doi:10.3969/j.issn.1005－0329.2025.02.001

试验研究

氯化氢隔膜泵膜片电化学腐蚀行为研究

蔡丰义[1],陈英华[1,2],李海生[1,2],陈聚凯[1,2],张敬亮[3],张　勋[1],张　政[1]

（1. 中国矿业大学 化工学院,江苏徐州 221116;2. 中国矿业大学 煤炭加工与高效洁净利用教育部重点实验室,江苏徐州 221116;3. 江苏中能硅业科技发展有限公司,江苏徐州 221000）

摘　要:为了研究氯化氢隔膜泵膜片在高氯、高温氯化氢环境中的电化学腐蚀行为,采用 Tafel 极化法和电化学阻抗法（EIS）分析膜片的耐蚀性能,并利用 SEM,EDS,XPS 测试方法,对不同工况下的膜片腐蚀样品进行分析。结果表明,301L 不锈钢膜片在 HCl 环境中腐蚀严重,极化曲线均没有稳定的钝化区,随着溶液浓度及温度的提升,自腐蚀电流密度增大,耐蚀性能下降;不锈钢膜片对温度表现出较高的敏感性,90 ℃ HCl 溶液环境下的电荷转移电阻为 3.682,仅为 50 ℃时的 6.7%,腐蚀电流密度为 1.258×10^{-2} A/cm^2,是 50 ℃时的 3.94 倍,离子扩散速率加快;Cl^- 的竞争吸附使腐蚀产物中的氧化物难以维持稳定,表面难以形成钝化膜,容易导致不锈钢点蚀的发生。研究结果可为隔膜泵膜片耐腐蚀研究和设计提供依据和参考。

关键词:隔膜泵;膜片;HCl 溶液;电化学腐蚀;腐蚀行为

中图分类号:TH323;TG174.3　　**文献标志码:**A

Research on electrochemical corrosion behavior of diaphragm in hydrogen chloride diaphragm pump

CAI Fengyi[1],CHEN Yinghua[1,2],LI Haisheng[1,2],CHEN Jukai[1,2],ZHANG Jingliang[3],ZHANG Xun[1],ZHANG Zheng[1]

（1.School of Chemical Engineering and Technology,China University of Mining and Technology,Xuzhou 221116,China;2.Key Laboratory of Coal Processing and Efficient Utilization of Ministry of Education,China University of Mining and Technology,Xuzhou 221116,China;3.Jiangsu Zhongneng Silicon Industry Technology Development Co.,Ltd.,Xuzhou 221000,China）

Abstract: In order to investigate the electrochemical corrosion behavior of hydrogen chloride diaphragm pump membranes in high-chloride and high-temperature hydrogen chloride environments,Tafel polarization method and Electrochemical Impedance Spectroscopy（EIS） were employed to analyze the corrosion resistance of the membranes. The corrosion samples of the membranes under different operating conditions were analyzed by SEM,EDS,and XPS testing methods. The results indicate that 301L stainless steel membranes suffer severe corrosion in hydrogen chloride environments,with no stable passivation region observed in the polarization curves. With increasing solution concentration and temperature,the self-corrosion current density increases,leading to a decrease in corrosion resistance. The stainless steel membranes exhibit high sensitivity to temperature. The charge transfer resistance in a 90 ℃ HCl solution environment is 3.682,which is only 6.7% of that at 50 ℃ . The corrosion current density is 1.258×10^{-2} A/cm^2,which is 3.94 times that at 50 ℃,and the ion diffusion rate accelerates. Competition for Cl^- adsorption makes it difficult for oxides in the corrosion products to maintain stability,hindering the formation of a passive film on the surface,thus leading to the occurrence of pitting corrosion in stainless steel. These findings provide a basis and reference for the study and design of corrosion-resistant membranes for diaphragm pumps.

Key words:diaphragm pump;diaphragm;HCl solution;electrochemical corrosion;corrosion behavior

0　引言

耗氯产品生产过程中均有副产 HCl 生成,通过回收尾气中的 HCl 制取盐酸,能够为企业带来较大的经济效益。喷淋洗涤尾气产生的酸液依靠隔膜泵完成输运,其中,隔膜用于分隔气体压缩腔和液料,防止腐蚀性料液直接接触活柱,是保证隔膜泵运行可靠的关键部件,因此要求膜片应具备

收稿日期: 2024－01－09　**修回日期:** 2024－05－10

基金项目: 国家自然科学基金项目（52206215）

高力学性能和耐腐蚀性[1-2]。

隔膜泵的膜片常选用塑料、铝合金、不锈钢、特氟龙等材料，需要具备高强度、高韧性及耐腐蚀性能[3-4]，其中，301 不锈钢含碳量高、硬度高、疲劳抗力高，适合弹性用途，是目前常用的材料。由于输运介质常具有腐蚀性，压缩介质的温度、离子浓度、pH 值等都会对膜片的耐腐蚀性产生影响，其中，H^+，Cl^- 等侵蚀离子的存在会使不锈钢的腐蚀敏感性增加，极易造成应力腐蚀开裂、腐蚀穿孔等密封失效问题。所以不锈钢在酸性环境及含 Cl^- 溶液中的腐蚀行为备受关注。

