

均匀化退火对铝合金阳极活化性能的影响

Effect of Homogenizing Annealing on Activation Properties of Aluminum Alloy Anode

祁洪飞¹, 梁广川¹, 李国禄², 梁金生¹, 孟军平¹

(1 河北工业大学 能源与环保材料研究所, 天津 300130; 2 河北工业大学 材料学院, 天津 300130)

QI Hong-fei¹, LIANG Guang-chuan¹, LI Guo-lu², LIANG Jin-sheng¹, MENG Jun-ping¹

(1 Institute of Power Source and Ecomaterial Science, Hebei

University of Technology, Tianjin 300130, China; 2 School of Material

Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

摘要: 通过添加适量的 Ga, In, Sn, Bi, Pb, Mn 等合金元素制备了活化性能优良的七元铝合金阳极; 采用极化曲线测试并结合扫描电子显微镜分析技术, 研究了均匀化退火对铝阳极活化性能的影响。结果表明: 退火温度低于 400℃ 时, 晶体缺陷的大量减少是导致铝阳极活性变化的主导因素, 铝阳极活性随退火温度提高而降低; 退火温度高于 400℃ 后, 析出相大量固溶成为导致铝阳极活性变化的主导因素, 铝阳极活化性能随退火温度提高而增强。整个退火过程中, 晶体缺陷的变化对铝合金阳极活性改变影响最大。

关键词: 铝合金阳极; 活化; 均匀化退火; 晶体缺陷

中图分类号: TM911.41 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)10-0027-04

Abstract: High-performance aluminum alloy anode containing Al, Ga, In, Sn, Bi, Pb and Mn was prepared. Effects of homogenizing annealing on activation properties of aluminum alloy anodes were studied by measurement of polarization curves and analysis of SEM. The results show that the decrease of the crystal defects is dominant for the Al-alloy-anode's activation properties when the annealing temperature is lower than 400℃, and with the increase of the annealing temperature the Al-alloy-anode's activation properties decrease. The solution of segregative phase is dominant for the Al-alloy-anode's activation properties when the temperature is higher than 400℃, and with the increase of the annealing temperature the Al-alloy-anode's activation properties are improved. For the whole process of homogenizing annealing, the leading factor for the change of Al-alloy-anode's activation properties is the change of crystal defects.

Key words: aluminum alloy anode; activation; homogenizing annealing; crystal defect

铝-空气燃料电池是一种新型高能化学电源, 以其优异的电化学性能和环境协调性而备受各国研究者关注。铝合金作为阳极材料具有电化学当量高、电极电位负等独特优势, 但同时存在电化学活性低、耐腐蚀性能不高(在中性溶液中表现为严重的析氢腐蚀)两大突出问题^[1], 限制了其应用。各国研究者对此展开积极研究, 普遍采用添加不同合金元素的方法提高铝阳极的活化性能和耐腐蚀性能^[2-4], 相继开发出许多铝合金阳极材料, 并探讨了合金元素在铝阳极溶解过程中的作用及铝阳极的活化机理^[5,6]。这些研究使铝阳极的电化学性能得到一定程度的提高但仍未有效的解决上述两大问题。有研究者探讨了不同热处理工艺对铝合金阳极耐腐蚀性能的影响, 结果表明: 通过均匀化退火能显著降低铝阳极的析氢腐蚀, 并且认为铝阳极的

耐腐蚀性能随退火温度的升高而逐渐增强^[7-9]。但是有关均匀化退火对铝阳极活化性能的影响却少见报导。基于此, 本工作在研制活化性能优良的铝合金阳极基础上, 研究了不同均匀化退火工艺对铝合金阳极活化性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 实验材料的制备

按照表 1 的配比, 通过在纯铝中添加合金元素 Ga, In, Sn, Bi, Pb 和 Mn, 采用传统浇铸工艺, 制备出活化性能优良的七元铝合金阳极, 以此作为实验合金展开研究。

使用 SX-10-13 型箱式电阻炉对实验合金进行了

表 1 实验合金成分配比

Table 1 Chemical composition of experimental alloy

	Al	Ga	In	Sn	Bi	Pb	Mn
Mass fraction/ %	99.00~ 99.40	0.04~ 0.06	0.01~ 0.02	0.10~ 0.20	0.15~ 0.20	0.10~ 0.20	0.20~ 0.50
Purity/ %	99.85	99.90	99.90	99.90	99.90	99.90	99.90

