

HCO₃⁻对超级 13Cr 马氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影响

吕乃欣^{1,2}, 刘开平¹, 尹成先², 付安庆², 訾杨³, 雷晓维⁴

(1.长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710064; 2.中国石油集团石油管工程技术研究院 石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077; 3.西安建筑科技大学 冶金工程学院, 西安 710055; 4.西北工业大学 理学院, 西安 710072)

摘要: **目的** 研究在 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中, 研究 HCO₃⁻对超级 13Cr 马氏体不锈钢的钝化及点蚀行为的影响。**方法** 采用动电位极化、恒电位极化、Mott-Schottky 曲线、电化学阻抗谱等电化学测试手段, 并结合 3D 超景深显微镜进行点蚀形貌观察, 研究超级 13Cr 马氏体不锈钢的电化学腐蚀行为。**结果** 随着 HCO₃⁻浓度的增加, 超级 13Cr 的钝化区间变宽, 点蚀电位向正向移动, 稳态点蚀发生的敏感性降低。HCO₃⁻减少了超级 13Cr 亚稳态点蚀数量, 降低了亚稳态点蚀电流密度峰值的平均值。随着 HCO₃⁻浓度的增大, 超级 13Cr 钝化膜电阻 R_f 升高, 电荷转移电阻 R_{ct} 升高, 钝化膜电容 C_f 逐渐减小。HCO₃⁻使得超级 13Cr 钝化膜半导体特性由 n 型转变为 n+p 型双极性, 且随着溶液中 HCO₃⁻浓度的增大, 钝化膜中的施主密度 N_D 和受主密度 N_A 减小。**结论** HCO₃⁻的加入使得超级 13Cr 不锈钢钝化膜厚度增大, 钝化膜内点缺陷密度降低, 对基体的保护作用增强, 抑制了超级 13Cr 的亚稳态和稳态点蚀发生。

关键词: 超级 13Cr 不锈钢; HCO₃⁻; 稳态点蚀; 亚稳态点蚀; 钝化膜特性

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)05-0036-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.05.006

Effect of HCO₃⁻ on Passivation and Pitting Behavior of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel

LYU Nai-xin^{1,2}, LIU Kai-ping¹, YIN Cheng-xian², FU An-qing², ZI Yang³, LEI Xiao-wei⁴

(1.School of Material Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2.State Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, CNPC Tubular Goods Research Institute, Xi'an 710077, China; 3.School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 4.School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the influence of HCO₃⁻ on the passivation and pitting behavior of super 13Cr martensitic stainless steel in 0.1 mol/L NaCl containing borate acid buffer solution. Potentiodynamic and potentiostatic polarization

收稿日期: 2019-03-20; 修订日期: 2019-04-29

Received: 2019-03-20; Revised: 2019-04-29

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05051); 中国石油天然气股份有限公司重大科技专项 (2018E-1809); 陕西省创新人才推进计划-青年科技新星项目 (2017KJXX-03); 陕西省重点研发计划项目 (2018ZDXM-GY-171)

Fund: Supported by National Science and Technology Key Project(2016ZX05051), Petro-China Science and Technology Key Project (2018E-1809), and Shaanxi Innovative Talents Promotion Plan-the Young Star of Science and Technology Project (2017KJXX-03), Key Research and Development Program of Shaanxi Province (2018ZDXM-GY-171).

作者简介: 吕乃欣 (1985—), 男, 在读博士, 高级工程师, 主要研究方向为石油管材及装备的腐蚀与防护。邮箱: lvnx@cnpcc.com.cn

Biography: LYU Nai-xin(1985—), Male, Ph.D. student, Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of tubular goods and petroleum equipments. E-mail: lvnx@cnpcc.com.cn

tests, Mott-Schottky analysis and electrochemical impedance spectroscopy measurements were adopted to observe the pitting morphology and study the electrochemical corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel in combination with 3D ultra-depth-of-field microscope. The passive region of super 13Cr was enlarged with the increase of HCO_3^- concentration, thus contributing to more positive pitting potential and decreasing the sensitivity of stable pitting. HCO_3^- reduced the metastable pitting of super 13Cr and reduced the average value of peak current density of metastable pitting. With the increase of HCO_3^- concentration, the passivation film resistance R_f and the charge transfer resistance R_{ct} of super 13Cr increased, but the passivation film capacitance C_f decreased. The presence of HCO_3^- changed the semiconductivity of the passive film from n-type to n+p type and the donor density N_D and acceptor density N_A in passivation film decreased with the increase of HCO_3^- concentration. The addition of HCO_3^- effectively thickens the passive film of super 13Cr stainless steel and lowers the density of point defects in the passive film, which thereby enhances the protective effect of the passive film on the steel matrix and inhibits the occurrence of metastable and stable pitting corrosion of super 13Cr.

