

# N80 油套管钢转化膜的电化学性能研究

李金波, 郑茂盛

西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049

**摘要:**利用交流阻抗技术(EIS)研究了 N80 油套管钢在 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中所成转化膜的电化学性能,用莫特-肖特基曲线分析了成膜电位、测试频率及 Cl<sup>-</sup> 浓度对转化膜半导体性能的影响.结果表明:转化膜呈 n 型半导体特征;随成膜电位增加,膜的容抗和施主密度减小;随 Cl<sup>-</sup> 浓度增加,膜的容抗和施主密度增加,膜的点蚀加剧.

**关键词:**钝化膜;交流阻抗;莫特-肖特基分析

中图分类号: TG179 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2006)04-0249-03

## INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF PASSIVE FILM FORMED ON N80 OIL-TUBULAR STEEL

LI Jin-bo, ZHENG Mao-sheng

State Key Laboratory of Mechanical Behaviors for Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049

**ABSTRACT:** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technology was used to reveal the electrochemical behavior of passive film formed on N80 oil-tubular steel in 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> solution. On base of Mott-Schottky analysis, the effect of measured frequency, film formation potentials and Cl<sup>-</sup> concentration on semiconducting properties of passive film were discussed. The results showed that with increasing film formation potentials, the capacitance and donor density of the passive film decrease. With increasing Cl<sup>-</sup> content the capacitance and donor density of the passive film increase. The addition of Cl<sup>-</sup> enhance the occurrence of pitting corrosion of the passive film.

**KEY WORDS:** passive film; electrochemical impedance spectroscopy(EIS); Mott-Schottky analysis

碳钢是输送石油和天然气的管线钢和油套管钢的主要材料.在油气开采和输送过程中,二氧化碳极易造成油套管钢的腐蚀失效,往往会造成巨大的经济损失和灾难性事故的发生<sup>[1]</sup>.转化膜处于基体材料和腐蚀介质之间,可以保护金属或合金免受进一步的腐蚀.一般而言,金属或合金表面所形成钝化膜呈半导体性能,而金属或合金的耐腐蚀性能与钝化膜的电性能,特别是半导体性能密切相关.研究钝化膜的电性能可以深入了解钝化膜的形成、破裂以及溶解速度等,这对于缓解和防止腐蚀的发生具有十分重要的意义.N80 钢是常用的油套管材料,其主要成分为 Fe.已有许多学者对 Fe 和不锈钢的钝化膜进行了大量研究<sup>[2~4]</sup>.但很少有关于 N80 油套管钢转化膜的半导体性能的研究.本文借助于交流阻抗测试技术旨在研究成膜电位、测试频率、Cl<sup>-</sup> 浓度对 N80 油套管钢转化膜的半导体性能的影响.

## 1 实验方法

工作电极材质为取自 N80 油套管钢的圆片状试样,化学成分(mass, %): 0.24 C, 0.22 Si, 1.19 Mn, 0.013 P, 0.004 S, 0.036 Cr, 0.021 Mo, 0.028 Ni, 余 Fe.实验面积为 0.785 cm<sup>2</sup>.实验前,工作电极用 SiC 水砂纸逐级打磨至 800#,用蒸馏水清洗,丙酮除油,重蒸馏水清洗,待用.电化学测试由 EG&G 公司的 M237A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器完成.电解池选用 EG&G 公司的 1 L 容积的玻璃电解池,辅助电极选用大面积石墨惰性电极,参比电极选用饱和甘汞电极.膜的 Mott-Schottky 曲线测试所采用的频率范围为:5 mHz~20 kHz,阻抗测量信号幅值为 10 mV 正弦波,电位扫描区间为 0 V~1 V,扫描速度为 40 mV/s.实验介质由分析纯化学试剂和蒸馏水配制组成的 NaCl 溶液.介质浓度分别为:0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 + 0.01 mol/L NaCl、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 + 0.03 mol/L NaCl、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 + 0.05 mol/L NaCl、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 + 0.07 mol/L NaCl、0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 水溶液 + 0.09 mol/L NaCl.

收稿日期:2005-02-19 初稿;2006-05-10 修改稿

作者简介:李金波(1966-),男,博士,主要从事油套管损伤及综合治理技术等研究.

