

铬对碳钢在 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液中所成 钝化膜半导体性能的影响

李金波^{1,2*}, 朱杰武¹, 郑茂盛¹

(1. 西北大学凝聚态物理与材料研究所, 陕西 西安 710049;
2. 西安交通大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 应用电化学阻抗谱技术研究铬对碳钢钝化膜半导体性能的影响. 实验表明, 在碳酸氢钠/碳酸钠缓冲溶液中碳钢形成的钝化膜具 n 型半导体特性, 而含有 3% 铬的碳钢钝化膜则呈 n-p 型半导体特性, 随着成膜电位的增加, 以上两种钝化膜之 Mott-Schottky 直线部分的斜率均呈增大的趋势, 表明成膜电位升高, 膜内的杂质密度减小, 但铬的加入使得碳钢钝化膜的施主密度增加约一个数量级, 从而增加了碳钢点蚀发生的趋势. EIS 分析表明: 铬的加入降低了钝化膜的传递电阻 R_1 和膜电阻 R_2 , 特别是膜电阻 R_2 下降达 3 个数量级, 这就有可能增加碳钢在高 pH 值环境中的腐蚀.

关键词: 铬; 碳钢; 半导体特性; 杂质密度

中图分类号: TG172.3

文献标识码: A

碳钢是石油和天然气工业设备如管线钢(如 X65, X70 和 X80 等)和油套管钢(如 J55, P110 和 N80 等)的主要材料. 实际使用过程中, 碳钢的 CO_2 腐蚀危害很大, 不仅造成重大的经济损失, 甚至还会导致灾难性事故的发生^[1-3]. 如何防护碳钢的 CO_2 腐蚀一直是石油工业和腐蚀领域备受关注的研究热点. 虽然往碳钢添加少量铬制成低铬碳钢可以有效地缓解 CO_2 腐蚀的发生^[4], 但对掩埋在土壤中的管线钢或套管钢, 它的外表面会因土壤环境高 pH 值形成一层钝化膜, 土壤中的钙、镁等离子聚集在钝化膜的破裂部分, 导致管道表面形成 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 碱性环境, 从而引起点蚀发生, 诱发管线钢破裂. 但目前有关土壤环境中低铬碳钢钝化膜性能的研究报道还很少, 本文主要研究低铬碳钢在 $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液中形成的钝化膜的半导体性能, 揭示膜的生成与其破裂的有关信息, 以期对碳钢的腐蚀防护提供可参考的理论依据.

1 实验方法

实验材料: (1) 常用碳钢, 化学成分(% , by

mass) 为: C, 0.04; Si, 0.2; Mn, 1.5; P, 0.011; S, 0.003; Mo, 0.02; 余量 Fe; (2) 含 3% 铬的碳钢, 化学成分(% , by mass) 为: C, 0.04; Cr, 2.96; Si, 0.2; Mn, 1.5; P, 0.011; S, 0.03; Mo, 0.02; 余量 Fe.

将试样加工成 $\varnothing 10 \times 5$ mm 圆片, 一面焊接铜导线, 其余部分用环氧树脂封装并露出另一工作面, 面积 0.78cm^2 . 试验前工作电极用砂纸(600# ~ 2000#)逐级打磨, 去离子水清洗, 吹干, 丙酮除油. 电解液为 $1\text{ mol/L NaHCO}_3 + 0.5\text{ mol/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液.

电化学实验装置由 M273A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器组成. 三电极体系, 研究电极为 $\varnothing 10\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的碳钢圆片, 辅助电极为铂电极, 参比电极选用饱和甘汞电极, 恒温水浴. 电化学阻抗谱测试频率范围 $100\text{ kHz} \sim 100\text{ mHz}$, 信号幅值为 10 mV 正弦波; Mott-Schottky 曲线测试频率 1 KHz , 电位扫描区间 $-0.4 \sim 1\text{ V}$, 扫描速率 40 mV/S . 测试温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$.

