

热处理对 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金双极板的导电性和耐蚀性能影响

魏世星, 刘 玮, 黄乃宝, 邵 阳, 毕梦琪

(大连海事大学 材料科学与工程系, 辽宁 大连 116026)

摘要: 采用真空电弧熔炼法制备 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金, 通过 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜等对合金进行表征, 研究了退火时间和温度对合金显微结构及耐腐蚀性能的影响。实验结果表明: 退火后合金形成了 FCC 相和 σ 相结构; 退火时间和温度对 σ 相的抑制效果不同, 700 °C 下退火 5 h 的 FeCrNiMnMo_{0.1} 合金 σ 相面积占比最小, 耐蚀性最好。在模拟水电解池工作环境中的电化学测试结果显示, 700 °C 下退火 5 h 的 FeCrNiMnMo_{0.1} 合金自腐蚀电位为 -0.272 V, 自腐蚀电流密度为 1.95×10^{-4} A/cm², 相较于铸态合金, 其耐蚀性显著提高, 且在 24 h 的 0.6 V (vs. SCE) 恒电位极化下保持电化学稳定, 表现出其作为质子交换膜 (PEM) 电解水制氢双极板的应用潜力。

关键词: 电解水制氢双极板; 高熵合金; 退火处理; 耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.02.010

Effect of Heat Treatment on the Conductivity and Corrosion Resistance of FeCrNiMnMo_{0.1} High-entropy Alloys Bipolar Plates

WEI Shixing, LIU Wei, HUANG Naibao, SHAO Yang, BI Mengqi

(Department of Materials Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: FeCrNiMnMo_{0.1} high-entropy alloy was prepared by vacuum arc melting and characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. And the effects of annealing time and temperature on the microstructure and corrosion resistance of the alloy were studied. The experimental results show that the FCC phase and σ phase structures are formed after annealing. The inhibition effect of annealing time and temperature on σ phase is different. The alloy annealed at 700 °C for 5 h has the smallest σ phase area and the best corrosion resistance. The electrochemical test results in the simulated working environment of the water and electricity solution pool show that the self-corrosion potential of FeCrNiMnMo_{0.1} alloy annealed at 700 °C for 5 h is -0.272 V, and the self-corrosion current density is 1.95×10^{-4} A/cm², which significantly improves the corrosion resistance compared with the cast alloy. Moreover, SCE remained electrochemically stable under potentiostatic polarization of 0.6 V (vs. SCE) for 24 hours, showing its potential application as a bipolar plate for hydrogen production from water electrolysis by proton exchange membrane.

Key words: bipolar plates for hydrogen production by water electrolysis; high-entropy alloys; annealing; corrosion resistance

双极板(BPP)是质子交换膜(PEM)电解水制氢电解池的多功能组件之一^[1]。由于双极板处在含有反应气体的酸性溶液中,因此要求其耐腐蚀性好、接触电阻低。金属材料是PEM电解水制氢电解池优选的双极板材料之一,其中具有诸多优点的不锈钢、钛及其合金等金属材料在PEM电解水制氢电解池的双极板应用中更有竞争力^[2]。钛及其合金的耐腐蚀性较优,但在PEM电解水制氢过程中,钛的表面不断氧化,增加了双极板与电极之间的界面接触电阻^[3];不锈钢以其低廉的成本、优异的耐腐蚀性和易加工受到了研究者的广泛关注,但PEM工作时不锈钢双极板表面形成氧化层,使双极板的接触电阻增大^[4],仍不能满足PEM电解水制氢电解池的需求。因此,无论钛板还是不锈钢双极板均需进行表面处理。

