

# 温度对 P110 钢在水泥挤出液中钝化膜性能的影响

李冰<sup>a</sup>, 林元华<sup>b</sup>, 刘丽<sup>a</sup>, 彭晔<sup>a</sup>

(西南石油大学 a.材料科学与工程学院, b.油气藏地质与开发国家重点实验室, 成都 610500)

**摘 要:** **目的** 探究 P110 套管钢在不同温度下生成的钝化膜的性能差异, 找到能使 P110 套管钢生成最稳定钝化膜的温度, 同时了解该温度下氯离子对钝化膜的破坏规律。**方法** 利用极化曲线、交流阻抗谱 (EIS) 和 Mott-Schottky 测试, 研究了 P110 套管钢材料在 pH 值为 13.0 的水泥挤出液中浸泡 4 d 的钝化行为, 讨论了在低、中、高 (40、65、90 °C) 三种温度下生成的钝化膜的稳定性, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 对各试样表面微观形貌进行观察。最后在溶液中加入不同浓度的氯离子, 通过测试极化曲线了解氯离子对钝化膜的破坏规律。**结果** 试样在 40、65、90 °C 下的腐蚀电流密度分别为  $2.2727 \times 10^{-6}$ 、 $4.0452 \times 10^{-7}$ 、 $1.7081 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 膜电阻分别为 100 100、238 200、5480 Ω·cm<sup>2</sup>。40、65 °C 下所生成的钝化膜呈 p 型半导体特征, 而 90 °C 下呈双极型半导体特征。65 °C 下, 随着氯离子浓度的增加, 试样的腐蚀电位负移, 耐蚀性逐渐降低, 腐蚀速率增大, 当浓度达到 0.1 mol/L 时, 钝化膜的膜层结构已被破坏。**结论** P110 套管钢在 pH 值为 13.0 的水泥挤出液中浸泡 4 d, 表面能够生成钝化膜。在 65 °C 溶液中生成的钝化膜耐蚀性最好, 膜层结构更加致密, 40 °C 次之, 90 °C 最差。氯离子对钝化膜有侵蚀作用, 高浓度的氯离子可以直接导致稳定钝化膜的破坏。

**关键词:** P110 套管钢; 钝化膜; 水泥挤出液; 极化曲线; 交流阻抗谱; Mott-Schottky 测试; 腐蚀

**中图分类号:** TG174.45 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0231-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.031

## Effect of Temperature on the Performance of P110 Steel Passivation Film in Cement Extract Solution

LI Bing<sup>a</sup>, LIN Yuan-hua<sup>b</sup>, LIU Li<sup>a</sup>, PENG Ye<sup>a</sup>

(a.School of Materials Science and Engineering, b.State Key Laboratory of Oil & Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the difference of performance of P110 casing steel passivation film formed at different temperature and find out the temperature that can make P110 casing steel form the most stable passivation film and to know the failure law of the passivation film caused by chloride ions at this temperature. The passivation behavior of P110 casing steel immersed for 4 days in cement extract solution with pH value of 13.0 was studied by polarization curves method, electrochemical impedance spectroscopic (EIS) and Mott-Schottky test. The stability of passivation film formed at low, middle and high temperature (40 °C, 65 °C and 90 °C) was discussed and the surface morphology of each sample was observed by scanning

收稿日期: 2018-03-09; 修订日期: 2018-05-16

Received: 2018-03-09; Revised: 2018-05-16

作者简介: 李冰 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为钻井材料的动态断裂与腐蚀。

**Biography:** LI Bing (1993—), Female, Master degree candidate, Research focus: dynamic fracture and corrosion of drilling materials.

通讯作者: 林元华 (1971—), 男, 教授, 主要研究方向为油气井建井工艺、油井管力学及腐蚀。邮箱: yhlin28@163.com

**Corresponding author:** Male, Professor, Research focus: well construction technology of oil and gas wells and the mechanics and corrosion of oil well tube. E-mail: yhlin28@163.com

electron microscopy (SEM). Finally, different concentrations of chloride ions were added into the cement extract solution, and the polarization curve method was used to investigate the failure rules of chloride ion to the passivation film. The corrosion current densities of the specimens at 40 °C, 65 °C and 90 °C were respectively as follows:  $2.2727 \times 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>,  $4.0452 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> and  $1.7081 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>; and the membrane resistance were respectively as follows: 100 100 Ω·cm<sup>2</sup>, 238 200 Ω·cm<sup>2</sup> and 5480 Ω·cm<sup>2</sup>. The passivation films formed at 40 °C and 65 °C showed p-type semiconductor feature and the passivation films formed at 90 °C showed a bipolar semiconductor feature. With the increase of chloride ion concentration, the corrosion potential of the sample negatively shifted, the corrosion resistance gradually decreased and the corrosion rate increased. When the concentration reached 0.1 mol/L, the film structure of the passivation film was destroyed. The surface of P110 casing steel can form a passivation film after being immersed in the cement extract solution with pH value of 13.0 for 4 days. The corrosion resistance of the passivation film formed in the solution at 65 °C is the best and the film structure is more compact which is followed by that at 40 °C. The films formed at 90 °C are the worst. The chloride ion can erode the passivation film and the high concentration of chlorine ion can directly cause the destruction of the stable passivation film.

