

铜合金在一级反渗透海水中的耐蚀性对比研究

吴恒, 董彩常, 丁国清, 张波

(青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071)

摘要: **目的** 评价淡水管路中常用铜合金的耐蚀性。**方法** 采用浸泡试验、电化学测试等手段研究 B10 铜合金、TUP 紫铜、铝青铜三种典型铜合金在一级反渗透海水中的耐蚀情况, 并通过正交试验方法对数据进行分析。**结果** 室内浸泡试验中, 铜合金的质量损失速率在 0.01 mm/a 数量级, B10 质量损失最小。随着温度的升高, B10 极化曲线的阶跃不再明显。通过正交分析, 与 TDS、水质硬度相比, 温度对铜合金在淡化海水中的耐蚀性影响最大。**结论** 在三种试验铜合金中, B10 耐腐蚀性较好, 在一级反渗透海水中高温时表面连续成膜能力降低, 对基体的保护作用不再明显, 且温度对 B10 耐蚀性影响较大。

关键词: 铜合金; 一级反渗透水; 腐蚀速率; 极化曲线

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.06.012

中图分类号: TG146.1+1; TG172.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)06-0072-09

Corrosion Resistance of Three Kinds of Copper Alloys in First-class Reverse Osmosis Seawater

WU Heng, DONG Cai-chang, DING Guo-qing, ZHANG Bo

(Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co, Ltd, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: To evaluate the corrosion resistance of copper alloys commonly used in fresh water pipelines, the corrosion resistance of three typical copper alloys, B10 copper alloy, TUP copper, and aluminum bronze, in first-class reverse osmosis seawater was studied by means of immersion test and electrochemical test. The data were analyzed by orthogonal test method. It was found that the weight loss of the copper alloy in the indoor immersion test was at the corrosion rate of the order of 0.01 mm / a, and the B10 had the smallest weight loss. As the temperature increased, the step of the B10 polarization curve was no longer obvious. Through orthogonal analysis, compared with TDS and water hardness, the temperature has the greatest influence on the corrosion resistance of copper alloys in desalination seawater. The above results show that among the three test copper alloys, B10 has good corrosion resistance; the surface continuous film formation ability decreases at high temperatures in first-class reverse osmosis seawater; the protective effect on the substrate is no longer obvious; and the temperature has great influence on corrosion resistance of B10.

KEY WORDS: copper alloy; first-class reverse osmosis seawater; corrosion rate; polarization curve

在经济社会快速发展的今天, 淡水资源日益匮乏^[1], 使用反渗透海水技术获取淡水是一种重要的技术途径。淡化后的海水虽然经过脱盐处理, 与淡水相

比仍有一定的腐蚀性^[2-3]。为了选择合适的设备管道材质, 应对淡化水过流部件材质的耐蚀性进行研究。目前淡化海水对不锈钢的腐蚀有一定的报道^[4-5], 对

收稿日期: 2019-11-30; 修订日期: 2020-03-03

Received: 2019-11-30; Revised: 2020-03-03

作者简介: 吴恒(1985—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属的腐蚀与防护。

Biography: WU Heng (1985—), Male, Master, Research focus: metal corrosion and protection.

铜合金的报道较少。

文中选择典型的铜合金材料(包括 B10、TUP 紫铜、铝青铜),使用反渗透海水淡化设备获取淡化水。从淡化海水的实际使用工况出发,研究不同温度、总溶解固体(TDS)、水质硬度对铜合金耐蚀性的影响,通过正交处理的方法,研究不同因素、水平对材料耐蚀性的影响。

1 试验

1.1 试样

试验材料包括 B10、TUP 紫铜、铝青铜,材料的化学成分见表 1。将试验材料加工成尺寸大小为 25 mm×50 mm×(2~3) mm 的试片,用于浸泡试验,并

表 1 材料的化学成分
Tab.1 Chemical composition of materials

材料	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr	Cu	Fe	Al
TUP	—	—	—	0.004~0.012	—	—	—	—	≥99.90	—	—
BFe10-1-1	—	0.075	0.63	0	—	—	9.52	—	88.5	1.16	—
铝青铜	—	—	2.05	—	—	—	—	—	余量	—	9.49

表 2 进行正交试验的因素和水平
Tab.2 Factors and levels for orthogonal tests

	因素 A (温度)/°C	因素 B (TDS) / (mg·L ⁻¹)	因素 C (硬度) / (mg·L ⁻¹)
水平 1	25	300	7
水平 2	50	500	40
水平 3	70	700	80