氮化处理已在PEM燃料电池中展现出了极大的应用前景^[5],也引起了PEM电解水制氢研究者的极大兴趣,如(Ti,Zr)N涂覆的SS304不锈钢比钛基体表现出更好的耐腐蚀性^[6],且氮化处理在提高钛板耐腐蚀性的同时还能防止钛板氢脆。Liu等^[7]应用等离子渗氮技术在钛板表面形成耐腐蚀性较好的氮化钛涂层,提升了钛双极板的耐腐蚀性能。渗碳处理可在钛板表面形成金属碳化物涂层,但奥氏体不锈钢的渗碳温度通常高达1000℃,该温度下碳化物容易在晶界处沉淀,不利于提升金属的耐腐蚀性。为了解决这一问题,世伟洛克公司开发了一种低温渗碳工艺,避免了碳化物沉淀。Nikam等^[8]采用低温碳化处理方式使SS316不锈钢表面碳的质量分数达14.0%,在模拟阴极环境下的自腐蚀电位达到0.87V,自腐蚀电流为0.053 μA/cm²。Yang等^[9]在SS304不锈钢上制备了Ti₃C₂T_x-炭黑-丙烯酸环氧树脂(TC-AE)涂层,在0.5 mol/L H₂SO₄溶液中,与SS304裸钢相比,改性后SS304的腐蚀电流密度由6.78 μA/cm²降低至673 nA/cm²。尽管在取代贵金属涂层方面已经取得了较大的进展,但已报道的这些非贵金属涂层的耐腐蚀性和导电性仍难满足PEM电解水制氢电解池的需求,因此,开发高耐腐蚀、高导电、低成本的基材或涂层制备技术,仍是PEM电解水制氢电解池中BPP的研究重点之一。

高熵合金(high entropy alloys, HEAs)通常被认为是由五种或五种以上的主元素组成,每个主元素的原子分数为5.0%~35.0%。HEAs的多主元设计使其具有四种核心效应,即高熵效应、晶

格畸变效应、缓慢扩散效应和鸡尾酒效应^[10]。HEAs可以含有高含量的铬、镍、铝、钼、钛及其他钝化元素,与不锈钢和镍基合金相比,其具有更高的耐腐蚀性^[11]。Shi等^[12]研究了CrFeNiMn非等原子比的双相共晶高熵合金的耐蚀性,其自腐蚀电流密度在浓度为3.5%的NaCl溶液中低至 6.31×10^{-8} A/cm²。Liang等^[13]探究了Ti添加对AlCrCuFeNiNb_{0.2}高熵合金耐蚀性的影响,研究发现Ti元素的添加对耐蚀性影响较大。Guo等^[14]研究了热处理对AlCoCrFeNiSi高熵合金耐蚀性的影响,结果表明,热处理后材料的衍射峰强度发生变化,出现了弱峰,但未发生相变,并且经过100℃退火2h后,其具有优异的耐蚀性。

Fe、Cr、Ni、Mn四种元素具有强度高、塑性好、耐蚀等优点,且价格低廉,而Mo元素相较于其他元素原子半径更大,因此,Mo元素的引入会产生显著的晶格畸变,有利于合金产生晶格畸变效应。胡锦涛^[15]对不同Mo含量的FeCrNiMnMo_x高熵合金进行了耐蚀性测试,研究发现,随着Mo含量的增加,耐蚀性先增大后减小。

综上,针对金属双极板材料的导电性和耐蚀性有待进一步改善的问题,本文采用真空电弧熔炼的方法,将Mo与Fe、Cr、Ni、Mn进行熔炼制备FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金,并进行热处理,研究热处理工艺对FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金的微观组织、耐腐蚀性能及导电性能的影响,以期能为PEM电解水制氢双极板选材提供参考。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

采用纯度不低于99.99%的Fe、Cr、Ni、Mn和Mo金属块作为原材料,按照原子比1:1:1:1:0.1称取金属块,合金铸锭的质量为80g。

1.2 实验方法

将称量好的金属块放入真空电弧熔炼炉中,反复熔炼五次,得到成分均匀的FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金铸锭。加热前将合金铸锭放入管式炉中对其进行退火处理,退火工艺为:先由室温升至50℃,时间5min;再以10℃/min升温至700℃,分别保温1、3、5h。另一组样品分别在700、800、900℃下保温5h,随炉冷却后取出。采用电火花线切割对测试试样进行切割,切割尺寸为15mm×15mm×1mm,依次采用400#、800#、1200#砂纸打磨并抛光,然后在乙醇溶液中超声波

清洗 20 min, 吹干。

1.3 性能测试

采用 X 射线衍射分析仪 (D/MAX-Ultima + 型, 日本 RIGAKU 公司) 对 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金进行物相分析。测试使用的靶材为 Cu 靶, 光管电流 40 mA, 光管电压 40 kV, 扫描范围区间 30°~90°, 扫描步长 0.02°, 扫速 8(°)/min。采用扫描电子显微镜 (SUPRA55SAPPHIRE 型, 德国蔡司公司) 对合金表面进行形貌表征。采用上述扫描电子显微镜自带的能谱分析仪 (EDS) 分析合金元素分布情况。