**KEY WORDS:** P110 casing steel; passivation film; cement extract solution; polarization curves; electrochemical impedance spectroscopic; Mott-Schottky; corrosion

P110 钢管具有比较优良的综合性能, 因此被广泛应用于在深井、超深井等苛刻的场合<sup>[1-2]</sup>中用作石油套管。石油套管在下井后需要采用水泥固井, 水泥经过水化反应后, 使固态水泥孔隙中的液体呈强碱性, 碱性环境使金属表面钝化形成一层薄的钝化膜<sup>[3-4]</sup>, 可达到保护套管的效果。但井下环境成分复杂, 其中一些侵蚀性离子对套管表面的钝化膜具有破坏作用, 使其失去了原有的保护性, 进而套管将受到井下恶劣环境的严重腐蚀, 造成巨大损失。因此了解 P110 套管材料钝化膜的稳定性对于实际工况具有重要意义。

目前, 国内外学者主要研究金属材料在模拟水泥孔隙液中的钝化膜, 对于套管材料在真实水泥液中钝化膜性能的研究甚少。WILLIAMSON J 等人<sup>[5]</sup>运用 Mott-Schottky 测试技术, 研究了碳钢钢筋在模拟混凝土孔隙液中生成钝化膜的电子性能, 并讨论了不同模拟液的组成成分、溶液 pH 值以及氯化物对钝化膜电子性能的影响。GHOD P 等人<sup>[6]</sup>研究了模拟孔隙液中离子对钝化膜的影响, 认为  $\text{SO}_4^{2-}$  的存在对钝化膜的保护性能有显著的负效应, 通过测试他们还发现钢筋在溶液中浸泡至少需要 8 d 才能形成稳定的钝化膜。ZHI Y A 等人<sup>[7]</sup>利用电化学技术研究了新型耐蚀合金钢和普通碳钢在模拟孔隙液中生成的钝化膜的性能, 发现随着溶液 pH 值的降低, 碳钢的钝化率下降, 但耐蚀合金钢的钝化率反而上升。XIANG H S 等人<sup>[8]</sup>利用电化学测试手段研究了球墨铸铁在不同碱度模拟水泥砂浆孔溶液中的钝化行为, 研究表明随着浸泡时间的延长以及 pH 值的增加, 球墨铸铁表面钝化膜的开路电位和电容会升高, 膜层形貌会更紧密。ZUO X 等人<sup>[9]</sup>也研究了球墨铸铁在水泥模拟孔隙溶液中的钝化膜, 主要分析了它的形成机理。ZHANG J C 等人<sup>[10]</sup>研究了耐海水腐蚀钢筋在模拟混凝土孔隙液中钝化膜的电化学腐蚀行为, 研究表明氯离子可阻止钝化膜的生成, 降低点蚀电位和电荷转移电阻, 随着在

模拟液中浸泡时间的延长, 钝化膜对氯离子的耐蚀性有所提高。至今, 已有诸多学者研究了钢筋材料在模拟混凝土孔隙液中的钝化行为<sup>[11-13]</sup>, 关于 P110 套管的钝化膜性能还研究甚少, 为了了解 P110 的一些钝化膜性质, 本文将利用真实的水泥挤出液作为成膜介质, 来探究 P110 套管钢在不同温度下生成的钝化膜的稳定性。

## 1 实验

### 1.1 材料

本实验所选用的材料为 P110 套管钢, 将其加工成 10 mm×10 mm×3 mm 方块状试样和 50 mm×10 mm×3 mm 长条状挂片试样。各试样用丙酮除油, 并用蒸馏水和无水乙醇洗净, 电吹风吹干, 然后依次用粒度为 400、800、1000 的砂纸打磨表面至光滑。加热焊锡将方块状试样与铜导线焊接在一起, 再用万能表测试两端导电性, 能导通则用硅橡胶将每个方块状试样封成电极试样, 裸露表面积为 1 cm<sup>2</sup>。浸泡 P110 钢试样所采用的液体介质为高温高压失水仪挤压水泥净浆所得的水泥挤出液。由于已有学者测得钢筋在模拟液中需要 8 d 才能生成稳定的膜层, 本文将浸泡时间减半, 设定为 4 d, 探究真实的水泥挤出液能否在较短时间内使套管钢稳定成膜, 温度分别设置为 40、65、90 °C。试样的化学成分如表 1 所示。

由于当溶液 pH 值低于 11 时, 金属表面无法生成稳定的钝化膜<sup>[14]</sup>, 因此本实验采用的 pH 值为 13.0。已知水泥浆的搅拌时间即水化时间对水泥挤出液的 pH 值有影响, 因此通过一系列不同搅拌时间的试验, 以确定实验所需水泥挤出液的 pH 值, 一系列 pH 测试数据如表 2 所示。本实验中采用的搅拌时间为 120 min, 其对应的水泥挤出液 pH 值为 13.0。

