

# 不锈钢在含 $\text{SO}_4^{2-}$ 稀 HCl 中的电化学腐蚀行为

李谋成 曾潮流 林海潮 曹楚南

(中国科学院金属研究所,金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016)

**摘要** 应用电化学测量技术研究了 1Cr18Ni9Ti 和 316L 在含硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )的稀 HCl 介质中的腐蚀行为。极化曲线测量结果表明, $\text{SO}_4^{2-}$  能显著抑制 1Cr18Ni9Ti 的点蚀,而对 316L 的腐蚀有加速作用并降低其钝化性能。电化学阻抗谱测量结果表明,不锈钢表面钝化膜的保护性随着温度升高而降低。

**关键词** 硫酸盐 电化学腐蚀 不锈钢 质子交换膜燃料电池

**中图分类号** TG172.63, TM911.48 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)03-0132-04

## ELECTROCHEMICAL CORROSION BEHAVIOR OF STAINLESS STEEL IN DILUTE HYDROCHLORIC ACID MEDIA CONTAINING $\text{SO}_4^{2-}$ IONS

LI Moucheng, ZENG Chaoliu, LIN Haichao, CAO Chu 'nan

(State Key Laboratory for Corrosion and Protection,

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences Shenyang 110016)

**ABSTRACT** The corrosion behavior of 1Cr18Ni9Ti and 316L stainless steels had been investigated in dilute hydrochloric acid media containing sulfate by using electrochemical techniques. The polarization curves showed that the pitting behavior of 1Cr18Ni9Ti was inhibited markedly by  $\text{SO}_4^{2-}$  ions, while the corrosion rate of 316L was accelerated by  $\text{SO}_4^{2-}$  ions. The potentiostatic polarization at 600 mV vs. SCE for 316L in 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L HCl solution at 80 °C didn't verify that the passive state had perfect stability. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements indicated that the protective performance of passive film on stainless steel surface decreased with increasing the temperature of the test solutions.

**KEY WORDS** sulfate, electrochemical corrosion, stainless steel, proton exchange membrane fuel cell (PEMFC)

近年来,实用型质子交换膜燃料电池(PEMFC)已成为各国政府和企业界关注的热点之一,它正在应用到或拟应用到人们生活的各个方面,如电站、车辆用动力电源、家用电源及航空航天与军事用电源等<sup>[1]</sup>。随着 PEMFC 的快速发展,其金属双极板因腐蚀而降低放电性能的问题倍受重视。PEMFC 双极板的一侧为湿的氧化剂(如氧气),另一侧为湿的还原剂(如氢气),由于质子膜的微量降解,电池工作时生成的水为弱酸性<sup>[1]</sup>,同时膜及电极的制作过程还会引入  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  等无机离子<sup>[2]</sup>,在这种环境中,金属材料双极板将发生腐蚀。因此,研究金属极

板材料在 PEMFC 工作温度与电位范围内及非工作条件下的腐蚀行为有其重要的实际意义。

不锈钢是常用的金属双极板材料<sup>[3,4]</sup>,本工作用电化学测量技术研究  $\text{SO}_4^{2-}$  和温度对 316L 和 1Cr18Ni9Ti 在模拟 PEMFC 阴极环境,即氧饱和稀 HCl 中腐蚀行为的影响。

### 1 实验方法

实验介质为 0~0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L HCl 溶液,实验前 30min 开始向溶液通氧,温度为 25~80 °C。电化学测量采用三电极体系:辅助电极为 Pt 片,参比电极体系由饱和甘汞电极(SCE)和 Luggin 管组成。研究电极为 1 cm<sup>2</sup> 的 1Cr18Ni9Ti 和 316L(见表 1),非工作表面用环氧树脂封装,经 360#~700# 水磨砂纸打磨、丙酮和蒸馏水清洗。研究电极浸入介质后即进行恒电位阴极极化以还原

Table 1 Chemical composition (mass %) of stainless steels(Fe balanced)