Tel: 13909185338 E-mail: lijnbo6036@163.com

## 2 结果与讨论

### 2.1 理论分析

许多金属氧化物膜呈现半导体性质,可以用固体物理中的 Mott-Schottky 理论来进行描述.当膜与溶液接触时,半导体膜与溶液分别带相反的电荷,半导体膜的过剩电荷分布在空间电荷层内,在空间电荷层显示耗尽层时,空间电荷电容(C)与电位(E)可以用 Mott-Schottky 方程来进行分析<sup>[5,6]</sup>;对于 n 型半导体膜,空间电荷电容(C)与电位(E)的关系如下:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (E - E_{FB} - \frac{KT}{e}) \quad (1)$$

其中  $\epsilon_0$  为真空电容率( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\epsilon$  为室温下钝化膜的介电常数,本文取为 15.6<sup>[7]</sup>,  $N_D$  为施主浓度和受主浓度,  $E_{FB}$  为平带电位,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度,  $e$  为电子电量( $1.602 \times 10^{-19}$  C),室温下  $KT/e$  约为 25 mV,可以忽略不计.在进行 Mott-Schottky 分析时,假设测定的电容主要对应于空间电荷电容<sup>[7-9]</sup>,其他串联电容像 Helmholtz 电容,表面电容可以忽略不计.这样在耗尽层测试电容的  $C^{-2}$  就会与电位  $E$  较好地符合 Mott-Schottky 方程,可以根据 Mott-Schottky 图中  $C^{-2}$  与电位  $E$  直线的斜率可以求得施主密度  $N_D$ ,然后根据直线的截距可以求得平带电位  $E_{FB}$ .

### 2.2 实验结果讨论

**2.2.1 极化曲线** 图 1 是 N80 钢在 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  与不同浓度 NaCl 溶液中所测得的极化曲线.从图中可以看出 N80 钢在 0 V ~ 0.9 V 区间内处于稳定钝化状态,在电位大于 0.9 V 电极处于过钝化状态.  $\text{Cl}^-$  对 N80 钢在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中的钝化效应有着较强的影响,实验中发现随着  $\text{Cl}^-$  浓度的增加,钝化区间减小,当  $\text{Cl}^-$  含量大于 0.05 mol/L 时,已无钝化现象存在.实验结束后可以观察到添加  $\text{Cl}^-$  的试样表面有明显的点蚀现象发生,而且随  $\text{Cl}^-$  浓度增加转化膜的点蚀现象呈增加趋势,表明  $\text{Cl}^-$  是导致转化膜点蚀的主要因素.

**2.2.2 不同测试频率下转化膜的 Mott-Schottky 曲线** 图

2 是 N80 钢在 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  溶液中 0.6 V 下钝化 2 h 所得转化膜,然后采用不同测试频率所得的 Mott-Schottky 曲线.可以看出,(1)  $C^{-2} \sim E$  曲线在 0 V ~ 0.6 V 范围内呈直线,斜率为正,表明转化膜呈 n 型半导体特性;(2)直线的斜率随外加频率的减小而减小,结合 M-S 方程可以得到,膜的施主密度随外加频率的减小而增加.转化膜的 M-S 直线的斜率随测试频率的变化而变化,表明转化膜为深重掺杂膜,膜的导带和价带之间存在着大量施主密度<sup>[10]</sup>.关于电容频率弥散的机制,目前尚不十分清楚,可能是由于载流子的不均匀分布、膜的无定形性、空间电荷层中存在深能级、表面态电容响应对测量电容的贡献、表面粗糙度因子以及耗尽层中的介电弛豫等.

**2.2.3 成膜电位对膜的半导体性能的影响** 成膜电位对膜的半导体性能有显著的影响,图 3 为先将工作电极在不同成膜电位下分别成膜 2 h,然后采用 1 kHz 的测试频率测试所得的 Mott-Schottky 曲线,表 1 为不同成膜电位所成膜内的施主密度.可以看出,随着成膜电位的增加 M-S 直线的斜率增加,膜的施主密度随成膜电位的增加而减小,达到了  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  的数量级.已有实验表明 Fe 转化膜呈双层结构,外层主要为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,内层主要成份是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,两者均为倒置的尖