各行业对在酸性环境及含氯环境中服役的不锈钢腐蚀研究已有技术积累。以往研究结果表明[5-7]，Cl^- 腐蚀介质对不锈钢应力腐蚀行为具有诱导促进作用，吸附性较强的 Cl^- 在酸性环境中会促进阴极析氢电极反应过程，加速表面钝化膜的破坏，另外，环境温度及压力升高会提高应力腐蚀敏感性。学者们对不锈钢在含 NaCl 气相中腐蚀特性已进行了详细报道，对 NaCl 在 301L 不锈钢腐蚀过程中的作用机制研究发现[8-10]，Cl^- 介质浓度的提升将诱发晶界处富铬碳化物的析出，晶间腐蚀倾向增加，马氏体相变及小晶粒能够提升不锈钢耐应力腐蚀性能。邓磊等[11]对合金在 NaCl 水蒸气中的腐蚀行为进行研究，结果表明合金在 NaCl 饱和水中的腐蚀程度与饱和蒸汽相比更高。郭福平等[12]研究换热器换热管泄漏失效发现，壳程水蒸气和氯介质含量偏高使盐酸腐蚀具有环境条件，在低 pH 值盐酸中腐蚀速率极高。目前，针对隔膜泵膜片在强腐蚀介质环境中的腐蚀行为影响规律及机理研究鲜有报道。本文针对输运介质为 HCl 的隔膜泵不锈钢膜片，运用动电位极化法及电化学交流阻抗，研究工作介质温度和 Cl^- 浓度对膜片耐蚀性的影响；结合 SEM，EDS，XPS 分析结果，探讨膜片在 HCl 介质中的失效机制，为盐酸生产行业用隔膜泵膜片的防护提供理论依据及数据支撑。

1 膜片腐蚀试验方法

从隔膜泵膜片上线切割截取膜片材料，该膜片的材料采用 301L 不锈钢，采用 XRF（X 射线荧光光谱仪）测试其主要化学成分，如表 1 所示。电化学测试采用三电极系统，电化学工作站型号为 Chi604e，工作电极为 301L 不锈钢，线切割加工成面积为 1 cm^2 的工作电极，利用超声清洗机清洗试样表面，在其背面连接铜导线热镶嵌于环氧树脂中。使用 100，400，600，800，1 000，1 500，2 000 目的砂纸逐级打磨，抛光后置于无水乙醇中超声清洗，去除表面 SiC 颗粒，冷风吹干。参比电极为 Ag/AgCl 电极，辅助电极为铂片电极。

表 1 试验材料的化学成分

Tab.1 Chemical composition of test material %

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Co	Al	V	P	Cu
含量	72.20	18.10	7.39	1.15	0.74	0.16	0.09	0.08	0.04	0.03

试验采用水浴加热的方式控制电解池内温度为 50 ℃。使用分析纯 NaCl 和 1 mol/L HCl 溶液，分别配置 Cl^- 浓度为 1.0，1.5，2.0，2.5，3.0 mol/L 的 HCl 溶液，分析不锈钢膜片在高氯环境中的腐蚀特性。通过水浴加热控制 1 mol/L HCl 溶液温度保持在 50，70，90 ℃，测试在不同温度下不锈钢膜片的耐蚀性。分别进行电化学阻抗及 Tafel 极化曲线测试，计算不同环境下的极化电阻、自腐蚀电流密度等。Tafel 极化曲线测试扫描电位范围为 ±150 mV（vs OCP），电位扫描速度为 1 mV/s；电化学阻抗谱（EIS）频率范围为 10^{-2}~10^3 Hz。使用无水乙醇清洗电化学试验后试样，采用 TESCAN-VEGA 扫描电镜（SEM），观察试样腐蚀后的微观形貌；使用 Escalab 250Xi X 射线光电子能谱仪（XPS），分析表面锈层 Fe，Cr 元素的化合态，解析腐蚀产物的组成。

2 结果与讨论

2.1 膜片的腐蚀行为特征

测试膜片在含 1.0，1.5，2.0，2.5，3.0 mol/L Cl^- 的 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线，其主要电极反应参数如表 2 所示。

表 2 膜片在不同 Cl^- 浓度的 HCl 溶液中的电极反应参数

Tab.2 Electrode reaction parameters of the membrane in different Cl^- concentrations of HCl solution

Cl^- 浓度 /（mol·L^{-1}）	I_{corr} /（A·cm^{-2}）	E_{corr} /V
1.0	3.194×10^{-3}	−0.338
1.5	3.732×10^{-3}	−0.339
2.0	3.915×10^{-3}	−0.341
2.5	4.389×10^{-3}	−0.343
3.0	4.754×10^{-3}	−0.349

腐蚀电位一直保持在较低的水平，不锈钢膜片始终保持活性溶解的状态。由表 1 可知，不锈钢膜片在 1 mol/L Cl^- 浓度中的自腐蚀电位 E_{corr} 最高（−0.338 V），腐蚀电流密度 I_{corr} 最低

（3.194×10^{-3} A/cm^2）。随着溶液中 Cl^- 浓度的增加，氯化物不断被水解，生成的 Cl^- 在膜片表面聚集，在局部产生酸性环境，从而导致腐蚀电位降低。同时，腐蚀电流密度随着 Cl^- 浓度的提高不断增加，大致呈线性增长趋势。根据 Farady 第二定律，腐蚀电流密度与腐蚀速率成正比，表明不锈钢膜片在 Cl^- 浓度不断提高的溶液体系中，腐蚀呈加速趋势，耐蚀性不断下降。

