

Ga 含量对 Al-Mg-Ga-Sn 合金组织和降解性的影响

张建斌, 刘军军, 李庆林

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 采用电炉熔炼制备了不同 Ga 含量的 Al-Mg-Ga-Sn 合金。通过光学显微镜 (OM)、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对其显微组织的形貌和成分进行了表征; 在 30, 40, 70 和 90 °C 的纯水中进行降解速率的测定; 采用电化学工作站测试了室温电化学性能。结果表明: Al-Mg-Ga-Sn 合金在 Mg+Sn 为定值 10% (质量分数) 的情况下, Ga 质量分数分别为 0%, 4%, 8%, 12%, 16% 时, 合金组织均有铝基体相和 Mg₂Sn 相, 且随着 Ga 含量的增加合金组织中出现了 Ga₅Mg₂ 相。Al-Mg-Ga-Sn 合金的降解性特点是主要由铝基体相中点蚀开启, 由 Mg₂Sn 和 Ga₅Mg₂ 化合物相的晶间腐蚀加速; 不同 Ga 含量合金的起始降解温度由固溶于铝基体中的低熔点元素 (Ga+Sn) 的含量决定; 相同 Ga 含量的合金随温度升高降解速率加快, 降解反应动力学遵从阿伦尼乌斯公式。室温电化学分析表明: Al-Mg-Ga-Sn 合金随 Ga 含量增加, 腐蚀电位不同程度地负移, 腐蚀电流逐渐增大。

关键词: 铝合金; 降解; 显微组织; 腐蚀形貌

中图分类号: TG146.21

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)12-4039-07

降解材料是指完成所设计功能后, 在特定环境介质中可降解的材料, 且降解材料和降解产物具有环境相容性。降解材料在生物医学、包装材料、石油化工等领域有着广泛的应用^[1]。

金属材料、合金介于高分子材料和无机材料间的成型性、硬度和强度, 而成为工程应用最广泛的材料。目前, 可降解金属材料的研究集中在镁合金和铝合金方面^[2,3]。可降解镁合金因其轻质和生物相容性主要用于生物医学领域的植入体, 但制造成本较高; 可降解铝合金主要利用铝水反应制氢, 是一种只消耗水的实时产氢材料, 降解产物对环境无污染且能回收再利用。

利用可降解铝合金的降解性, 开发兼具结构材料和功能材料用途于一体的新型铝合金。该铝合金用于油气田开发, 在高温、高压的水环境中具有足够的强度并能自行降解。然而, 铝合金表面极易生成一层致密氧化膜, 阻碍降解过程的持续进行, 因此铝水反应的研究工作主要集中在活化铝合金。在不考虑强度的情形下, 开发了 Al-无机盐、Al-氢化物、Al-金属络合氢化物、Al-低熔点金属等可降解铝基合金体系, 并通过烧结、熔炼或球磨手段制备成块体、多孔和粉体材料^[4]。

Al-低熔点金属的二元铝合金体系 (例如 Al-Ga, Al-Sn, Al-In 等) 已被研究者所关注, 马力^[5]等研究

了 Ga 含量对 Al-Ga 牺牲阳极电化学性能的影响, 发现随 Ga 含量的增加, 阳极开路电位和工作电位均负移, Ga 可以使 Al 的晶格扩张, 从而对阳极起到了活化作用。但低熔点元素 Ga、In、Sn 价格昂贵, 需要优化加入量降低成本。因此, Al-Ga-Mg^[6]、Al-Ga-In-Sn^[7]、Al-Ga-Sn-Mg^[8]、Al-Mg-Ga-In-Sn-Zn^[9]、Al-Ga-In-Sn-Zn^[10]和 Al-Mg-Ga-In-Si-Zn^[11]等多元可降解铝合金的开发成为新的研究热点。Ga 是可降解铝合金中最主要的添加元素, 其产生的低温液相与汞齐作用类似, Ga 能破坏 Al 基体表面的氧化膜, 使电极电位负移, 加快铝/水反应速率^[6-16]。在 Al-Ga-In-Sn^[16] 四元铝合金中, 因存在 Ga-In-Sn 液相破坏铝基体表面的氧化膜, 在室温下就能与水反应且反应持续进行。

由于低熔点元素的加入量对铝合金的降解性有显著影响。本研究通过改变 Ga 元素的含量, 采用高温熔融法制备了 Al-Mg-Ga-Sn 多元铝合金材料, 测试该铝合金在 30, 40, 70 和 90 °C 水溶液中的降解速率和室温下的极化曲线, 探讨 Ga 元素含量对该合金组织结构和降解行为的影响。