2 理论分析

许多金属氧化物膜呈现半导体性质, 膜与溶液

接触时,半导体膜的过剩电荷分布在空间电荷层内,并出现耗尽层.空间电荷电容(C)与膜电位(E)的关系可由 Mott-Schottky 方程分析^[5]:对 n 型半导体膜,有:

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

式中, ϵ_0 为真空电容率($8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ 为室温下钝化膜的介电常数,本文取 1.56^[6], N_D 为施主浓度, 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($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$),室温下 kT/e 约 25 mV,可忽略不计.

3 实验结果

3.1 钝化膜的 Mott-Schottky 曲线

图 1 是碳钢和含 3% 铬的碳钢电极在不同成膜电位下分别成膜 2 h,然后以 1 kHz 频率测得的 Mott-Schottky 曲线.可以看出,对碳钢钝化膜(a),其 Mott-Schottky 直线部分存在两个直线段(1 和 2),斜率为正,即该钝化膜呈 n 型半导体特性,随着成膜电位的增加两直线段的斜率增加,表明膜内的两施主密度随成膜电位的增加而减小.而对 3% 铬碳钢钝化膜(b),则其 Mott-Schottky 直线部分存在 3 个直线段(1、2 和 3),线段 1 和 2 的斜率为正,线段 3 的斜率为负,表明该钝化膜呈 n-p 型半导体特性,而 3 个直线段的斜率也随着成膜电位的增加而增加,显示膜内的两施主密度和一受主密度均随成膜电位的增加而减小.图中线段 3 的跨度相对较小,这与该钝化膜内氧化铬含量较少有关.据文献^[7],碳钢钝化膜主要由 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_3O_4 构成.

所以图 1 中的线段 1 和 2 可认为是表征低价铁氧化成高价铁,而线段 3 的出现则是由于膜中少量铬氧化物存在之故.

借助式(1)可以算出上述碳钢和 3% 铬碳钢两种钝化膜内的杂质密度,结果如图 2 所示.据图,随着成膜电位增加,膜内的杂质密度减小,依据点缺陷模型(PDM)^[8],施主密度随电位变化有以下关系:

$$N_D = \omega_1 \exp(-bE) - \omega_2 \quad (2)$$

ω_1 、 ω_2 和 b 均为常数.由式(2)可以推知,施主浓度(N_D)随成膜电位升高而呈指数性下降关系.实验结果正好与理论分析一致.

计算表明,碳钢钝化膜内施主密度达到了 10^{20} cm^{-3} 的数量级,而 3% 铬碳钢钝化膜的杂质密度达到了 10^{21} cm^{-3} ,比碳钢大 10 倍左右.就 n 型半导体钝化膜而言,膜内的杂质主要来源于金属离子间隙和阴离子空位,而在碳钢钝化膜中,无非就是铁间隙和氧空位,由于铁间隙和氧空位可以看作是带电的离子,在膜内会参与电子的传递.膜内的杂质密度越大,腐蚀就越容易发生,钝化膜对基体金属的保护作用就越差.由此可见,低铬碳钢在高 pH 值土壤环境中更加容易腐蚀,原因在即钝化膜内的杂质密度增大.

关于掺铬而加剧了碳钢在高 pH 环境中的腐蚀,可由图 3 钝化膜形成过程稳态钝化电流随时间变化关系予以说明.可以看出,在相同的成膜时间内,碳钢和 3% 低铬碳钢的钝化电流分别为 10^{-7} A 和 10^{-5} A ,后者远大于前者.说明碳钢钝化膜的保护性要优于低铬碳钢.