KEY WORDS: super 13Cr martensitic stainless steel; HCO_3^- ; stable pitting; metastable pitting; passive film properties

随着油田勘探开发的不断深入, 井下油套管柱所面临的腐蚀环境日趋苛刻, 井底 CO_2 含量不断升高, 地层水矿化度含量、 Cl^- 含量不断增大, 普通碳钢类管材已无法满足严酷工况的需要^[1-2]。超级 13Cr 马氏体不锈钢因为良好的力学性能、适中的价格、优良的耐 CO_2 腐蚀以及一定的耐点蚀能力而被广泛应用^[3-5]。

侵蚀性阴离子 Cl^- 是造成不锈钢发生点蚀的主要原因^[6-8]。油田高矿化度地层水中除含有 Cl^- 之外, 还含有大量的 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子。水溶液中多种阴离子共存时, 不同阴离子之间会发生交互作用, 对金属材料的点蚀行为以及钝化膜特性产生重要影响^[9-13]。唐娟等^[9]研究发现, 含 Cl^- 溶液中 SO_4^{2-} 的加入可以提高 316L 的耐点蚀能力, 但在点蚀发生以后, 随着 SO_4^{2-} 浓度的升高, 点蚀坑内部和边缘形态更加复杂, 腐蚀坑的周长面积比明显增大。NIU Li-Bin 等人^[10]采用电化学方法结合表面形貌分析, 研究了 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 共存条件下, 90 °C 模拟锅炉水中 13Cr 和 3.5NiCrMoV 材料的缝隙腐蚀行为, 发现在含 100 mg/L Cl^- 的水溶液中, 50 mg/L SO_4^{2-} 的加入同时抑制了 13Cr 和 3.5NiCrMoV 的缝隙腐蚀行为, 但是加重了 3.5NiCrMoV 缝隙内部均匀腐蚀程度。廖家兴等人^[11]的研究结果表明, 在含 0.5% Cl^- 的水溶液中, 当 SO_4^{2-} 的质量分数小于 0.42% 时, 含有 SO_4^{2-} 时的 316 不锈钢临界点蚀温度比不含时要高, 但是当 SO_4^{2-} 的质量分数大于 0.42% 时, 试验结果相反。ZUO Yu 等人^[12]发现, 在含 Cl^- 的水溶液中, PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 四种阴离子均可以抑制 316L 不锈钢亚稳态点蚀的形核, 且抑制能力顺序为: $\text{PO}_4^{3-} > \text{CrO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ 。王长罡等人^[13]研究表明, 在不同浓度配比的 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 混合溶液中, SO_4^{2-} 提高了 Cu 点蚀的诱发能力, HCO_3^- 降低了 Cu 点蚀的诱发能力。目前, 针对阴离子对金属材料点蚀行为的影响, 主要集中于研究 SO_4^{2-} 与 Cl^- 之间的相互作用, 但是关于 HCO_3^- 对金属材料, 特别是不锈钢材料钝化行为及点蚀行为影响的研究鲜有报道。

文中采用动电位极化、恒电位极化、Mott-Schottky 曲线、电化学阻抗谱等电化学测试手段, 并结合 3D 超景深显微镜进行点蚀形貌观察, 研究了在含 Cl^- 的硼酸缓冲溶液中, HCO_3^- 对超级 13Cr 马氏体不锈钢的钝化行为以及点蚀行为的影响, 以期明确 HCO_3^- 对超级 13Cr 马氏体不锈钢钝化膜特性、亚稳态点蚀和稳态点蚀的作用。

1 实验

1.1 材料及溶液

本实验所用材料为 JFE 超级 13Cr 马氏体不锈钢, 其化学成分见表 1。实验溶液为 0.1 mol/L $\text{NaCl} + x\text{NaHCO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5$ mol/L)。为保持试验过程中溶液的 pH 值以及 HCO_3^- 水解恒定, 电化学腐蚀试验在 pH=8.4 的硼酸缓冲液 (0.2 mol/L) 中进行。实验温度为 28 °C。

表 1 实验用超级 13Cr 马氏体不锈钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of super 13Cr martensite steel used in experiment

| | | | | | | | wt% |
|-------|-------|------|------|------|------|-------|--------|
| C | Cr | Ni | Mo | Si | Mn | P | S |
| 0.027 | 12.87 | 5.32 | 2.20 | 0.18 | 0.47 | 0.022 | <0.005 |

1.2 电化学试验

将试样加工成直径为 15 mm、厚度为 5 mm 的圆片, 用 Cu 导线连接, 非工作面用环氧树脂密封, 电极面积为 7.06 cm^2 。实验前, 试样表面使用 SiC 砂纸逐级打磨至 1500#, 去离子水冲洗后用无水乙醇清洗, 再用去离子水冲洗, 吹干待用。采用 Princeton Applied Research 公司生产的 P4000A 电化学工作站进行电化学测试。采用常规的三电极体系进行电化学试验, 工作电极为超级马氏体不锈钢圆片试样, 辅助电极为大面积铂网, 参比电极为饱和 Ag/AgCl 电极, 鲁金毛细管中加入饱和 KCl 溶液。