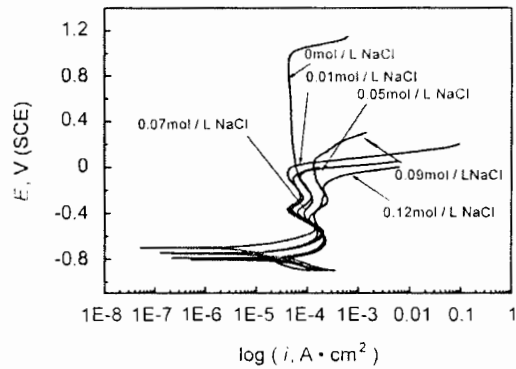


Fig.1 Polarization curves of N80 steel in various electrolytes

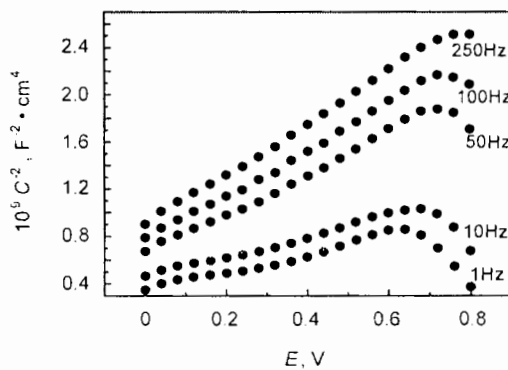
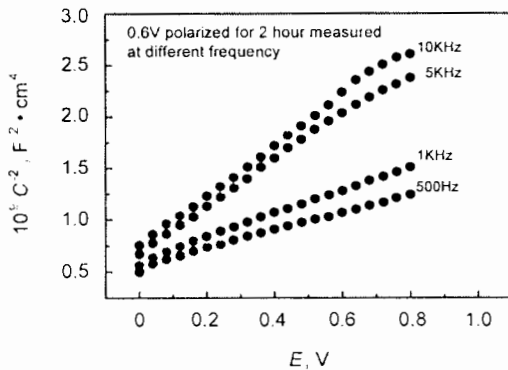


Fig.2 Mott-Schottky plots of passive film formed on N80 steel at 0.6V for 2h in 0.5 mol/L  $\text{NaHCO}_3$  solution

Table 1 Donor density of film formed at various potentials

film formation potential, V	0	0.2	0.4	0.6	0.8
$N_D, \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$	9.192	7.18	6.35	4.46	3.39

Table 2 Donor density of film measured at different electrolyte

chlorine concentration, mol/L	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
$N_D, \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$	1.937	2.703	2.592	3.78	4.152	4.627

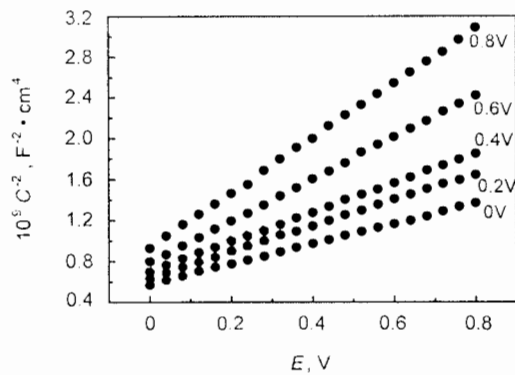


Fig. 3 Mott-Schottky plots of passive film formed on N80 steel at various formation potentials for 2 h in 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> solution

晶石结构<sup>[11-13]</sup>. 可将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 看成是具有部分阳离子空缺的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 可看成是掺杂了有晶间 Fe(II) 的缺陷 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此 Fe 转化膜中的缺陷包括晶间 Fe(II) 离子、氧离子空位和 Fe(III) 离子空位, 然而铁离子的半径相对较大, 考虑到跃迁能量障碍, 因此铁转化膜中的主要缺陷为氧空位. 由于 N80 油套管钢的主要成分为铁, 所以 N80 钢转化膜的主要缺陷类型为氧空位. 在较低电位下, 膜中二价铁的含量较大一些, 膜中氧空位浓度含量相对高一些; 随着成膜电位的正移, 二价铁被氧化成三价铁, 膜的形成越完整, 膜内缺陷浓度减小, 从而膜内氧空位浓度含量降低, 进而施主密度降低, 表现在 M-S 直线上为直线的斜率随成膜电位的正移而增大.