1 实验

原材料为 Al(99.70%)、Mg(99.93%)、Ga(99.99%)、

收稿日期: 2018-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51561021)

作者简介: 张建斌, 男, 1972 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973563, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com

Sn (99.90%), 在节能箱式电阻炉 (SX-G18123) 中通过熔融法制备了 5 种不同 Ga 含量的 Al-Mg-Ga-Sn 合金。合金成分设计中保持 Mg+Sn 总量为 10% (质量分数, 下同), 且 Mg/Sn 质量比为定值 3/2。Ga 元素的加入量分别为 0%, 4%, 8%, 12%, 16%, 相对应的编号为 a, b, c, d, e。按要求称量好试验所需要的 Al、Mg、Ga、Sn 金属单质进行备料, 在石墨坩埚中熔炼、精炼和除气除渣等, 浇铸到预先预热的铁模具中, 其模具尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 。

铸态试样用金相砂纸进行粗磨和精磨后, 用肥皂液抛光 (P-2 型)。采用光学显微镜 (4XC 型) 观察腐蚀形貌; 通过扫描电子显微镜 (JSM-6700F 型) 和配套的能谱仪 (EDS) 分析其微观组织形貌和成分分布; 通过 X 射线衍射仪 (XRD, D/max-2200 PC, Cu K α radiation (40 kV and 20 mA)) 分析合金的相组成, 扫描角度为 $20^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。

降解性能测试用圆柱形试样 ($\Phi 20 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$) 和 250 mL 的烧杯。将盛有纯水溶液的烧杯放入电子恒温不锈钢水浴锅 (HHS-4S) 中加热, 待水温达到设定温度并恒定后, 将试样放入烧杯中, 每隔一定时间记录试样的剩余直径。降解试验温度分别控制在 30, 40, 70 和 90°C 。每种温度下测试 3 次后求其平均值。

通过电化学工作站 (CHI-660E 型) 测试合金在室温 (25°C) 纯水中的极化曲线。采用三电极电化学体系, 其中铂 (Pt) 电极为辅助电极, 甘汞电极为参比电极, 打磨后铝合金试样为研究电极。试样工作面积为 1 cm^2 , 极化曲线扫描电位范围为 $-2 \text{ V} \sim -0.8 \text{ V}$, 扫描速率为 0.001 V/s 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同 Ga 含量铸态合金的 X 射线衍射图谱。可以看出, 无 Ga 试样 (编号 a) 为 Al 相和 Mg_2Sn 相。添加 Ga 元素后合金有 3 种物相: Al、 Mg_2Sn 和 Ga_5Mg_2 。

当 Ga 含量为 4% 和 8% 时, 合金中第二相以 Mg_2Sn 相为主; 且 Ga 含量为 4% 时, 衍射峰角度发生向右偏移, 其原因是 Ga 原子半径 (0.140 nm) 小于 Al (0.143 nm) 的原子半径, 而 Ga 元素固溶到了 Al 晶格点阵中形成了 Al(Ga) 固溶体, 使得晶胞尺寸减小, 衍射峰峰位整体右移。由 Al-Ga 二元相图可知 (见图 2a), Ga 在 Al 中的固溶度约为 9 at% (或 20%, 质量分数), 此时 Ga 以固溶体的形式存在于 Al 基体中。

当 Ga 含量为 8% 和 16% 时, 出现 Ga_5Mg_2 相, 且衍射峰强度随 Ga 含量的增加而增强。可见, Al-Mg-Ga-Sn 合金随 Ga 含量的增加, 出现 Ga_5Mg_2 和 Mg_2Sn

两相共存。

XRD 未检测到 Al-Mg 第二相。由 Al-Mg-Sn 三元相图^[16]知 (见图 2b), 当 Mg+Sn 总量为 10%, 且 Mg、Sn 质量比为 3/2 时, Al-Mg 没有形成化合物。由 Al-Ga 二元相图知, Ga 含量在 9 at% 以下时, Ga 元素以固溶态形式存在于 Al 基体中。虽然随 Ga 含量的增加, Ga 与 Mg 会形成化合物 Ga_5Mg_2 , Al-Mg-Sn 三元相图的

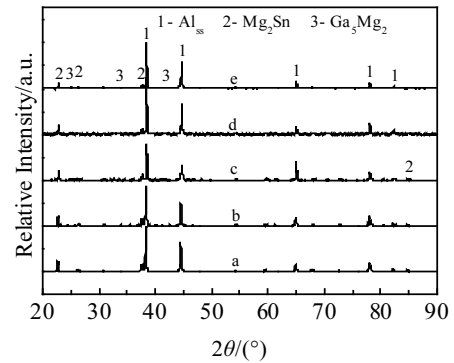


图 1 不同 Ga 含量的 Al-Mg-Ga-Sn 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Al-Mg-Ga-Sn alloys with different Ga contents