表 1 P110 套管钢的主要化学成分  
Tab.1 Main chemical composition of P110 casing steel

wt%									
C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Ti	Cu	S	P
0.27	0.26	1.41	0.089	0.06	0.049	0.036	0.03	0.003	0.0014

表 2 室温下不同搅拌时间的水泥挤出液 pH 值  
Tab.2 pH value of cement extract solution for different stirring time at room temperature

Stirring time/min	10	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300
pH value	12.3	12.4	12.6	12.8	13.0	13.0	13.1	13.2	13.2	13.3	13.3

1.2 测试方法

本实验采用电化学的三电极体系，选用四口烧瓶，用饱和甘汞电极作为参比电极，铂电极作为辅助电极，琼脂用作盐桥搭接连通溶液和参比电极，已处理好的方块状电极试样作为工作电极。电化学测试由 PGSTAT302N 型电化学工作站完成。其中极化曲线测试的电位扫描范围为（试样开路电位值-200 mV~1.2 V，扫描速度为 0.15 mV/s。交流阻抗测试的正弦交流信号幅值为 10 mV，频率范围为 10<sup>6</sup>~10<sup>-2</sup> Hz。Mott-Schottky 曲线频率设置为 1000 Hz，扫描范围为 -1.0~0.5 V。

将挂片试样悬挂置于水泥液烧瓶中，用硅橡胶密封后，置于不同温度下的恒温水浴锅中，浸泡 4 d 后，定时将挂片试样取出，蒸馏水冲洗后吹干，采用 ZEISS EV0 MA15 型扫描电子显微镜，测试不同温度下挂片试样表面生成膜的微观形态。

根据前面对不同温度下钝化膜的测试，可以找到某温度下生成的最稳定的膜层。本实验将以此温度下的钝化膜进行氯离子破坏实验。文献中提到金属发生点蚀的临界氯离子浓度在 0.04~0.06 mol/L 之间<sup>[15]</sup>，根据这一参考值，本实验中设定以 0.04 mol/L 为起始浓度（即 NaCl 起始质量为 0.585 g），以 0.02 mol/L 为阶梯依次递增，不断测试当前温度下氯离子浓度对钝化膜极化曲线的影响。

2 结果及分析

2.1 电化学测试

2.1.1 极化曲线

图 1 为试样在三种不同温度的水泥挤出液中浸泡 4 d 后所测得的极化曲线，由曲线可以看出，90 ℃时的腐蚀电位最负，65 ℃时相对最正。65 ℃和 90 ℃时出现了明显的钝化区间，说明试样已经生成了钝化膜，40 ℃的钝化区间不是很明显。90 ℃下的钝化膜的阳极极化曲线有一些不规整，其原因可能是钝化膜不够稳定，在高温以及极化电流下，表面膜层处于不停钝化和溶解的状态，且在测试前期，这种状态不够

平衡。通过 CorrView 软件拟合计算得到了各温度下试样的腐蚀电流密度和腐蚀电位，从表 3 中的数据可以知道，腐蚀电流密度有 90 ℃>40 ℃>65 ℃，腐蚀电位有 65 ℃>40 ℃>90 ℃。结合极化曲线图与拟合数据可以得到结论<sup>[16-17]</sup>：65 ℃时生成的钝化膜耐腐蚀性更好，40 ℃时次之，90 ℃时最差。

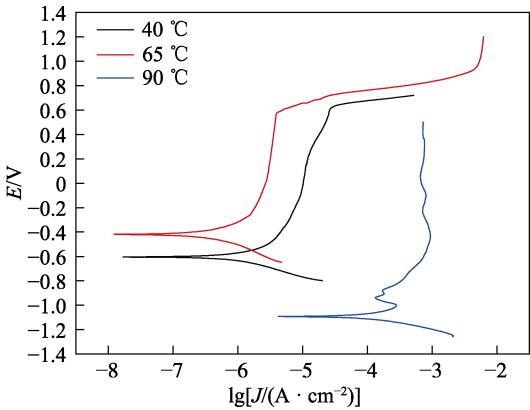


图 1 不同温度下的极化曲线  
Fig.1 Polarization curves at different temperatures

表 3 试样在不同温度水泥挤出液中的腐蚀  
电流密度和腐蚀电位  
Tab.3 Corrosion current density and corrosion  
potential of the sample in cement extract  
solution at different temperature

Temperature/℃	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$
40	2.2727	-0.604 14
65	0.404 52	-0.417 41
90	17.081	-1.0759

2.1.2 交流阻抗谱

图 2 为不同温度下的交流阻抗谱图和等效电路拟合图，其中， $R_s$  为溶液电阻， $C_e$  为膜电容， $R_e$  为膜电阻， $C_d$  为双电层电容， $R_t$  为电荷传递电阻， $W$  为 Warburg 阻抗。从图 2a 中可以看出，40 ℃下的谱图为一 段容抗弧，并且谱图横纵坐标的数字范围较大。40 ℃时，温度较低，此时以电荷传递为主，因此采用了如图 2a 所示的等效电路进行拟合，可以看出拟合阻抗谱与实测阻抗谱重合较好。从图 2b 可以看出，

