



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

镁合金与铝合金阳极材料

THE MAGNESIUM AND ALUMINUM ALLOY ANODE MATERIALS

冯艳 王日初 彭超群 著

Feng Yan Wang Richu Peng Chaoqun



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

镁合金与铝合金阳极材料

THE MAGNESIUM AND ALUMINUM ALLOY ANODE MATERIALS

冯 艳 王日初 彭超群 著
Feng Yan Wang Richu Peng Chaoqun



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

镁合金与铝合金阳极材料/冯艳,王日初,彭超群著.
—长沙:中南大学出版社,2015.12
ISBN 978-7-5487-2168-0

I. 镁... II. ①冯... ②王... ③彭... III. ①镁合金-阳极氧化②铝合金-阳极氧化
IV. ①TG146.2②TG174.41

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第009520号

镁合金与铝合金阳极材料
MEIHEJIN YU LYUHEJIN YANGJICAILIAO

冯 艳 王日初 彭超群 著

-
- 责任编辑 李宗柏
责任印制 易红卫
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 长沙鸿和印务有限公司

-
- 开 本 720×1000 1/16 印张 24.25 字数 470千字
版 次 2015年12月第1版 印次 2015年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-2168-0
定 价 120.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书介绍了化学电源用镁合金和铝合金阳极材料的发展和应
用,分析了合金元素和第二相对镁、铝阳极材料的作用机制,探
讨了塑性变形和热处理等制备工艺对镁、铝阳极材料显微组织
和性能的影响,揭示了镁、铝阳极材料的腐蚀电化学行为,分析
了环境因素的影响。书中涵盖的内容对高性能镁合金和铝合金
阳极材料的制备具有重要的参考价值和借鉴意义。

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

作者简介

About the Authors

冯艳，女，1981年出生，博士，副教授，博士生导师。中南大学材料科学与工程学院副院长。从事相图的测定与计算、镁/铝阳极材料的腐蚀电化学行为研究、变形镁/铝合金研究，发表SCI论文30余篇，主持多项国家级科研项目。

王日初，男，1965年出生，博士，教授，博士生导师。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。主要从事快速凝固剂喷射沉积技术、电子封装材料、水激活电池用阳极材料等研究工作，发表SCI论文100余篇。

彭超群，男，1966年出生，博士，教授，博士生导师。中南大学出版社副社长，《中国有色金属学报》执行主编。主要从事水激活电池用阳极材料、氧化物陶瓷基片材料等研究工作，发表SCI论文80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)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

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 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

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有色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技术方面的新理论、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、科研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

能源在国民经济中具有特别重要的战略地位。在环境破坏严重、资源日益匮乏的今天，开发高性能、无污染的新能源对实现可持续发展的国家战略具有重要意义。海水电池、金属-半燃料电池、金属-空气电池等以其原材料储藏量大、性价比高和绝对无污染等特性，被公认为“面向 21 世纪的绿色电源”，在海洋资源勘探与开发、武器装备、电动汽车、移动电源、急救电源、备用电源等领域有很好的应用前景。镁合金、铝合金阳极材料作为这些新能源电池的核心材料，一直受到国内外材料工作者的广泛关注。用作电池阳极材料的镁合金、铝合金具有标准电极电位负、理论比容量高、轻质、资源丰富、价格低廉等优点，但也存在自腐蚀速度大、阳极利用率低、反应腐蚀产物不易脱落、阳极极化严重等缺点，制约了电池性能的提高。如何增强镁合金、铝合金阳极材料的放电活性，降低合金的自腐蚀速率，提高电池的电流效率是目前镁合金、铝合金阳极材料的研究重点，相关研究围绕镁合金、铝合金阳极材料的合金设计、制备工艺、性能表征及活化机理等方面展开。

镁合金阳极材料的研究与开发始于 20 世纪 60 年代，目前商用的镁合金阳极主要是 AZ31 和 AZ61，研究水平较高的镁合金负极有 Mg-Hg-Ga、AP65 (Mg-Al-Pb) 和 MTA75 (Mg-Tl-Al) 合金，其特点是电位高、析氢量低、成泥少，主要用于大功率海水电池、金属-半燃料电池。铝阳极最初开发的主要目的是用作牺牲阳极，20 世纪 70 年代成功研制 Al-空气电池并将其应用到电动车上，为铝合金阳极的研究提供了新的发展平台。20 世纪 80 年代，国内外大力发展铝合金阳极材料在化学电源上的应用，特别是研制高速鱼雷电动力源阳极。20 世纪 90 年代初，我国成功研制出各具特色的电池用铝合金阳极材料，并对其在不同温度及不同电流密度下的放电特性做了系统研究。目前，工作电位和

