

J420 焊接的造纸蒸球热影响区耐蚀性研究

郭巧琴¹, 李建平¹, 冯拉俊²

1. 西安工业大学, 材料与化工学院, 西安 710032; 2. 西安理工大学, 材料科学与工程学院, 西安 710048

摘要:针对亚铵法制浆造纸设备腐蚀的问题,采用三电极电化学研究法,金相组织分析法及重量法研究了造纸蒸球焊接热影响区在亚硫酸铵介质中的腐蚀行为。结果表明,温度升高和亚硫酸铵溶液浓度增大,均促使焊接热影响区的腐蚀速率增大;随着亚硫酸铵介质 pH 由酸性向碱性转变,极化体系中阳极区均出现钝化,其腐蚀速率减小;Q235 钢用 J420 焊条焊接后,热影响区的组织特点决定了其耐蚀性较差。

关键词:热影响区;亚硫酸铵;耐蚀性;显微组织;失重

中图分类号: TG172.6 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)04-0300-04

CORROSION BEHAVIOR IN AMMONIUM SULFITE SOLUTION OF HEAT-AFFECTED ZONE WELD SEAM OF Q235 STEEL WITH J420 ELECTRODE FOR PAPER PULP ROTARY SPHERICAL DIGESTER

GUO Qiao-qin¹, LI Jian-ping¹, FENG La-jun²

1. Schools of Materials and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710032;

2. Xi'an University of Technology, Institute of Materials and Technology, Xi'an 710048

Abstract: The corrosion behavior of heat-affected zone of the weld seam of Q235 steel with J420 electrode in ammonium sulfite solution was researched, aiming at the serious corrosion of welding seam in the solution, by using electrochemical measurements and metallurgical microstructure analysis. The results showed that the corrosion rate of heat-affected zone was accelerated with increasing temperature and the concentration of ammonium sulfite solution. With the change of pH value of the solution from acidic to basic, the anodic areas of the heat-affected zone seem to be passivated, the corrosion rate was reduced. The poor corrosion resistance heat-affected zone was related with its microstructure after the Q235 steel was weld by J420 electrode.

Keywords: heat-affected zone; ammonium sulfite; electrochemical corrosion

亚硫酸铵法制浆得率高、强度好、滤水性强,废液可直接灌溉农田,且能更好的利用硫酸资源,因而被许多纸厂采用。但亚硫酸铵对制浆设备腐蚀严重,未加保护的蒸球,轻者腐蚀率为 0.515 mm/a,严重者达 3.24 mm/a^[1]。蒸球是焊接而成的,焊接热影响区由于在焊接过程中受焊接热循环作用,组织发生明显变化,导致其性能远远不如母材,甚至焊缝,它是焊接接头最薄弱的环节,它的耐蚀性直接影响到 Q235 钢的使用,然而它在亚硫酸铵介质中的腐蚀却未见报导^[2]。针对上述情况本文研究了 Q235 钢焊接热影响区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

供了理论依据。

1 实验方法

实验所选用的材料为 Q235 钢样品尺寸为:20 mm × 10 mm × 4 mm。

实验溶液由 (NH₄)₂SO₃、H₂O(化学纯)与蒸馏水配制而成,用于模拟亚铵法造纸工业上蒸球的腐蚀。

采用 CHI660A 电化学工作站,研究电极用环氧树脂密封,工作面积为 0.4 cm²,以铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。实验前用 400#、600#、800# 金相砂纸逐级打磨至镜面,再用酒精脱脂,去离子水冲洗。采用线性扫描法,扫描范围从 -2 V ~ 2 V(相对于 SCE),扫描速率为 0.1 V/s, DK-98-I 电子恒温水浴锅控制温度,待试样表面在溶液中稳定 15 min 后进行伏安线性扫描,借助于塔费尔公式 $E - E_{\text{corr}} = a + blgi$,应用极化曲线外推法,求出试样在不同温度、浓度中

收稿日期:2006-07-10 初稿;2006-09-07 修改稿

作者简介:郭巧琴(1979),女,硕士,助教,从事金属腐蚀与防护方面的研究

Tel:029-83208080 E-mail:guoqiaoqin66@126.com

的腐蚀电流密度 I_{corr} [3,4].