Steel	Cr	Ni	C	Mn	S	Si	P	Ti	Mo
1Cr18Ni9Ti	18.12	10.23	0.11	1.87	0.02	0.08	0.03	0.56	/
316L	16.85	14.43	0.024	1.15	0.005	0.2	0.006	/	2.50

其表面的氧化物<sup>[5]</sup>,提高实验的可重复性,极化电位为  $-0.9 \text{ V vs. SCE}$ ,极化时间为  $5 \text{ min}$ ;待电极电位稳定  $1 \text{ h}$  后分别进行电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线测定.极化曲线的电位扫描速度为  $20 \text{ mV/min}$ ,EIS的测定频率范围为  $99.8 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ ,交流激励信号幅值为  $10 \text{ mV}$ .测量采用 EG&G 公司的 M263 恒电位仪、M5210 锁相放大器、M352 和 M398 测试软件以及 486 微机组成的测试系统.

## 2 结果及讨论

### 2.1 1Cr18Ni9Ti 的极化曲线测量

图 1 为 1Cr18Ni9Ti 在  $80^\circ\text{C}$  的  $0 \sim 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol/L HCl}$  介质中稳定  $1 \text{ h}$  后的极化曲线,曲线的解析结果列于表 2,表 2 中,  $E_{\text{corr}}$  表示腐蚀电位,  $i_p$  和  $E_b$  表示钝态电流密度和点蚀电位.由图 1 可知,腐蚀电位下 1Cr18Ni9Ti 基本能够自钝化,但当电极电位升高到某一特定值时,极化电流密度突然增大,这是试样表面局部钝化膜遭到破坏而发生点蚀的结果<sup>[6]</sup>.随着介质中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度增大,1Cr18Ni9Ti 的点蚀电位明显正移,表明  $\text{SO}_4^{2-}$  对 1Cr18Ni9Ti 的点蚀具有抑制作用; $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度越大,这种抑制作用越强,当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$  时,极化曲线出现了因试样再钝化而导致极化电流密度减小的现象,点蚀完全受到抑制.  $\text{SO}_4^{2-}$  对点蚀的抑制作用来源于  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Cl}^-$  在钝化膜表面活性点上的竞争吸附,当介质中  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$  的比值大于 1 时,钝化膜表面吸附的  $\text{Cl}^-$  很少,点蚀能够完全被抑制<sup>[7,8]</sup>.

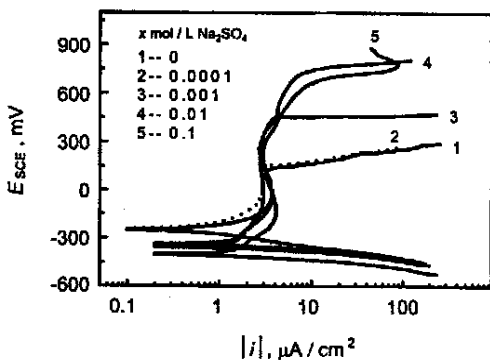


Fig. 1 Polarization curves for 1Cr18Ni9Ti in  $0.01 \text{ mol/L HCl} + x \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solutions for  $1 \text{ h}$

Table 2 Results analyzed from polarization curves as shown in Fig. 1 and Fig. 2

$\text{Na}_2\text{SO}_4$ mol/L	1Cr18Ni9Ti			316L		
	$E_{\text{corr}}$ mV	$i_p$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_b$ mV	$E_{\text{corr}}$ mV	$i_p$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{b10}$ mV
0	-248	3.40	124	-140	3.80	751
0.0001	-241	2.79	149	-161	4.04	736
0.001	-335	2.85	454	-189	4.66	723
0.01	-354	2.67	744	-203	4.95	700
0.1	-400	2.91	/	-239	5.80	634

### 2.2 316L 的极化行为

图 2 为 316L 在  $80^\circ\text{C}$  的  $0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol/L HCl}$  介质中稳定  $1 \text{ h}$  后的极化曲线,解析结果见表 2,表中  $E_{b10}$  表示取阳极极化曲线上对应于电流密度为  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  的最正的电位为点蚀电位.从图可知,腐蚀的阴极过程为  $\text{O}_2$  的还原过程,当电极电位较低时,将同时发生析  $\text{H}_2$  反应;随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度增大,介质中  $\text{O}_2$  的溶解量减小,pH 值略有升高,故腐蚀电位逐渐负移.

