



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书

SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF

NONFERROUS METALS

AP65镁合金的电化学行为

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF AP65 MAGNESIUM ALLOY

王乃光 王日初 著

Wang Naiguang Wang Richu



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目

NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

AP65 镁合金的电化学行为

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF AP65 MAGNESIUM ALLOY

王乃光 王日初 著

Wang Naiguang Wang Richu



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

AP65 镁合金的电化学行为/王乃光,王日初著.

—长沙:中南大学出版社,2015.3

ISBN 978-7-5487-1409-5

I. A... II. ①王... ②王... III. 镁合金-电化学-研究
IV. TG146.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 057893 号



王乃光 王日初 著

☐责任编辑 史海燕

☐责任印制 易建国

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙超峰印刷有限公司

☐开 本 720 × 1000 1/16 ☐印张 12 ☐字数 230 千字

☐版 次 2015 年 7 月第 1 版 ☐印次 2015 年 7 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-1409-5

☐定 价 48.00 元

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

该书以介绍国内外用于化学电源阳极材料的镁合金为基础，着重阐述 AP65 镁合金的电化学行为。作者深入分析 AP65 镁合金的活化机理，探讨均匀化退火、微量元素合金化和塑性变形对 AP65 镁合金显微组织及电化学行为的影响，通过优化合金成分和制备工艺对其进行改性；同时研究 AP65 镁合金在不同盐度和温度电解液中的电化学行为。书中涵盖的内容对高性能镁合金阳极材料的制备具有重要的参考价值和借鉴意义。

该书内容丰富、数据翔实、结构严谨、可读性强，可以作为材料科学和电化学相关专业教学或参考用书，也可以供从事镁合金阳极材料研究、开发和生产的科技人员参考。

作者简介

About the Authors

王乃光，男，1984 年出生，博士，中南大学冶金工程在站博士后。2013 年博士毕业于中南大学材料科学与工程学院材料学专业。主要从事镁合金的腐蚀电化学行为研究，发表 SCI 论文 10 篇，EI 论文 4 篇，主持 2 项国家级科研项目。

王日初，男，1965 年出生，博士，教授，博士研究生导师。中南大学金属材料研究所负责人，兼湖南省铸造学会副秘书长。目前主要从事快速凝固及喷射沉积技术、水激活电池阳极材料设计及制备、氧化物陶瓷基片材料、金属粉末及表面改性技术四个领域的研究工作，先后得到十余项国家项目的支持。在相关的研究工作中，发表研究论文八十余篇。

学术委员会

Academic Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

王淀佐 中国科学院院士 中国工程院院士

委 员 (按姓氏笔画排序)

于润沧	中国工程院院士	古德生	中国工程院院士
左铁镛	中国工程院院士	刘业翔	中国工程院院士
刘宝琛	中国工程院院士	孙传尧	中国工程院院士
李东英	中国工程院院士	邱定蕃	中国工程院院士
何季麟	中国工程院院士	何继善	中国工程院院士
余永富	中国工程院院士	汪旭光	中国工程院院士
张文海	中国工程院院士	张国成	中国工程院院士
张 懿	中国工程院院士	陈 景	中国工程院院士
金展鹏	中国科学院院士	周克崧	中国工程院院士
周 廉	中国工程院院士	钟 掘	中国工程院院士
黄伯云	中国工程院院士	黄培云	中国工程院院士
屠海令	中国工程院院士	曾苏民	中国工程院院士
戴永年	中国工程院院士		

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主 任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东(教授 中南大学出版社社长)

委 员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 陈灿华

胡业民 刘 辉 谭 平 张 曦 周 颖

汪宜晔 易建国 李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础,是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国,我国在有色金属研究领域,特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速,产量连年来居世界首位,有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时,有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出,对国外资源的依赖程度逐年增加,严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展,已探明的优质矿产资源接近枯竭,不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机,而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后,对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合的金属科技图书的出版,对于提高我国有色金属工业的自主创新能力,促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用,确保我国有色金属产业的可持续发展,具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目,《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书,涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、研究院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

AP65 镁合金的名义成分为 $\text{Mg}-6\% \text{Al}-5\% \text{Pb}$ (无特殊说明, 本书均指质量分数)。该镁合金具有放电话性强、在大电流密度下溶解均匀且析氢自腐蚀小等优点, 适合作为阳极材料用在大功率海水激活电池、镁/空气电池和镁/过氧化氢半燃料电池中, 作为电动鱼雷、小型游艇和水下推进器等设备的动力电源。尽管如此, AP65 镁合金仍存在一系列的缺点与不足, 主要存在激活时间相对较长、塑性成型困难、长时间放电过程中电位极化严重等问题, 此外合金的阳极利用率也有待进一步提高。