阳极效率较高的铝合金负极有 Al - Mg - Ga - Sn 和 Al - Zn - In 系列合金。

本书总结镁合金和铝合金阳极材料在海水电池、金属 - 半燃料电池、金属 - 空气电池、牺牲阳极领域的研究、开发与应用, 全面阐述镁合金和铝合金的基本特性、合金元素及第二相作用机制、制备工艺、活化溶解机制、腐蚀电化学行为及环境因素的影响。全书共十章, 分为两部分, 第一部分介绍镁合金阳极材料, 第二部分介绍铝合金阳极材料。第一章概述镁与镁合金的基本物理化学性能, 介绍海水电池、金属 - 半燃料电池、金属 - 空气电池、牺牲阳极的发展、结构特性及应用, 在此基础上分析化学电源和牺牲阳极用镁合金阳极材料的特征; 第二章系统介绍常用镁合金阳极材料的二元和三元相图, 重点阐述合金元素及第二相对镁合金阳极材料组织和性能的影响; 第三章概述镁阳极的制备工艺, 包括熔炼与铸造、挤压、轧制及热处理; 第四章从镁阳极的电化学原理出发, 系统论述镁阳极在放电过程中的活化溶解、电化学腐蚀行为、“负差数”效应和阳极析氢, 列举几种常用的阳极材料电化学腐蚀性能测量方法; 第五章介绍环境因素对镁阳极性能的影响。第六章概述铝与铝合金的基本物理化学性能及应用, 介绍海水电池、金属 - 半燃料电池、金属 - 空气电池、牺牲阳极用铝阳极的特征; 第七章系统介绍常用铝合金阳极材料的二元和三元相图, 重点阐述合金元素及第二相对铝合金阳极材料组织和性能的影响; 第八章概述铝阳极的制备工艺, 包括熔炼与铸造、轧制及热处理; 第九章阐述铝阳极腐蚀电化学, 论述铝阳极在放电过程中的活化溶解、电化学腐蚀行为; 第十章介绍环境因素对铝阳极性能的影响。

全书汇聚了作者近十年来在镁阳极和铝阳极方面的研究成果, 辅之以文献或专著中收集到的一些典型的数据、结果与内容, 经过认真构思、取舍、提炼、撰写, 最终得以完成。本书对高性能镁合金和铝合金阳极材料的制备具有参考价值和借鉴意义。由于镁合金与铝合金阳极材料发展十分迅速, 书中不足之处在所难免, 敬请广大同行专家批评指正。

本书在撰写过程中得到了中南大学金属材料研究所提供的多方面支持与帮助, 作者在此表示衷心感谢。

第一章 镁阳极材料概述	1
1.1 镁及镁合金简介	2
1.1.1 镁合金的特点	3
1.1.2 镁合金应用	5
1.2 海水电池用镁阳极材料	6
1.2.1 海水电池的发展概况	6
1.2.2 海水电池的结构与特性	7
1.2.3 海水电池的应用	11
1.2.4 海水电池存在的问题与发展方向	17
1.2.5 海水电池用镁阳极的特征	18
1.3 金属半燃料电池用镁阳极材料	19
1.3.1 金属半燃料电池发展概况	19
1.3.2 金属半燃料电池的结构和特性	20
1.3.3 金属半燃料电池的应用	22
1.3.4 金属半燃料电池存在的问题与发展方向	25
1.3.5 金属半燃料电池用镁阳极的特征	25
1.4 金属-空气(燃料)电池用镁阳极材料	26
1.4.1 金属-空气(燃料)电池的发展概况	26
1.4.2 金属-空气(燃料)电池的结构和特性	28
1.4.3 金属-空气(燃料)电池的应用	30
1.4.4 金属-空气(燃料)电池存在的问题与发展方向	35
1.4.5 金属-空气(燃料)电池用镁阳极的特征	35
1.5 牺牲阳极用镁阳极材料	36
1.5.1 牺牲阳极的发展概况	36
1.5.2 牺牲阳极的基本原理	37
1.5.3 牺牲阳极的应用	38