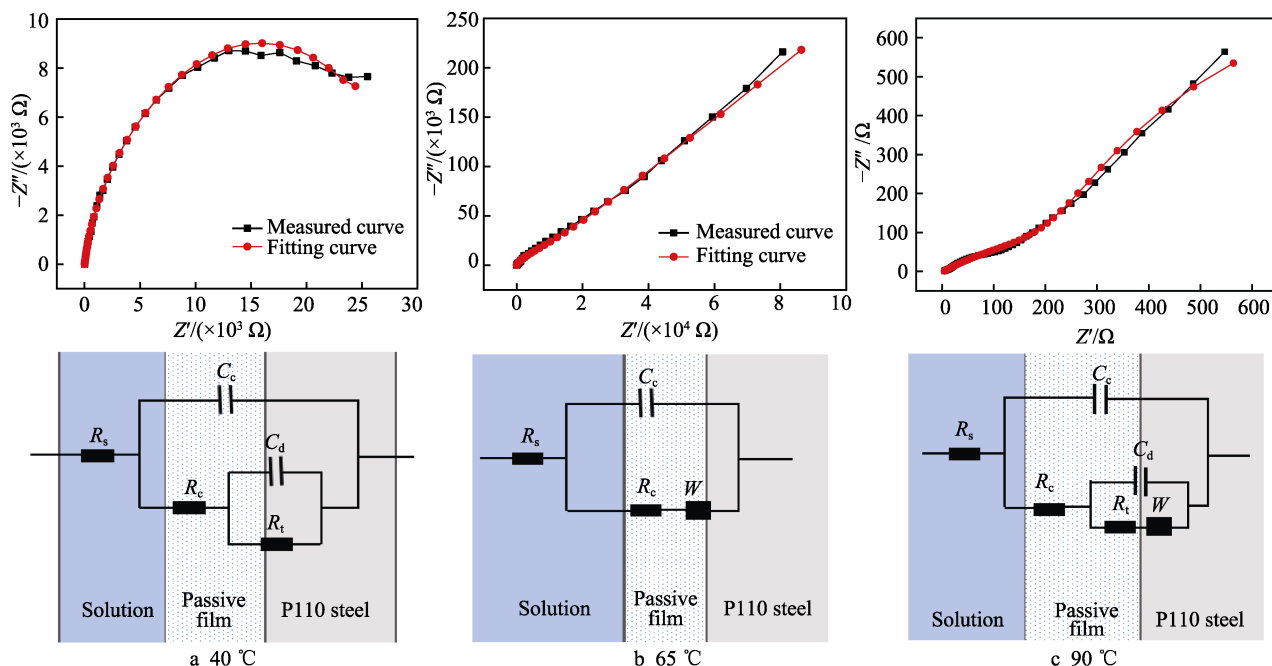


图2 三种温度下钝化膜的阻抗谱拟合结果与等效电路拟合图  
Fig.2 Equivalent circuit fitting diagram of passivation film at three temperature

65 °C下的谱图前部分是一段很小的容抗弧,后半部分则出现了 Warburg 扩散阻抗,并且谱图横纵坐标的数字范围很大。65 °C时,随着温度的升高,之前的电荷传递逐渐变为扩散,并且膜层生长越来越致密、稳定,因此采用如图 2b 所示的等效电路进行拟合,拟合阻抗谱与实测阻抗谱重合较好。从图 2c 可以看出,90 °C下的谱图前部分为容抗弧,后半部分则出现了明显的 Warburg 扩散阻抗,谱图横纵坐标的数字范围不大。90 °C时,温度较高,结合交流阻抗谱图和极化曲线,可以认为钢表面钝化不完全,未形成稳定的钝化膜,膜层之间存在孔隙,溶液通过膜层的孔隙与基体接触,于是带有孔隙的膜层和基体之间出现了双电层电容以及电荷传递电阻,此时 P110 钢在溶液中仍有继续生成稳定钝化膜的趋势,但由于 90 °C 的高温环境使膜层中的物质扩散加快,因此阻碍了膜层趋于稳定,采用如图 2c 所示的等效电路进行拟合,拟合阻抗谱与实测阻抗谱重合较好。

根据表 4 中 ZSimDemo 软件拟合出来的数据显示,65 °C下的钝化膜膜电阻非常大,40 °C下的膜电阻次之,但它们都在同一个数量级,说明钝化膜已经生成且较为稳定,相对而言 65 °C下的钝化膜更稳定;

表 4 三种温度下等效电路图部分参数值  
Tab.4 Partial parameter values of equivalent circuit diagram at three temperature

$t/^\circ\text{C}$	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_c/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Z_w/(\text{cm}^2\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{s}^{-0.5})$
40	10.89	100 100	2191	
65	11.66	238 200		$1.326\times 10^{-5}$
90	3.347	5480	496	$1.196\times 10^{-3}$