表 3 为不锈钢膜片在温度 50，70，90 ℃的 1 mol/L HCl 溶液中的主要电极反应参数。

表 3　膜片在不同温度 HCl 溶液中的电极反应参数

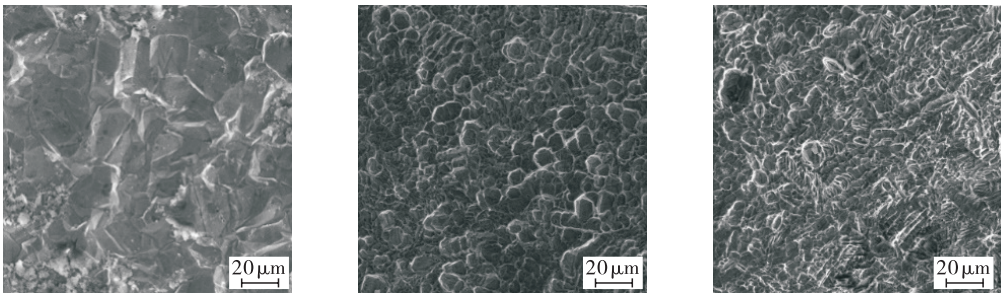
Tab.3　Electrode reaction parameters of the membrane in HCl solution at different temperatures

T/℃	I_{corr}/（A·cm^{-2}）	E_{corr}/V
50	3.194×10^{-3}	–0.338
70	1.0×10^{-2}	–0.336
90	1.258×10^{-2}	–0.333

可以看出，温度对不锈钢膜片电化学腐蚀性能的影响主要体现在腐蚀电流密度，腐蚀电位基本稳定在 –0.336 V 左右。随着 HCl 溶液温度升高，腐蚀电流密度逐渐增大，90 ℃时的腐蚀电流密度为 50 ℃时的 3.94 倍，约为 1.258×10^{-2} A/cm^2，腐蚀速率提高，表明膜片在高温环境下发生腐蚀的概率大幅度增加。

通过分析阳极极化曲线，并未发现典型的钝化区，表明在该 HCl 溶液体系中 Cl^- 和 H^+ 浓度较高，导致不锈钢膜片发生活性溶解，膜片表面没有形成连续稳定的腐蚀产物钝化膜，裸露的膜片基体与 HCl 溶液接触极易被腐蚀，从而发生点蚀。

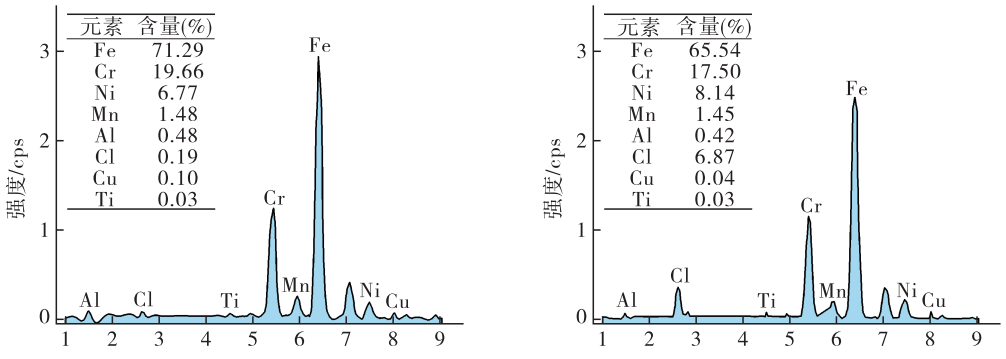
图 1、图 2 分别为膜片在不同 Cl^- 浓度的 HCl 溶液中的腐蚀形貌及能谱图。由图 1 可知，当 Cl^- 浓度为 1 mol/L 时，膜片经过电化学腐蚀后发生晶间腐蚀，膜片表面结构较为平整；当 Cl^- 浓度达到 2 mol/L 时，膜片表面被严重破坏，表面极不平整，出现密密麻麻的蚀坑，产生明显的点蚀现象；当 Cl^- 浓度为 3 mol/L 时，表面状况进一步恶化，蚀坑的数量明显增多，点蚀现象更加严重。表明在高氯环境下，不锈钢膜片难以形成有效的钝化膜抵御 Cl^- 的侵蚀，极易产生晶间腐蚀，随着电化学腐蚀的持续，转变为严重的点蚀，不锈钢膜片在高氯环境下抗腐蚀较差。由图 2 可以看出，随着 Cl^- 浓度的提升，膜片表面 Fe 含量有所降低，说明膜片腐蚀加深；同时，表面 Cl 含量由 0.19% 提高至 6.87%，表明 Cl 在膜片表面富集，将原有钝化膜破坏，形成的可溶性氯化物加速膜片腐蚀。



（a）1 mol/L Cl^-　（b）2 mol/L Cl^-　（c）3 mol/L Cl^-

图 1　膜片在不同 Cl^- 浓度的 HCl 溶液中电化学腐蚀后的微观形貌

Fig.1　SEM images of diaphragm after electrochemical corrosion at HCl solution with various contents of Cl^-