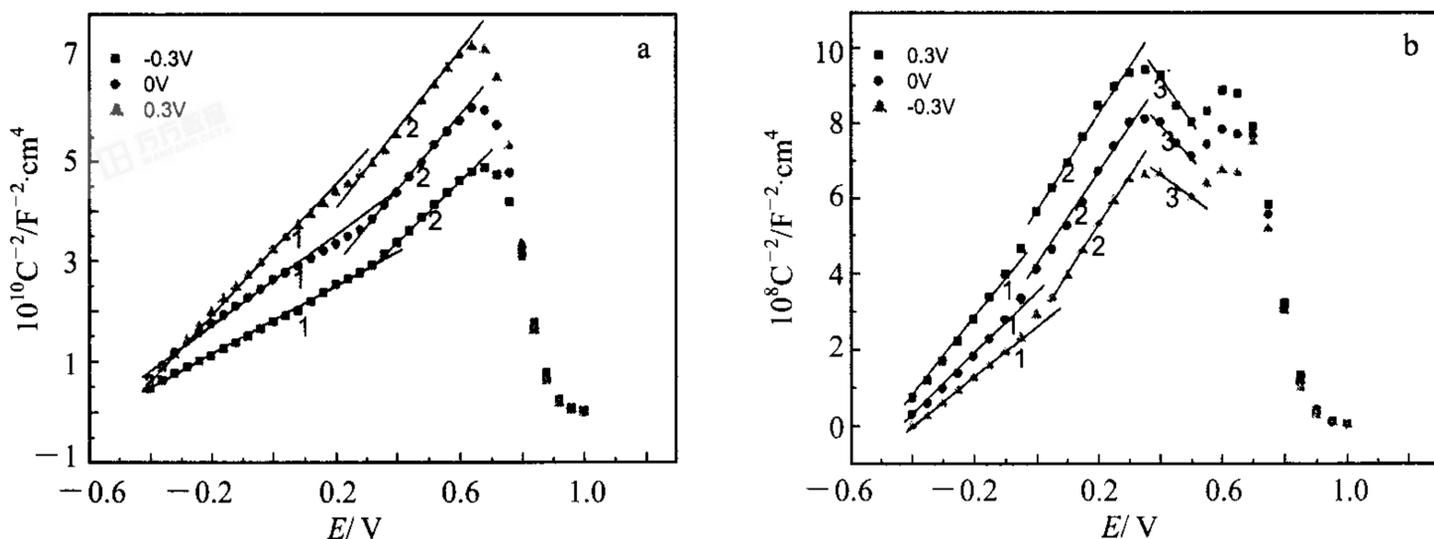


图 1 碳钢(a)和 3% 铬碳钢(b)在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液中生成的钝化膜 Mott-Schottky 曲线
Fig. 1 Mott-Schottky curves of the passive films formed on carbon steel (a) and 3% chromium-carbon steel (b) in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ buffer solution