而 90 °C下的膜电阻小了两个数量级,说明 90 °C下的钝化膜性质不够稳定。在 40 °C时的交流阻抗图没有反映出扩散,而在 65 °C以及 90 °C两个温度下均出现了 Warburg 扩散阻抗,但在 90 °C下的 Warburg 阻抗值大于 65 °C下的 Warburg 阻抗值,由此可知,随温度的升高,扩散加快。

### 2.1.3 Mott-Schottky 曲线

部分学者认为金属在模拟孔隙液中生成的钝化膜一般呈 n 型半导体特征<sup>[11]</sup>,部分学者认为 pH 值、环境温度等因素会影响钝化膜的半导体性质<sup>[18-19]</sup>。图 3a 为 40 °C下钝化膜的 Mott-Schottky 曲线,可以看出红色直线段的斜率为负,表明此时的钝化膜是 p 型半导体,根据固体电子能带理论可知,受主在钝化膜中占主导地位,使得钝化膜中价带中的空穴数目大于导带中的电子数目。因此在 40 °C的水泥挤出液中生成的钝化膜中,空穴浓度远大于自由电子浓度,其载流子主要为空穴,此钝化膜具备 p 型半导体特性。图 3b 与图 3a 曲线相似。图 3c 为 90 °C下钝化膜的 Mott-Schottky 曲线,可以看出低电位区的紫色直线段斜率为负,高电位区的黑色直线段斜率为正,表明此时的钝化膜是双极型半导体。图 3d 为三种温度下的 Mott-Schottky 曲线对比图,从图中可以明显看出,40 °C下 Mott-Schottky 曲线的直线段斜率最大,90 °C下的斜率最小,65 °C下的斜率介于两者之间。由此可以说明,在 40 °C下生成的钝化膜中的空穴载流子浓度最大,65 °C下的次之,90 °C下的空穴载流子浓度最小。40、65 °C下所生成的钝化膜半导体特征都为 p 型半导体,而 90 °C下生成的钝化膜则呈双极型半导体特



征。实验结果表明，温度确实能够影响钝化膜的半导体性质。

2.2 微观形貌观察

图 4 为各试样的扫描电镜微观形貌图。从图 4b

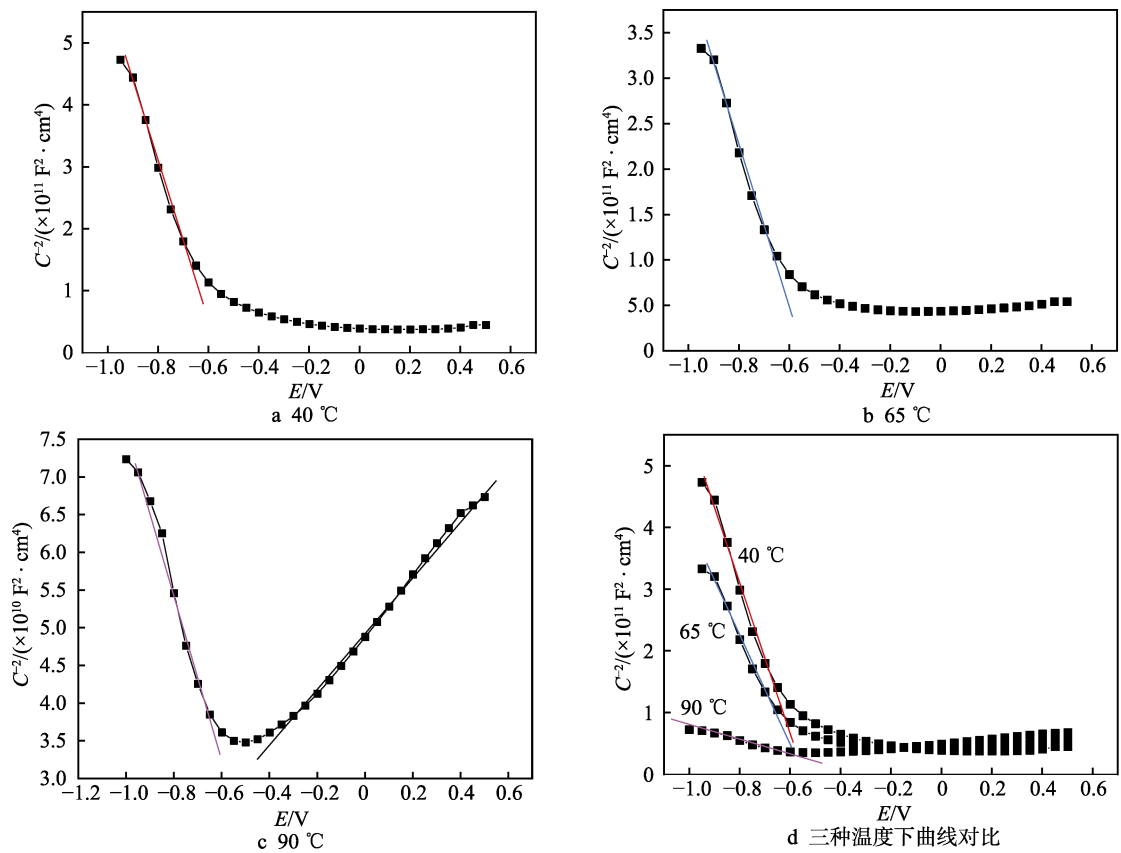


图 3 钝化膜的 Mott-Schottky 曲线

Fig.3 Mott-Schottky curve of passivation film: (a) 40 °C; (b) 65 °C; (c) 90 °C; (d) Comparison of curves at three temperature