高熵合金的电化学性能评价采用三电极体系, 工作电极为测试样品, 对电极为铂网, 参比电极为饱和甘汞电极, 在普林斯顿电化学工作站 (P1000) 上进行, 腐蚀液为含 5 mg/L F⁻ 的 H₂SO₄ 溶液, 其温度为 70 °C, 测试过程中以 20 mL/min 的流速通入空气。测试内容包括动电位极化曲线、恒电位极化曲线。

图 1 为自制的接触电阻装置, 通过直流电源给予恒定电流, 将样品装在图 1 所示的位置进行接触电阻测试。

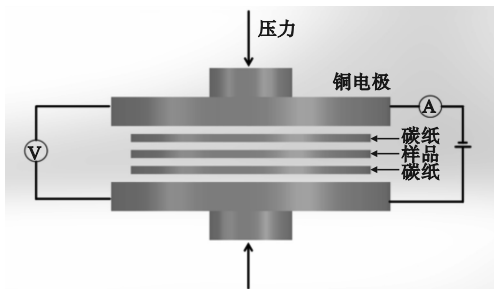


图 1 接触电阻装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the contact resistance device

2 结果与讨论

2.1 热处理工艺对物相组成和形貌的影响

图 2 为 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金经不同温度热处理后的 X 射线衍射 (XRD) 图。由图 2 可见, 退火后所有样品均出现了 FCC 相和 σ 相。在衍射角为 43.2°、50.3°、73.9° 处的衍射峰对应由 Fe、Ni、Mn 形成的 FCC 相。衍射角为 45.5°、46.6°、73.9° 处的衍射峰则对应 Fe、Cr 和 Mo 形成的 σ 相。 σ 相的析出很大程度上归因于 Mo 的加入, Mo 易与 Cr 和 Fe 形成固溶体, 使得 Cr 偏析^[15]。保持退火温度不变, 随着退火时间延长, σ 相的峰强减弱, 这可能是由于高温下 Cr、Mo 含量

高, Ni 含量低, C、N 溶解度低, 不利于 σ 相生成。保持退火时间不变, 随着退火温度升高, σ 相依然存在, FCC 相的峰强增加, 结晶度增加。

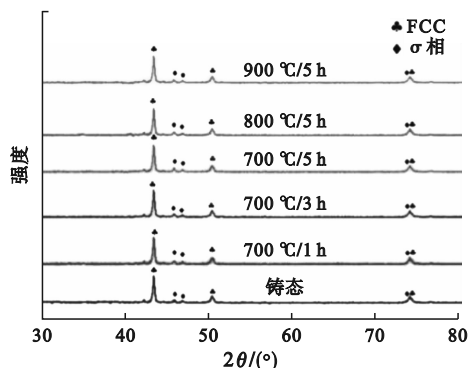


图 2 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金退火后的 XRD 图

Fig. 2 XRD of annealed FeCrNiMnMo_{0.1} high-entropy alloys

图 3 所示为 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金经过 700 °C、5 h 退火后的扫描电镜 (SEM) 图和 EDS 图。由图 3 可见, 合金依然分为两相, Mn 和 Fe 元素相对于其他元素较为均匀, 但由于 Mo 元素的加入, Mo 和 Cr 偏析, 形成 σ 相, FCC 相主要由 Fe、Ni、Mn 组成。

图 4 为铸态 FeCrNiMnMo_{0.1} 合金经不同工艺退火后的 SEM 图。

由图 2 和图 3 的物相组成和元素分布可知, 退火后的高熵合金分为两相, 由图 4 亦可观察到, 高熵合金分为 FCC 相 (a1) 和 σ 相 (a2)。当保持退火温度不变时, 随着退火时间的延长, 单个 σ 相面积减小, 并且分布逐渐均匀, 有效抑制了 σ 相的形成; 如退火过程中维持退火时间不变, 随着退火温度升高, 逐渐形成树枝晶, 由于枝晶的 σ 相面积占比较大, 可能降低高熵合金的耐蚀性。