在电化学实验前,首先将试样于 -1 V (vs. OCP)下阴极极化 5 min ,以去除试样表面在空气中形成的氧化膜。体系稳定 1 h 后进行相应电化学试验。其中,动电位极化曲线的扫描电位区间为 $-0.1\sim 1.5\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl),扫描速率为 0.5 mV/s ,当电流密度超过 $1\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 时停止试验。在开路电位下进行电化学阻抗谱(EIS)测试,测试频率为 $10^{-2}\sim 10^5\text{ Hz}$,阻抗测量信号为幅值 10 mV 的正弦波。Mott-Schottky分析的电位区间为 $-0.35\sim 1.1\text{ V}$ (vs. Ag/AgCl),电位扫描速率为 25 mV/s 。为研究亚稳态点蚀,选取 200 、 300 mV (vs. Ag/AgCl)进行恒电位极化。极化时间分别为 7200 、 2100 s 。对极化后的试样采用 3D 超景深显微镜观察点蚀形态。

2 结果与讨论

2.1 动电位极化曲线

超级 13Cr 在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的动电位极化测试结果如图1所示。在不同试验溶液中,超级 13Cr 的阳极极化区都显示出了钝化特征。当 HCO_3^- 浓度小于 0.2 mol/L 时,试样阴极极化区几乎重合在一起,且自腐蚀电位变化不大,说明此浓度范围内, HCO_3^- 浓度对超级 13Cr 的阴极反应影响较小。当 HCO_3^- 浓度增加至 0.5 mol/L 时,溶液中氧的溶解量减小,使得自腐蚀电位由 -221 mV 负移至 -315 mV ,这与添加其他阴离子对不锈钢阴极反应的影响类似^[14]。随着 HCO_3^- 浓度的增加,超级 13Cr 的钝化区间变宽,点蚀电位向正向移动,稳态点蚀发生的敏感性降低,特别是当 HCO_3^- 浓度增加至 0.5 mol/L 时,动电位极化曲线进入全面腐蚀的过钝化状态,试样表面未发生点蚀。因此, HCO_3^- 的加入抑制了超级 13Cr 的稳态点蚀。另外,动电位极化曲线上电位大约为 625 mV (vs. Ag/AgCl)位置处,电流出现了一个峰a,这可能对应着 Cr_2O_3 氧化成 CrO_4^{2-} 的电化学反应^[15]。

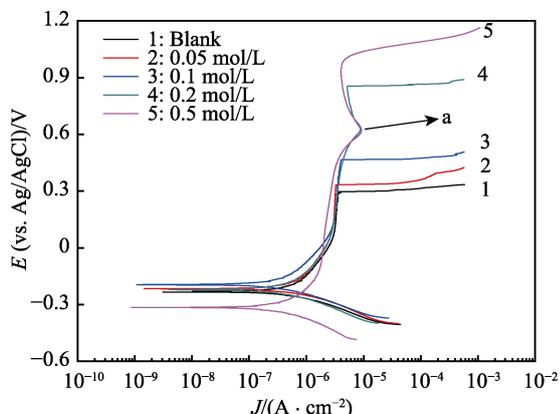


图1 超级 13Cr 在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的动电位极化曲线

Fig.1 Potentiodynamic polarization curves of super 13Cr in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations

对不同 HCO_3^- 浓度体系下极化到 $1\times 10^{-3}\text{ A/cm}^2$ 的试样表面进行微观形貌观察,结果如图2所示。相对于不添加 HCO_3^- 时的试样表面,添加 0.1 mol/L HCO_3^- 的超级 13Cr 试样表面点蚀坑的数量减少,说明点蚀被抑制。这与图1所得试验结果相一致。

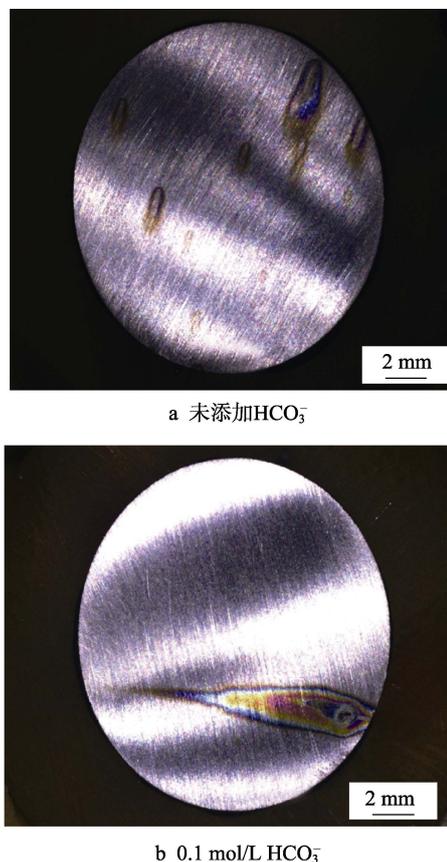


图2 超级 13Cr 在不同 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中动电位极化后的点蚀形态

Fig.2 Pitting morphology of super 13Cr after potentiodynamic polarization in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions without HCO_3^- (a) and with 0.1 mol/L HCO_3^- (b)

当加入非侵蚀性阴离子 HCO_3^- 后, HCO_3^- 与 Cl^- 在钝化膜表面的活性点处发生竞争性吸附,原先可能发生亚稳态点蚀的形核点被 HCO_3^- 吸附占据,减少了萌生亚稳态点蚀活性点的数量。当 HCO_3^- 含量足够大时,钝化膜表面的活性点完全被 HCO_3^- 吸附聚集,则亚稳态点蚀被完全抑制。