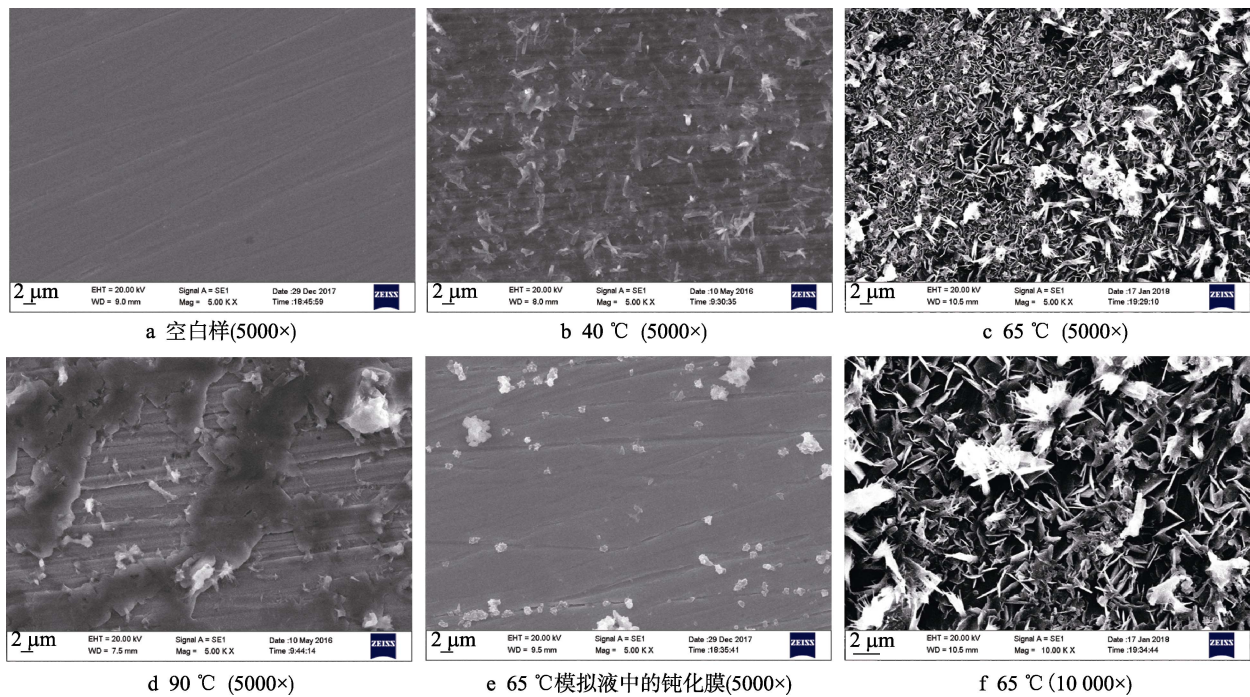


图 4 钝化膜的微观形貌图

Fig.4 Microscopic morphology of passivation film: (a) blank sample (5000×); (b) 40 °C (5000×); (c) 65 °C (5000×); (d) 90 °C (5000×); (e) Microscopic morphology of passivation film in simulated concrete pore solution (5000×); (f) 65 °C (10 000×)

可以看出 40 ℃ 下的膜层不太明显, 呈分散的树枝状分布。从图 4c 可以看出 65 ℃ 下的膜层的形貌很明显, 为进一步看清膜层, 将放大倍数调至 10 000 倍, 如图 4f 所示, 对比图 4a 可发现, 膜层已完全覆盖基体, 并呈大片密集的叶片状分布。图 4d 为 90 ℃ 下的膜层放大 5000 倍的微观形貌图, 可以看出只有极少的树枝状膜层, 图中还呈现大片的溶解图样, 可能是由于温度太高, 生成的膜层还来不及覆盖基体, 就被高温破坏, 这一点与之前的极化曲线和交流阻抗谱图反映出来的情况相符。从微观形貌图对比分析可知, 在 65 ℃ 的水泥挤出液中生成的膜层最好, 与之前所做分析相符。

为了了解 P110 钢在 65 ℃ 的模拟孔隙液中是否也能生成致密的膜层, 对在 65 ℃ 模拟液中浸泡了 4 d 的试样进行了扫描电镜观察, 微观形貌如图 4e 所示, 结果表明表面并未生成致密的钝化膜。由此可以得出结论: P110 钢在 65 ℃ 真实的水泥挤出液中浸泡 4 d, 可以生成致密且具有保护效果的钝化膜, 但在 65 ℃ 的模拟液中则不能。