目前, 主要采用微量元素合金化、热处理和塑性变形等方式对镁合金阳极材料进行改性, 一方面在加速放电产物剥落的同时抑制析氢自腐蚀, 提高其综合电化学性能; 另一方面改善镁合金的塑性成型能力, 有利于加工成不同形状的电极。此外, 活化机理的研究对于镁合金阳极材料的设计与制备至关重要, 深入分析镁合金在放电过程中的活化机理是开发高性能阳极材料的关键。

本书以化学电源用镁合金阳极材料为背景, 采用电化学方法结合显微组织的表征, 从活化机理、均匀化退火、合金化、塑性变形和电解质溶液等五个方面研究了 AP65 镁合金的电化学行为, 目的是提高其综合放电性能。全书共分为 6 章, 内容分别如下: 第 1 章, 介绍国内外镁合金阳极材料在化学电源中的应用及其研究现状; 第 2 章, 论述 AP65 镁合金中主要合金元素铝和铅对基体镁的活化机理; 第 3 章, 研究均匀化退火对铸态 AP65 镁合金显微组织及电化学行为的影响; 第 4 章, 针对 AP65 镁合金存在的问题, 通过添加微量合金元素锌、锡、铟和锰对其进行改性; 第 5 章, 在优化合金成分的基础上, 研究热轧和热挤压等塑性变形过程中 AP65 镁合金显微组织的演变规律, 探讨显微组织

的演变与电化学行为之间的内在联系；第6章，研究电解质溶液的盐度和温度对 AP65 镁合金腐蚀电化学行为的影响。

本书在撰写过程中得到了彭超群教授的关心和指导，其出版得到了国家自然科学基金青年项目(编号：51401243)，中国博士后科学基金特别资助(编号：2015T80883)，中国博士后科学基金面上资助(编号：2014M552151)的支持，在此一并表示感谢。

由于作者的学术水平有限，书中难免存在一些不足或错误之处，敬请广大同行专家批评指正。

目录

Contents

第1章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 镁阳极在化学电源中的应用	2
1.2.1 在海水激活电池中的应用	2
1.2.2 在海水溶解氧电池中的应用	4
1.2.3 在空气电池中的应用	6
1.2.4 在过氧化氢半燃料电池中的应用	7
1.2.5 在一次和二次电池中的应用	9
1.3 镁阳极在实际使用过程中存在的问题	11
1.4 提高镁阳极放电性能的途径和镁阳极的研究现状	14
1.4.1 合金化	14
1.4.2 热处理	19
1.4.3 塑性变形	20
1.4.4 电解液的改性	20
1.5 当前需要研究的内容	22
第2章 AP65 镁合金的活化机理	24
2.1 引言	24
2.2 实验过程	24
2.2.1 镁合金的制备	24
2.2.2 电化学测试	24
2.2.3 显微组织表征和物相鉴定	26
2.3 不同镁合金的显微组织分析	26
2.4 铝和铅对镁电化学行为的影响	27
2.4.1 动电位极化	27
2.4.2 恒电流放电	30

2.4.3 恒电流放电后电解液的成分、放电产物的物相和电极的表面形貌	34
2.5 本章小结	41
第3章 均匀化退火对 AP65 镁合金电化学行为的影响	42
3.1 引言	42
3.2 镁合金的均匀化退火	42
3.3 电化学实验	43
3.4 显微组织及相结构分析	44
3.5 均匀化退火过程中显微组织的演变规律	44
3.6 均匀化退火前后 AP65 镁合金的电化学行为	47
3.6.1 动电位极化	47
3.6.2 恒电流放电	48
3.6.3 阳极利用率和均匀化退火前后电极在放电过程中的腐蚀行为	50
3.7 本章小结	56
第4章 微量合金元素对 AP65 镁合金电化学行为的影响	58
4.1 引言	58
4.2 微量元素合金化	58
4.3 电化学性能测试	59
4.4 镁/空气电池测试	59
4.5 不同合金的显微组织分析	60
4.6 锌对 AP65 镁合金电化学行为的影响	60
4.6.1 锌含量对 AP65 镁合金放电活性的影响	60
4.6.2 显微组织	61
4.6.3 动电位极化	62
4.6.4 恒电流放电	63
4.6.5 阳极利用率及放电过程中电极的腐蚀行为	66
4.6.6 电化学阻抗谱	69
4.7 锡对 AP65 镁合金电化学行为的影响	72
4.7.1 锡含量对 AP65 镁合金放电活性的影响	72
4.7.2 显微组织	73
4.7.3 动电位极化	74
4.7.4 恒电流放电	75