2.2 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金退火后的电化学性能评价

FeCrNiMnMo_{0.1} 合金退火后的动电位极化曲线如图 5 所示。

由图 5(a) 可见, 在相同退火温度 (700 °C) 条件下, 退火后样品的自腐蚀电流密度随退火时间的增加而减小, 表明延长退火时间有助于合金耐蚀性的增强, 这可能是由于 σ 相随退火时间的延长而逐渐减少。退火温度为 700 °C、退火时间为 1~5 h 时, 自腐蚀电位从 -0.311 V 增大到 -0.272 V, 自腐蚀电流从 2.97×10^{-4} A/cm² 减小到 1.95×10^{-4} A/cm²。由图 5(b) 可见, 若退火时间 (5 h) 不变, 退火温度逐渐由 700 °C 升高到

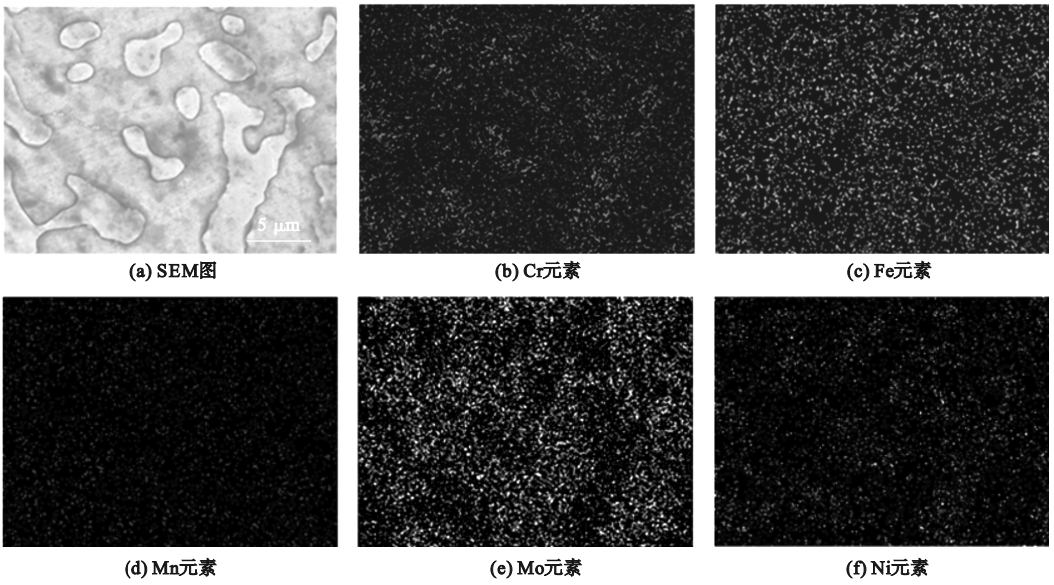


图3 700 °C、5 h退火后 FeCrNiMnMo_{0.1} 的 SEM 图和元素的 EDS 图

Fig. 3 SEM images and EDS spectra of FeCrNiMnMo_{0.1} after annealing at 700 °C for 5 h

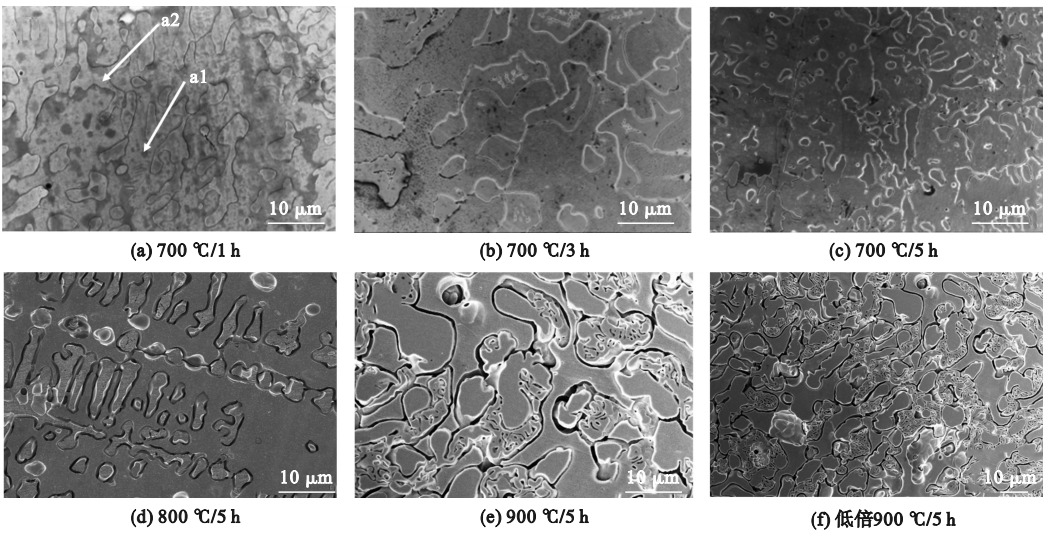


图4 FeCrNiMnMo_{0.1} 高熵合金经过不同退火工艺后的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of FeCrNiMnMo_{0.1} high-entropy alloys after different annealings

