

## 镁海水电池阳极活化机理研究

马正青, 庞旭, 左列, 曹琳, 曾苏民

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

[摘要] 研制了新型 Mg-Hg-X 合金阳极材料, 用扫描电镜(SEM)、能谱、X-射线衍射(XRD)和电化学测试等方法分析了镁合金阳极材料在海水介质中腐蚀前后的微观结构、表面形貌及表面元素的组成, 研究了 Mg-Hg-X 合金阳极的溶解过程及活化机理。结果表明: 在放电初期, Mg-Hg-X 合金阳极材料中的第 2 相粒子随点蚀的发生直接脱落, 形成腐蚀坑, 随后 Mg-Hg-X 合金阳极溶解在介质中的合金元素离子与基体镁发生反应, 再沉积于镁阳极材料表面的点蚀孔中, 形成 Hg、X 的沉积层, 破坏钝化膜的结构, 降低了 Mg-Hg-X 合金阳极极化, 使电极电位负移, 同时沉积的具有高析氢过电位的 Hg、X 抑制了析氢腐蚀。

[关键词] 海水; 电池; 镁阳极; 点腐蚀; 活化机理

[中图分类号] TG174.451

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)01-0005-03

## Mechanism of Activation of Anode of Mg Alloy Seawater Battery

MA Zheng-qing, PANG Xu, ZUO Lie, CAO Lin, ZENG Su-min

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

[Abstract] A novel Mg-Hg-X alloy anode was made. The microscopic structure, surface appearance, the composition of surface element of Mg-Hg-X alloy anodes have been studied by SEM, XRD and electrochemical techniques. Anodic dissolution and mechanism of activation of Mg alloy anode have been researched. The results show that: at the initial-stages, the Mg-Hg-X alloy anode appears dot corrosion by doping Hg, X which formed micro-battery with Mg, because of the second phase particles shedded with the dissolve of Mg and forming the corrosion pits. Then the  $Hg^{2+}$ ,  $X^{3+}$  was deoxidized by Mg and deposited at the surface of the Mg alloy in form of Hg, X coating. The successive oxide film is destroyed by the sediment of Hg, X. The polarization of Mg-Hg-X alloy anodes is decreased, the electrode potential shifts negative and the self-corrosion rate is reduced because of the high hydrogen evolution over-potential Hg, X coating covering on the surface of the Mg alloy.

[Key words] Seawater; Battery; Magnesium anode; Dot corrosion; Mechanism of activation

## 0 引言

镁由于其丰富的资源和良好的电化学特性, 已经成为一种重要的牺牲阳极材料, 广泛应用于水介质中设备的保护材料, 如舰船。近年来, 军事发达国家同时也开发了各种镁合金阳极材料, 如 AZ31、AP65 及 Mg-Hg-X 合金, 用于水激活电池, 如救生电池、航标电池、声纳电池及水下武器的推进动力电池, 如鱼雷动力电池<sup>[1-5]</sup>。但是, 对于海水电池用镁合金阳极材料的溶解过程和活化机理的报道较少。由此, 深入了解合金元素在镁合金阳极溶解过程中的作用对合金的成分设计、开发镁合金阳极材料及其应用具有十分重要的意义。

## 1 试验过程

Mg-Hg-X 合金在大气条件下, 用覆盖剂进行保护的电阻炉

[收稿日期] 2007-08-23

[作者简介] 马正青(1966-), 男, 湖南邵阳人, 副教授, 博士, 主要研究方向为一次电池材料及金属腐蚀与防护。

中熔炼, 熔炼温度为 720℃。然后浇铸成  $\phi 40$ mm 的圆锭。

将试样加工成  $\phi 4$ mm  $\times$  2mm 的圆片, 依次用金相砂纸打磨抛光, 依次用丙酮、无水乙醇清洗, 然后用去离子水清洗, 最后用硝酸和酒精的混合液进行腐蚀, 在 POLVAR-MET 金相显微镜下观察微观组织; 用 JSM-5600LV 扫描电镜观察镁合金阳极试样在海水溶液中浸泡后和大电流密度放电后的腐蚀形貌。同时用能谱和 XD98 X 射线仪对材料进行成分、物相等分析。