316L 阳极极化曲线均未出现活化-钝化过渡区,而是随电极电位升高直接进入钝化区(见图 2),这说明  $0 \sim 0.1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.01 \text{ mol/L HCl}$  介质中 316L 在腐蚀电位下能够自钝化;当电极电位升高到  $600 \text{ mV}$  以上时,极化电流密度逐渐增大,试样发生点蚀.极化曲线上极化电流密度在点蚀电位附近有一个缓慢增大的过程,而不是在某一特

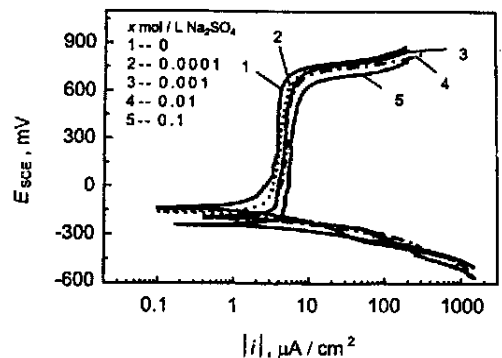


Fig. 2 Polarization curves for 316L in  $0.01 \text{ mol/L HCl} + x \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$  solutions for  $1 \text{ h}$

定电位突然增大,这表明 316L 的点蚀是因钝化膜表面吸附阴离子加速局部膜的溶解减薄而发生的<sup>[6,9]</sup>.随着 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度增大,316L 的钝态电流密度增大、点蚀电位略有下降,表明介质中引入 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 能降低 316L 的钝化性能.

由以上分析可知,1Cr18Ni9Ti 和 316L 在 0 ~ 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L HCl 介质中发生点蚀的机理不同;同时,表 2 中数据表明,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对这两种不锈钢钝化工厂性能的影响也不一致,即随着 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浓度增大,对 316L 而言, E<sub>b10</sub> 逐渐减小、i<sub>p</sub> 增大,对 1Cr18Ni9Ti 而言, E<sub>b</sub> 显著升高、i<sub>p</sub> 变化较小但均比无 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 条件下的 i<sub>p</sub> 小. 1Cr18Ni9Ti 和 316L 钝化性能的上述差异应是由两种不锈钢表面钝化膜组成及其微观缺陷决定的,但是,这些差异也可能说明 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 在两种不锈钢腐蚀体系中体现出的作用不相同. 0.01 mol/L HCl 介质中 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量增大主要有以下作用:(1)减小介质中 O<sub>2</sub> 溶解量,pH 值也略有升高,使腐蚀电位负移;(2)改变 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 在研究电极表面竞争吸附能力;(3)增大介质的离子强度. 在 1Cr18Ni9Ti/ 介质腐蚀体系中,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 与 Cl<sup>-</sup> 竞争吸附而抑制点蚀的作用很显著. 在 316L/ 介质腐蚀体系中,钝化膜中钼酸盐能有效地抑制 Cl<sup>-</sup> 诱发点蚀,因而 316L 具有较好的耐点蚀性能;然而,随 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度升高, E<sub>b10</sub> 减小、i<sub>p</sub> 增大,即钝化性能下降,这可能主要是因介质离子强度增大能加速钝化膜溶解,从而导致钝化膜厚度及均匀性降低所引起的,其具体原因尚需进一步研究.