### 2.3 65 ℃ 时膜层的氯离子破坏测试

图 5 为 65 ℃ 时钝化膜在不同氯离子浓度下的极化曲线, 氯离子加入的起始浓度为 0.04 mol/L, 随着浓度的增加, 腐蚀电位不断负移。通过软件拟合计算得到的数据如表 5 所示, 当加入 0.04 mol/L 氯离子时,

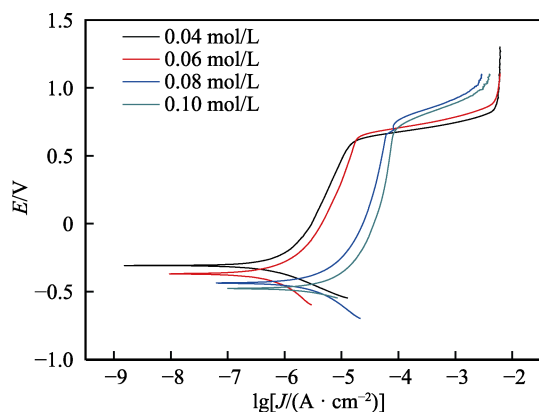


图 5 65 ℃ 下的钝化膜在不同氯离子浓度下的极化曲线  
Fig.5 Polarization curve of passivation film formed with different chloride concentrations at 65 ℃

表 5 不同氯离子浓度下的腐蚀电流密度和腐蚀电位

Tab.5 Corrosion current density and corrosion potential under different chloride concentrations

Chloride concentration (mol·L <sup>-1</sup> )	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$
0.04	4.5354	-0.308 23
0.06	9.4705	-0.369 42
0.08	13.103	-0.435 66
0.10	29.187	-0.477 81

65 ℃ 下试样的腐蚀电流密度为  $4.5354 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 从表 3 的数据可知, 当未加入氯离子时, 65 ℃ 下试样的腐蚀电流密度为  $4.0452 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ , 由此说明加入一定量的氯离子后, 试样的腐蚀会加快。随着氯离子浓度的提高, 腐蚀电流密度也在逐渐增加。当氯离子浓度增加到 0.10 mol/L 时, 对此环境下被氯离子破坏后的试样进行微观形貌观察, 得到图 6, 与图 4c、图 4f 对比可以明显看出, 钝化膜已被氯离子破坏, 不再具有保护性, 腐蚀速率增加。

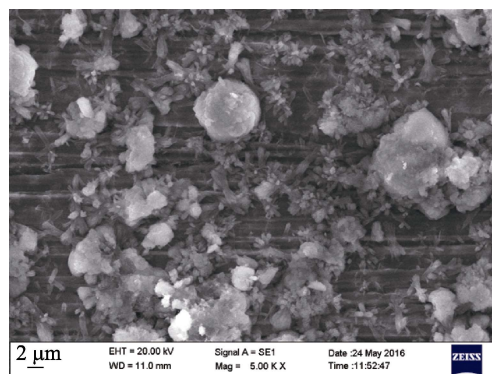


图 6 被 0.1 mol/L 氯离子破坏后的微观形貌  
Fig.6 Microtopography of sample after being destroyed by 0.1 mol/L chloride ion

## 3 结论

1) P110 套管钢在 pH 值为 13.0, 温度分别为 40、65、90 ℃ 的真实水泥挤出液中浸泡 4 d, 表面可以生成钝化膜, 但在模拟液中不能。

2) 温度为 65 ℃ 时生成的钝化膜耐蚀性最好, 膜层结构最为致密; 40 ℃ 时生成的钝化膜耐蚀性次之, 膜层未完全覆盖基体; 90 ℃ 时生成的钝化膜最不稳定, 耐蚀效果最差, 膜层结构疏松且不完整。

3) 65 ℃ 的水泥挤出液中, 随着加入的氯离子浓度增加, 试样的耐蚀性降低, 腐蚀电流密度增加。当氯离子浓度达到 0.1 mol/L 时, 钝化膜膜层结构被明显破坏。

### 参考文献:

- [1] 张艳可. P110 套管残余应力及其 H<sub>2</sub>S 腐蚀行为的研究[D]. 南京: 中南大学, 2013: 1-2.  
ZHANG Yan-ke. Study on the residual stress and H<sub>2</sub>S corrosion behavior of casing P110[D]. Nanjing: Central South University, 2013: 1-2.
- [2] 朱世东, 林冠发, 白真权. 油田套管 P110 钢腐蚀的影响因素[J]. 材料保护, 2009, 42(1): 48-49.  
ZHU Shi-dong. LIN Guan-fa, BAI Zhen-quan. Influence factors of corrosion of casing P110 steel[J]. Materials protection, 2009, 42(1): 48-49.