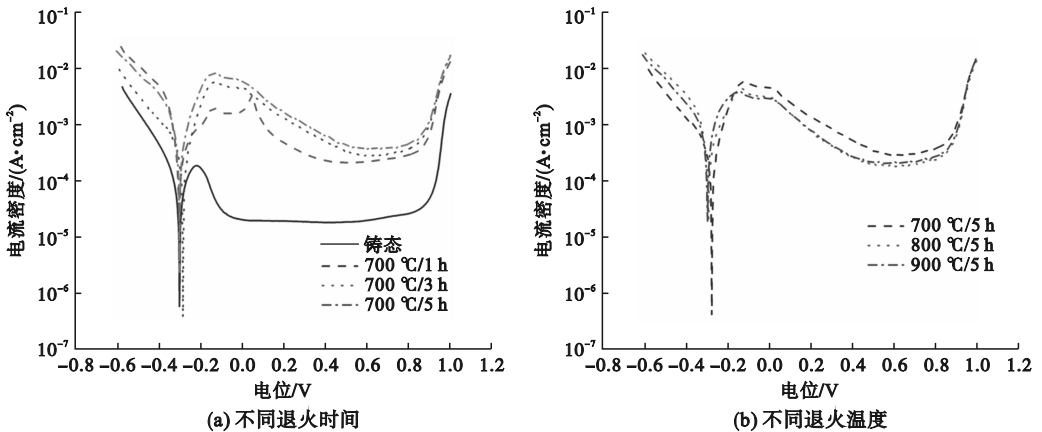


图5 FeCrNiMnMo_{0.1} 退火处理后的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of annealed FeCrNiMnMo_{0.1}

900 °C时,退火后 FeCrNiMnMo_{0.1}合金自腐蚀电流密度从 1.95×10^{-4} A/cm² 增大到 5.82×10^{-4} A/cm², 自腐蚀电流密度随退火温度的升高而增大。上述现象出现的原因可能是随着退火温度增加,σ相偏析严重,从而在两相之间形成一个个微小原电池,导致内部两相间更容易被腐蚀。在退火后的所有样品中,700 °C退火 5 h 后的 FeCrNiMnMo_{0.1}合金电化学性能相较于其他退火工艺处理的样

品,其动电位极化下的自腐蚀电位最大,自腐蚀电流密度最小,与铸态 FeCrNiMnMo_{0.1}合金相比,自腐蚀电位正移了 0.067 V,自腐蚀电流密度降低了 30%,耐蚀性得到显著提升。