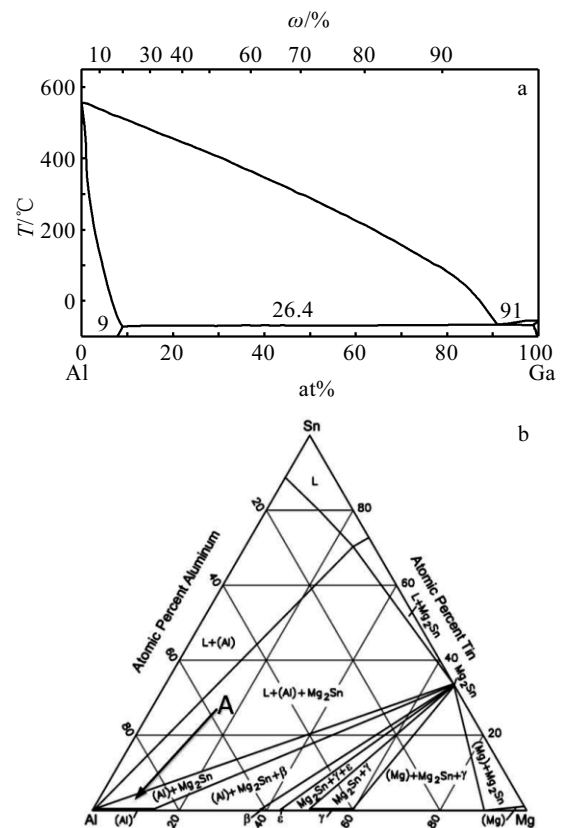


图 2 Al-Ga 相图 和 Al-Mg-Sn 相图

Fig.2 Phase diagrams of Al-Ga (a) and Al-Mg-Sn (b)^[16]

指导意义弱化, 但若不考虑熔炼中的元素烧损, 通过成分换算, 试样 a~e 均落在图 2 中的 A 区域, 此时合金中主要物相为 $Al_{ss}+Mg_2Sn^{[17]}$ 。可见, 结合 Mg-Ga、Al-Mg-Sn 相图和 XRD 物相检测结果可初步判断合金中的物相。

2.2 微观组织形貌分析

由于该类合金难于制备金相试样, 图 3 所示为不同 Ga 含量合金的背散射扫描电子显微镜(BSEM)图。可以看出, 不同 Ga 含量合金析出相的数量、形状、大小和颜色各有差异。白色枝晶尺寸上由宽变窄, 分布上由均匀变团聚。铸态合金组织主要由黑色基体和白色析出相组成, 通过 Image J 软件计算出图 3 试样组织中白色物相所占的面积分数见表 1, 可以看出, 试样中不含 Ga 元素时, 白色区域的物相占比最大, 随着合金中 Ga 元素含量的增加, 第二相的面积比例呈先减小后增大趋势。

BSEM 下无 Ga 试样为均匀腐蚀, 晶界完整清晰; 含 Ga 试样呈局部腐蚀, 晶界断续残缺。从图 3a 可以看出, 当合金中不含 Ga 元素时, 合金表面仅存在岛屿状第二相, 分布较均匀。且表面无黑点及黑块状物质,

说明合金在在抛光过程中没有发生点蚀及电偶腐蚀。

仔细观察图 3b~3e 发现, 白色析出相包括亮白色相和浅白色相。对比图 3a, 结合图 1 中 XRD 结果和表 2 中的 EDS 结果, 可以确定亮白色为 Mg_2Sn , 浅白色为 Ga_5Mg_2 。

对比图 3b、3c 和 3d 可以看出, 随 Ga 含量的增加, Mg_2Sn 相形状也发生改变, 逐渐细化而聚集; 图 3b 中呈网状分布, 图 3c 和 3d 中出现鱼骨状枝晶, 且开始出现块状浅白色析出相; 随 Ga 含量的进一步增加, 在图 3e 中, 块状析出相面积逐渐增大且连接成片。进一步观察发现: 添加 Ga 的合金表面出现黑点及黑块状物质, 这是由于添加 Ga 的合金在抛光过程中发生了点蚀及电偶腐蚀, 且随着 Ga 含量的增加黑色块状物增多。

表 2 是图 3 中(白色箭头标示)各点的 EDS 分析结果。可以看出, 未添加 Ga 元素时, 基体(点 1)主要为 Al 元素、少量的 Mg 和极少量的 Sn 元素; 添加 Ga 元素后, 基体(点 6)主要为 Al 元素、少量的 Mg 与 Ga 元素和极少量的 Sn 元素; 图 3 中点 2 对应的 EDS 分析结果显示析出相含有 Al、Mg、Sn 元素,