1.5.4 牺牲阳极用镁阳极的特征	39
参考文献	41
第二章 镁阳极合金化	46
2.1 镁阳极合金相图	46
2.1.1 Mg - Al 二元相图	46
2.1.2 Mg - Bi 二元相图	47
2.1.3 Mg - Fe 二元相图	47
2.1.4 Mg - Ga 二元相图	48
2.1.5 Mg - Hg 二元相图	48
2.1.6 Mg - Li 二元相图	49
2.1.7 Mg - Mn 二元相图	49
2.1.8 Mg - Pb 二元相图	50
2.1.9 Mg - Sn 二元相图	50
2.1.10 Mg - Tl 二元相图	51
2.1.11 Mg - Zn 二元相图	51
2.1.12 Mg - Hg - Ga 三元相图	52
2.1.13 Mg - Hg - Ga 三元系等温截面	53
2.1.14 Mg - Al - Pb 三元相图	55
2.1.15 四相平衡双饱和线及室温溶解度投影	56
2.1.16 富 Mg 角 300°C 等温截面	56
2.1.17 Mg - Al - Zn 三元相图	57
2.1.18 Mg - Al - Zn 320°C 等温截面	57
2.1.19 Mg - Al - Tl 三元系等温截面	58
2.1.20 Mg - Ga - Al 三元系等温截面	58
2.1.21 Mg - Ga - Sb 三元系等温截面	59
2.1.22 Mg - Ga - Sn 三元系等温截面	59
2.1.23 Mg - Ga - Pb 三元系等温截面	60
2.1.24 Mg - Pb - Tl 三元系等温截面	60
2.1.25 Mg - Pb - Sn 三元系等温截面	61
2.1.26 Mg ₂ Pb - Sn 垂直截面	61
2.1.27 Mg - Pb - Sb 三元系液相面	62
2.1.28 Mg ₃ Sb - Pb 截面	62
2.1.29 Mg - Al - Tl 三元系等温截面	63
2.1.30 Mg - In - Tl 三元系等温截面	63

2.1.31 Mg - Li - Tl 三元系等温截面	64
2.1.32 Mg - Ga - Tl 三元系等温截面	64
2.1.33 Mg - In - Tl 三元系等温截面	65
2.2 合金元素对镁阳极电化学性能的影响	65
2.3 第二相对镁阳极组织和性能的影响	84
2.3.1 Mg - Al - Pb 合金	84
2.3.2 Mg - Hg - Ga 合金	86
参考文献	90
第三章 镁阳极的制备	95
3.1 镁阳极的熔炼与铸造	95
3.1.1 熔炼	95
3.1.2 铸造	103
3.2 镁阳极挤压	105
3.2.1 镁阳极挤压生产工艺流程	105
3.2.2 挤压对镁阳极组织的影响	109
3.2.3 挤压对镁阳极性能的影响	110
3.2.4 镁阳极的挤压缺陷及控制	111
3.2.5 影响镁阳极挤压生产过程的主要因素	112
3.3 镁阳极合金轧制	113
3.3.1 镁阳极轧制生产工艺流程	113
3.3.2 轧制对镁阳极组织的影响	117
3.3.3 轧制对镁阳极性能的影响	121
3.3.4 镁阳极的轧制缺陷及控制	124
3.3.5 影响镁阳极轧制生产过程的主要因素	125
3.4 镁阳极热处理	129
3.4.1 均匀化退火	129
3.4.2 固溶处理	133
3.4.3 时效	141
参考文献	143
第四章 镁阳极腐蚀电化学	149
4.1 电化学原理	149
4.1.1 概述	149
4.1.2 基本电极过程	149

4 / 镁合金与铝合金阳极材料

4.1.3	热力学稳定性	150
4.1.4	离子性质	151
4.1.5	双电层特性	151
4.1.6	电极反应动力学	153
4.2	活化溶解	158
4.3	电化学腐蚀	160
4.3.1	概述	160
4.3.2	腐蚀电位与腐蚀电流	161
4.3.3	腐蚀电位与反应动力学	162
4.3.4	腐蚀类型	163
4.3.5	腐蚀产物	169
4.3.6	提高耐蚀性的方法	171
4.4	镁合金中的负差数效应和“阳极析氢”	173
4.5	电化学腐蚀性能的测量	175
4.5.1	失重法	175
4.5.2	电化学方法	175
4.5.3	析氢测量法	181
4.5.4	各种测量方法的比较	182
	参考文献	182