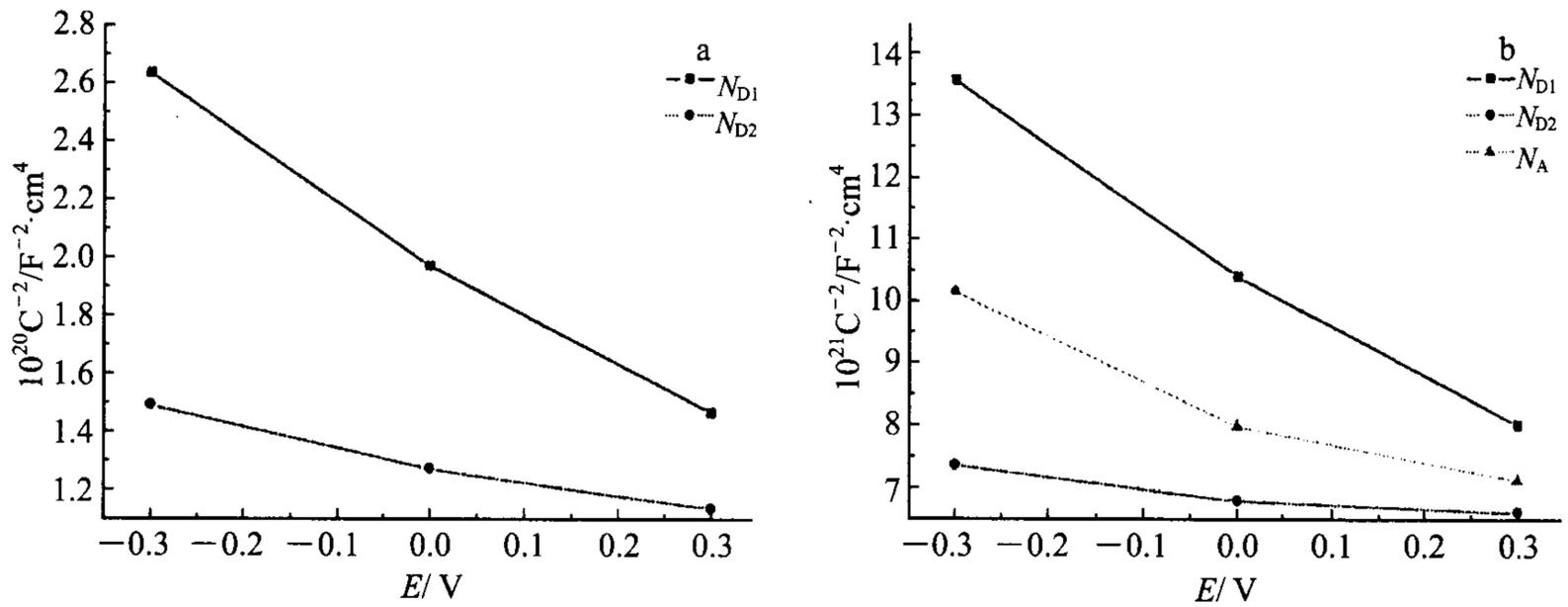


图2 碳钢(a)和3%铬碳钢(b)在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液中生成的钝化膜施主/受主密度随成膜电位变化曲线

Fig. 2 Variation of donor/acceptor densities with formation potential of the passive films formed on carbon steel (a) and 3% chromium-carbon steel (b) in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ buffer solution

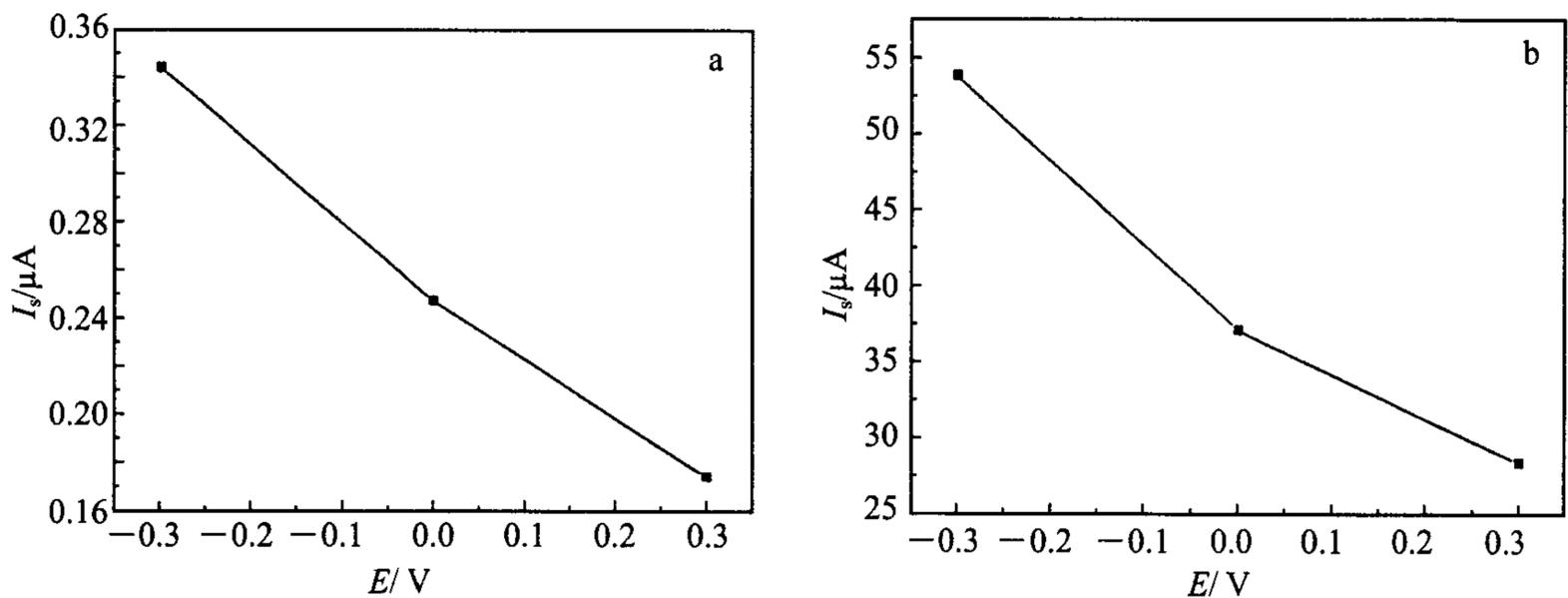


图3 碳钢(a)和3%铬碳钢(b)的稳态钝化电流随成膜时间变化关系

Fig. 3 Variation of steady current with formation time of the passive film formed on carbon steel (a) and 3% chromium-carbon steel (b)