2.3 温度对模拟 PEMFC 阴极环境中 316L 腐蚀行为的影响

PEMFC 工作温度可介于室温 ~ 100 间,最佳温度为 80 .图 3 为 316L 在 25 ~ 80 的 0.01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.01 mol/L HCl 介质中稳定 1h 后的阻抗谱 Bode 图. 由图可知,随着温度升高,阻抗值不断减小;当温度达 60 时,相位图明显呈现出两个时间常数,但因这两个时间常数相近,在 Nyquist

图中各温度下的 EIS 均仅为一段不完整的容抗弧(图略). 316L 表面钝化膜应为微观多孔膜,其等效电路如图 4 所示<sup>[10,11]</sup>,其中, R<sub>s</sub> 为介质电阻, C<sub>f</sub> 和 R<sub>f</sub> 为多孔膜的电容和电阻, C<sub>dl</sub> 和 R<sub>t</sub> 为金属基体/膜界面双电层电容和电荷转移电阻. 表 3 为用该等效电路对图 3 中 EIS 进行分析的结果,表中 1 和 2 分别为表示 C<sub>f</sub> 和 C<sub>dl</sub> 非理想电容行为的弥散系数. 从表可知, C<sub>f</sub> 和 C<sub>dl</sub> 随温度升高而增大, R<sub>f</sub> 和 R<sub>t</sub> 随温度升高而减小,这表明 316L 表面钝化膜的保护性随温度升高而下降.

不同温度下对各试样进行极化曲线测量,结果如图 5 所示. 从图可见,温度从 25 升高到 80 时,316L 的钝态电流密度从 2.2 μA/cm<sup>2</sup> 增大到 5 μA/cm<sup>2</sup>,点蚀电位也略有降低. 因此,温度升高将降低 316L 的钝化性能,与 EIS 测定结果相一致.

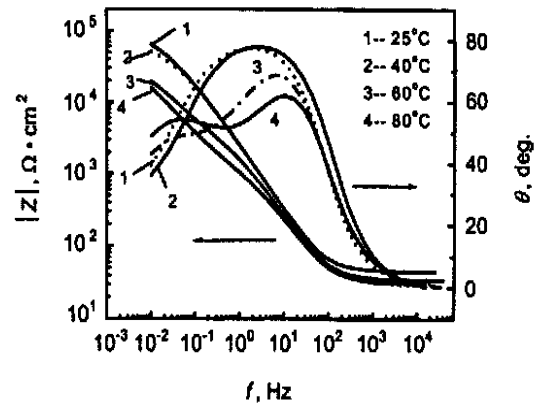


Fig. 3 Bode plots of EIS for 316L in 0.01 mol/L HCl + 0.01 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution for 1 h

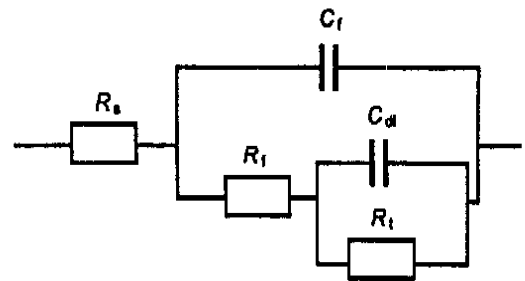


Fig. 4 Equivalent circuit model for porous film surface

Table 3 Fitted results for EIS as shown in Fig. 3

Temperature	R <sub>s</sub> cm <sup>2</sup>	R <sub>f</sub> cm <sup>2</sup>	C <sub>f</sub> μF/cm <sup>2</sup>	1	R <sub>t</sub> cm <sup>2</sup>	C <sub>dl</sub> μF/cm <sup>2</sup>	2
25	45.7	5.40 × 10 <sup>4</sup>	79.3	0.89	7.16 × 10 <sup>4</sup>	108	0.70
40	30.1	4.08 × 10 <sup>4</sup>	83.2	0.88	6.82 × 10 <sup>4</sup>	167	0.69
60	35.2	3.94 × 10 <sup>3</sup>	111	0.86	6.36 × 10 <sup>4</sup>	223	0.64
80	30.5	1.60 × 10 <sup>3</sup>	140	0.84	5.73 × 10 <sup>4</sup>	297	0.68