7组不同工艺的均匀化退火处理: 300℃, 4h; 350℃, 4h; 400℃, 4h; 450℃, 4h; 500℃, 4h; 550℃, 4h; 600℃, 4h, 均为随炉冷却至室温。

1.2 铝阳极材料性能测试

1.2.1 测试试样的制备

将用于活化性能测试的实验合金加工成尺寸为 1cm × 1cm × 0.1cm 的薄片, 经丙酮除油, 蒸馏水冲洗之后, 依次使用粒度为 400[#], 600[#], 800[#] 和 1000[#] 的金相砂纸将试样表面磨光, 经蒸馏水冲洗后用电吹风吹干。将试样一端的表面裸露, 其余部分用环氧树脂涂封。用于活化性能测试。

将用于微观分析的实验合金加工成尺寸为 1cm × 1cm × 0.1cm 的薄片, 在 XQ-2B 金相试样镶嵌机中镶嵌之后, 依次使用粒度为 320[#], 400[#], 600[#] 和 800[#] 的金相砂纸打磨, 然后用 P-2 型金相试样抛光机将试样表面抛光成镜面, 使用 10% (质量分数, 下同) NaOH 溶液作为侵蚀剂腐蚀 10min 左右, 用蒸馏水冲洗, 无水乙醇脱水, 电吹风吹干, 用于微观组织考察。

1.2.2 极化曲线测试

以自行设计的三电极体系作为电解池, 三电极体系示意图如图 1 所示。以反应面积 1cm × 1cm 的实验合金作为工作电极, 固定在电解池中。以自行研制的反应面积为 8cm × 8cm 的三层碳电极(由防水透气层、催化层和集流层压合而成)作为辅助电极, 以 222 型饱和甘汞电极作为参比电极。使用 10% NaCl 溶液作为电解液。测试仪器由上海正方生产的恒电位仪、扫描信号发生器、数据采集存储器及一台微机组成。恒电位仪以 10mV · s⁻¹ 的扫描速度从设定的起始电位起扫, 扫描范围- 1600~ 0mV。利用阳极极化曲线研究铝阳极的活化性能。

1.2.3 微观分析

利用 PHILIPS XL 30W/TMP 型扫描电子显微镜(SEM)考察实验合金的微观组织。

2 结果与讨论

2.1 不同退火工艺对铝阳极活化性能的影响

实验合金的极化曲线测试结果如图 2 所示。由图 2 可知, 实验合金在退火前, 电极电位随电流密度的增

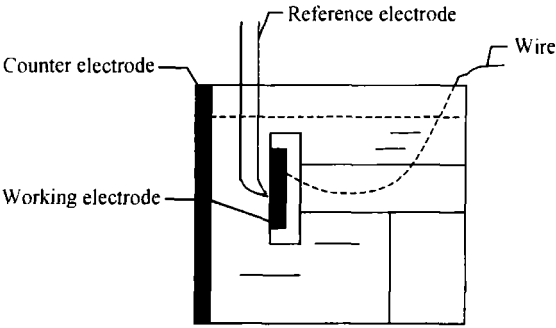
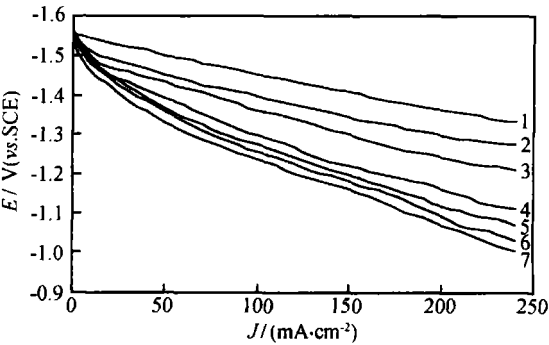


图 1 电解池装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrolysis cell

加变化平稳, 整个过程中电极电位均负于- 1.38V, 极化很小, 具有优良的活化性能。经过 400℃ × 4h 均匀化退火后, 实验合金的电极电位较退火前出现了较大程度的正移, 这表明 400℃ × 4h 退火后, 实验合金的活化性能出现了较大程度下降。当退火温度高于 400℃ 以后, 提高退火温度, 其电极电位反而出现了明显的负移, 表明实验合金的活化性能又开始增强。