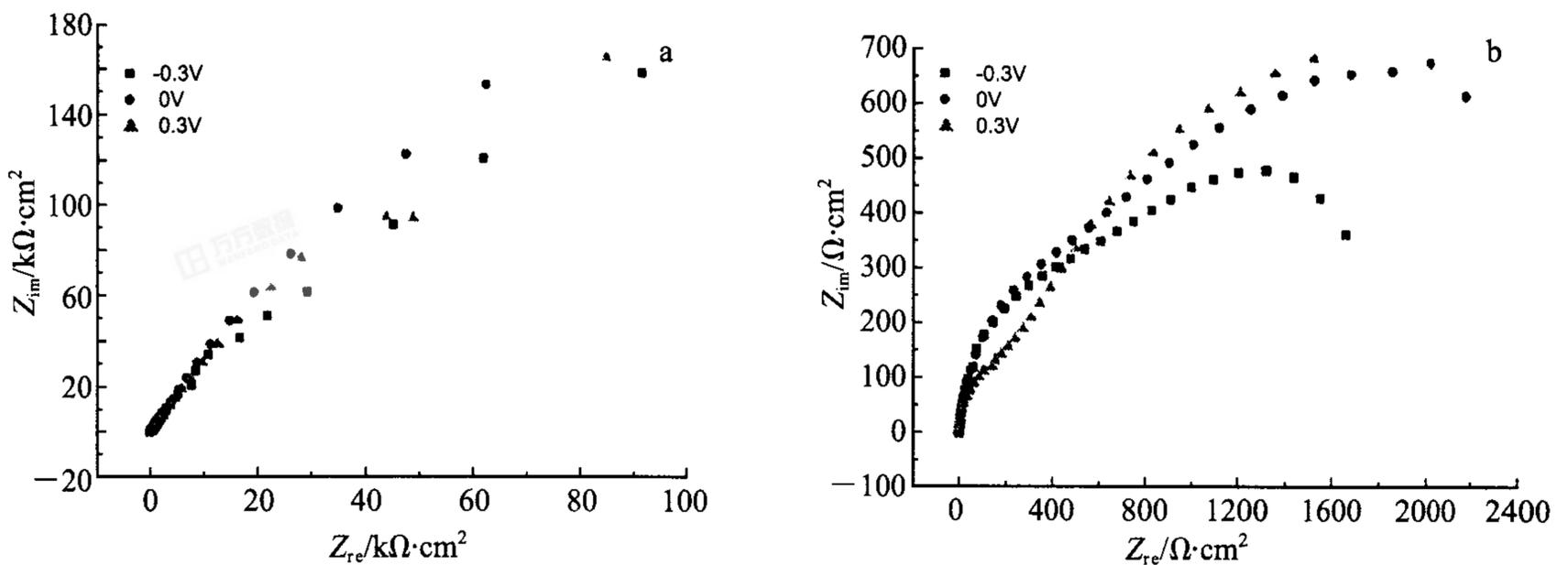


图4 碳钢(a)和3%铬碳钢(b)在 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 缓冲溶液中于不同成膜电位下形成的钝化膜 Nyquist 曲线

Fig. 4 Nyquist plots of the passive films formed on carbon steel (a) and 3% chromium-carbon steel (b) in $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3/0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ buffer solution at different formation potential

3.2 钝化膜的 EIS

图 4 是碳钢和含 3% 铬的碳钢在不同电位下成膜 2 h 得到钝化膜于开路状态下的 Nyquist 图谱. 而图 5 给出了按图 4 阻抗而设计的等效电路, 其中, R_s 为溶液电阻, Q_1 为双电层电容, R_1 为传递电阻, Q_2 为膜电容, R_2 为膜电阻. 依据该等效电路拟合阻抗谱, 结果如图 6 所示. 可以看出, 随着成膜电位的增加, 两钝化膜的电阻及膜内的传递电阻均呈增加的趋势, 说明高电位下形成的钝化膜更加致密一些, 对基体的保护作用会更好一些, 这可能与高电位下成膜膜内的杂质密度减小有关, 另外, 高电位下膜内低价态铁和铬容易被氧化成高价态, 使得膜的组成更加趋于一致.