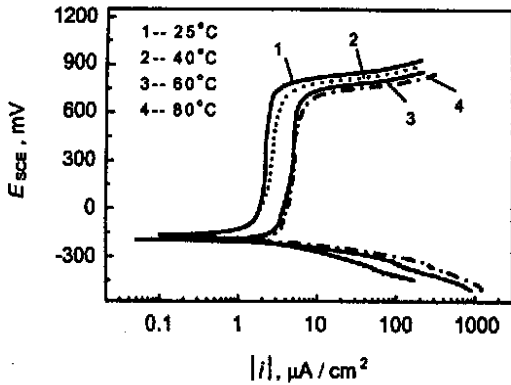


Fig. 5 Polarization curves for 316L in 0.01 mol/L HCl + 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions at different temperature about 1.5 h

PEMFC 工作时阴极电位通常介于 0.5 V ~ 0.7 V vs. SCE 间,图 6 以 80 的 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0.01 mol/L HCl 介质,探讨了 316L 在 PEMFC 阴极环境工作条件下的稳定性.由图可知,316L 在 600 mV vs. SCE 恒电位极化时,极化电流随时间逐渐减小,极化 1 h 后极化电流密度约为  $0.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ;极化电流随时间也存在一定的波动,这种波动是试样表面氧化及氧化物膜生长与溶解过程的宏观表象,反映了 316L 表面钝化膜的稳定性能.在模拟阴极环境工作条件下 316L 能够钝化、不发生点蚀,与极化曲线测定结果一致.

### 3 结论

1  $\text{SO}_4^{2-}$  对 1Cr18Ni9Ti 在稀盐酸中的点蚀具有抑制作用,且  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度越大,抑制作用越强.稀 HCl 中引入  $\text{SO}_4^{2-}$  能促进 316L 的腐蚀过程,使其钝化性能有所下降.

2 在模拟质子交换膜燃料电池阴极环境中,

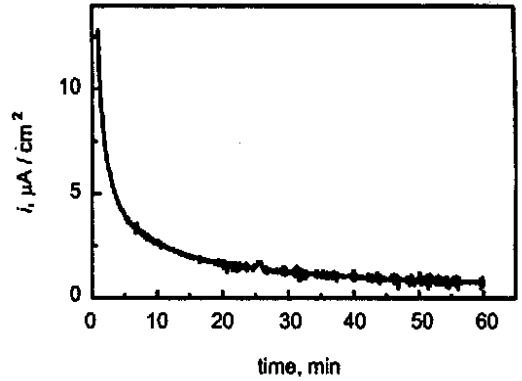


Fig. 6 Current decay for 316L polarized at 600 mV vs. SCE in 0.01 mol/L HCl + 0.01 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution aerated with pure  $\text{O}_2$  at 80

316L 不锈钢具有较好的钝化性能,但其表面钝化膜的保护性随温度升高而降低.

### 参考文献:

- [1] 衣宝廉. 燃料电池. 北京: 化学工业出版社, 2000. 56
- [2] Hornung R, Kappelt G. J. Power Sources, 1998, 72: 20
- [3] Davies D P, Adcock P L, Turpin M, et al. J. Power Sources, 2000, 86: 237
- [4] Makkus R C, Janssen A H H, Bruijn F A, et al. J. Power Sources, 200, 86: 274
- [5] Macdonald D D, Owen D. J. Electrochem. Soc., 1973, 120 (3): 317
- [6] Strehblow H H. Werkst. Korros., 1984, 35: 437
- [7] Leckie H P, Uhlig H H. J. Electrochem. Soc., 1966, 113: 1262
- [8] Pistorius P C, Burstein G T. Corros. Sci., 1992, 33: 1885
- [9] Marcus P, Oudar J. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. New York: Marcel Dekker, Inc., 1995. 201
- [10] Carranza R M, Alvarez M G. Corros. Sci., 1996, 38: 909
- [11] Juttner K, Lorenz W J, Paatsch W. Corros. Sci., 1989, 29: 279