4.7.5	阳极利用率及放电过程中电极的腐蚀行为	77
4.7.6	电化学阻抗谱	80
4.8	钢对 AP65 镁合金电化学行为的影响	84
4.8.1	钢含量对 AP65 镁合金放电活性的影响	84
4.8.2	显微组织	85
4.8.3	动电位极化	85
4.8.4	恒电流放电	87
4.8.5	阳极利用率及放电过程中电极的腐蚀行为	92
4.8.6	电化学阻抗谱	96
4.8.7	镁/空气电池的性能	98
4.9	锰对 AP65 镁合金电化学行为的影响	99
4.9.1	锰含量对 AP65 镁合金放电活性的影响	99
4.9.2	显微组织	100
4.9.3	动电位极化	103
4.9.4	恒电流放电	105
4.9.5	阳极利用率及放电过程中电极的腐蚀行为	108
4.9.6	电化学阻抗谱	109
4.10	本章小结	112
第 5 章	塑性变形对 AP65 镁合金电化学行为的影响	114
5.1	引 言	114
5.2	镁合金的塑性变形	114
5.3	不同状态镁合金的电化学行为测试	115
5.4	塑性变形前后镁合金的显微组织分析	116
5.5	热轧和后续退火对 AP65 镁合金显微组织及电化学行为的影响	116
5.5.1	热轧及后续退火过程中显微组织的演变	116
5.5.2	动电位极化	119
5.5.3	恒电流放电、阳极利用率和放电后电极的表面形貌	123
5.5.4	电化学阻抗谱	130
5.6	热挤压对 AP65 镁合金显微组织及电化学行为的影响	132
5.6.1	热挤压过程中显微组织的演变	132
5.6.2	动电位极化	136

4 / AP65 镁合金的电化学行为

5.6.3 恒电流放电和放电后电极的表面形貌	138
5.6.4 阳极利用率	140
5.6.5 电化学阻抗谱	142
5.7 本章小结	143

第6章 电解液的盐度和温度对 AP65 镁合金电化学行为的影响

	145
6.1 引言	145
6.2 不同盐度和温度电解液中镁合金阳极的电化学行为测试	145
6.3 AP65 镁合金在不同盐度氯化钠溶液中的电化学行为	146
6.3.1 盐度对动电位极化行为的影响	146
6.3.2 盐度对恒电流放电行为的影响	148
6.3.3 盐度对阳极利用率和放电过程中电极腐蚀行为的影响	150
6.3.4 盐度对电化学阻抗谱的影响	154
6.4 AP65 镁合金在不同温度模拟海水中的电化学行为	155
6.4.1 温度对动电位极化行为的影响	155
6.4.2 温度对恒电流放电行为的影响	157
6.4.3 温度对电化学阻抗谱的影响	158
6.4.4 温度对恒电流放电过程中电极腐蚀形貌的影响	163
6.4.5 温度对阳极利用率的影响	167
6.5 本章小结	168

参考文献	169
------	-----

第1章 绪论

1.1 引言

镁是一种具有银白色光泽的碱土金属元素,在地球上含量较为丰富。地壳中镁主要以菱镁矿、白云石和光卤石等形式存在,其含量约占地壳中各元素总含量的2.5%;海洋中镁主要以盐的形式存在,如 MgCl_2 或 MgSO_4 ,其含量约为0.14%^[1]。镁的原子序数为12,原子量为24.312,化合价为+2价,密度为 1.74 g/cm^3 ,熔点为 651°C ,沸点为 1107°C ,其晶格结构为密排六方结构($a = 3.2030 \text{ \AA}$, $c = 5.2002 \text{ \AA}$)。镁是最轻的结构材料,密度相当于铁的四分之一,相当于铝的三分之一^[2]。镁最早于1808年被英国科学家Davy发现,直到1852年Bunsen才证实金属镁能通过电解熔融的无水 MgCl_2 制取,电解过程中在电解池的阴极析出金属镁,在阳极产生氯气^[3]。电解法生产镁直到1909年才被一家德国电子公司首次实现商业化。20世纪20年代,电解法生产镁已进入工业化大生产阶段,金属镁作为一种商业化的结构材料被广泛应用于各行各业。