化学方法研究腐蚀测试速度较快,但精度较差,因此,为了进一步对电化学研究的数据进行校正,采用失重法进行了验证实验.本实验采用失重法是指腐蚀前的重量与清除了腐蚀产物后的量之间的差值:

$$V = \frac{W_0 - W_1}{S \cdot t}$$

式中: V 为失重时的腐蚀速率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$); W_0 为金属的初始重量 (g); W_1 为清除了腐蚀产物后金属的重量 (g); S 为金属的面积 (m^2); t 为腐蚀进行的时间 (h).

2 结果与讨论

2.1 温度对 J420 焊条焊接的 Q235 钢焊接热影响区腐蚀速度的影响

图 1 是浓度为 5%, pH 为 6.52 亚硫酸铵溶液中,不同温度下热影响区在腐蚀体系中的极化曲线.由图 1 可知:体系中发生的腐蚀属于电化学腐蚀,并且随着腐蚀体系温度的升高,其自腐蚀电位负移.表 1 给出了自腐蚀电位与腐蚀电流.由表 1 可见,随体系温度的升高,其自腐蚀电位负移,腐蚀电流增大.

在酸性溶液中,亚硫酸铵溶液中阴极发生的反应主要为 $2\text{S} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$ 和 $\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ 即 S 、 SO_3^{2-} 和 H_2 的去极化腐蚀 [2,4]. 温度升高,扩散系数增大,同时产物 H_2 以气泡逸出时,对体系的界面有搅拌作用.另外,温度升高,腐蚀反应的化学反应速率增大,这些原因使热影响区材料在亚硫酸铵介质中的腐蚀速率随温度的升高而增加 [5].

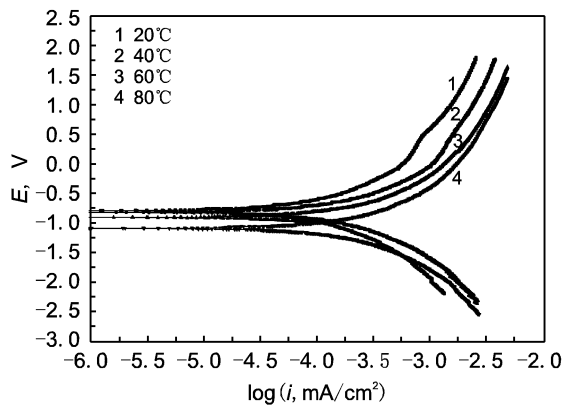


Fig. 1 Polarization curves of heat-affected zone in 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ at different temperatures

Table 1 Free-corrosion potential and corrosion current of heat-affected zone in 5% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ at different temperatures

$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$
20	-0.7031	35.40
40	-0.7953	48.76
60	-0.9709	142.80
80	-1.094	150.00

2.2 亚硫酸铵溶液浓度对 J420 焊接的 Q235 钢热影响区材料腐蚀速度的影响

图 2 为 20°C 条件下 J420 焊条焊接的 Q235 热影响区在不同浓度亚硫酸铵溶液中的极化曲线.由图 2 可知:随着腐蚀体系亚硫酸铵浓度的增加,其自腐蚀电位负移,极化率减小;当溶液浓度增加到 9% 后在极化曲线阳极区出现极化率突然变大,主要是由于开始亚硫酸铵质量分数较小的范围内,亚铵含量的增加加快了碳钢的腐蚀,当亚硫酸铵质量分数达到一定值后继续增加,这表明除了 S^{2-} 的去极化之外,还有其它的副反应发生.副反应主要是由于硫离子的存在促进了碳钢的孔蚀,通过与铁形成 FeS 黑色油泥状硫化物腐蚀保护膜, $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$ (黑色),另外,由于溶液中由于大量 Fe^{2+} 的存在,发生下述反应:阳极反应: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, 阴极反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$, 二次反应: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$, $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是红棕色沉淀沉积在基体表面,防止基体进一步被腐蚀.除此之外, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-}$, $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, 在碱性介质中,溶液有大量的 OH^- , 阻碍水解反应的进行,所以 NH_4^+ 、 HSO_3^- 活度较高,有利于生成 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ 膜,对碳钢的基体起到一定的保护作用,由以上分析可知由于 FeS 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以及 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_4$ 的存在,使基体得到保护,从而减小了碳钢的腐蚀.但是当电压超过一定值后,保护膜的开裂,使其保护作用减弱,腐蚀速率反而上升 [6].