2.2 恒电位极化曲线

选取 200 mV (vs. Ag/AgCl,该电位下所有 HCO_3^- 浓度试验溶液中的超级 13Cr 均处于钝化区间)和 300 mV (vs. Ag/AgCl,该电位处于超级 13Cr 在一些 HCO_3^- 试验溶液中的点蚀电位附近)对超级 13Cr 不锈钢进行恒电位极化。极化时间分别为 7200 s 以及 2100 s ,试验结果如图3所示。

施加电位为 200 mV (vs. Ag/AgCl)时,超级 13Cr 在不同浓度 HCO_3^- 的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中

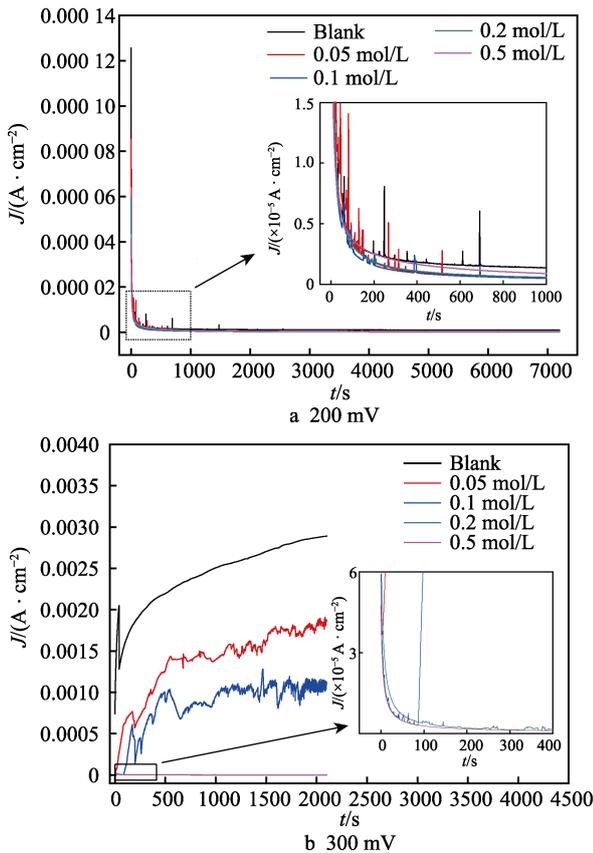


图 3 超级 13Cr 不锈钢在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的恒电位极化曲线
 Fig.3 Potentiostatic polarization curves of super 13Cr in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations

的恒电位极化结果如图 3a 所示。可以看出, 经过 7200 s 恒电位极化, 所有曲线的电流密度都逐渐趋于稳定状态。在 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中添加 HCO_3^- 后, 超级 13Cr 试样的稳态电流密度降低了一个数量级。说明添加 HCO_3^- 后, 钝化膜的保护性升高。

施加电位 300 mV (vs. Ag/AgCl) 时, 超级 13Cr 在不同浓度 HCO_3^- 的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的恒电位极化结果如图 3b 所示。可以看出, 经过 2100 s 恒电位极化, 不同 HCO_3^- 浓度下超级 13Cr 的电流密度变化趋势不同。当 HCO_3^- 浓度大于 0.1 mol/L 时, 电流密度随极化时间的延长而减小, 并达到稳态。该趋势与在同种浓度下施加电位为 200 mV (vs. Ag/AgCl) 时的变化趋势相类似, 说明该试验条件下亚稳态点蚀被抑制。一般而言, 当电流密度大于 $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 时, 即可认为发生稳态点蚀^[16]。当 HCO_3^- 浓度小于 0.1 mol/L 时, 电流密度呈增大的趋势, 且电流密度值超过了上述阈值, 故试样表面已经发生了稳态点蚀。随着 HCO_3^- 浓度的增加, 发生稳态点蚀的点蚀诱导时间延长, 电流密度的增长速率减小, 且趋于稳态时的电流密度降低, 稳态点蚀的生长速率变缓。说明 HCO_3^- 的加入抑制了稳态点蚀的生长。

为进一步研究 HCO_3^- 对超级 13Cr 亚稳态点蚀的影响, 对施加电位为 200 mV (vs. Ag/AgCl) 时的恒电位极化结果进行统计分析。一般认为, 恒电位极化曲线中的每一个电流波动 (电流峰) 代表一个腐蚀活性点的形核、生长以及再钝化的亚稳态点蚀过程^[17]。每 200 s 统计一次电流峰的出现次数, 即亚稳态点蚀数量, 亚稳态点蚀的累积数量用 N_t 表示, 统计结果如图 4a 所示。当溶液中 HCO_3^- 浓度为 0.05 mol/L 时, N_t 值降低, 亚稳态点蚀总数降为 45 个/ cm^2 。虽然在 7200 s 后仍未达到稳定, 但是同不含 HCO_3^- 试验溶液相比, 电流峰出现的频率在极化曲线的后半段明显减少。说明 HCO_3^- 浓度为 0.05 mol/L 时, 在 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中, HCO_3^- 对超级 13Cr 亚稳态点蚀的形核已经起到了抑制作用。随着 HCO_3^- 浓度的增大, 亚稳态点蚀总数减少, 且达到稳定的时间缩短, HCO_3^- 对超级 13Cr 亚稳态点蚀形核的抑制作用增强。当溶液中 HCO_3^- 浓度为 0.5 mol/L, 亚稳态点蚀总数为 0。此时阳极电流主要供给试样表面均匀的氧化以及钝化膜的均匀生长, 不存在与亚稳态点蚀形核以及再钝化有关的电流瞬态波动, 即试样表面未形成易诱发亚稳态点蚀的腐蚀活性点, 超级 13Cr 的亚稳态点蚀形核被完全抑制。