1- without annealing; 2- 550℃; 3- 500℃; 4- 300℃; 5- 350℃; 6- 450℃; 7- 400℃

图 2 实验合金经 4h 不同温度退火的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of experimental aluminum anode after annealing at different annealing temperature for 4h

实验合金的活化性能随退火温度的变化趋势在图 3 中可明显看出: 当退火温度分别达到 400℃和 550℃时, 实验合金的活化性能出现了明显的变化。温度低于 400℃时, 其活化性能随退火温度的提高而逐渐下降, 温度高于 400℃后, 其活化性能又随退火温度的升

高而逐渐增强。退火温度达到 400℃ 时, 实验合金的活化性能最差。温度达到 550℃ 以后, 关系曲线近似于水平线, 表明继续提高退火温度对实验合金的活化性能已无明显影响。从整体上看, 均匀化退火后, 实验合金的活化性能较退火前出现下降。

2.2 微观组织对铝阳极活化性能的影响

为了研究实验合金的活化性能随退火工艺变化的原因, 本研究使用扫描电子显微镜考察了实验合金退火前、400℃×4h 退火和 550℃×4h 退火的微观组织, 如图 4 所示。

对照图 4a, b, c 可以看到, 退火前试样的基体表面凹凸不平, 存在大量细小的“麻点状”小坑, 加入的合金元素在晶界上有明显的偏析(经相图分析这些偏析相

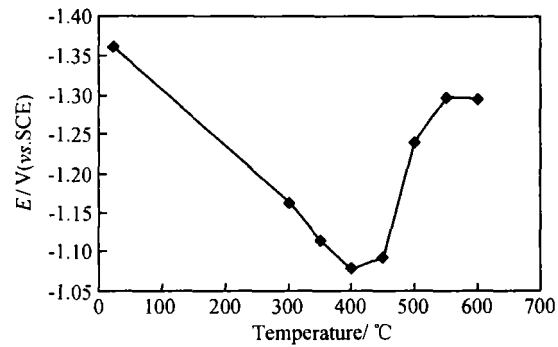


图 3 实验合金 4h 下的退火温度与电极电位的关系曲线(电流密度为 200mA · cm⁻²)

Fig. 3 Relation curve of annealing temperature and potential of experimental aluminum anode for 4h (current density is 200mA · cm⁻²)