不考虑因素之间的交互作用对腐蚀的影响,选择 L₉(3⁴)正交表,每种材料需进行 9 个条件的浸泡及电化学试验,组合如下:A1B1C1、A2B1C2、A3B1C3、A1B2C2、A2B2C3、A3B2C1、A1B3C3、A2B3C1、A3B2C2。正交试验后,得到的试验条件见表 3。

表 3 试验水质条件
Tab.3 Test water quality conditions

水质编号	温度/°C	TDS/ (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)	氯离子质量 浓度/(mg·L ⁻¹)
1#	25	300	7	3.2
2#	25	500	40	18
3#	25	700	80	36
4#	50	300	40	18
5#	50	500	80	36
6#	50	700	7	3.2
7#	70	300	80	36
8#	70	500	7	3.2
9#	70	700	40	18

1.3 试验方法

参考 GB/T 16545—1996^[6],浸泡试验周期为 60

制作 10 mm×10 mm×3 mm 的电化学试样,每种材料 3 个平行样。试样均用 200#—1000 # 水砂纸依次打磨,再用蒸馏水冲洗,最后丙酮清洗,吹干,保存待用。对用于浸泡试验的试样,在表面除油清洁后,进行称量、尺寸测量。

1.2 试验介质

试验介质使用自制一级反渗透海水,考察不同温度、总溶解固体(TDS)、水质硬度对试验材料耐蚀性的影响。本研究所涉及的材料类别和试验条件较多,为简化工作量,并保证实验效果,采用正交试验方法对各材料的试验条件进行设计,既可以减少工作量,又能全面考察各因素对材料腐蚀的影响。由拟进行的水质硬度、实验温度、总溶解固体(TDS)得到正交试验的因素和水平,见表 2。

天,然后清除试样表面的腐蚀产物,并对试样进行称量,计算腐蚀速率。使用金相显微镜测量平均点蚀深度,考察点蚀深度和点蚀密度,记录微观腐蚀形貌,具体方法参考 GB/T 18590—2001^[7]。对试验结果采用正交方法^[8]进行分析,考察 TDS、总溶解固体、温度对腐蚀的影响程度。

用 Princeton Applied Research Parastat 2273 电化学仪器测试试样在淡化海水中的极化曲线,动电位(相对自腐蚀电位)的扫描范围为:−300~+1000 mV,速度为 0.5 mV/s。考察比较极化电流和铜合金表面极化电阻 R_p ,试验以饱和甘汞电极作为参比电极(SCE),文中所出现的电位均相对于 SCE,辅助电极为铂电极。

2 结果和讨论

2.1 腐蚀形貌分析

本研究考察了 3 种铜合金材料在 9 种溶液中的耐蚀性,为了便于分析,选取了 1#(25 °C, TDS=300 mg/L, 硬度=7 mg/L)、5#(50 °C, TDS=500 mg/L, 硬度=80 mg/L)、9#(70 °C, TDS=700 mg/L, 硬度=40 mg/L)溶液中的结果进行对比分析。这 3 种溶液分别代表不同的温度、盐度、硬度,是试验溶液中的典型代表。

选取了 TUP 紫铜、B10 白铜、铝青铜分别在 1#、5#、9#水中浸泡 60 天,酸洗前后的腐蚀形貌分别如图 1—3 所示。可以看出,在 1#、5#、9#介质浸泡 60 天后,试样表面有腐蚀产物覆盖,发生了全面腐蚀。