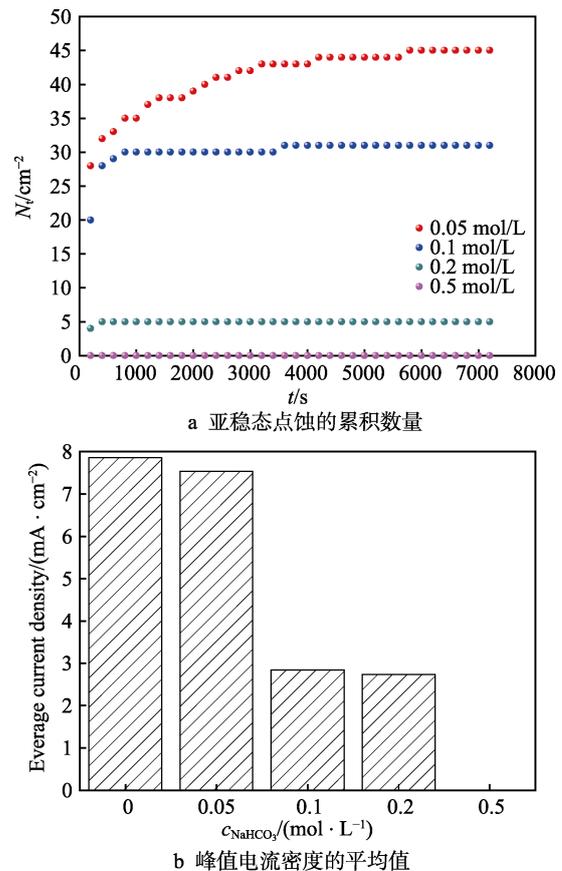


图 4 超级 13Cr 在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的亚稳态点蚀结果分析
 Fig.4 Metastable pitting of super 13Cr in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations: a) Accumulated quantities of metastable pitting; b) Mean value of peak current density of metastable pitting

在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中, 超级 13Cr 的亚稳态点蚀电流密度峰值的平均值结果如图 4b 所示。当 HCO_3^- 浓度大于 0.1 mol/L 时, 亚稳态点蚀电流密度峰值的平均值明显减小。一般而言, 亚稳态点蚀电流密度的峰值越大, 形核的亚稳态点蚀越难以立即再钝化, 其转入亚稳态点蚀生长阶段的可能性越大^[18]。因此, HCO_3^- 的加入使得已经形核的亚稳态点蚀更容易发生再钝化, 从而抑制了亚稳态点蚀的生长。

2.3 EIS 曲线

在 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中加入不同浓度 HCO_3^- 后, 超级 13Cr 的阻抗谱如图 5 所示。随着 HCO_3^- 浓度的增大, 图 5a 中的容抗弧半径以及图 5c 中阻抗模值 $|Z|$ 均增大, 说明 13Cr 表面钝化膜对金属基体的保护性升高。采用图 6 的等效电路对阻抗谱

进行解析, 该电路图也被其他研究者使用过^[19-20], 拟合结果见表 2。其中, R_s 是溶液电阻, R_{ct} 是电荷转移电阻, R_f 是钝化膜电阻, CPE_f 是双电层常相位角元件, CPE_{dl} 是钝化膜常相位角元件, C_f 是钝化膜电容, C_{dl} 是双电层电容。随着 HCO_3^- 浓度的增大, 钝化膜电阻 R_f 升高, 电荷转移电阻 R_{ct} 升高, 而钝化膜电容 C_f 逐渐减小, 说明 HCO_3^- 浓度的增大使得钝化膜对基体的保护作用增强。钝化膜厚度 L_{ss} 与钝化膜电容 C_f 之间存在以下关系^[21]:

$$L_{ss} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon}{C_f} \quad (1)$$

式中: ϵ_0 为真空电容率; ϵ 为膜介电常数。

由式 (1) 可知, 膜电容 C_f 与钝化膜厚度 L_{ss} 成反比关系, 即随着 HCO_3^- 浓度增大, 钝化膜增厚。这可能是由于加入的 HCO_3^- 在不锈钢表面形成了一层溶解度相对较低的 FeCO_3 或者 CrCO_3 保护性盐膜造成的。

