1.21 V,对 Al 阳极有较好的活化作用.当 In 含量从 0.03% 增加至 0.15% 时,Al - In 二元合金的电极电位由 -1.16 V 降为 -0.94 V,即随 In 含量的增加电极电位反而有所正移、活化作用降低(如图 2(f)所示).主要是由于微量 Bi 或 In 与 Al 形成固溶体,而 Al 在溶解过程中,Bi 或 In 不能随 Al 的溶解而迅速脱落,Al 表面仍然具有较为完整、致密的钝化膜,因此 Bi,In 对改善 Al 的电极电位贡献不大. Al - Ga 二元合金的电极电位随 Ga 含量的增加急剧负移,但当 Ga 含量超过 0.08% 后,合金的电极电位负移较小,基本处于稳定,且随极化时间的延长为一平稳的直线(如图 2(g)所示).由于 Ga 与铝形成固溶体合金,Ga 均匀的分布在 Al 基体中,低熔点(29.5 ℃)的 Ga,在 Al 与 NaOH 反应过程中,一方面,Ga 可能熔化而脱落,产生物理活化,另一方面,Ga 与 OH⁻反应生成易溶解于碱的 GaO₂⁻,二者共同作用,破坏 Al 表面致密、连续的钝化膜结构,使 Al 不断与 OH⁻反应,减少了铝的阳极极化,因而使合金的电极电位大幅度负移^[12-14].

3 结论

1) Al - Me (Me: Mg, Zn, Bi, Sn, Pb, In, Ga) 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 溶液中: Mg 降低 Al - Mg 合金的析氢速率,当加入 Sn 含量小于 0.1% 时,能降低 Al - Sn 合金的析氢速率,当加入 Pb 含量小于 0.4% 时可以明显降低 Al - Pb 合金的析氢速率,加入 In, Zn 的 Al - Me 二元合金的析氢速率略有增大; Bi, Ga 对铝的析氢速率影响较少.

2) 添加适量合金化元素的 Al - Me (Me: Mg, Zn, Bi, Sn, Pb, In, Ga) 二元合金在 25 ℃ 4 mol/L NaOH 溶液中开路电位负移; 当以 100 mA/cm² 的电流密度

进行恒电流极化时, Al - Me 二元合金的电极电位均有不同程度负移, 其中随 Mg 含量的增加负移幅度减少; Zn, Bi, In 使 Al - Me 二元合金恒电流极化电极电位较纯铝稍有负移, Pb, Sn, Ga 使 Al - Me 二元合金的恒电流极化电极电位大幅度负移.

参考文献:

[1] Li Q F, Bjerrum N J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: a Review [J]. Journal of Power Sources, 2002 (110): 1 - 10.

[2] Nestoridi M, Pletcher D, Wood R J K, et al. The study of aluminium anodes for high powerdensity Al/air batteries with brine electrolytes [J]. Journal of Power Sources, 2008, 178 (1): 445 - 455.

[3] Smol J, Gudi Ć S, Kuzmani Ć N. Electrochemical properties of aluminium anodes for Al/air batteries with aqueous sodium chloride electrolyte [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 42 (11): 969 - 977.

[4] David R L. CRC Handbook of chemistry and physics [M]. New York: CRC Press, 2003.

[5] Xu R Z, Song G. Post - heat treatment of arc - sprayed coating prepared by the wires combination of Mg - cathode and Al - anode to form protective intermetallic layers [J]. Applied Surface Science, 2011, 257 (7): 3097 - 3102.

[6] 印永嘉. 物理化学手册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.

[7] Jeffrey P W, Halliop W, Smith F N. Aluminium anode alloys: The United States, 4751086 [P]. 1988 - 06 - 14.

[8] 韩莉. 高镁铝合金阳极材料的活性溶解特性及电化学性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2007.

[9] Shayeb H E, Wahab F A E, Abedin S Z E. Electrochemical behaviour of Al, Al - Sn, Al - Zn, and AL - Zn - Sn alloys in chloride solution containing stannous ions [J]. Corrosion Science, 2001, 43 (4): 655 - 662.

[10] Flamini D O, Saidman S B. Electrochemical behaviour of Al - Zn - Ga and Al - In - Ga alloys in chloride media [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136 (1): 103 - 111.

[11] Sun D R, Zhao X C. Microstructure and properties of cast Al - Pb bearing alloy [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2000 (3): 24 - 26.

[12] Tuck C D S, Hunter J A. The electrochemical behavior of Al - Ga alloys in alkaline and neutral electrolytes [J]. Journal of The Electrochemistry Society, 1987, 134 (12): 2970 - 2981.

[13] Ma Z Q, Li X X. The study on microstructure and electrochemical properties of Al - Mg - Sn - Ga - Pb alloy anode material for Al/AgO battery [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2011 (15): 2601 - 2610.

[14] He J G, Wen J B, Li X D, et al. Influence of Ga and Bi on electrochemical performance of Al - Zn - Sn sacrificial anodes [J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21 (7): 1580 - 1586.