表 2 为自腐蚀电位和腐蚀电流.由表 2 可知,随体系亚硫酸铵浓度的增大,其自腐蚀电位负移,腐蚀电流增大.这说明热影

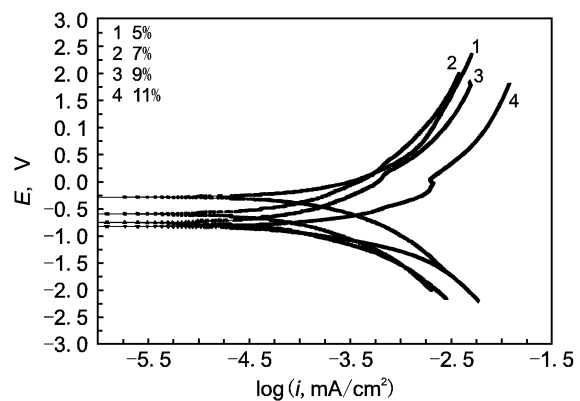


Fig. 2 Polarization curves of heat-affected zone in different concentration $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ solutions ($T = 20^\circ\text{C}$)

Table 2 Free-corrosion potential and corrosion current of heat-affected zone in $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ solutions ($T = 20^\circ\text{C}$)

concentration, %	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$
5	-0.7753	300.12
7	-0.7856	444.62
9	-0.8165	550.32
11	-0.9195	580.04

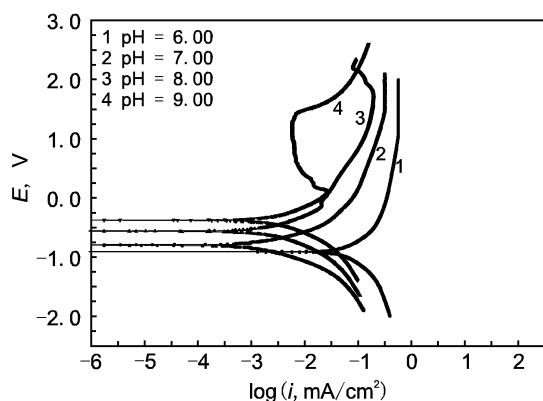


Fig. 3 Polarization curves of heat-affected zone in 5% ammonium sulfite with different pH at 20°C

Table 3 Free-corrosion potential and corrosion current of heat-affected zone in 5% ammonium sulfite with different pH at 20°C

pH	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$
6	-0.7531	31.62
7	-0.6521	29.57
8	-0.6142	21.45
9	-0.3215	15.46

响区的腐蚀速率与一般的化学反应速率一样,均遵守 $V = KC_n$ 反应关系式,即反应物浓度增大,反应速率增大的关系^[7].

2.3 亚铵溶液 pH 对 Q235 钢焊接热影响区腐蚀速度的影响

图 3 是焊接热影响区在不同 pH 亚硫酸铵溶液中的极化曲线.表 3 是自腐蚀电位和腐蚀电流.随着亚硫酸铵溶液 pH 值的升高,热影响区的自腐蚀电位正移,极化率增大,在 pH = 6 时,出现极限扩散电流,其值为 $31.62 \times 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$, pH < 8 时,腐蚀体系处于活化状态,溶液 pH 的降低加速了电极反应的阴极过程和阳极过程.当 pH > 8 时,热影响区阳极区出现钝化,并且在 pH = 9 时阳极极化达到了维钝电流,钝化膜趋于致密.由表 3 可见,当亚铵介质 pH 由 6 升高到 9 时,随着介质 pH 的升高,热影响区自腐蚀电位由 -0.7531 V 正移到 -0.3215 V,腐蚀电流由 $31.62 \times 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$ 减小到 $15.46 \times 10^{-1} \text{mA}/\text{cm}^2$.

酸性范围内,腐蚀是由活化极化控制的腐蚀体系, pH 的升高同时加速了反应的阳极过程和阴极过程.在碱性范围内,随着亚硫酸铵溶液 pH 值的升高,热影响区的阴极变化不明显,在阳极区出现钝化现象自腐蚀电位正移,腐蚀电流减小的原因主要是由于在腐蚀过程中,金属表面生成了保护膜,阳极过程受到膜的阻碍,金属的溶解速度大为降低,结果使阳极电位向正方向剧烈变化,在 pH > 7 时,主要是 $2\text{S} + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{S}^{2-}$ 阴极反应,即 S^{2-} 的去极化腐蚀,有文献报道^[8],它们在试样表面生成了一种致密的黑色保护膜,其主要成分为 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$;这种膜不溶

于弱碱,但在酸性条件下可以溶解;当 pH < 7 时,首先使 S^{2-} 腐蚀产生的钝化膜的溶解破坏,碳钢表面难以生成和保护对基体有保护性的表面膜;其次又增加了 $\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$,即以 H_2 为主的去极化腐蚀,这样就使碳钢在 pH < 7 时自腐蚀电位负移,腐蚀电流增大,腐蚀速率急剧增加.