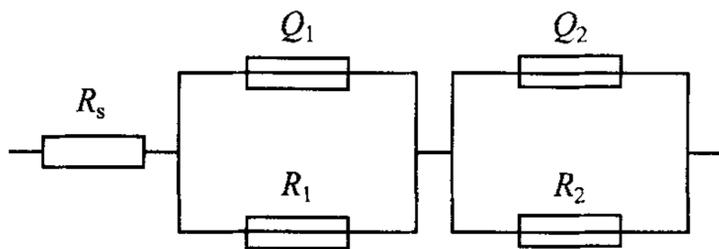


图 5 依照碳钢或 3% 铬碳钢电化学阻抗谱(图 4)设计的等效电路

Fig. 5 The equivalent electron-circuit of electrochemical impedance spectra according to Fig. 4 for the carbon steel and 3% chromium-carbon steel

由图 6 还可以看出, 在相同电位下碳钢钝化膜内的传递电阻 R_1 远大于 3% 铬碳钢, 传递电阻的减小意味着离子穿越钝化膜到达膜/基体界面的阻力减小, 从而腐蚀得以继续发生. 比较同一成膜电位下形成的钝化膜电阻 R_2 可以发现, 碳钢钝化膜的 R_1 为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而低铬碳钢钝化膜的仅有 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 远小于碳钢钝化膜, 说明铬的加入使得钝化膜的孔隙率大大增加, 对基体保护作用下降. 这与半导体性能测试结果一致.

4 结 论

碳钢在碳酸氢钠/碳酸钠缓冲溶液中生成的钝化膜具 n 型半导体特性, 3% 铬碳钢在此介质中生成的钝化膜呈 n-p 型半导体特性. 随着成膜电位的增加, 两钝化膜 Mott-Schottky 直线部分的斜率均呈增大的趋势, 表明成膜电位升高, 膜内的杂质密度减小, 但铬的加入使得碳钢钝化膜内的施主密度增加约一个数量级, 钝化膜内传递电阻 R_1 和膜电阻

R_2 也同时降低了, 特别是膜电阻 R_2 下降达 3 个数量级. 以上表明, 少量铬的加入必将导致碳钢钝化膜对基体的保护性大降低, 有可能增加碳钢在高 pH 值环境中点蚀发生的趋势.

