

# Q235 钢焊缝在亚硫酸铵介质中的耐蚀性研究

雷阿利\*, 郭巧琴, 冯拉俊

(西安理工大学 材料科学与工程学院 陕西 西安 710048)

**摘要:** 研究以 J420 焊条焊接 Q235 钢, 其焊缝于亚硫酸铵介质中的腐蚀行为. 电化学方法和金相分析表明, Q235 钢用 J420 焊条焊接后, 焊缝的组织特点决定了它的耐蚀性低于母材. 提高温度, 增加亚硫酸铵浓度, 均会促使焊缝的腐蚀速率加快.

**关键词:** 焊缝; 亚硫酸铵; 电化学腐蚀

**中图分类号:** TG 174

**文献标识码:** A

造纸工业亚硫酸铵法因其制浆得率高、强度高、滤水性强, 且废液可直接灌溉农田, 故而被许多纸厂采用. 但亚硫酸铵对制浆设备腐蚀严重, 其未加保护的蒸球, 轻者腐蚀率为  $0.515 \text{ mm/a}$ , 严重者达  $3.24 \text{ mm/a}$ <sup>[1]</sup>. 通常, 蒸球是由 Q235 钢焊接而成的, 其焊缝金属的耐蚀性直接影响到它的使用. 更甚者, 在亚硫酸铵介质中, 由于焊缝腐蚀引起的爆炸屡屡发生<sup>[2]</sup>. 但有关该腐蚀过程的机理却未见报道. 本文针对上述情况研究了 Q235 钢焊缝在亚硫酸铵介质中的腐蚀行为, 为亚硫酸铵法制浆设备的腐蚀与防护提供了参考依据.

## 1 试验

### 1.1 材料及仪器

Q235 钢板、J420 焊条、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (化学纯, 重庆北碚化学试剂厂).

CH 1660A 电化学测量仪、DK-98-I 电子恒温水浴锅 (天津电子设备厂)、电子天平等.

### 1.2 试样制备

先将 4 mm 的 Q235 钢板用 J420 焊条手工电弧焊对焊连接, 焊接电压: 220 V, 焊接电流: 125 A. 然后用线切割机切下焊缝部分, 制成  $20 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  试样, 经与导线连接后, 用环氧树脂封装非研究面制成研究电极. 测试前用金相砂纸逐级

打磨工作面至镜面, 酒精脱脂, 去离子水冲洗.

### 1.3 实验方法

三电极体系, 工作电极即上述 J420 焊条焊接的 Q235 钢焊缝 (工作面积为  $2 \text{ cm}^2$ ), 铂电极为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE). 扫描电位区间  $-2 \sim 2 \text{ V}$  (vs SCE), 扫描速率为  $0.1 \text{ V/s}$ . 电子恒温水浴, 待试样表面在溶液中稳定 15 min 后作伏安线性测试, 应用极化曲线外推法, 求试样的腐蚀电流密度  $i_{\text{corr}}$ <sup>[3]</sup>.

## 2 结果与讨论

### 2.1 温度对 Q235 钢焊缝腐蚀的影响

图 1 为 Q235 钢焊缝在 5% 亚硫酸铵溶液中, 不同温度下腐蚀的极化曲线. 由图可知: 其腐蚀行为属电化学腐蚀, 并且随着温度的升高, 自腐蚀电位负移, 腐蚀电流增大. 表 1 列出不同温度下实验测定的自腐蚀电位和利用 Tafel 公式:  $E - E_{\text{corr}} = a + b \lg i$ , 由直线外推法求得的腐蚀电流. 用酸度计测定本实验 5% 亚硫酸铵溶液的 pH 为 6.52, 而在酸性的亚硫酸铵溶液中本实验体系发生的阴极反应主要为  $2\text{S} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$  和  $\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , 即  $\text{S}$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$  和  $\text{H}_2$  的去极化腐蚀<sup>[2,4]</sup>. 温度升高, 由于反应物及其产物扩散系数增大, 况且  $\text{H}_2$  气泡逸出时, 对体系的界面有搅拌作用, 这些原因

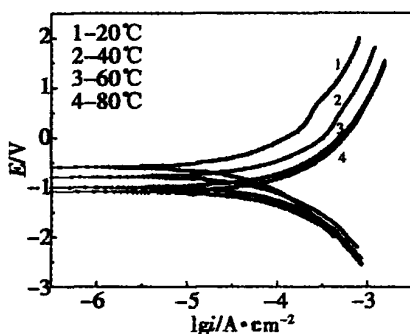


图1 Q235 钢焊缝在 5% 亚硫酸铵溶液中不同温度下的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of the Q235 steel welding seam in 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  at different temperatures

表 1 J420 焊条焊接 Q235 钢在 5% 亚铵溶液中,不同温度下自腐蚀电位与腐蚀电流

Tab 1 Self-corrosion potential and corrosion current of the Q235 steel welding seam jointed by J420 in 5%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  at different temperatures