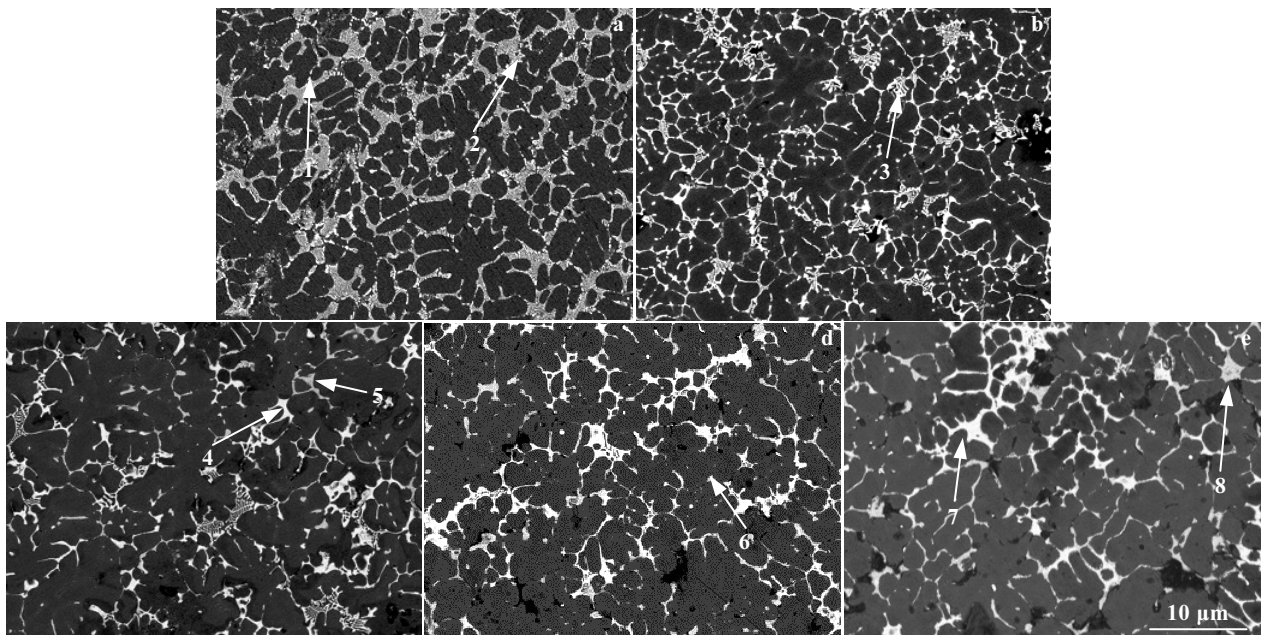


图 3 不同 Ga 含量 Al-Mg-Ga-Sn 合金的 BSEM 图

Fig.3 BSEM images of Al-Mg-Ga-Sn alloys with different Ga contents: (a) 0%, (b) 4%, (c) 8%, (d) 12%, and (e)16%

表 1 各试样中白色区域物相所占的面积分数

Table 1 Area fraction occupied by phase in white zones of specimens

Specimen	a	b	c	d	e
Area fraction/%	17.2	15.8	11.2	13.3	15.1

且 Mg 和 Sn 的原子比接近 2/1, 结合 XRD 物相检测结果可推断出此时第二相为 Mg_2Sn ; 此外, 添加 Ga 后合金组织中图 3 点 3、点 4 和点 7 中 Mg 和 Sn 的原子比亦接近 2/1, 由此可断定亮白色相均为 Mg_2Sn ; 图 3

表 2 图 3 所示各点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of each point shown in Fig.3 (at%)

Specimen	Point	Al	Mg	Ga	Sn	Main phases
a	1	97.00	02.81	-	00.19	Al _{ss}
	2	37.01	41.29	-	21.70	Mg ₂ Sn
b	3	6.09	58.39	07.40	28.12	Mg ₂ Sn
	4	02.37	68.04	00.67	28.92	Mg ₂ Sn
c	5	12.43	25.63	61.30	00.64	Ga ₅ Mg ₂
	6	94.36	02.47	02.82	00.36	Al _{ss}
e	7	03.63	66.79	02.97	26.61	Mg ₂ Sn
	8	12.07	24.59	59.91	02.53	Ga ₅ Mg ₂