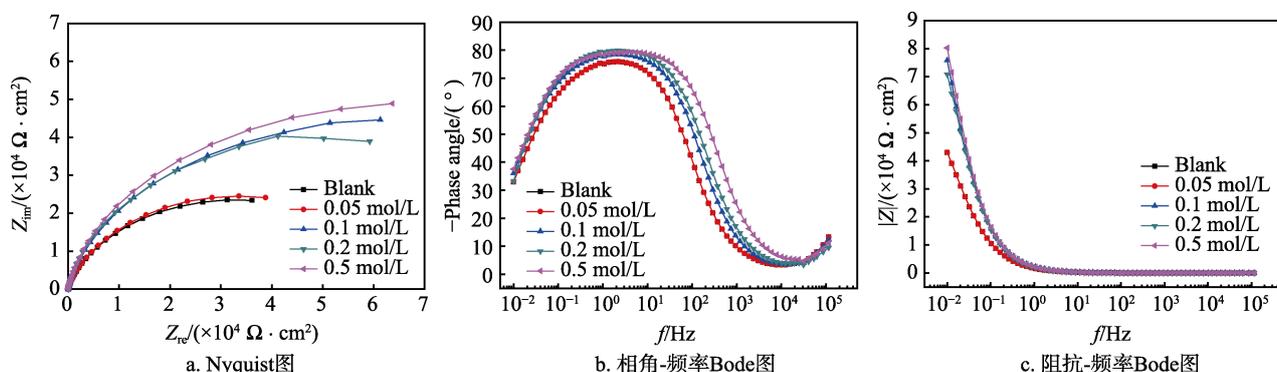


图 5 超级 13Cr 不锈钢在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的 EIS 曲线

Fig.5 EIS curves of super 13Cr in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations:

a) Nyquist plot; b) Bode plot of phase angle-frequency; c) Bode plot of mode-frequency

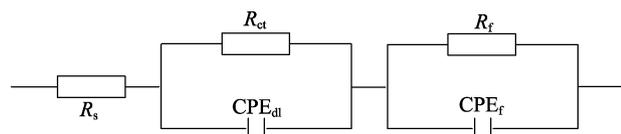


图 6 EIS 曲线拟合所用的等效电路

Fig.6 Equivalent circuits of EIS curves

表 2 电化学阻抗谱的拟合结果

Tab.2 Fitting results of equivalent circuits

| Components | Blank | 0.1 mol/L HCO_3^- | 0.5 mol/L HCO_3^- |
|---|-------|-------------------------------|-------------------------------|
| $R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 25.9 | 21.3 | 9.5 |
| $C_{dl}/(\times 10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 32.3 | 22.5 | 15.1 |
| $R_{ct}/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 4.0 | 7.9 | 8.8 |
| $C_f/(\times 10^{-5} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 18.6 | 13.1 | 17.9 |
| $R_f/(\times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2)$ | 1.5 | 1.7 | 1.9 |

2.4 Mott-Schottky 曲线

根据点缺陷理论, 不锈钢表面的钝化膜是一层具有高密度点缺陷掺杂以及半导体特性的氧化膜。不锈

钢的钝化膜破裂、点蚀萌生以及耐点蚀性能与钝化膜的半导体性质有关^[22]。对于 n 型和 p 型半导体膜, 空间电荷电容 (C) 和电位 (E) 具有如下关系:

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{n 型半导体膜}) \quad (2)$$

$$C^{-2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_A} \left(-E + E_{fb} - \frac{KT}{e} \right) \quad (\text{p 型半导体膜}) \quad (3)$$

式中: ϵ_0 为真空电容率, $\epsilon_0=8.85 \times 10^{-14} \text{F/cm}$; ϵ 为膜介电常数, $\epsilon=15.6$; e 为电子电量, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$; N_D 为施主密度; N_A 为受主密度; E_{fb} 为平带电位; K 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。

实验得到的超级 13Cr 在不同 HCO_3^- 浓度硼酸缓冲溶液中的 Mott-Schottky 曲线如图 7 所示。当溶液不含 HCO_3^- 时, 超级 13Cr 试样表面的钝化膜具有 n 型半导体膜特征。当溶液中加入 HCO_3^- 后, 钝化膜具有 n+p 型双极性半导体膜特性。n 型半导体具有阴离子选择性, 可以阻止基体金属离子扩散出钝化膜^[23]; p 型半导体具有阳离子选择性, 可以阻挡溶液中的侵蚀性阴离子 (如 Cl^-) 扩散进入钝化膜内层^[24]。因此,

当含有 0.1 mol/L NaCl 的硼酸缓冲溶液中加入 HCO_3^- 后, 超级 13Cr 具有的 n+p 型双极性钝化膜, 既可以阻碍基体金属离子的向外迁移, 也能够阻碍 Cl^- 的向内侵入, 提升了对金属基体的保护。