- [3] DIEZ I, GOROSTIZ P, SANZ F, et al. First stage of electrochemical growth of passive film on iron[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2001, 148(1): 137-138.
- [4] 苗永法. 水化硅酸钙对混凝土模拟孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.  
MIAO Yong-fa. Corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solutions treated with calcium silicate hydrates[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [5] WILLIAMSON J, ISGOR O B. The effect of simulated concrete pore solution composition and chlorides on the electronic properties of passive films on carbon steel rebar[J]. *Corrosion science*, 2016, 106: 83-89.
- [6] GHOD P, ISGOR O B, MCRAE G, et al. The effect of concrete pore solution composition on the quality of passive oxide films on black steel reinforcement[J]. *Cement & concrete composites*, 2009, 31(1): 3-9.
- [7] ZHI Y A, JIN Y J, WEI S, et al. Passive behaviour of alloy corrosion-resistant steel Cr10Mo1 in simulating concrete pore solutions with different pH[J]. *Applied surface science*, 2016, 389: 1129-1132.
- [8] XIANG H S, XIAO B Z, GUANG J Y, et al. Electrochemical and microscopic investigation on passive behavior of ductile iron in simulated cement-mortar pore solution[J]. *Construction & building materials*, 2017, 150: 705-707.
- [9] ZUO X, FENG Y, TANG Y, et al. Analysis of passive film formation on surface of ductile cast iron in simulated pore solution of cement mortar[J]. *Journal of Southeast University*, 2017, 25(3): 482-486.
- [10] ZHANG J C, JIANG J Y, LI Y, et al. Passive films formed on seawater corrosion resistant rebar 00Cr10MoV in simulated concrete pore solutions[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2016, 2(1): 8-9.
- [11] 张云莲, 史美伦, 陈志源. 钢筋钝化膜半导体性能的 Mott-Schottky 研究[J]. *机械工程材料*, 2006, 30(7): 7-9.  
ZHANG Yun-lian, SHI Mei-lun, CHEN Zhi-yuan. Mott-Schottky investigation of passivation film of rebar in simulated concrete pore solution[J]. *Materials for mechanical engineering*, 2006, 30(7): 7-9.
- [12] 刘玉, 杜荣归, 林昌健. 氯离子对模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为的影响[J]. *电化学*, 2005, 11(3): 334-335.  
LIU Yu, DU Rong-gui, LIN Chang-jian. Effect of chloride ion on corrosion behavior of steel in simulated concrete pore solution[J]. *Journal of electrochemistry*, 2005, 11(3): 334-335.
- [13] 唐芳苗. 模拟混凝土孔隙液中钢筋腐蚀行为及其混凝土碳化作用的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2011.  
TANG Fang-miao. Corrosion behavior of reinforcing steel in simulated concrete pore solution and carbonation of concrete[D]. Xiamen: Xiamen University, 2011.
- [14] 施锦杰, 孙伟, 耿国庆. 模拟混凝土孔溶液对钢筋钝化的影响[J]. *建筑材料学报*, 2011, 14(4): 456-457.  
SHI Jin-jie, SUN Wei, GENG Guo-qing. Influence of simulated concrete pore solution on reinforcing steel passivation[J]. *Journal of building materials*, 2011, 14(4): 456-457.
- [15] 汤雁冰, 陈龙, 王迎飞. 不同浓度氯离子对钢筋钝化行为的影响[C]//第十五届中国海洋(岸)工程学术讨论会论文集. 北京: 海洋出版社, 2011.  
TANG Yan-bing, CHEN Long, WANG Ying-fei. Effect of different concentration of chloride ion on steel bar passivation[C]// The 15th China ocean (shore) engineering symposium proceedings. Beijing: China Ocean Press, 2011.
- [16] 刘仁辉, 刘斌斌, 喻玺, 等. 黄铜表面植酸钝化膜耐蚀性及其成膜机理[J]. *表面技术*, 2017, 46(9): 197-202.  
LIU Ren-hui, LIU Bin-bin, YU Xi, et al. Corrosion resistance and film formation mechanism of phytic acid passivation film on brass surface[J]. *Surface technology*, 2017, 46(9): 197-202.
- [17] 王楠, 孙杰, 孙慧艳. 硫酸铈对三价铬钝化膜耐腐蚀性的影响研究[J]. *表面技术*, 2016, 45(11): 113-117.  
WANG Nan, SUN Jie, SUN Hui-yan. Effects of cerous sulfate on the corrosion resistance of trivalent chromium passivation film[J]. *Surface technology*, 2016, 45(11): 113-117.
- [18] 钟庆东, 王超, 鲁雄刚, 等. 304 不锈钢钝化膜在不同溶液中的半导体导电行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2008, 28(6): 341-342.  
ZHONG Qing-dong, WANG Chao, LU Xiong-gang, et al. The semiconductor conductive behavior of 304 stainless steel passivation film in different solutions[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2008, 28(6): 341-342.
- [19] MONTEMOR M F, FERREIRA M G S, HAKIKI N E, et al. Chemical composition and electronic structure of the oxide films formed on 316L stainless steel and nickel based alloys in high temperature aqueous environments[J]. *Corrosion Science*, 2000, 42(9): 1635-1636.