$t/$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$i_{\text{corr}}/10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
20	-0.703	0.354
40	-0.795	0.488
60	-0.971	1.428
80	-1.094	1.500

均使焊缝材料在亚硫酸铵介质中的腐蚀速率随温度的升高而增加<sup>[5]</sup>。

## 2.2 亚硫酸铵溶液浓度对 J420 焊接 Q235 钢焊缝腐蚀速率的影响

图 2 为 20℃ 下 Q235 钢焊缝在亚硫酸铵溶液中的极化曲线。由图可知:随着亚硫酸铵浓度的增加,其腐蚀电位负移,极化率减小;至亚硫酸铵浓度达 11% 时,焊缝阳极区出现钝化。这是由于随着腐蚀的进行,在钢铁表面逐渐生成黑色致密的钝化膜。电子显微镜及 XPS 分析证明,钝化膜的主要成分为  $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ , 这层钝化膜阻挡层部分抑制了材料的表面溶解,起到一定的保护作用。但当阳极电位超过一定值后,由于溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  很快结合生成硫化物附着在金属表面,形成垢下腐蚀,反而加快了金属的腐蚀<sup>[6]</sup>。由表 2 可知,随着体系亚硫酸铵浓度增大, Q235 焊缝自腐

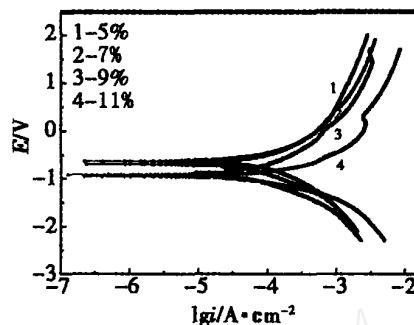


图2 20℃下 Q235 钢焊缝在不同浓度亚硫酸铵溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of the Q235 steel welding seam in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution with different concentration at 20℃

表 2 J420 焊条焊接的焊缝在 20℃ 下,不同浓度亚硫酸铵溶液中的自腐蚀电位与腐蚀电流

Tab 2 Self-corrosion potential and corrosion current of the Q235 steel welding seam jointed by J420 in  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  solution with different concentrations at 20

$C/\%$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$i_{\text{corr}}/10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$
5	-0.703	0.354
7	-0.888	0.535
9	-1.032	0.952
11	-1.095	1.227

蚀电位负移,腐蚀电流增大。这说明焊缝的腐蚀速率与一般的化学反应速率一样均遵守  $v = KC^n$  关系,即反应物浓度增加,反应速率加快<sup>[7]</sup>。

## 2.3 显微组织分析

图 3 示出 Q235 焊缝材料腐蚀前和不同试验条件下腐蚀 24 h 后的金相显微组织。其中 a 为该焊缝腐蚀前的金相照片; b, c 的试验条件为:亚硫酸铵浓度 5%, 温度各为 30℃ 和 80℃; d, e 的试验条件为:亚硫酸铵浓度 11%, 温度各为 30℃ 和 80℃。由图 3a 金相照片可以看出,该焊缝材料存在铁素体魏氏组织,其特点是粗大针状铁素体间含有伪珠光体组分,这就是焊缝性能恶化,耐蚀性低于母材的原因<sup>[8]</sup>。图 3 b, c 和 d, e 均是在腐蚀 24 h 后去除了最外层表面产物的金相照片,图中,白色区域为基体未腐蚀区,黑色区域为腐蚀区。可以看出,随着温度的升高和亚硫酸铵浓度的增加,明显

的黑色区域面积越来越大,即腐蚀越来越强烈,这与电化学测试的结果相吻合.根据文献报道,腐蚀产物主要为硫化亚铁,夹杂少量铁的氧化物膜<sup>[6]</sup>.