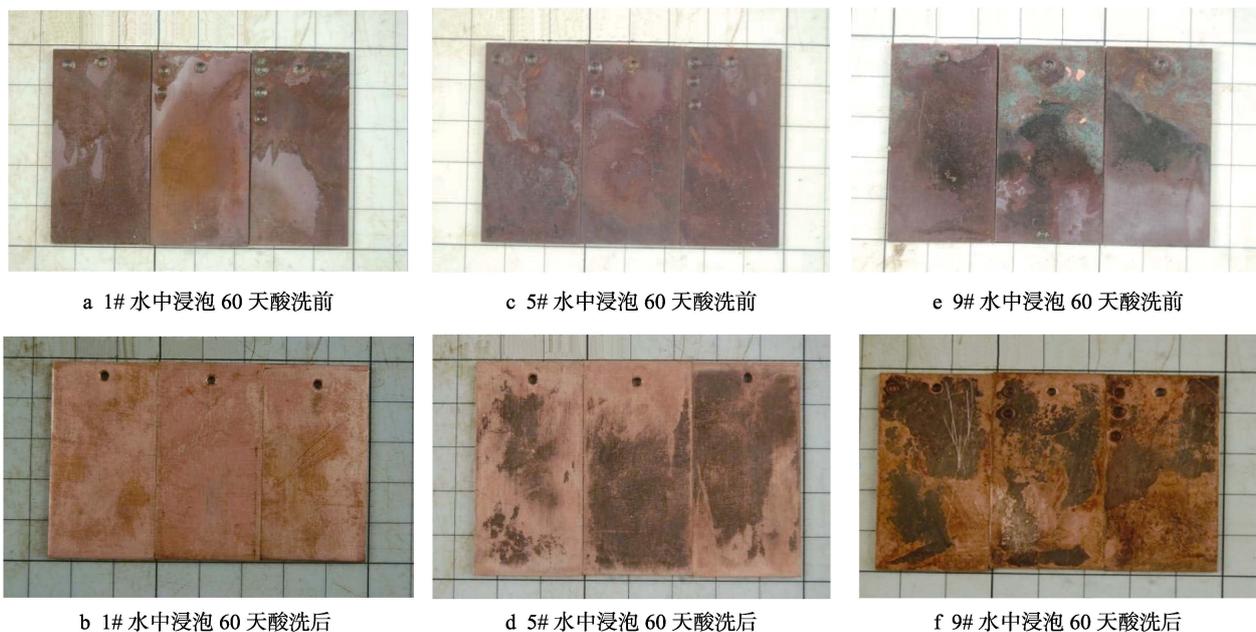


图 1 TUP 紫铜在 1#、5#、9#水中浸泡 60 天酸洗前后的腐蚀形貌

Fig.1 Corrosion morphology of TUP copper before and after pickling in 1#, 5#, 9# water for 60 days: a) soak in 1# water for 60 days before pickling; b) soak in 1# water for 60 days after pickling; c) soak in 5# water for 60 days before pickling; d) soak in 5# water for 60 days after pickling; e) soak in 9# water for 60 days before pickling; f) soak in 9# water for 60 days after pickling

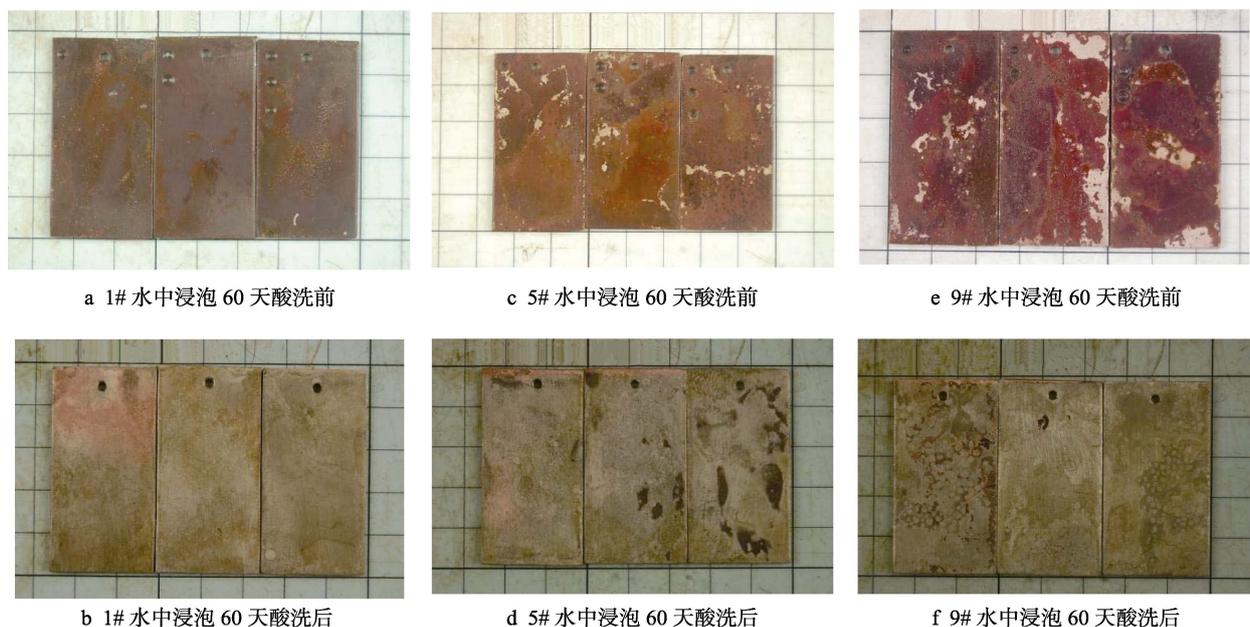


图 2 B10 白铜在 1#、5#、9#水中浸泡 60 天酸洗前后的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of B10 white copper before and after pickling in 1#, 5#, 9# water for 60 days: a) soak in 1# water for 60 days before pickling; b) soak in 1# water for 60 days after pickling; c) soak in 5# water for 60 days before pickling; d) soak in 5# water for 60 days after pickling; e) soak in 9# water for 60 days before pickling; f) soak in 9# water for 60 days after pickling