将 Mg-Hg-X 合金制成工作面积为  $2\text{cm}^2$  的试样, 用 Solartron SI 1287 型电化学综合测试仪测定其在海水介质中的极化曲线。研究电极为镁合金阳极, 辅助电极为镍板, 参比电极为饱和 KCl 甘汞电极, 试验温度为 25℃。循环伏安法扫描的范围为 -2.5 ~ 1.0V, 扫描速度为 5mV/s。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 镁合金阳极的溶解

图 1 为 Mg-Hg-X 合金的 XRD 图, 图 2a 为 Mg-Hg-X 合金铸态的 SEM 图。由图 1、图 2a 可以看出, 合金化元素 Hg、X 主要以  $Mg_3Hg$ 、 $Mg_5X_2$  的第 2 相化合物均匀分布在 Mg 基体中, 且呈

网状分布在 Mg 的晶界上(图中白点部分)。图 2b、图 2c 分别为 Mg 基体和第 2 相化合物的能谱图,由图 2b、图 2c 可以看出, Hg、X 固溶在镁合金阳极基体中的量极其微小,第二相中的合金元素含量比在基体中要高得多,即主要以  $Mg_3Hg$ 、 $Mg_5X_2$  的第 2 相化合物存在。

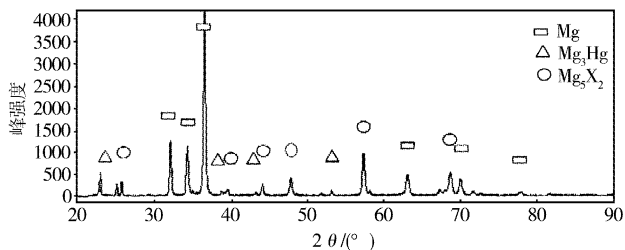
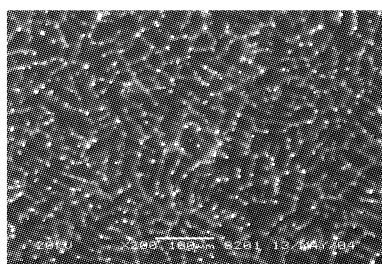


图1 Mg-Hg-X 合金的 XRD 图

Figure 1 XRD of Mg-Hg-X alloy anode



a 铸钛 Mg 合金 SEM 图

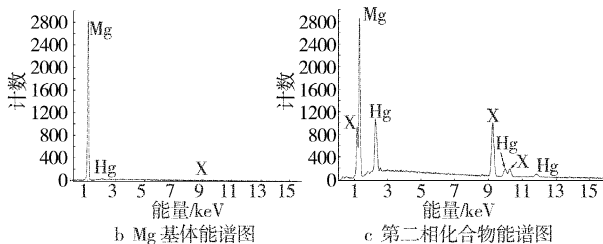


图2 Mg-Hg-X 合金铸态下 SEM 图和能谱图

Figure 2 SEM and EDS of as-cast Mg-Hg-X alloy

图 3 为 Mg-Hg-X 合金试样在海水介质浸泡 2min 后的 SEM 图和能谱图。由图 3a 可知,在海水介质中,Mg-Hg-X 合金阳极溶解初期,由于镁是一种电负性很强的金属,它的标准氢电极电位为  $-2.37V$ ,而 Hg、X 与镁形成的第 2 相化合物的标准电极电位也必将高于纯镁的,由于两者电极电位不同,必将导致微原电池反应发生,电位较正的  $Mg_3Hg$ 、 $Mg_5X_2$  作为阴极,基体 Mg 作为阳极而溶解,随后第 2 相化合物随着其周围的镁溶解而脱落,同时  $Mg_5X_2$  本身发生溶解反应,生成  $Mg^{2+}$  和  $X^{3+}$ ,从而形成点腐蚀坑。