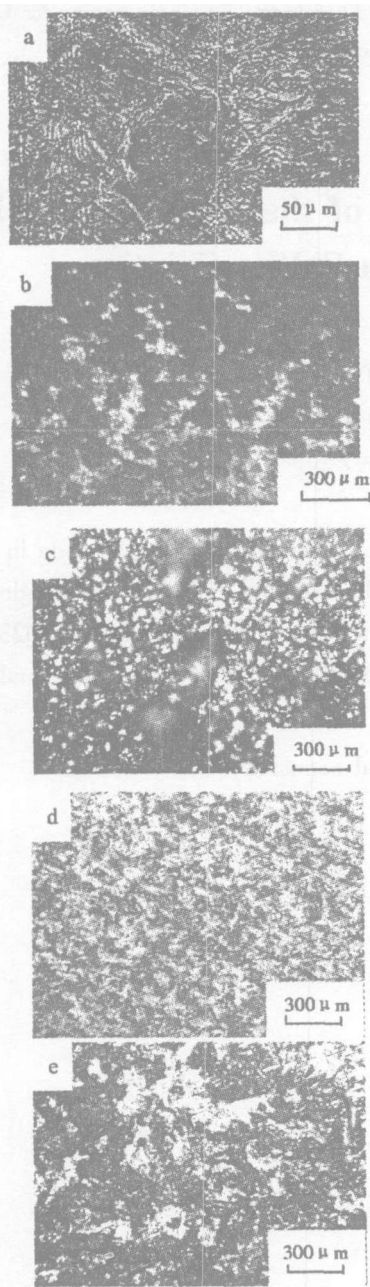


图 3 J420 焊条焊接 Q235 钢焊缝于不同试验条件下的显微组织

Fig 1 Microscopic of the Q235 steel welding seam material jointed by J420 electrode in different experimental conditions ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  concentration, temperature): a) metallurgical structure of welding seam before corroding, b) 5%, 30 °C, c) 5%, 80 °C, d) 11%, 30 °C, e) 11%, 80 °C

在较低的温度和亚硫酸铵浓度,腐蚀产物晶粒不能均匀地沉积于表面,晶粒不断生长,同时也不断溶解,使得表面始终呈部分裸露状态;实验后,试样表面局部有蜂窝状腐蚀,温度升高,浓度增大,腐蚀产物膜趋于致密,紧密堆砌,甚至连成片状,可使焊缝材料产生钝化,从而具有优良的保护性,阻止基体进一步被腐蚀<sup>[9]</sup>.

### 3 结 论

1) 由 J420 焊条手工电弧焊接的 Q235 钢其焊缝材料在亚硫酸铵溶液中的腐蚀表现为活化控制的电化学腐蚀过程.

2) 在给定的亚硫酸铵溶液浓度中,温度升高,焊缝的极化率降低,腐蚀速率增大.

3) 在给定温度的下,增加亚硫酸铵浓度,焊缝的腐蚀速率增加,当亚硫酸铵浓度达到 11% 时,出现钝化,在焊缝表面生成了亚硫酸亚铁钝化膜.

4) Q235 钢用 J420 手工电弧焊后,焊缝为铁素体魏氏组织,此显微组织导致了该焊缝在亚硫酸铵介质中的耐蚀性较差.

### 参考文献 (References):

- [1] Qu Wei-Jun (屈维均) (References): Chemical Analysis of Paper Manufacturing Industry [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 1992. 48 ~ 70.
- [2] Feng La-Jun (冯拉俊). Corrosion and Protection of Paper Making Equipment for Pulp [M]. Beijing: Chinese Light Industry Press, 1995. 7 ~ 38.
- [3] Zhao Mai-Qun (赵麦群), Lei A-Li (雷阿利). Materials Corrosion and Protection [M]. Beijing: Defence Industry Press, 2002. 46 ~ 56.
- [4] Feng La-jun (冯拉俊), Lei A-li (雷阿利). Corrosion and protection of rotary spherical digester for papermaking [J]. Journal of Northwest Institute of Light Industry, 1997, 15 (4): 23 ~ 27.
- [5] Li Chun-mei (李春梅), Gu Ning (谷宁). Determination of corrosion rate in carbon steel by steady state polarization method [J]. Hebei Chemistry, 1995, 136 (3): 7 ~ 10.
- [6] Yang De-Qing (杨德庆), Xu Jian-Ying (徐坚颖). Analysis of the film on the steel surface immerse in neutral ammonium sulfite cooking liquor [J]. Journal of Yunnan Polytechnic University, 1997, 13 (1): 86 ~ 91.
- [7] Huang En-Cai (黄恩才). Chemistry Reaction Engineer-

- ing[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1995. 12 ~ 45.
- [8] Lv De-Lin (吕德林), Li Shuo-Zhu (李硕珠). Welding Metallographic Analysis[M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 1986. 91 ~ 225.
- [9] Li Guo-Min (李国敏), Liu Lie-Wei (刘烈伟). Corrosion behavior of carbon steel in high pressure carbon dioxide saturated NaCl solutions containing hydrogen sulfide[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2000, 20 (4): 204 ~ 209.

## Corrosion Behavior of the Welding Seam of the Q235 Steel Jointed by J420 Electrode in Ammonium Sulfite Solution

LEI A-Li\*, GUO Qiao-qin, FENG La-Jun

(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology,  
Xi'an 710048, Shanxi, China)

**Abstract:** The corrosion behavior of welding seam of the Q235 steel jointed by J420 electrode in ammonium sulfite solution was researched. The results of electrochemical method of welding seam and metallurgical structure analysis showed that the poor corrosion resisting property was determined by its structure after the Q235 steel was jointed by J420 electrode. The sulfite corrosion rate was accelerated by increasing the temperature and concentration of ammonium.

**Key words:** Welding seam, Ammonium sulfite, Electrochemical corrosion