为评价退火处理 FeCrNiMnMo_{0.1}合金的稳定性,将其在腐蚀液中进行 0.6 V (vs. SCE) 恒电位极化,极化曲线见图 6。

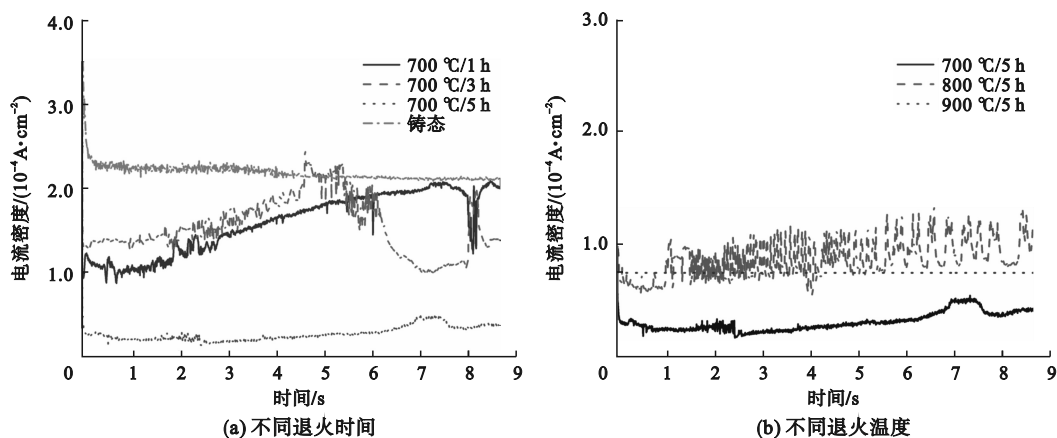


图 6 FeCrNiMnMo_{0.1}退火处理后的恒电位极化曲线

Fig. 6 Potentiostatic polarization curves of annealed FeCrNiMnMo_{0.1}

由图 6(a)可知,当保持退火温度为 700 °C,退火时间分别为 1、3、5 h 时,铸态合金的极化电流密度随退火时间的增加而减小。退火温度 700 °C、退火时间 5 h 的合金极化电流密度为 4.81×10^{-5} A/cm²,相较于铸态合金极化电流密度减小了 81%,耐蚀性增强。由图 6(b)可知,当退火时间不变(5 h),退火温度由 700 °C 到 900 °C 时,电位 0.6 V 下的极化电流密度由 4.81×10^{-5} A/cm² 增大至 7.48×10^{-5} A/cm²,表明腐蚀电流随退火温度的升高而增大,与动电位极化呈现同样的变化规律。退火时间 5 h、退火温度 900 °C 的合金相较于退火温度 700 °C 的合金,极化电流密度增大了 55%。在退火后的所有样品中,同样是 700 °C 退火 5 h 处理的 FeCrNiMnMo_{0.1}样品极化电流密度最小,为 4.81×10^{-5} A/cm²。

为分析耐蚀性变化的原因,对恒电位极化后试样(700 °C、退火 5 h)进行了 SEM 观察和激光共聚焦测试,分析结果如图 7 所示。

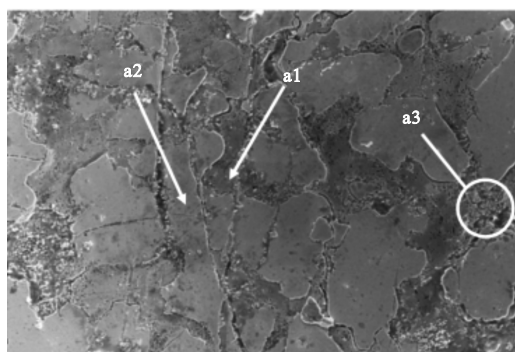
由图 7(a)可知,腐蚀方式主要为选择性腐蚀和点蚀。FCC 相(a1)腐蚀严重,这可能由于 Mo 发生偏析,与 Fe、Cr 形成 σ 相(a2),FCC 相中的耐蚀性元素减少,使得 FCC 相耐蚀性减弱,并且

在该相上发生严重的点蚀(a3)。图 7(b)为激光共聚焦显微镜测试后的三维图,通过激光共聚焦测试可知,腐蚀深度约为 2 μm。

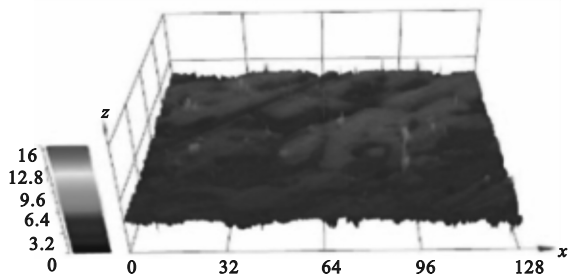
2.3 FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金退火后的接触电阻