由以上分析可知,蒸煮液的 pH 值对蒸煮器的腐蚀速率有相当大的影响,碳钢在酸性范围内腐蚀速率较大,在碱性范围内,腐蚀速率较小.因此,在亚铵法造纸中还应添加某些 pH 缓冲剂,如氨水或碳酸铵,尿素等氨类化合物,来调节溶液的 pH 减小蒸球的腐蚀.

2.4 重量法测试

图 4 是焊接热影响区在 5% 条件下,温度与腐蚀速率的关系,由图可知,相同浓度下,随着温度的升高,热影响区的腐蚀速率增大,这是由于温度升高,溶液的对流与扩散加速,从而使活性离子向金属表面的扩散加速,所以腐蚀速率增大.图 5 是 20°C 条件下,溶液浓度与腐蚀速率的关系曲线,相同温度下,随着浓度的增大,热影响区的腐蚀速率增大,这是由于在失重体系中主要发生的是化学反应: $\text{Fe} + 2\text{e} = \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{FeS}$,浓度越高,介质中的自由离子越多,腐蚀速率越大.可见,重量法与电化与电化学法测试的结果是一致的.

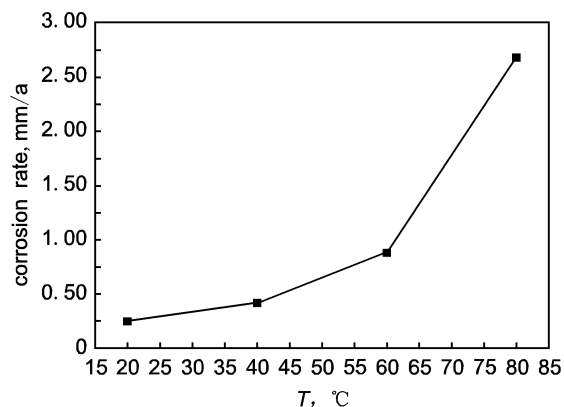


Fig. 4 Corrosion rate versus temperature of heat-affected zone in 5% ammonium sulfite