## 2.2 合金元素的沉积

图 4 为以  $200mA/cm^2$  的电流密度放电后 Mg-Hg-X 合金 SEM 图和能谱图。由图 4a 可看出,Mg-Hg-X 合金负极经大电流放电后,在试样表面覆盖了 1 层疏松的腐蚀产物(图中暗色部分),同时形成了点蚀坑。通过对暗色区域和白色区域进行能谱分析发现,暗色区域主要为 Mg 和它的腐蚀产物:Mg、Cl、O 及  $OH^-$  组成的化合物(如图 4b),几乎没有合金化元素的峰;而亮色区域的腐蚀坑中,合金元素 Hg、X 的含量比在基体中的含量要高得多,且为单质的 Hg、X 的沉积层(见图 4d)。同时由图

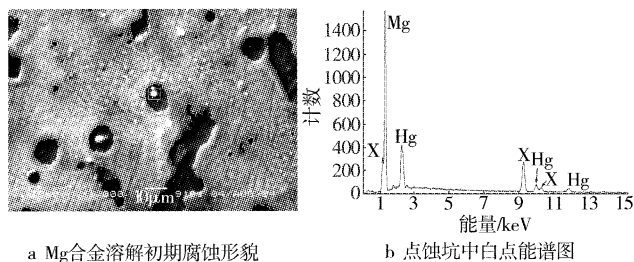
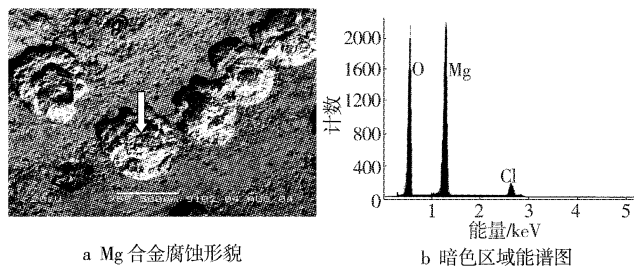


图3 Mg-Hg-X 合金溶解初期 SEM 图和能谱图

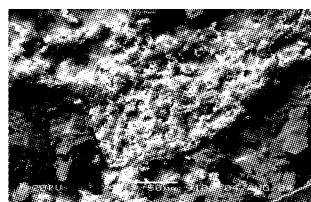
Figure 3 SEM and EDS of Mg-Hg-X alloy anode at the initial-dissolve stages

4c、图 5 可以看出,Hg、X 在点蚀孔表面上呈连续、疏松的薄膜状均匀分布在点蚀坑中,其厚度约为几微米(图 5 中箭头所示),表明在点腐蚀坑中有 Hg、X 的沉积。

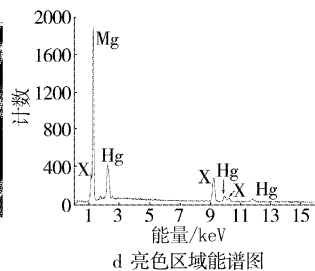


a Mg 合金腐蚀形貌

b 暗色区域能谱图



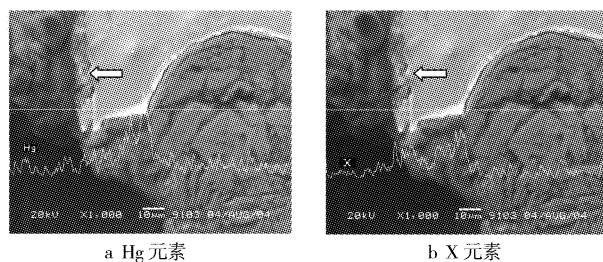
c 腐蚀坑形貌



d 亮色区域能谱图

图4  $200mA/cm^2$  放电后 Mg-Hg-X 合金的 SEM 图和能谱图

Figure 4 SEM and EDS of Mg-Hg-X alloy anode after discharge( current density =  $200mA/cm^2$  )



a Hg 元素

b X 元素

图5 合金元素在腐蚀截面上的 SEM 图和能谱图

Figure 5 SEM and EDS of sectional alloying element

图 6 为 Mg-Hg-X 合金在海水介质中的循环伏安曲线。由图 6 中可以看到,在  $-0.37V$  左右电位下发生 X 的溶解,通过比较分析,此为 X 的溶解反应,即  $Mg_cX_d \rightarrow cMg^{2+} + dX^{3+}$ 。在电位  $-0.65V$  左右处,有一还原反应发生,推测可能发生如下反应:



根据 Nernst 公式:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_0^x}{\alpha_r^y} \quad (2)$$

可以计算反应式(1)的电极电位:

$$E = (E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}^0 - E_{\text{X}/\text{X}^{3+}}^0) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Mg}^{2+}}}{\alpha_{\text{X}^{3+}}}$$

式中,  $E$  表示反应的电极电位,  $E^0$  为标准电极电位,  $n$  为反应系数,  $F$  为法拉第常数,  $R$  为  $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $T$  为  $298\text{K}$ ,  $\alpha_0$ 、 $\alpha_R$  分别为氧化物和还原物的活度。由于在介质中  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{X}^{3+}$  浓度都比较低, 可以认为粒子活度近似等于它们的摩尔浓度; 同时, 近似假设合金溶解非常均匀, 即合金组元溶解量与它们的成分含量成正比, 因此  $\alpha_{\text{Mg}^{2+}}/\alpha_{\text{X}^{3+}} = 95/2.6$ 。经计算, 反应(1)的电位为  $-0.63\text{V}$ , 与实验结果非常吻合, 说明溶液中的  $\text{X}^{3+}$  将会被  $\text{Mg}$  还原重新沉积在点蚀孔中。

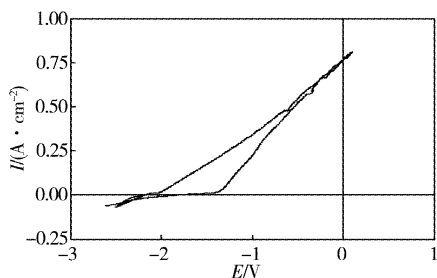


图6 Mg-Hg-X合金在海水介质中循环伏安曲线

Figure 6 Cyclic voltammogram of Mg-Hg-X alloy anode in seawater

### 2.3 镁合金阳极的活化机理

合金化元素  $\text{Hg}$ 、 $\text{X}$ , 室温下在  $\text{Mg}$  中的固溶度很小,  $\text{Mg}$ - $\text{Hg}$ - $\text{X}$  合金大部分以  $\text{Mg}_3\text{Hg}$ 、 $\text{Mg}_5\text{X}_2$  第2相化合物的形式富集在晶界处。在海水介质中, 镁合金阳极溶解初期, 阴极相第2相化合物与阳极性  $\text{Mg}$  基体耦合, 组成腐蚀微电池, 加速了第2相周围的  $\text{Mg}$  基体的溶解; 同时, 第2相随  $\text{Mg}$  的溶解而机械脱落, 从而破坏了钝化膜的连续性, 降低了  $\text{Mg}$  的阳极极化, 使  $\text{Mg}$  不断处于活性溶解<sup>[6-9]</sup>。随着镁合金阳极反应的进行, 一方面, 合金化元素的第2相粒子随  $\text{Mg}$  的溶解不断机械脱落; 另一方面, 第二相粒子同时发生溶解反应, 生成的离子进入腐蚀介质中, 在介质中的合金化元素离子与基体  $\text{Mg}$  发生置换反应生成高析氢过电位的单质  $\text{Hg}$ 、 $\text{X}$  沉积在点蚀坑中, 形成不连续、疏松的  $\text{Hg}$ 、 $\text{X}$  的沉积层, 隔离了腐蚀产物, 破坏了腐蚀产物层的结构, 使基体  $\text{Mg}$  不断发生电化学反应。这样, 通过高析氢过电位合金化元素的不断溶解、沉积、再溶解、再沉积, 破坏了  $\text{Mg}$  的钝化膜结构, 使  $\text{Mg}$  不断活性溶解。因而,  $\text{Mg}$ - $\text{Hg}$ - $\text{X}$  合金阳极具有较负的电位和低的析氢速率。