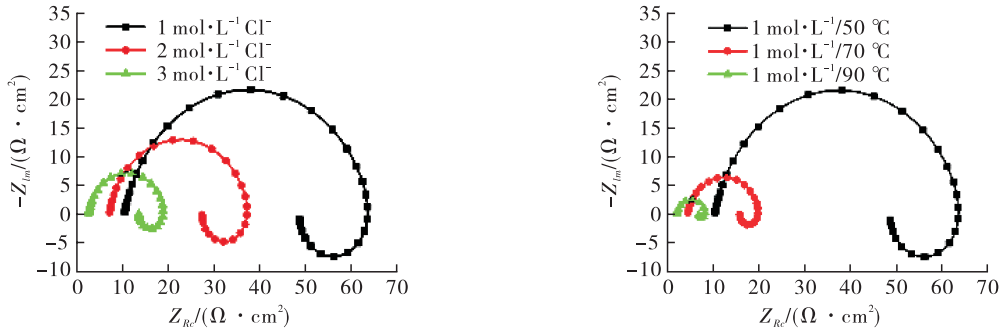
（a）图 1（a）全区面　（b）图 1（c）全区面

图 2　图 1（a）、图 1（c）腐蚀后膜片表面能谱

Fig.2　Diaphragm surface〔Fig.1（a），1（c）〕 energy spectrum after corrosion

2.2 膜片电化学阻抗谱测量

为了进一步研究温度和 Cl^- 浓度对不锈钢膜片腐蚀性的影响，电化学阻抗谱（EIS）的测量信息可以进一步揭示腐蚀过程中界面反应机理。不锈钢膜片在不同 Cl^- 浓度、不同温度下的 HCl 溶液中的 EIS 测试结果如图 3 所示。可以看出，阻抗谱均由高频容抗弧和低频感抗弧组成，形状并未发生明显变化，通过 Bode 图分析，存在 2 个时间常数。



（a）不同 Cl^- 浓度　　（b）不同温度

图 3　不锈钢膜片在 HCl 溶液中的 EIS

Fig.3　EIS of stainless steel membrane in HCl solutions

由阻抗谱分析得到的等效电路如图 4 所示（图中，R_s 为电解质溶液电阻；QPE 为常相位元件；R_{ct} 为电荷转移电阻；L 为电感；R_L 为电感电阻）。EIS 数据点与其拟合点误差小于 5%，并且没有明显系统误差出现，说明该等效电路合理。

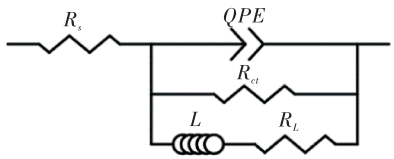


图 4　不锈钢膜片在 HCl 溶液中的 EIS 图谱等效电路

Fig.4　Electrochemical equivalent circuits of the stainless steel diaphragm in HCl solution

不锈钢膜片在不同 Cl^- 浓度的 HCl 溶液中的 EIS 结果如图 3（a）和表 4 所示。图 3（a）阻抗谱中的高频容抗弧大小由 R_p 表示，代表着表面吸附双电层的电容效应，容抗弧越大，电化学阻力越大，表明膜片抗腐蚀能力越强；低频区感抗弧的出现与表面的中间产物的吸附和脱附有关，或由不锈钢膜片表面部分覆盖了一层腐蚀产物所造成。此时 R_p 由电荷转移电阻和电感电阻并联构成。从表 4 中可知，R_p 在含 1 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液中最大。随着 Cl^- 不断加入，不锈钢膜片在盐酸体系中的 R_p 逐渐减小，不锈钢膜片的腐蚀倾向增加，含 3 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液腐蚀性最强，此时电荷转移电阻约为 1 mol/L Cl^- 环境中的 30.5%。由于 Cl^- 的穿透能力强，容易穿透金属表面的保护膜与金属接触，腐蚀产物难以均匀地覆盖金属表面，在其间隙 Cl^- 将发生富集，从而发生膜片点蚀，随着 Cl^- 浓度的升高影响效果更明显。所以在 Cl^- 不断加入后，电荷转移电阻不断减小，加快了不锈钢膜片基体表面的溶解速度，腐蚀更加严重。

表 4　不同 Cl^- 浓度下 HCl 溶液中膜片的 EIS 参数

Tab.4　EIS parameters for stainless steel diaphragm in HCl solution with various contents of Cl^-

Cl^- 浓度/(mol·L^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	R_{ct}/(Ω·cm^2)	CPE-T/(Ω^{-1}·cm^{-2}·S^n)	CPE-P	R_L/(Ω·cm^2)	L/H	R_p/(Ω·cm^2)
1	10.460	54.89	2.70×10^{-4}	0.856	127.10	172.90	38.33
2	5.723	27.93	3.05×10^{-4}	0.889	56.59	23.67	18.70
3	2.660	16.73	4.50×10^{-4}	0.897	31.41	10.86	10.91

不锈钢膜片在不同温度下的 1 mol/L HCl 溶液中的 EIS 测试结果如图 3（b）和表 5 所示。可以看出，R_p 随着温度的升高而减小，阻抗谱中容抗弧也反映出相同的趋势。在 90 ℃环境下，电荷转移电阻 R_{ct} 极低，为 3.682 Ω·cm^2，表明不锈钢膜片表面双电层结构中的电子迁移速度极快，加快了不锈钢膜片基体表面的溶解速度，这与极化曲线测试的腐蚀电流密度增大的规律一致。90 ℃环境下的 R_{ct} 约为 50 ℃下的 6.7%，在高温条件下容抗弧半径减小效果明显，说明不锈钢膜片在高温环境下难以保证良好的耐蚀性。

表 5　不同温度下 HCl 溶液中膜片的 EIS 参数

Tab.5　EIS parameters for stainless steel diaphragm in HCl solution with different temperatures

T/℃	R_s/(Ω·cm^2)	R_{ct}/(Ω·cm^2)	CPE-T/(Ω^{-1}·cm^{-2}·S^n)	CPE-P	R_L/(Ω·cm^2)	L/H	R_p/(Ω·cm^2)
50	10.460	54.890	2.70×10^{-4}	0.856	127.100	172.900	38.33
70	4.594	15.860	4.02×10^{-4}	0.873	39.670	9.320	11.33
90	3.860	3.682	1.80×10^{-4}	0.843	9.099	0.821	2.62