中点 5 和点 8 对应的 EDS 分析结果显示, Mg 元素和 Ga 元素的原子比接近 1/2.5, 结合 XRD 检测结果, 此时析出相为 Ga₅Mg₂, 在图中为浅白色, 且随 Ga 元素的增加, 浅白色 Ga₅Mg₂ 的数量也在增加。

表 3 所示为图 3 各合金黑色基体部分 EDS 点扫分析结果, 因为初始设计时 Al 元素质量分数是减少的, 实验测得的 Al-Mg-Ga-Sn 合金基体中 Al 元素质量分数随 Ga 加入量增加先减小后趋于稳定。特别是 c、d、e 试样中 Al 元素含量基本没有变化。无 Ga 试样中, 由于低熔点元素 Sn 优先于 Al 与 Mg 形成化合物 Mg₂Sn, 且 Mg₂Sn 熔点 (770.5 °C) 高于 Al₃Mg₂ 熔点 (450 °C), 而剩余的 Mg 和极少量的 Sn 固溶于 Al 基体中; 含 Ga 试样中, Mg 优先与 Sn 结合形成 Mg₂Sn, 剩余 Mg 与 Ga 结合生成新的第二相 Ga₅Mg₂。因此所

制备的试样 (c、d、e) 基体组织中 Al 含量趋于稳定与 Ga、Mg 和极少量 Sn 固溶于 Al 中相关, 特别是与原子量大的 Ga 元素固溶度有关 (本文中 Ga 的最大固溶度为 7.19%, Ga 原子量为 69.7, 而 Al 原子量为 27)。

2.3 降解速率分析

图 4 为不同 Ga 含量合金在 30, 40, 70 和 90 °C 纯水溶液中的直径随时间变化的降解性能曲线。可以看出, 同一温度下, 不同 Ga 含量合金降解性能各有差异; 而不含有 Ga 元素的合金, 即使纯水温度从 30 °C 升高到 90 °C 也不会降解, 这是因为合金中不含活性 Ga 元素时, 合金表面会生成一层致密的氧化膜 (Al₂O₃), 阻碍其与水的反应。

由图 4a 知, 含 Ga 合金在 30 °C 水溶液初始缓慢降解, 但经历不同时间后降解停止, 观察发现试样表面附着有黑色坚硬薄层物质。由图 4b 知, Ga 元素含量为 4% 时, 合金在 40 °C 水溶液中反应至 12 h 时因产物附着沉积在试样表面, 阻碍降解的持续进行; 且在此过程中若剥落附着物, 则试样又开始降解。在 Ga

表 3 各合金基体组织中 Al 元素的含量
Table 3 Content of Al in each alloy (wt%)

Specimen	a	b	c	d	e
Designed content	90	86	82	78	74
Tested content	96.68	93.95	89.6	89.5	89.68

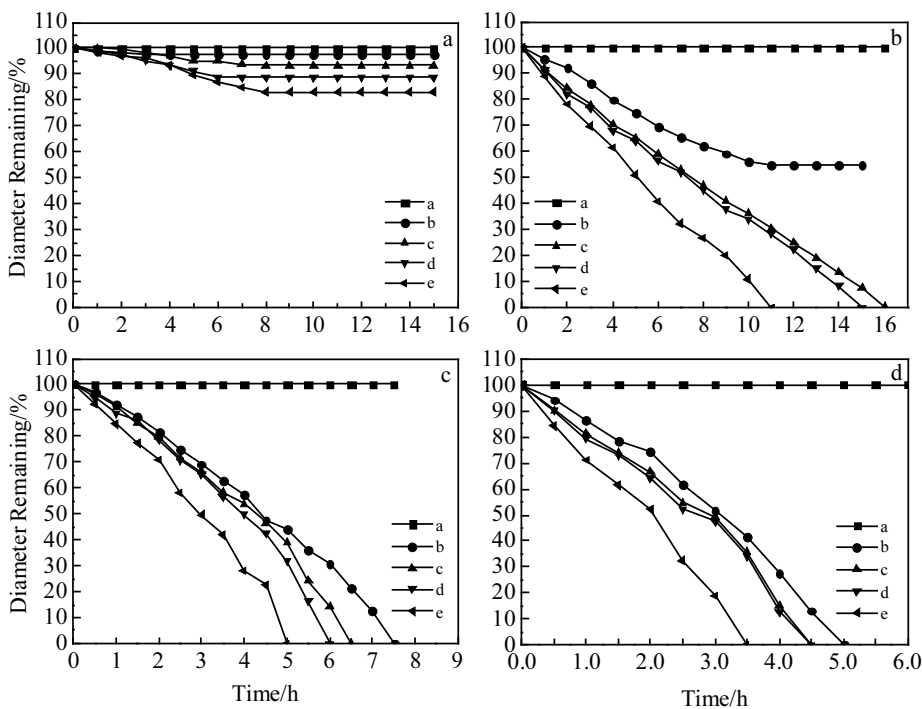


图 4 各合金在不同温度下的降解曲线

Fig.4 Degradation curves of each alloy at different temperatures: (a) 30 °C, (b) 40 °C, (c) 70 °C, and (d) 90 °C