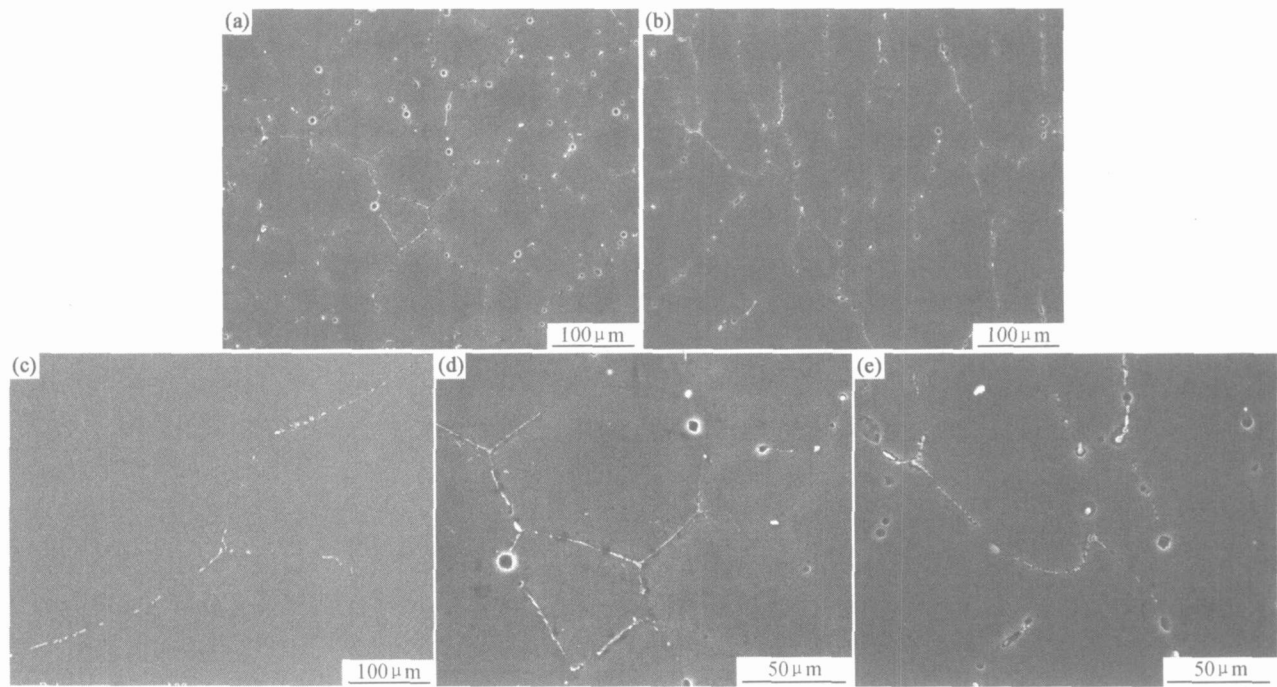


图 4 实验合金典型状态的微观组织

(a) 退火前; (b) 400℃×4h; (c) 550℃×4h; (d) 退火前; (e) 400℃×4h

Fig. 4 Microstructure of typical conditions of experimental aluminum alloy

(a) without annealing; (b) 400℃×4h; (c) 550℃×4h; (d) without annealing; (e) 400℃×4h

应为合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn)。400℃退火后基体表面变得相对光滑, “麻点状”小坑消失, 偏析相有一定的减少, 但不明显, 这种变化对照图 4d 和 4e 可更明显看出。550℃退火后晶粒明显长大, 晶界变得模糊, 偏析相已基本消失。

实验合金组织的变化是导致其活化性能变化的根本原因, 基体表面相对光滑和偏析相消失是导致其活性改变的两个关键因素。由于实验合金阳极为砂型铸件, 铸造时冷却速度快使合金在不平衡状态下凝固, 晶体组织不可避免的产生大量空位、位错和亚晶结构等晶体缺陷, 使其组织处于热力学不稳定状态。这种高能状态使

其基体表现为凹凸不平的大量“麻点状”小坑。400℃退火后基体表面的相对光滑是晶体缺陷大量减少、热力学不稳定性降低的表现。本结果与退火处理能明显降低空位浓度、位错密度并促使其均匀化的观点一致^[10, 11]。由于铝阳极的点蚀是其在中性 NaCl 溶液中活化的第一步^[12], 位错、空位等晶体缺陷的减少及均匀化程度的提高抑制了点蚀的引发, 阻碍了铝阳极的活化溶解, 因此造成铝合金阳极的极化增大, 活化性能降低。铝合金阳极中合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn 几乎不能溶于铝, 在铸造时形成偏析相分布于晶界。550℃退火后的基体组织较退火前和 400℃退火后的基体组织出现明显变化: 晶界

模糊不清、偏析相大量减少甚至消失,表明在 400℃至 550℃这一退火温度范围内,合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn 在铝基体中大量固溶。合金元素在铝基体中固溶度增大,使更多合金元素能参与到对铝阳极的活化过程中来,因此又使铝合金阳极的活化性能提高。该结果与铝阳极中起活化作用的只是铝合金阳极中添加元素的固溶体成分的观点一致^[13]。退火温度达到 550℃时,合金元素 In, Sn, Bi, Pb 和 Mn 已最大限度的固溶于铝基体之中,且弥散均匀。此后再提高退火温度已不能提高合金元素的固溶度,因此已不能继续提高铝阳极的活化性能。

综上所述,晶体缺陷与合金元素固溶度的变化导致了实验合金活化性能的变化。退火温度低于 400℃时,均匀化退火的主要作用是减少合金阳极中的晶体缺陷,随着退火温度的升高,实验合金中的空位、位错等晶体缺陷逐渐减少,降低了点蚀的引发几率,抑制了铝合金阳极的活化溶解,使实验合金的活化性能逐渐下降(图 3 中曲线下降部分);退火温度高于 400℃以后,均匀化退火的主要作用是提高添加合金元素在铝基体中的固溶度,随着退火温度的升高,合金元素在铝基体中的固溶度增大,使能起到活化作用的合金元素增多,促进了铝合金阳极的活化溶解,使实验合金的活化性能提高(图 3 中曲线上升部分);退火温度高于 550℃以后,合金元素在铝基体中已基本固溶,继续提高退火温度,对铝阳极的活化性能已无明显影响(图 3 中曲线水平线部分)。