对比不同温度和 Cl^- 浓度下 R_{ct} 大小变化趋势可知，温度对不锈钢膜片在 HCl 溶液中的电极反应速率的影响更加明显，温度的升高极易导致电化学反应阻力降低，溶液中离子的扩散速率加快，导致电极反应速率提升。表明不锈钢膜片的腐蚀行为对于温度具有较高的敏感性，高温条件将加速膜片的腐蚀。

2.3　腐蚀产物 XPS 分析

未腐蚀膜片在致钝环境中获取稳定钝化膜成分的 XPS 图谱如图 5 所示。Fe 元素主要以 Fe_2O_3 及 FeO 形式存在，但 FeO 不稳定，在空气中可能会被氧化成 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4，其中 Fe_2O_3 含量占比高，表明膜片表面钝化膜主要由 Fe_2O_3 构成。

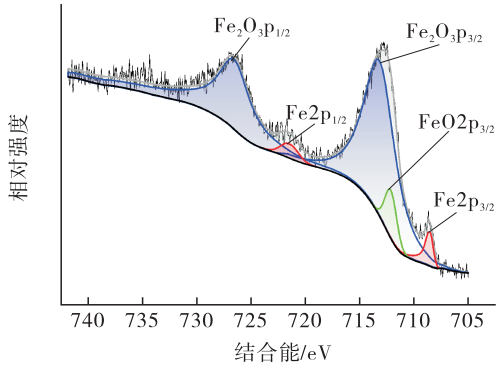
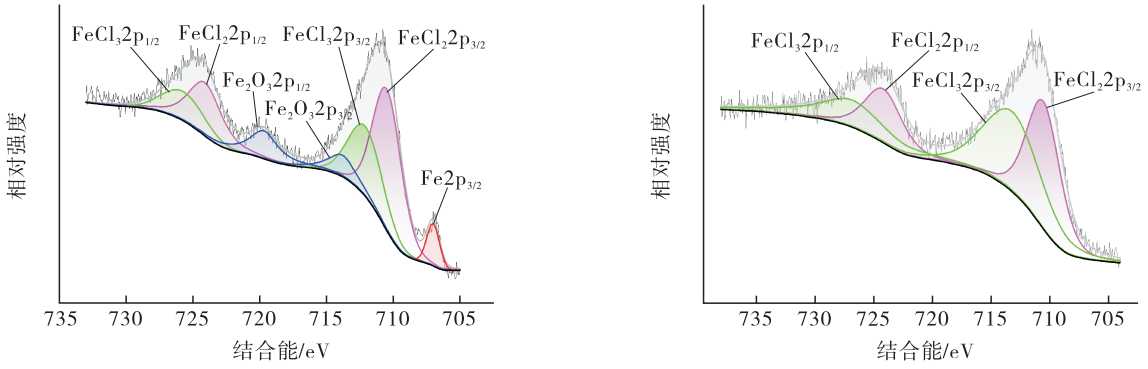


图 5　未腐蚀膜片钝化膜的 XPS 图谱

Fig.5　XPS of passive film of uncorroded film

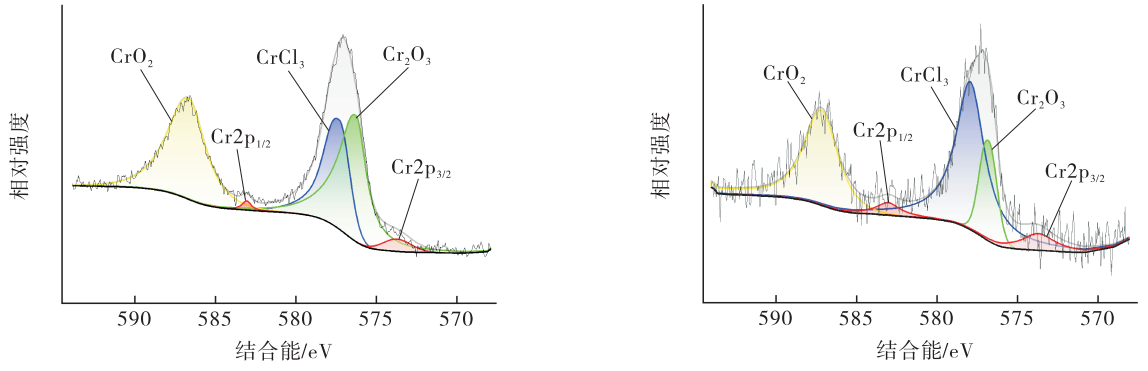
不锈钢膜片电化学腐蚀后腐蚀产物的 XPS 图谱如图 6、图 7 所示。



（a）1 mol/L Cl^-—Fe2p　　（b）3 mol/L Cl^-—Fe2p

图 6　不锈钢膜片电化学腐蚀后腐蚀产物的 XPS 图谱（Fe）

Fig.6　XPS of corrosion products of electrochemically corroded stainless steel diaphragm (Fe)



（a）1 mol/L Cl^-—Cr2p　　（b）3 mol/L Cl^-—Cr2p

图 7　不锈钢膜片电化学腐蚀后腐蚀产物的 XPS 图谱（Cr）

Fig.7　XPS of corrosion products of electrochemically corroded stainless steel diaphragm (Cr)