含量较高 (8%、12%、16%) 的试样中, 合金可以持续与水反应, 且随着合金中 Ga 元素的增加, 合金的降解速率变化明显。由此看出, 30 和 40 °C 时, 降解起始温度与 Ga 元素含量有关; 而降解的持续性与所生成产物的剥落有关。

由图 4c 和 4d 知, 70 和 90 °C 下, Al-Mg-Ga-Sn 合金均能持续降解。对比 40 °C 可以发现随水温增加, 降解速率加快。但 Ga 元素的含量对降解速率影响较小, 其反应快慢主要由合金中第二相含量决定。以合金 e 为例, 在 70、90 °C 水溶液中降解完全时所需时间分别为 5 和 3.5 h。这是因为水温为反应提供了一个初始激活能, 同时降解产物易剥落, 使得降解反应持续进行。

图 5 所示为合金 e 在 40, 70 和 90 °C 纯水溶液中直径随时间变化的拟合曲线, 可以看出, 试样直径随时间的变化基本符合直线规律, 温度从 40 °C 升高到 90 °C, 降解速率提高了约 2.15 倍。

因此, 合金 e 在不同水温中的降解反应属于等温非均相反应动力学范畴, 可以采用 Arrhenius 方程来描述其反应过程,

$$K = k_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1)$$

式(1)中 k_0 为频率因子, Q 为反应活化能, R 为气体常数, 由图 5 可知, 每小时直径变化为定值, 设为 Δ , 从而可以转化为降解速率和绝对温度的线性关系, 如图 6 所示, 其中相关因子 $R=0.998\ 04$, 如下式:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

$$K = -\Delta, \ln k_0 = b, \frac{Q}{R} = a \quad (3)$$

$$\ln(-\Delta) = b - a \frac{1}{T} \quad (4)$$

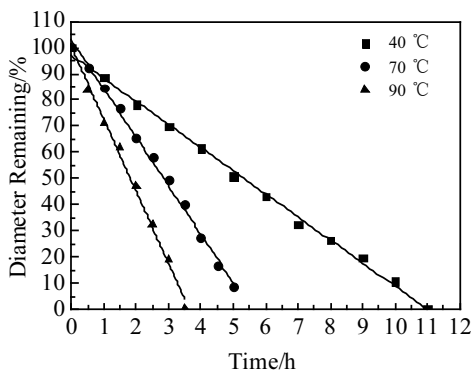


图 5 合金 e 在不同温度下直径随时间的变化曲线
Fig.5 Diameter variation of alloy e with time at different temperatures

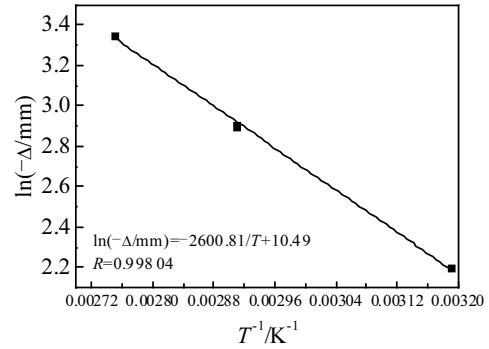


图 6 合金 e 降解速率与温度之间的关系图
Fig.6 Relationship between degradation rate and temperature of alloy e

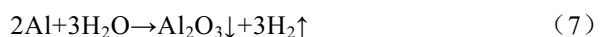
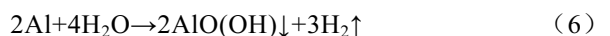
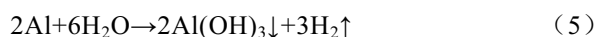
本研究中成分和温度对 Al-Mg-Ga-Sn 合金降解性的影响见图 4 (同一温度下成分的影响) 和图 5 (同一成分下温度的影响)。可见: 合金的降解性 (水解行为) 是化学反应和电化学反应共同作用的结果, 涉及热力学和动力学^[11,18]。合金成分 (特别是以固溶态形式存在的 Ga 元素含量) 和合金电偶腐蚀电位等内因决定能否降解, 属热力学; 温度和相的相对含量等外因决定降解速率, 属动力学。基于热力学和动力学, 文献 [18] 设计了可在 0 °C 水中降解的球磨 Al-Ga-In 合金; 而文献 [11] 虽然测试了 25 种 Al-Mg-Ga-In-Si-Zn 合金的电偶腐蚀电位, 但未给出降解速率。