接触电阻是双极板在应用中必须考虑的关键因素之一。本文研究了热处理工艺对 FeCrNiMnMo_{0.1}合金接触电阻的影响,结果如图 8 所示。

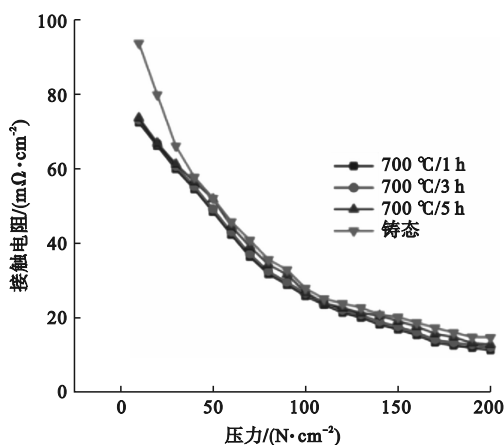
由图 8 可知,当压力较小时,碳纸与 FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金接触点较少,这种状态下测出的接触电阻较大,随着压力的增大,所有处理样品的接触电阻均逐渐降低。当退火温度保持 700 °C、退火时间由 1 h 增至 5 h 时,FeCrNiMnMo_{0.1}合金的接触电阻由 14.38 mΩ/cm² 逐渐增大至 15.91 mΩ/cm²,增大了 10%,表明 FeCrNiMnMo_{0.1}合金的接触电阻随退火时间的增加而增大。当退火时间保持 5 h 不变,退火温度由 700 °C 增加至 900 °C 时,接触电阻从 15.91 mΩ/cm² 减小到 13.53 mΩ/cm²,减小了 15%,表明 FeCrNiMnMo_{0.1}合金的接触电阻随退火温度的升高而减小。



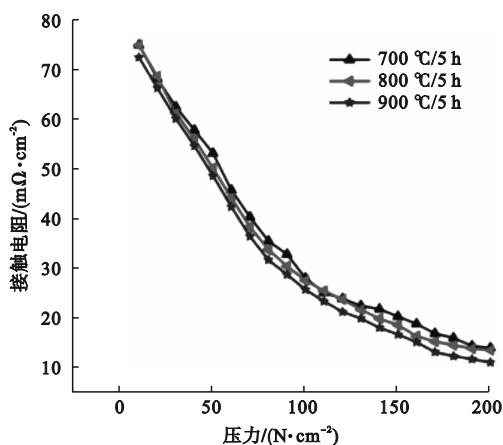
(a) SEM图



(b) 激光共聚焦测试

图7 FeCrNiMnMo_{0.1}经700 °C退火5 h后的腐蚀形貌Fig.7 Corrosion morphology of FeCrNiMnMo_{0.1} after annealing at 700 °C for 5 h

(a) 不同退火时间



(b) 不同退火温度

图8 热处理工艺对 FeCrNiMnMo_{0.1}合金接触电阻的影响Fig.8 Effect of heat treatment on contact resistance of FeCrNiMnMo_{0.1} alloys

3 结论

本文采用真空电弧熔炼法制备了 FeCrNiMn-Mo_{0.1}高熵合金,并对其进行退火处理,研究了退火工艺对其结构及耐蚀性的影响,结论如下。

1) FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金退火处理后为 FCC + σ 两相固溶体。降低退火温度、延长退火时间可抑制 σ 相生成,有助于制备高耐腐蚀性的高熵合金。

2) FeCrNiMnMo_{0.1}高熵合金电化学测试结果显示,退火温度 700 °C、退火时间 5 h 的合金表现出较好的耐蚀性,其自腐蚀电位为 -0.272 V,自腐蚀电流为 1.95×10^{-4} A/cm²,且在 0.6 V (vs. SCE) 恒电位极化下的稳定腐蚀电流为 4.81×10^{-5} A/cm²。与铸态合金相比,自腐蚀电位提高了 0.067 V、自腐蚀电流密度降低了 30%,恒电位极化电流密度减小了 81%。说明适当的退火处理可提升合金的耐蚀性。

3) 退火温度 700 °C、退火时间 5 h 的合金,接触电阻为 $15.91 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2 @ 140 \text{ N}/\text{cm}^2$ 。

参考文献 (References):

- [1] ZAGORAIU E, KRISHAN S, SIRIWARDANA A, et al. Performance of stainless-steel bipolar plates (SS-BPPs) in polymer electrolyte membrane water electrolyser (PEMWE): a comprehensive review [J]. Compounds, 2024, 4 (2): 252 - 267.
- [2] ASRI N F, HUSAINI T, SULONG A B, et al. Coating of stainless steel and titanium bipolar plates for anticorrosion in PEMFC; a review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (14): 9135 - 9148.
- [3] LIN M T, WAN C H, WU W T. Comparison of corrosion behaviors between SS304 and Ti substrate coated with (Ti, Zr) N thin films as metal bipolar plate for unitized regenerative fuel cell [J]. Thin Solid Films, 2013, 544: 162 - 169.
- [4] LI D G, WANG J D, CHEN D R, et al. Molybdenum addition enhancing the corrosion behaviors of 316L stainless steel in the simulated cathodic environment of proton exchange membrane fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (17): 5947 - 5957.

(下转第 72 页)