从图 6(a)可以看出，在 1 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液中，锈层 Fe2p XPS 峰可以解谱成 7 个峰，结合能位于 707.04，710.49，712.10，713.81，719.69，724.09，725.70 eV，分别代表 Fe 单质($Fe2p_{3/2}$)，$FeCl_2$($Fe2p_{3/2}$)，$FeCl_3$($Fe2p_{3/2}$)，Fe_2O_3($Fe2p_{3/2}$)，Fe_2O_3($Fe2p_{1/2}$)，$FeCl_2$($Fe2p_{1/2}$)和 $FeCl_3$($Fe2p_{1/2}$)的特征峰[13-15]。因此，不锈钢膜片表面仍有少量的 Fe 以 Fe^0 的形式存在，由结合峰可以得出锈层的主要成分为 $FeCl_2$，$FeCl_3$ 和 Fe_2O_3。对比各峰面积发现，$FeCl_2$($Fe2p_{3/2}$)和 $FeCl_3$($Fe2p_{3/2}$)的含量分别为 21.98% 和 19.69%，而 Fe_2O_3($Fe2p_{3/2}$)的含量仅为 8.74%。Fe_2O_3 是构成钝化膜的主要成分，对不锈钢膜片表面具有一定的保护作用，可以抵御 Cl^- 的侵蚀，但从拟合结果可以发现，Fe_2O_3 的含量较低，难以形成连续的钝化膜结构，生成 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 部分溶解于 HCl 溶液、部分附着在膜片锈层表面，故不锈钢膜片表面极易发生锈蚀。

图 6(b)为 3 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液中 Fe2p 的 XPS 谱图，可以发现，腐蚀产物主要由 $FeCl_2$ 和 $FeCl_3$ 组成，通过峰面积计算得到二者的含量分别为 30.50%，40.36%，与在 1 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液中的结果相比明显提高，Fe^0，Fe_2O_3($Fe2p_{3/2}$)和 Fe_2O_3($Fe2p_{1/2}$)峰缺失，表明在 3 mol/L Cl^- 的 HCl 溶液中不锈钢膜片表面稳定连续的钝化膜难以维持，表面腐蚀产物中氯化物含量增多，说明金属氧化物形成的钝化膜加速溶解，表面将发生严重的点蚀，与微观形貌分析结果一致。

膜片表面锈层产物的 Cr2p 窄区 XPS 谱图如图 7 所示，由结合能为 573.71，576.27，577.32，583.03，586.67 eV 共 5 个特征峰组成，分别代表 Cr 单质($Cr2p_{3/2}$)，Cr_2O_3，$CrCl_3$，Cr 单质($Cr2p_{1/2}$)和 CrO_2 的特征峰[13,16]。可以看出，锈层产物中 Cr_2O_3 的存在对不锈钢膜片表面抗蚀能力起到一定的增强效果，对比不同浓度时 Cr_2O_3 及 $CrCl_3$ 峰面积发现，随着 Cl^- 浓度的增加，Cr_2O_3 的含量由 36.6% 降低至 14.93%，具有保护作用的氧化物含量减少，$CrCl_3$ 的含量由 26.38% 提升至 51.99%，氧化物被不断溶解生成氯化物，不锈钢膜片表面的锈层难以长期维持，不能形成连续致密的钝化膜。

因此，不锈钢膜片在腐蚀介质中表面生成的保护性锈层起到了抵御侵蚀性离子及空气的重要作用，不锈钢膜片的耐蚀性主要是来自于表面致密的氧化物钝化膜，不锈钢中的 Cr，Ni 等元素促进表面形成稳定的锈层结构[14]，保证钝化膜的稳定性，钝化膜的组成和结构影响不锈钢膜片的耐腐蚀性能。

在高浓度的 Cl^- 条件下，不锈钢膜片表面发生阳极溶解，Fe^{2+} 与 OH^- 结合形成不稳定的 $FeOH_{ads}$，$FeOH_{ads}$ 进一步脱水后形成 Fe_2O_3 等氧化物，表面氧化物的存在是阻碍不锈钢膜片被腐蚀的重要原因。与此同时，$FeOH_{ads}$ 在 Cl^- 的催化下生成 $FeCl_{ads}$，参考竞争吸附理论，溶液中 Cl^- 吸附能力强于 OH^-，加速了阳极溶解。另外，Cl^- 使不锈钢膜片表面呈弱酸性，促进了表面活性点位优先腐蚀，Fe 与 Cl^- 直接反应生成的 $[FeCl(OH)_{ad}]^-$ 在酸性环境中，分解成氯化物，Cl^- 在这一过程中起到催化作用，反应过程如下：

$$Fe + Cl^- + H_2O = \left[FeCl\left(OH\right)_{ad}\right]^- + H^+ + e \quad (1)$$

$$\left[FeCl\left(OH\right)_{ad}\right]^- \longrightarrow FeClOH + e \quad (2)$$

$$FeClOH + H^+ = Fe^{2+} + Cl^- + H_2O \quad (3)$$

溶液中 Cl^- 浓度越高，催化阳极反应过程速率越快，氯化物聚集在钝化膜与金属的连接界面，使 Fe，Cr 氧化物钝化膜结构附着能力降低，极易从界面脱附。从不锈钢膜片在高氯环境中的 XPS 扫描谱中发现，表面堆积的 Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 含量较少，不能形成连续稳定的钝化膜，对膜片基体难以起到防护作用。Cl^- 半径小，穿透能力强，比其他离子更容易透过孔缺陷，与金属表面接触时将吸附在锈层表面，排挤掉表面的氧，对氧化膜进行渗透破坏。随着 Cl^- 浓度的增加，锈层将变得疏松多孔，不锈钢膜片表面产生连续的点蚀坑，同时溶液中的 H^+ 也将加速锈层的溶解，锈层稳定性进一步下降，锈层溶解的速度大于其生成的速度，厚度逐渐减小，直至剥落脱离。