2.4 腐蚀形貌分析

在 70 °C 纯水溶液中, 将 Ga 含量为 0%、4%、16% 的试样放置 1 min, 取出后用吹风机吹干样品, 在扫描电镜下观察表面形貌见图 7。从图 7a 可以看出, 不含 Ga 元素的试样与水接触后无气泡溢出, 表面变灰, 组织形貌基本无变化, 说明合金没有与水发生反应; 而含 Ga 元素的 Al-Mg-Ga-Sn 合金与水发生了强烈的反应 (大量气泡溢出), 从图 7b 和 7c 可以看出, 表面形貌出现大量腐蚀产物。

2.5 降解产物分析

铝/水会生成 3 种不同的产物, 反应式如下:



其中: 式(5)为氢氧化铝, 式(6)为勃姆石, 式(7)为氧化铝, 3 种产物均不溶于水。

图 8 为不同 Ga 含量的合金在 70 和 90 °C 水溶液中反应后的溶解产物 XRD 图谱。可以看出, 合金与水反应后的主要产物为 AlO(OH) (勃姆石), 还存在单



图 7 不同 Ga 含量合金在 70 °C 纯水中降解 1 min 后的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphologies of alloys with different Ga contents after degradation for 1 min in pure water at 70 °C: (a) 0%, (b) 4%, and (c) 16%

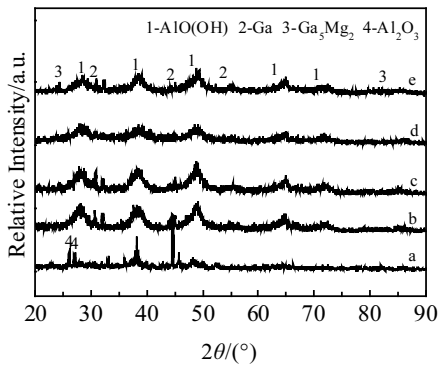


图 8 不同 Ga 含量合金溶解产物 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of dissolved products in alloys with different Ga contents

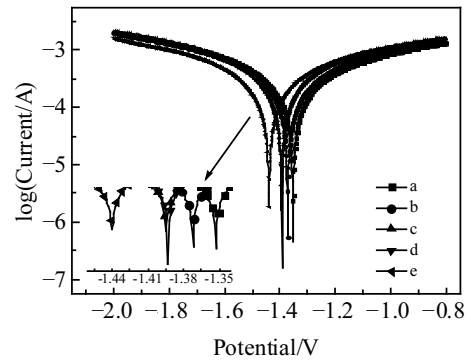


图 9 不同 Ga 含量合金在室温下纯水中的极化曲线

Fig.9 Potentiodynamic polarization curves of the degradable alloys with different Ga contents in pure water at room temperature

质 Ga、Al₂O₃ 及 Ga₅Mg₂ 相。结合图 4 可以判定在 70 和 90 °C 下反应按式(6)进行。

2.6 极化曲线分析

图 9 为不同 Ga 含量可降解合金在室温纯水中的极化曲线。可以看出，每种合金的极化曲线都由两部分组成，左半部分为阴极区，右半部分为阳极区。合金曲线没有钝化平台，并无钝化现象，随着 Ga 含量的增加，合金曲线左移，变得更负，腐蚀电位逐渐减小。

表 4 是通过 Tafel 外推法计算得到的不同 Ga 含量合金的腐蚀参数。可见，Ga 含量的变化使铝合金的电化学腐蚀电位降低，耐蚀性变得更差，未添加 Ga 元素时，合金的腐蚀电位最大，为 -1.3515 V，其腐蚀电流最小，极化阻抗最大，表明未添加 Ga 元素时合金的腐蚀倾向最小，加入 Ga 元素后，合金的腐蚀电位均不同程度地负移，腐蚀电流密度逐渐增大，当 Ga 元素含量为 16% 时，合金的腐蚀电位最负，腐蚀电流

表 4 不同 Ga 含量合金的腐蚀参数

Table 4 Corrosion parameters of the degradable alloys with different Ga contents

Specimen	E_{corr}/V	$I_{corr}/\times 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$	$R_p/\Omega \cdot cm^2$
a	-1.3515	1.104	390
b	-1.3696	1.165	370
c	-1.3938	1.307	366
d	-1.3938	1.426	330
e	-1.4387	1.476	306