#### 2.2.4 Cl<sup>-</sup> 浓度对膜的半导体性能的影响

Cl<sup>-</sup> 对铁和许多合金转化膜的点蚀现象有明显的促进作用, 因为点蚀的形成及其发展非常隐蔽, 容易造成材料失效, 设备损伤乃至环境的灾难性破坏. 依据 PDM 模型<sup>[14]</sup>, 溶液中的 Cl<sup>-</sup> 以水合氯离子的形式 (Cl<sup>-</sup> · 6H<sub>2</sub>O) 吸附在膜/溶液界面, 通过 Mott-Schottky Pair 反应与膜中的氧空位结合产生氧空位/金属离子了空缺对, 生成的氧空位又可以与膜/溶液界面其他的 Cl<sup>-</sup> 继续反应, 产生更多的金属离子了空缺. 多余的阳离子空位穿过转化膜抵达基体/膜界面与基体金属原子结合, 大量的阳离子空位到达此处积累与基体金属原子结合, 使得膜与基体的分离, 从而造成点蚀的发生. 因此转化膜中含有越多的氧空位和金属离子了空缺, 即转化膜中的施主或受主的浓度越大, 转化膜越容易受到破坏. 图 4 是 0.6 V 下极化 2 h 所得转化膜在不同浓度氯离子溶液中所获得的 M-S 曲线, 可以看出, 在 0 V~0.8 V 电位区间内 C<sup>-2</sup>~E 呈良好的直线关系, 直线斜率随溶液中氯离子浓度增加而减小, 说明膜中施主密度随溶液中氯离子浓度增加而增加, 表明氯离子的加入可以增加膜内的施主密度, 从而引发点蚀的发生.

### 3 结论

1. N80 油套管钢在 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 溶液中所形成的转化膜呈 n 型半导体特性, 膜内施主密度达 10<sup>21</sup> cm<sup>-3</sup>;
2. 随着测试频率的降低, M-S 直线的斜率降低, 表现出频率弥散效应;
3. 随着成膜电位增加, 转化膜的电容和施主密度减小;

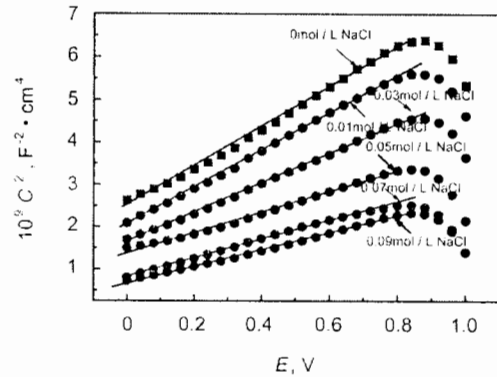


Fig. 4 Mott-Schottky plots of passive film formed on N80 steel at 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> for 2 h measured in 0.5 mol/L NaHCO<sub>3</sub> + various Cl<sup>-</sup> content solutions

4. 氯离子的加入显著增加了膜内施主密度, 增加了点蚀现象的发生.

#### 参考文献:

- [1] Moraes F D, Shadley J R, Chen J F, et al. Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Product Scales Related to Environmental Conditions[A]. Corrosion 2000[C], Orlando, Florida, paper no. 30.
- [2] Dirz-Perez, Corostiza P, Sanz F, et al. First stage of electrochemical growth of passive film on iron[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: B137.
- [3] Krishnamurthy B, While R E, Ploehn H J. Simplified point defect model for growth of anodic passive films on iron[J]. Electrochim. Acta, 2002, 47: 3375.
- [4] Hakiki N E, Montemor M F, Ferreira M G S, et al. Semiconducting properties of thermally grown oxide films on AISI 304 stainless steel[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 687.
- [5] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive film on tungsten[J]. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1875.
- [6] Stimming U. Passivity of Metals and Semiconductors[M]. Amsterdam: Elsevier, 1983. 477.
- [7] Schmuki P, Böhni H. Illumination effects on the stability of the passive on iron[J]. Electrochim Acta, 1995, 40(6): 775.
- [8] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. The electronic structure of the passive film on tungsten[J]. Electrochim. Acta, 2000, 45 (12): 1875.
- [9] Büchler M, Schmuki P, Böhni H. A light reflectance technique for thickness measurements of passive films[J]. Electrochimica Acta, 1997, 43(5/6): 635.
- [10] Zheng Y M, Luo J L. Electronic band structure of passive film on X70 pipeline steel[J]. Electrochim. Acta, 2003, 48: 3551.
- [11] Bojinov M, Laitinen T, M-Kel-K, et al., Conduction mechanism of the passive film on iron based on electric impedance and resistance measurements[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148: B243.
- [12] Krishnamurthy B, White R E, Ploehn H J. Simplified point defect model for growth of anodic passive films on iron[J]. Electrochim Acta, 2002, 47: 3375.
- [13] Rees E E, Ryan M P, Mcphail D S. An STM study of the nanocrystalline structure of the passive film on iron[J]. Electrochem. Solid-State letters, 2002, 5: B21.
- [14] Macdonald D D. The Point Defect Model for the Passive State[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 3434.