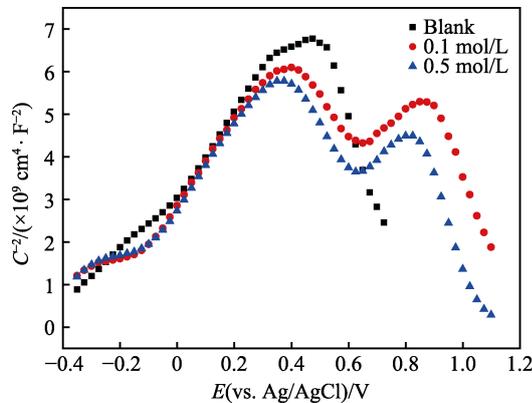


图 7 超级 13Cr 不锈钢在不同 HCO_3^- 浓度的 0.1 mol/L NaCl 硼酸缓冲溶液中的 M-S 曲线

Fig.7 M-S curves of super 13Cr in 0.1 mol/L NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations

根据 Mott-Schottky 曲线得到的施主和受主密度见表 3。施主和受主密度为 10^{21}cm^{-3} , 与其他研究的计算结果处于相同数量级^[25]。随着溶液中 HCO_3^- 浓度的增大, 钝化膜中的施主浓度 N_D 和受主密度 N_A 减小, 载流子数量减少, 反应过程中的电子传输过程减缓, 阻碍了钝化膜内腐蚀电化学反应的发生, 提升了钝化膜的稳定性, 钝化膜的保护作用增强, 这与阻抗的结果相吻合。当温度不变时, 钝化膜外表面所形成的保护性盐膜 FeCO_3 的溶度积恒定。当溶液中的 HCO_3^- 浓度增大时, 达到饱和并析出 FeCO_3 所需的 Fe 离子含量减少, 故而减缓了钝化膜中 Fe 离子的溶解, 减少了金属空位的形成数量, 因此受主密度 (N_A) 减小。

表 3 超级 13Cr 在不同 HCO_3^- 浓度的硼酸缓冲溶液中的施主密度和受主密度

Tab.3 N_D and N_A concentration of super 13Cr in 0.1M NaCl borate acid buffer solutions with different HCO_3^- concentrations

| Solution condition | Blank | 0.1 mol/L HCO_3^- | 0.5 mol/L HCO_3^- |
|--------------------------------|-------|----------------------------|----------------------------|
| $N_D/(10^{21} \text{cm}^{-3})$ | 1.00 | 0.91 | 0.87 |
| $N_A/(10^{21} \text{cm}^{-3})$ | | 1.03 | 0.90 |

3 结论

1) 动电位极化测试结果表明, 随着 HCO_3^- 浓度的增加, 超级 13Cr 的钝化区间变宽, 点蚀电位向正方向移动, 稳态点蚀发生的敏感性降低。

2) 恒电位测试结果表明, HCO_3^- 减少了超级 13Cr 在 Cl 溶液中的腐蚀活性点的数量, 抑制了亚稳态点蚀的形核。降低了亚稳态点蚀电流密度峰值的平均

值, 抑制了亚稳态点蚀的生长。

3) 电化学阻抗测试结果表明, 随着 HCO_3^- 浓度的增大, 钝化膜电阻 R_f 升高, 电荷转移电阻 R_{ct} 升高, 厚度 L_{ss} 增大, 对超级 13Cr 基体的保护性增强。Mott-Schottky 曲线测试结果表明, HCO_3^- 的加入使得超级 13Cr 钝化膜半导体特性由 n 型转变为 n+p 型双极性, 且随着溶液中 HCO_3^- 浓度的增大, 钝化膜中的施主密度 N_D 和受主密度 N_A 减小, 钝化膜的稳定性提升, 保护作用增强。

参考文献:

- [1] 谢俊峰, 付安庆, 秦宏德, 等. 表面缺陷对超级 13Cr 油管在气井酸化过程中的腐蚀行为影响研究[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 51-56.
XIE Jun-feng, FU An-qing, QIN Hong-de, et al. Influence of surface imperfection on corrosion behavior of 13Cr tubing in gas well acidizing process[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 51-56.
- [2] 赵密锋, 付安庆, 秦宏德, 等. 高温高压气井管柱腐蚀现状及未来研究展望[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 44-50.
ZHAO Mi-feng, FU An-qing, QIN Hong-de, et al. Overview and future research prospect of tubing string corrosion of high pressure and high temperature gas well[J]. Surface technology, 2018, 47(6): 44-50.
- [3] LI Xuan-peng, ZHAO Yang, QI Wen-long, et al. Effect of extremely aggressive environment on the nature of corrosion scales of HP-13Cr stainless steel[J]. Applied surface science, 2019, 469: 179-185.
- [4] 王毅飞, 谢发勤. 超级 13Cr 油管钢在不同浓度 Cl 介质中的腐蚀行为[J]. 材料导报, 2018, 32(16): 2847-2851.
WANG Yi-fei, XIE Fa-qin. Corrosion behaviors of super 13Cr tubing steels in NaCl solution with different concentration[J]. Materials review, 2018, 32(16): 2847-2851.
- [5] LEI Xiao-wei, FENG Yao-rong, ZHANG Jian-xun, et al. Impact of reversed austenite on the pitting corrosion behavior of super 13Cr martensitic stainless steel[J]. Electrochimica acta, 2016, 191: 640-650.
- [6] 杜楠, 田文明, 赵晴, 等. 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀动力学及机理[J]. 金属学报, 2012, 48(7): 807-814.
DU Nan, TIAN Wen-ming, ZHAO Qing, et al. Pitting corrosion dynamics and mechanisms of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(7): 807-814.
- [7] 石林, 郑志军, 高岩. 不锈钢的点蚀机理及研究方法[J]. 材料导报, 2015, 29(23): 79-85.
SHI Lin, ZHENG Zhi-jun, GAO Yan. Mechanism and research methods of pitting corrosion of stainless steels[J]. Materials review, 2015, 29(23): 79-85.
- [8] SOLTIS J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials—review[J]. Corrosion science, 2015, 90: 5-22.