目前,金属镁具有十分广泛的市场和应用,主要是由于镁及其合金具有较为独特的物理、化学和机械性能^[2, 4, 5]。世界上镁的产量大约在400000 t/a,而且呈现逐年增长的趋势^[3]。这主要是因为镁及其合金作为一种最轻的结构材料越来越多地用在汽车等领域,从而减轻汽车的重量,提高燃料的效率并减少温室气体的排放^[2]。除作为结构材料外,镁及其合金还有一个重要的用途,就是作为功能材料用作化学电源的负极(或阳极)^[6, 7]。这主要是由于金属镁具有以下三个独特的优异性能:

第一,较负的标准电极电位。镁的标准电极电位为 -2.37 V (vs SHE)^[6, 8, 9],比铝 $[-2.31 \text{ V}$ (vs SHE)]和锌 $[-1.25 \text{ V}$ (vs SHE)]的标准电极电位负。因此,当金属镁作为化学电源的阳极时,理论上将表现出较强的放电活性和对外输送电子产生电流的能力。

第二,较大的理论比容量。镁的理论比容量为 $2.205 \text{ A}\cdot\text{h/g}$ ^[6, 8, 9],比锂($3.862 \text{ A}\cdot\text{h/g}$)和铝($2.980 \text{ A}\cdot\text{h/g}$)的小,远远大于锌的理论比容量($0.820 \text{ A}\cdot\text{h/g}$)^[10]。这意味着当镁用作化学电源的阳极时,单位质量的镁从理论上能提供较多的电子用于形成电流对外做功。

第三,较小的密度。前面已提到镁的密度为 1.74 g/cm^3 , 比铝 (2.70 g/cm^3) 和锌 (7.14 g/cm^3) 的密度小。较小的密度有利于减轻化学电源的重量, 因此当镁作为化学电源的阳极时, 从理论上讲该化学电源将表现出较高的质量能量密度。因此, 基于以上三方面的优势, 镁作为一种较为理想的阳极材料已被广泛应用于各种化学电源中。

1.2 镁阳极在化学电源中的应用

镁作为一种极具潜力的化学电源阳极材料, 具有放电活性强、电压范围广、重量轻、能量密度大、储量丰富、放电产物污染小以及价格相对较低等优势^[11-13]。目前镁阳极已经成功应用于海水激活电池、海水溶解氧电池、空气电池、过氧化氢半燃料电池、一次及二次电池等领域^[6, 12, 14, 15]。和铝阳极的碱性工作环境(电解液)不同, 镁阳极的工作环境通常为中性, 且含有侵蚀性离子(如 Cl^- 或 ClO_4^- 离子), 这些离子的作用在于破坏覆盖在镁电极表面的氢氧化镁 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 膜, 从而激活镁阳极并减弱镁电池的电压“滞后”效应。由于镁具有较强的放电活性, 在酸性电解液中电极表面的析氢副反应(或自放电)较为严重, 导致电极的阳极利用率降低, 因此镁阳极不适合在酸性环境下工作。碱性电解液由于能促进镁电极表面氢氧化镁膜的形成, 导致电极的电位在放电过程中极化严重、放电活性减弱并增强电压“滞后”效应, 同样不适合作为镁电池的电解液。以下分类介绍镁及镁合金阳极在各种化学电源中的应用。

1.2.1 在海水激活电池中的应用

海水激活电池最早开发于 20 世纪 40 年代, 该电池具有较高的能量密度、较长的储存时间以及较好的低温工作性能, 当时主要用来满足军事方面的需求^[16]。海水激活电池包括两个必不可少的部分: 金属阳极和金属卤化物阴极。作为阳极的金属主要是镁及其合金, 作为阴极的卤化物包括 AgCl 、 CuCl 、 CuI 和 PbCl_2 等^[17]。该电池在不使用时储存于干燥的环境中, 因此具备较长的储存时间。图 1-1 所示为海水激活电池单体的基本结构^[16]。在使用过程中, 海水作为电解质溶液灌入到电池体系中导致镁阳极被激活, 使镁阳极以电化学溶解的方式对外输送电子形成电流, 该电流通过外接电路为水下设备提供能量。在阴极上金属卤化物以还原反应的形式接纳镁阳极输送的电子, 从而构成整个电池反应。由于镁阳极具有较负的标准电极电位和较强的放电活性, 而金属卤化物具有较正的电极电位且容易接纳电子发生还原反应, 因此镁/金属卤化物海水激活电池能对外输出较高的电压和能量密度, 可作为电源应用在大功率水下设备中, 如电动鱼雷、水下救生设备、声纳、探空气球、海洋浮标和应急灯等^[6, 16-18]。