第五章 环境对镁阳极性能的影响 184

5.1	大气环境对镁阳极性能的影响	184
5.2	盐溶液对镁阳极性能的影响	185
5.3	介质溶液的 pH 对镁阳极性能的影响	192
5.4	淡水对镁阳极性能的影响	197
5.5	模拟海水对镁阳极性能的影响	199
5.6	有机介质对镁阳极性能的影响	203
5.7	气体及温度对镁阳极性能的影响	209
	参考文献	212

第六章 铝阳极材料概述 214

6.1	铝及铝合金简介	214
6.1.1	铝合金的基本特性及应用范围	215
6.1.2	变形铝合金分类、典型性能及应用	218
6.1.3	铸造铝合金分类、典型性能及应用	222

6.2	海水电池用铝阳极材料	223
6.3	金属半燃料电池用铝阳极材料	226
6.3.1	铝 - 过氧化氢半燃料电池	226
6.3.2	金属半燃料电池用铝阳极电解质及添加剂	228
6.4	金属 - 空气(燃料)电池用铝阳极材料	229
6.4.1	铝 - 空气燃料电池用铝阳极的特征	229
6.4.2	铝 - 空气燃料电池用铝阳极电解质及添加剂	231
6.5	牺牲阳极用铝阳极材料	232
	参考文献	234
	第七章 铝阳极的合金化	239
7.1	铝阳极合金相图	239
7.1.1	Al - Bi 二元相图	239
7.1.2	Al - Cu 二元相图	240
7.1.3	Al - Cd 二元相图	240
7.1.4	Al - Fe 二元相图	241
7.1.5	Al - Ga 二元相图	241
7.1.6	Al - Hg 二元相图	242
7.1.7	Al - In 二元相图	242
7.1.8	Al - Mn 二元相图	243
7.1.9	Al - Ni 二元相图	243
7.1.10	Al - Pb 二元相图	244
7.1.11	Al - Sn 二元相图	244
7.1.12	Al - Si 二元相图	245
7.1.13	Al - Ti 二元相图	245
7.1.14	Al - Zn 二元相图	246
7.1.15	Al - Mg - Sc 三元相图	246
7.1.16	Al - Ga - In 三元相图	247
7.1.17	Al - Ga - In 垂直截面图	247
7.1.18	Al - Mg - Sn 三元系等温截面图	248
7.1.19	Al - Mg - Sn 液相图	248
7.1.20	Al - Ga - Mg 三元系等温截面图	249
7.1.21	Al - Ga - Mg 液相图	249
7.1.22	Al - Mg - Zn 三元系等温截面图	250
7.1.23	Al - Sn - Zn 三元系等温截面图	250

7.1.24	Al - Sn - Zn 三元系液相图	251
7.1.25	Al - Zn - Sn 三元系垂直截面图	251
7.1.26	Al - Zn - Sn 三元系等温截面图	252
7.1.27	Al - Mg - Mn 富镁角 200℃ 等温截面图	252
7.1.28	Al - Mg - Mn 富铝角 400℃ 等温截面图	253
7.1.29	Al - Ga - Zn 三元系等温截面图	253
7.1.30	Al - Ga - Zn 三元系液相图	254
7.1.31	Al - Ga - Zn 三元系垂直截面图	254
7.1.32	Al - Cr - Si 三元相图	255
7.1.33	Al - Ga - Y 三元相图	255
7.1.34	Al - Sn - Y 三元相图	256
7.1.35	Al - Ge - Ti 三元相图	256
7.1.36	Al - Fe - Ni 三元相图	257
7.1.37	Al - Mg - Sr 三元相图	257
7.2	合金元素对铝阳极性能的影响	258
7.3	第二相对铝阳极性能的影响	266
	参考文献	270
第八章 铝阳极的制备		274
8.1	铝阳极的熔炼与铸造	274
8.1.1	熔炼	274
8.1.2	铸造	276
8.2	铝阳极的轧制	280
8.2.1	铝阳极轧制生产工艺流程	280
8.2.2	轧制对铝阳极组织的影响	281
8.2.3	铝阳极的轧制缺陷及控制	286
8.2.4	铝阳极轧制生产过程中需控制的主要因素	287
8.3	铝阳极热处理	288
8.3.1	均匀化退火	288
8.3.2	固溶处理	292
8.3.3	时效	294
	参考文献	296
第九章 铝阳极腐蚀电化学		298
9.1	电化学原理	298