为解决隔膜泵膜片高温氯腐蚀问题，应对膜片作表面改性处理或选用合适的耐蚀材料；使用热膨胀系数与基体相似的镍铬合金涂层阻隔膜片基体与介质的直接接触，也可起到防护作用[17]。另外，膜片疲劳破坏也是隔膜泵故障的主要类型，可采用试验研究结合有限元分析预测膜片的应力腐蚀开裂，通过优化结构来延长服役寿命及提升可靠性，这对运行效率提高具有重要的研究意义。

3 结论

(1)隔膜泵不锈钢膜片在高氯、高温环境中

始终难以形成连续稳定的钝化膜，膜片发生均匀腐蚀，随着 HCl 溶液中 Cl^- 浓度的增加和温度的升高，膜片腐蚀速率增加。

（2）隔膜泵不锈钢膜片对温度的敏感性强于 Cl^- 介质浓度，90 ℃ HCl 溶液环境下的电荷转移电阻为 3.682，仅为 50 ℃时的 6.7%，腐蚀电流密度为 1.258×10^{-2} A/cm^2，是 50 ℃时的 3.94 倍，离子的扩散速度加快，加速了膜片腐蚀电极过程。

（3）钝化膜主要成分 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 含量随着溶液浓度的提高而下降，Cl^- 的竞争吸附能力强，取代 $FeOH_{ads}$ 中的 OH^-，同时起催化机制的 Cl^-，与 Fe 反应生成的氯化物降低钝化膜附着力，使其极易脱附。这两个过程同步进行，加速了膜片腐蚀的连续发生。

参考文献：

[1] 田晓龙，马玉琴，李梦洁，等 . 隔膜泵故障分析和解决措施 [J]. 化工管理，2017（20）：80.
TIAN X L，MA Y Q，LI M J，et al.Diaphragm pump failure analysis and solutions [J].Chemical Engineering Management，2017（20）：80.

[2] KRMELA J，HOVORUN T，BERLADIR K，et al. Increasing the structural strength of corrosion-resistant steel for elastic components of diaphragm compressor [J].Manufacturing Technology，2021，21（2）：206 – 212.

[3] 王平，龚孝祥，符小道，等 . 气动隔膜泵 PTFE 膜片冲压成型的探索 [J]. 硫磷设计与粉体工程，2007（5）：32 – 34.
WANG P，GONG X X，FU X D，et al. Study on the impact molding of PTFE diaphragm for air operated diaphragm pumps [J].Sulphur Phosphorus & Bulk Materials Handling Related Engineering，2007（5）：32 – 34.

[4] 孔建，李妍，靳卫华 . 新型橡塑复合隔膜的研制 [J]. 流体机械，2012，40（6）：51 – 53.
KONG J，LI Y，JIN W H.Preparation of new rubber-plastic compound diaphragm [J].Fluid Machinery，2012，40（6）：51 – 53.

[5] 周成，刘海滨，褚言会，等 .S32168 在氯离子环境中的应力腐蚀试验研究 [J]. 压力容器，2015，32（5）：18 – 23.
ZHOU C，LIU H B，ZHU Y H，et al.Experimental research on stress corrosion of S32168 in chloride ion environment [J].Pressure Vessel Technology，2015，32（5）：18 – 23.

[6] 魏仁超，陈学东，范志超，等 . 湿 H_2S 及 Cl^- 环境下 FV520B 不锈钢的应力腐蚀行为研究 [J]. 流体机械，2017，45（1）：1 – 7.
WEI R C，CHEN X D，FAN Z C，et al.Stress corrosion cracking behavior of FV520B stainless steel exposed to aqueous H_2S+Cl^- environment [J].Fluid Machinery，2017，45（1）：1 – 7.

[7] 包振宇，段永锋，李朝法 . 焊态奥氏体不锈钢在含氯酸性水中的应力腐蚀开裂敏感性研究 [J]. 压力容器，2021，38（12）：22 – 27.
BAO Z Y，DUAN Y F，LI Z F.Study on susceptibility of austenitic stainless steels to stress corrosion cracking in chloride-containing sour water [J].Pressure Vessel Technology，2021，38（12）：22 – 27.

[8] 卜哲涵 . 车用 301L 不锈钢腐蚀和力学性能研究 [D]. 兰州：兰州理工大学，2021.
BU Z H.The research on corrosion and mechanical properties of 301L stainless steel for rail vehicles [D]. Lanzhou：Lanzhou University of Technology，2021.

[9] 魏孔振 . 轨道车辆用 301L 不锈钢腐蚀与疲劳性能及组织结构的作用机制 [D]. 兰州：兰州理工大学，2019.
WEI K Z.Corrosion and fatigue properties of 301L stainless steel for rail vehicles and the mechanism of its structure [D].Lanzhou：Lanzhou University of Technology，2019.

[10] 郭强军，付正鸿，马传平 .SUS301L 不锈钢激光 – MIG 复合焊接头在不同温度 NaCl 溶液中的腐蚀性能研究 [J]. 热加工工艺，2018，47（3）：37 – 39.
GUO Q J，FU Z H，MA C P.Study on corrosion properties of SUS301L stainless steel laser – MIG hybrid welding joint in NaCl solution at different temperature [J].Hot Working Technology，2018，47（3）：37 – 39.

[11] 邓磊，白冰，李瑞宇，等 .15CrMo 在含 NaCl 高温高压水 / 水蒸气中的腐蚀行为 [J]. 压力容器，2023，40（1）：21 – 29.
DENG L，BAI B，LI R Y，et al.Corrosion behavior of 15CrMo steel exposed in saline（NaCl）water/steam at high temperature and pressure [J].Pressure Vessel Technology，2023，40（1）：21 – 29.