密度最大，表明随着合金中 Ga 元素的增加，合金的抗腐蚀能力减弱，加速了合金的降解。这与图 4 中合金的降解速率曲线测试结果一致。

3 结 论

1) Al-Mg-Ga-Sn 合金组织由黑色 Al 基体相，亮白色枝晶 Mg₂Sn 相和浅白色 Ga₅Mg₂ 相组成，当 Ga 元素含量从 0% 增加到 16%，亮白色 Mg₂Sn 相和浅白色

Ga₅Mg₂ 相所占面积分数先减小后增大。

2) 合金的降解行为受 Ga 元素含量和水温的共同影响, 且降解反应动力学符合阿伦尼乌斯公式。

3) 随合金中 Ga 元素含量的增加, 合金的腐蚀电位均不同程度地负移, 腐蚀电流密度增加。

参考文献 References

- [1] Estrin Y, Nene S, Kashyap B P *et al. Materials Letters*[J], 2016, 173: 252
- [2] Du B D, He T T, Liu G L *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2018, 43(15): 7201
- [3] Koirala I, Singh B P, Jha I S. *Scientific World*[J], 2015, 12(12): 14
- [4] Zhao Chong(赵冲), Xu Fen(徐芬), Sun Lixian(孙立贤) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2016, 28(12): 1870
- [5] Ma Li(马力), Zeng Hongjie(曾红杰), Yan Yonggui(闫永贵) *et al. Corrosion Science and Protection Technology*(腐蚀科学与防护技术)[J], 2009, 21(2): 125
- [6] Zhang Yingying(张盈盈), Qi Gongtai(齐公台), Liu Bin(刘斌) *et al. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2005, 25(6): 336
- [7] Li Yongtao(李永涛). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2016
- [8] Zhang Yan(张燕), Song Yusu(宋玉苏). *Corrosion & Protection*(腐蚀与防护)[J], 2005, 26(4): 143
- [9] Guo Siwen(郭思文), Shao Yuan(邵媛), Gu Zhengfu(古正富) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2018, 32(6): 947
- [10] Zhu Jianfeng(朱建锋), Hu Dan(呼丹), Ren Guofu(任国富) *et al. Journal of Shaanxi University of Science and Technology*(陕西科技大学学报)[J], 2017, 35(1): 62
- [11] Marya M P. *US Patent*, 8211248[P], 2012
- [12] Wang W, Zhao X M, Chen D M *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2012, 37(3): 2187
- [13] Kravchenko O V, Semenenko K N, Bulychev B M *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2005, 397(1-2): 58
- [14] Zhang J P, Wang R C, Yan F *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(12): 3039
- [15] Ziebarth J T, Woodall J M, Kramer R A *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(9): 5271
- [16] Raghavan V. *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*[J], 2011, 32(1): 57
- [17] Zhang Jianbin(张建斌), Liu Junjun(刘军军), Li Qinlin(李庆林). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2019, 43(6): 592
- [18] Chang Y, Liu B, Wang H H *et al. Rare Metal Materials & Engineering*[J], 2017, 46(9): 2428

Effect of Ga Content on Microstructure and Degradability of Al-Mg-Ga-Sn Alloys

Zhang Jianbin, Liu Junjun, Li Qinglin

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Al-Mg-Ga-Sn alloys with different Ga contents were prepared by electric furnace melting. The microstructure morphology and composition were characterized by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry (XRD); the degradation rates were measured in pure water at 30, 40, 70 and 90 °C; and the electrochemical performance at room temperature was tested using the electrochemical workstation. The results reveal that in case that Mg+Sn is 10% (mass fraction), Al-Mg-Ga-Sn alloys with 0 wt%, 4 wt%, 8 wt%, 12 wt% and 16 wt% Ga, all contain Al matrix phase and Mg₂Sn phase. Moreover, Ga₅Mg₂ phase appears with the increase in Ga content. The degradability of Al-Mg-Ga-Sn alloys primarily presents start-up with pitting corrosion in aluminum matrix phase, and acceleration with intergranular corrosion between Mg₂Sn and Ga₅Mg₂ compound phases. The initial degradation temperatures of alloys with different Ga contents depend on the content of low melting point elements (Ga+Sn) solved in the aluminum matrix; the alloy with the same Ga content rapidly degrades with elevating temperature, and the degradation reaction kinetics follows Arrhenius equation. Electrochemical analysis at room temperature indicates that as Ga content increases in Al-Mg-Ga-Sn alloy, the corresponding corrosion potential negatively shifts to different extents, while the corrosion current gradually improves.

Key words: aluminum alloy; degradable; microstructure; corroded morphology

Corresponding author: Zhang Jianbin, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973563, E-mail: jbzhangjb@hotmail.com