3 结论

(1) 温度低于 400℃时,实验合金中的空位、位错等晶体缺陷减少及均匀化,是导致其活性变化的主要原因,使其活化性能降低;温度高于 400℃后,析出合金元素固溶度的提高,成为导致其活性变化的主要原因,又使其活化性能提高。

(2) 对于整个退火过程而言,晶体缺陷的变化对铝合金阳极活性改变影响最大,退火温度高于 400℃后,虽然析出合金元素的固溶度提高使铝合金阳极活化性能增强,但其活性仍低于退火前。

参考文献

[1] 王兆文,李延祥,李庆峰,等. 铝电池阳极材料的开发与应用[J]. 有色金属, 2002, 54(1): 19- 22.

[2] ALEXANDER M, EVGENY B K. Ecologically clean mechanically rechargeable airmental current source [P]. USA Patent: 6355369, 2002- 03- 12.

[3] 房振乾,刘文西,陈玉如. 铝空气燃料电池的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2003, 26(2): 67- 72.

[4] 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- 7.

[5] EI H A, ABD F M, ZEIN A S. Electrochemical behavior of Al, Al-Zn and Al-Zn-Sn alloys in chloride solution containing stannous ions [J]. Corrosion Science, 2001, 43 (4): 655- 657.

[6] TUCK C D S, HUNTER J A, SAMANS G M. The electrochemical behavior of Al-Ga alloys in alkaline and neutral electrolytes [J]. J Electrochem Soc, 1987, 123(12): 2097- 2099.

[7] GURRAPPA I. The surface free energy and anode efficiency of aluminum alloys [J]. Corrosion Prevention & Control, 1993, 40 (4): 111- 114.

[8] GURRAPPA I. Aluminum alloys for cathodic protection [J]. Corrosion Preve & Control, 1997, 44(3): 69- 71.

[9] LIN J C, SHIH H C. Improvement of the current efficiency of an Al-Zn-In anode by heat-treatment [J]. J Electrochem Soc, 1987, 134(4): 817- 822.

[10] 李强勇,许民,赵印中,等. 退火温度对镉锡合金薄膜结构和性能的影响[J]. 真空与低温, 2000, 6(3): 152- 155.

[11] 孙东立,姜石峰,高兴锡. 均匀化处理对 3004 铝合金纤维组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 556- 560.

[12] 余远彬. 铝阳极的电化学性能及活化机理研究[D]. 天津: 天津大学应用化学系, 1997.

[13] 秦学,李振亚,余远彬. 铝合金阳极活化理论研究进展[J]. 电源技术, 2000, 24(1): 53- 56.

基金项目: 河北省科技攻关项目(401073)
收稿日期: 2004 10-10; 修订日期: 2005-04-15
作者简介: 祁洪飞(1978-),男,硕士研究生,研究方向为材料物理与化学,联系地址: 河北工业大学能源与环保材料研究所(300130)。

(上接第 6 页)

(5) 随着陶粒预湿程度的增加,集料与水泥石界面区早期的显微结构密实程度逐渐降低,但在后期集料与水泥石界面区的显微结构的密实程度逐渐提高。

参考文献

[1] ZHANG Min-hong, GJORV O E. Microstructure of the interfacial zone between lightweight aggregate and cement paste[J]. Cem Concr Res, 1990, 20(4): 610- 618

[2] 张勇,丁庆军,王发洲,等. 轻集料混凝土的界面结构研究[J]. 混凝土, 2002, (10): 29- 31

[3] LO T Y, CUI H Z. Effect of porous lightweight aggregate on strength of concrete[J]. Materials Letters, 2004, 58: 916- 919.

[4] 蒋正武,孙振平,王培铭. 水泥浆体中自身相对湿度变化与自收缩的研究[J]. 建筑材料学报, 2003, (4): 345- 349

[5] 覃维祖. 利用粉煤灰开发高性能混凝土若干问题的探讨[J]. 粉煤灰, 2000, (5): 3- 6

基金项目: 建设部专项基金(01303200)
收稿日期: 2004-08-10; 修订日期: 2005-01-27
作者简介: 郑秀华(1965-),女,副教授,博士生,研究方向为高性能轻集料混凝土的研究,联系地址: 哈尔滨工业大学一区土木楼 1439 信箱(150001)。