- [9] 唐娴, 张雷, 王竹, 等. SO_4^{2-} 对含Cl溶液中316L奥氏体不锈钢钝化行为及点蚀行为的影响[J]. 工程科学学报, 2018, 40(3): 366-372.
TANG Xian, ZHANG Lei, WANG Zhu, et al. Effect of SO_4^{2-} on the passive and pitting behavior of 316L austenite stainless steel in a Cl⁻ containing solution[J]. Chinese Journal of engineering, 2018, 40(3): 366-372.
- [10] NIU L B, OKANO K, IZUMI S, et al. Effect of chloride and sulfate ions on crevice corrosion behavior of low-pressure steam turbine materials[J]. Corrosion science, 2018, 132: 284-292.
- [11] 廖家兴, 蒋益明, 吴玮巍, 等. 含Cl溶液中 SO_4^{2-} 对316不锈钢临界点蚀温度的影响[J]. 金属学报, 2006(11): 1187-1190.
LIAO Jia-xing, JIANG Yi-ming, WU Wei-wei, et al. Influence of SO_4^{2-} in aqueous solution containing Cl⁻ on the critical pitting corrosion temperature of 316 stainless steel[J]. Acta metallurgica sinica, 2006(11): 1187-1190.
- [12] ZUO Yu, WANG Hai-tao, ZHAO Jing-mao, et al. The effects of some anions on metastable pitting of 316L stainless steel[J]. Corrosion science, 2002, 44(1): 13-24.
- [13] 王长罡, 董俊华, 柯伟, 等. HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 对Cu点蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(1): 85-93.
WANG Chang-gang, DONG Jun-hua, KE Wei, et al. Effects of HCO_3^- and SO_4^{2-} on the pitting corrosion behavior of Cu[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(1): 85-93.
- [14] 李谋成, 曾潮流, 林海潮, 等. 不锈钢在含 SO_4^{2-} 稀HCl中的电化学腐蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(3): 132-135.
LI Mou-cheng, ZENG Chao-liu, LIN Hai-chao, et al. Electrochemical corrosion behavior of stainless steel in dilute hydrochloric acid media containing SO_4^{2-} ion[J]. Corrosion science and protection technology, 2002, 14(3): 132-135.
- [15] LEE Jae-bong, KIM Suk-won. Semiconducting properties of passive films formed on Fe-Cr alloys using capacitance measurements and cyclic voltammetry techniques[J]. Materials chemistry and physics, 2007, 104(1): 98-104.
- [16] NIU L B, NAKADA K. Effect of chloride and sulfate ions in simulated boiler water on pitting corrosion behavior of 13Cr steel[J]. Corrosion science, 2015, 96: 171-177.
- [17] AHN S J, KWON H S, MACDONALD D D. Role of chloride ion in passivity breakdown on iron and nickel[J]. Journal of the electrochemical society, 2005, 152(11): B482-B490.
- [18] BURSTEIN G T, LIU C, SOUTO R M, et al. Origins of pitting corrosion[J]. British corrosion journal, 2004, 39(1): 25-30.
- [19] MOHAMMADI F, NICKCHI T, ATTAR M M, et al. EIS study of potentiostatically formed passive film on 304 stainless steel[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(24): 8727-8733.
- [20] 雷晓维, 付安庆, 冯耀荣, 等. 醋酸浓度和温度对超级13Cr不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(9): 676-682.
LEI Xiao-wei, FU An-qing, FENG Yao-rong, et al. Influence of HAc concentration and temperature on the electrochemical corrosion[J]. Corrosion & protection, 2017, 38(9): 676-682.
- [21] YUE Ying-ying, LIU Cheng-jun, SHI Pei-yang, et al. Passivity of stainless steel in sulphuric acid under chemical oxidation[J]. Corrosion engineering science and technology, 2017, 53(3): 173-182.
- [22] KIM Young-jun, OH Se-kwon, AHN Soo-hoon, et al. Electrochemical analysis on the potential decay behavior of Fe-20Cr stainless steels in sulfuric acid solution[J]. Electrochimica acta, 2018, 266: 1-6.
- [23] QIAO Y X, ZHENG Y G, KE W, et al. Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions[J]. Corrosion science, 2009, 51(5): 979-986.
- [24] SIKORA E, MACDONALD D D. Nature of the passive film on nickel[J]. Electrochimica acta, 2002, 48(1): 69-77.
- [25] ANTUNES R A, DE OLIVEIRA M C L, COSTA I. Study of the correlation between corrosion resistance and semi-conducting properties of the passive film of AISI 316L stainless steel in physiological solution[J]. Materials and corrosion, 2015, 63(7): 586-592.