[12] 郭福平，吕运容，段志宏，等 . 重整装置双相不锈钢换热器腐蚀泄漏原因分析 [J]. 压力容器，2023，40（4）：59 – 66.
GUO F P，LYU Y R，DUAN Z H，et al.Analysis on corrosion leakage cause of duplex stainless steel heat exchanger in a catalytic reforming unit [J].Pressure Vessel Technology，2023，40（4）：59 – 66.

（下转第 32 页）

CHEN Y D, HAN B C, WU X H, et al. Large flow, continuous liquid hydrogen refueling system: CN115164097A[P]. 2022-10-11.

[23] 刘孝根,陈永东,胡伟民,等. 扩散焊换热器垮塌载荷预测与试验研究[J]. 压力容器,2022,39(9):1 – 8.
LIU X G, CHEN Y D, HU W M, et al. Collapse load prediction and experimental study of diffusion bonded heat exchanger[J]. Pressure Vessel Technology, 2022,39(9):1 – 8.

[24] CHENG Y, LI Y X, WANG J H, et al. Multi-objective optimization of printed circuit heat exchanger used for hydrogen cooler by exergoeconomic method[J]. Energy, 2023, 262(Part A):125455.

[25] 王丹,李家港,潘康,等. 基于遗传算法的非对称翼形翅片印刷电路板式换热器优化设计[J]. 压力容器,2023,40(7):36 – 46.
WANG D, LI J G, PAN K, et al. Optimal design of the printed circuit heat exchanger with asymmetric airfoil fins based on genetic algorithm[J]. Pressure Vessel Technology, 2023, 40(7):36 – 46.

[26] MAYER M. From prototype to serial production: Manufacturing hydrogen fuelling stations[C]// Proceedings of the A3PS Conference, 2014.

[27] LEACHMAN J W, JACOBSEN R T, PENONCELLO S G, et al. Fundamental equations of state for parahydrogen, normal hydrogen, and orthohydrogen[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2009, 38(3):721 – 748.

[28] PETITPAS G, ACEVES S M. Liquid hydrogen pump performance and durability testing through repeated cryogenic vessel filling to 700 bar[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(39):18403 – 18420.

[29] 张秋双,陈永东,韩冰川,等. 新型工业微反应器的开发研究[J]. 流体机械,2024,52(2):40 – 47.
ZHANG Q S, CHEN Y D, HAN B C, et al. Development and research of a novel industrial scale microreactor[J]. Fluid Machinery, 2024, 52(2):40 – 47.

作者简介:韩冰川(1993),男,助理研究员,主要从事传热与流动工艺、新能源利用系统研究,通信地址:230031 安徽省合肥市长江西路 888 号合肥通用机械研究院有限公司,E – mail:hbc1508@126.com。

本文引用格式:
韩冰川,陈永东,吴晓红,等. 液氢加氢站热管理系统与核心装备技术分析[J]. 流体机械,2025,53(2):23 – 32.
HAN B C, CHEN Y D, WU X H, et al. Technical analysis of thermal management system and core heat exchanger equipment of liquid hydrogen refueling station[J]. Fluid Machinery, 2025, 53(2):23 – 32.

(上接第 7 页)

[13] 王军,赵秀霞,刘文彬,等. 磷钼酸在酯化反应体系中对 316 不锈钢的腐蚀抑制机理[J]. 化工学报,2010,61(5):1196 – 1201.
WANG J, ZHAO X X, LIU W B, et al. Mechanism of corrosion inhibition of 316 stainless steel in esterification reaction by molybdophosphoric acid[J]. CIESC Journal, 2010, 61(5):1196 – 1201.

[14] 程建国,刘震,赵士光,等. 17-4PH 不锈钢在不同浓度 HCl 环境中的电化学腐蚀行为[J]. 材料保护,2021,54(10):29 – 35
CHENG J G, LIU Z, ZHAO S G, et al. Electrochemical corrosion behaviors of 17-4PH stainless steel in different concentrations of HCI solutions[J]. Materials Protection, 2021, 54(10):29 – 35.

[15] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7):2717 – 2730.

[16] SUZER S, KADIRGAN F, SOHMEN H M. XPS characterization of Co and Cr pigmented copper solar absorbers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1999, 56(2):183 – 189.

[17] 葛涛,王玉,白宇,等. 煤化工装备中关键阀内件的失效行为及表面强化技术[J]. 流体机械,2024,52(2):1 – 7.
GE T, WANG Y, BAI Y, et al. The failure behavior and surface strengthening technology of valve trims in coal chemical industry equipment[J]. Fluid Machinery, 2024, 52(2):1 – 7.

作者简介:蔡丰义(1998),男,硕士研究生,主要研究方向为流体机械腐蚀防护与在线智能监测,E – mail:2272865421@qq.com。

通信作者:陈英华(1979),女,副教授,博士,主要从事化工装备腐蚀防护设计及应用工作,通信地址:221116 江苏省徐州市大学路 1 号中国矿业大学化工学院,E – mail:lhscyh@126.com。

本文引用格式:
蔡丰义,陈英华,李海生,等. 氯化氢隔膜泵膜片电化学腐蚀行为研究[J]. 流体机械,2025,53(2):1 – 7.
CAI F Y, CHEN Y H, LI H S, et al. Research on electrochemical corrosion behavior of diaphragm in hydrogen chloride diaphragm pump[J]. Fluid Machinery, 2025, 53(2):1 – 7.