### 3 结 论

- 1) 合金化元素  $\text{Hg}$ 、 $\text{X}$  在镁合金阳极中主要以第二相化合物的形式存在, 呈网状弥散分布在基体中的晶界处。
- 2) 在海水介质中  $\text{Mg}$ - $\text{Hg}$ - $\text{X}$  合金阳极, 溶解初期, 作为阴极相的第2相化合物与基体  $\text{Mg}$  形成微原电池腐蚀, 第2相粒子脱落, 破坏  $\text{Mg}$  基体钝化膜结构, 促进了钝化膜的脱落, 使镁不断活性溶解, 从而起到活化的作用。
- 3)  $\text{Mg}$ - $\text{Hg}$ - $\text{X}$  合金阳极在放电过程中, 合金化元素形成离

子, 吸附在  $\text{Mg}$  表面并不断被还原成呈疏松、薄膜状的单质  $\text{Hg}$ 、 $\text{X}$  沉积在合金表面, 形成不连续的沉积层, 破坏  $\text{Mg}$  基体的钝化膜结构。这样, 高析氢过电位合金化元素不断溶解、沉积、再溶解、再沉积, 使镁合金阳极不断活性溶解, 镁合金阳极电位负移, 同时也抑制了析氢腐蚀。

### [参 考 文 献]

- [1] Morales E D, Ghali E, Hort N, et al. Corrosion behaviour of magnesium alloys with RE additions in sodium chloride solutions[J]. Materials Science Forum, 2003, 419(22): 867-872
- [2] Udhayan R, Muniyandi N, Mathur P B. Studies on magnesium and its alloys in battery electrolytes[J]. British Corrosion Journal, 1992, 27(1): 68-71
- [3] Carmel B Breslin, William M Carroll. The effects of indium precipitates on the electrochemical dissolution of Al-In alloys[J]. Corrosion Science, 1993, 34(7): 1099-1109
- [4] Muniyandi N, Vasudevan S, Pitchumani S. Performance characteristics of chloro-substituted dinitrobenzene for magnesium reserve batteries[J]. Power Sources, 1993, 45(2): 119-130
- [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(14): 66-70
- [6] 龚金保, 徐乃欣, 张承典, 等. 不同温度下镁基牺牲阳极 AZ41 合金的电化学行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1997, 17(3): 167-173
- [7] 曾爱平, 张承典, 徐乃欣. 淡水中镁基牺牲阳极上的析氢行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1999, 19(2): 85-90
- [8] 张信义, 火时中, 王元玺. 合金元素对 Al-Zn-In-Ga 合金牺牲阳极性能的影响[J]. 材料保护, 1996, 29(2): 3-7
- [9] 吴益华. 合金元素在铝基牺牲阳极活化过程中的作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1989, 9(2): 113-120
- [10] 龚金保, 徐乃欣, 张承典. 交流电干扰对镁合金 AZ41 牺牲阳极电化学性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1998, 18(1): 21-26

专利名称: 具有利用氮气吹扫的顶部通气口的快速循环腔室

专利申请号: 02815473.8 公开号: CN1539027

申请日: 2002-07-30 公开日: 2004-10-20

申请人: 美国拉姆研究公司

提供了一种用于在工作不同压力下的单元之间转移半导体基板的腔室。该腔室包括: 底座, 其限定一出口, 该出口使得可以去除腔室内的大气以产生真空; 基板支撑部件, 用于支撑腔室内的半导体基板; 顶部, 其具有一入口, 该入口被配置得允许向腔室导入气体以驱除基板支撑部件上方所限定的区域中的湿气; 以及多个侧壁, 其从底座延伸至顶部, 该多个侧壁包括用于半导体基板进、出腔室的多个通道端口, 还提供了一种用于对压力变化接口内的半导体基板区域上方的环境进行调节的方法。