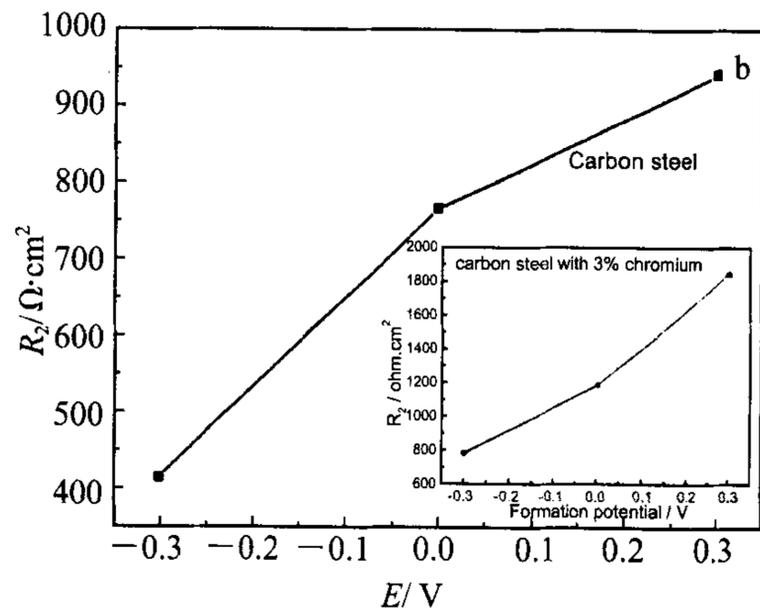
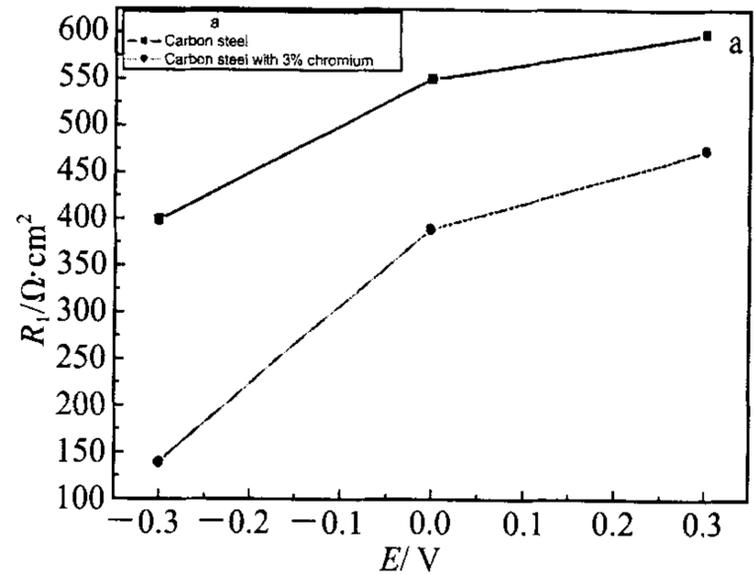


图 6 传递电阻 R_1 (a) 和膜电阻 R_2 (b) 与成膜电位变化的关系曲线

Fig. 6 Variation of the transfer impedance R_1 (a) and film impedance R_2 (b) with formation potentials for the carbon steel and 3% chromium-carbon steel

参考文献 (References):

- [1] Moraes F D de, Shadley J R, Chen J F, et al. Characterization of CO_2 corrosion product scales related to Environmental Conditions [C]. Corrosion 2000.
- [2] ZHENG Jiashen (郑家桢). Fault-block oil & gas field (in Chinese), 1996, 3(1):62.
- [3] ZGANG Xueyuan (张学元). Oilfield Chemistry, 1997, 14(2):190.
- [4] Bai Zhenquan, Chen Changfeng, Lu Minxu, et al. Analysis of EIS characteristics of CO_2 corrosion of well tube steels with corrosion scale [J]. Applied Surface Sci-

- ence, 2006, 252:7578.
- [5] Sikora J, Sikora E, Macdonald D D. [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45:1875.
- [6] Stimming U, in: M. Froment (Ed.), *Passivity of Metals and Semiconductors*, Elsevier, Amsterdam, 1983, P. 477.
- [7] MacDougall B R, Graham M J, in: Marcus P, Oudar J (Eds.), *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [8] Macdonald D D. The point defect model [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139:3434.

Influence of Chromium on the Semi-Conductive Property of Passive Film Formed on Carbon Steel in Bicarbonate/Carbonate Buffer Solution

LI Jin-bo^{1,2*}, ZHU Jie-wu¹, ZHENG Mao-sheng¹

(1. *Institute of Condensed Physics and Materials, Northwest University, Xi'an 710069, China,*
2. *School of Material Science and technology of Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

Abstract: The influence of chromium on the semi-conductive property of the passive film formed at carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution, is investigated by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results showed that the passive film formed at carbon steel appeared an n-type semi-conductive property, but if the passive film formed at carbon steel with 3% chromium content exhibited an a-p semi-conductive character. The slopes of Mott-Schottky plot of two passive films increased with rising the formation potential, it indicating the defect density of the film decreasing, but for the passive film formed at carbon steel with chromium additive, its donor density was lower about one order of magnitude than that of passive film formed at carbon steel, this showed that the addition of chromium can increase the occurrence of the pitting corrosion. EIS experimental results revealed chromium increased the values of transfer impedance R_1 and film impedance R_2 . Especially, the film impedance R_2 was lower about three order magnitudes than that of carbon steel, it illustrated that the addition of chromium may increase the corrosion occurrence in the environment with high pH value.

Key words: chromium; carbon steel, semi-conductive property; defect density