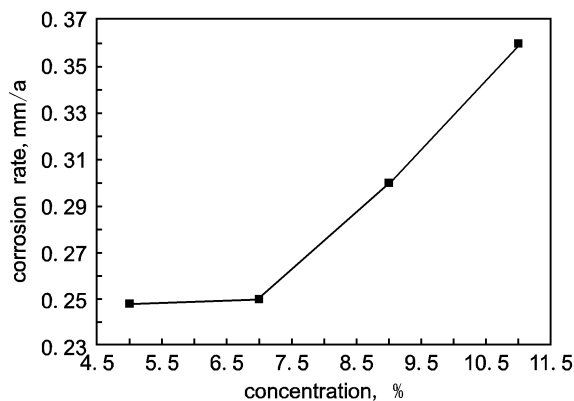


Fig. 5 Corrosion rate versus concentration of ammonium sulfite at 20°C

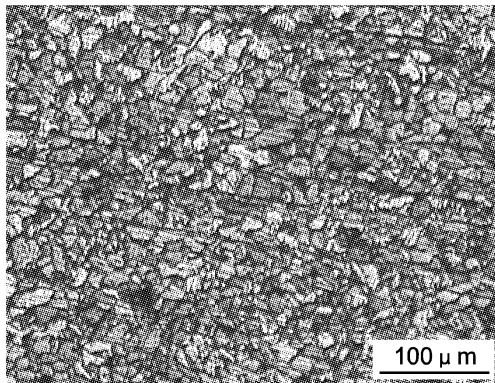


Fig. 6 Microstructure of heat effected zone after corrosion in sulfite at 20°C

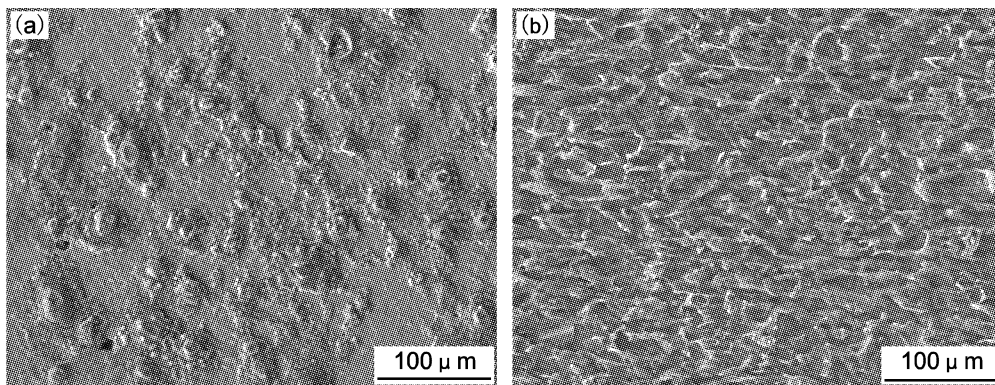


Fig. 7 Surface morphology of heat-affected zone after corrosion in different condition of ammonium sulfite (a) 20°C, 5% for 24 h, (b) 80°C, 11% for 24h

基体表面,并向外急剧膨胀,蚀坑开始向外扩展并且互相连接,成为均匀腐蚀^[9]. 这验证了电化学方法和重量法的实验结果.

3 结论

1. 相同的亚硫酸铵浓度和温度条件下 J420 焊条手工电弧焊连接 Q235 钢所得的热影响区材料在亚硫酸铵溶液中的腐蚀为活化控制的电化学腐蚀过程.

2. 亚硫酸铵溶液浓度一定的条件下,温度升高,热影响区的极化率降低,腐蚀速率增大.

3. 在温度一定的条件下,亚硫酸铵浓度增大,热影响区的腐蚀速率增大.

4. 在亚铵法造纸中,介质 pH 值也是影响蒸球腐蚀速率的一个重要因素. 在酸性范围内,腐蚀是由活化控制的腐蚀体系, pH 的升高同时加速了反应的阳极和阴极过程. 在碱性范围内,在阳极区出现钝化现象,腐蚀速率减小.

5. Q235 钢用 J420 手工电弧焊后热影响区组织为较为粗大的铁素体和珠光体,此组织导致了该热影响区在亚硫酸铵介质中的耐蚀性比基体较差.

6. 工业上亚铵法造纸中,为了尽量减小造纸蒸球的腐蚀,介质温度不宜太低,一般应高于 20°C,浓度应控制在 7%~10%,并且用氨水或碳酸氨,尿素等氨类化合物来调节调

2.5 腐蚀形貌分析

图 6 为热影响区的金相组织. 由图可知,热影响区由晶粒粗大且不均匀的铁素体和珠光体组成,这种过热组织的存在使热影响区的性能降低,易被腐蚀.

图 7 是焊接热影响区在不同条件下腐蚀 24 h 后,经酒精擦拭掉外表面腐蚀产物后的表面形貌图. 由图可知,在 5%, 20°C 低温低浓度下,热影响区表面腐蚀产物疏松,这是由于低温低浓度下,扩散缓慢,溶液活度较低,腐蚀缓慢,产物附着力较弱,故疏松沉积在基体表面. 在温度为 80°C,浓度为 11% 时,表面腐蚀产物致密,这是由于温度升高,对流与扩散加速,又因为热影响区表面夹杂物较多,点蚀诱发源多,腐蚀更加严重,且在高温高浓度下,腐蚀产物均匀紧密地沉积在

节溶液的 pH 时,应使其保持在碱性范围内.

参考文献:

- [1] 屈维均. 造纸工业化学分析[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1992. 48.
- [2] 冯拉俊. 制浆造纸设备腐蚀与防护[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1995. 7.
- [3] 赵麦群,雷阿利. 金属的腐蚀与防护[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 46.
- [4] 冯拉俊,雷阿利. 造纸蒸球的腐蚀与防护[J]. 西北轻工业学院学报, 1997, 15(4): 23.
- [5] 李春梅,谷宁. 稳态极化法测定 Q235 钢的腐蚀速率[J]. 河北化工, 1995, 136(3): 7.
- [6] 杨德庆,徐坚颖,曲梭. 碳钢在亚硫酸铵蒸煮液中腐蚀产物的表面相分析[J]. 云南工业大学学报, 1997, 13(1): 86.
- [7] 黄恩才. 化学反应工程[M]. 北京:化学工业出版社, 1995. 12.
- [8] 吕德林,李砚珠. 焊接金相分析[M]. 北京:机械工业出版社, 1986. 91.
- [9] 李国敏,刘烈伟等. 碳钢在含硫化氢及高压二氧化碳饱和的 NaCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 20(4): 204.