从图 1 可以看出, TUP 在 1#溶液中, 表面覆盖一层均匀的锈层, 该物质为 Cu_2O ; 在 5#溶液中, TUP 表面部分区域有黑色物质覆盖, 此时 Cu_2O 转化为了 CuO ; 在 9#溶液中, 试片表面出现了绿色和黑色、暗红色锈层, 这是由于铜合金在较高温度下腐蚀产物出现了分层, 腐蚀产物出现了变化, 成分更加复杂。从图 2 可以发现, B10 在 1#、5#、9#水中, 表面均覆盖

一层不均匀的暗红色锈层。从图 3 可以看出, 铝青铜在淡水中发生较为严重的腐蚀, 在 1#水中, 局部出现了点蚀坑。在 5#和 9#水中, 试片大部分被黑色物质所覆盖, 小部分有白色物质。酸洗后发现, 被黑色物质所覆盖的地方腐蚀较轻, 可能原因是黑色物质为铜的氧化物, 有保护基体的作用, 白色物质为析出的铝的氧化物。

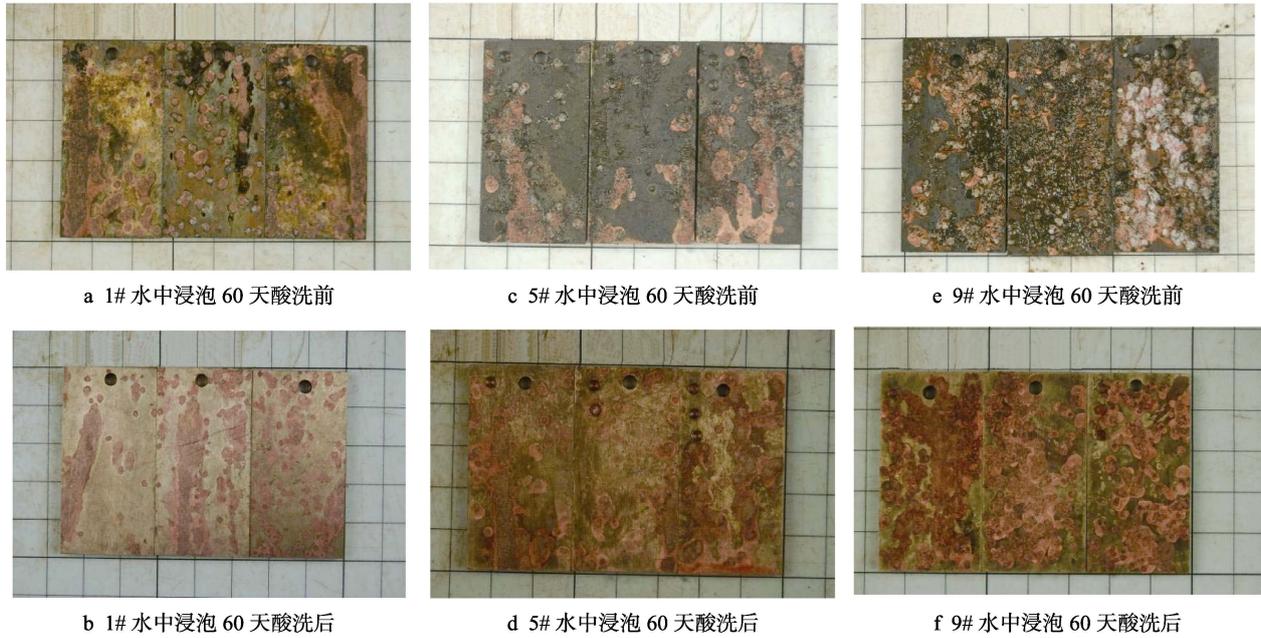


图 3 铝青铜在 1#、5#、9#水中浸泡 60 天酸洗前后的腐蚀形貌

Fig.3 Corrosion morphology of aluminum bronze before and after pickling in 1#, 5#, 9# water for 60 days: a) soak in 1# water for 60 days before pickling; b) soak in 1# water for 60 days after pickling; c) soak in 5# water for 60 days before pickling; d) soak in 5# water for 60 days after pickling; e) soak in 9# water for 60 days before pickling; f) soak in 9# water for 60 days after pickling

3 种铜合金在不同水溶液中的微观腐蚀形貌如图 4 所示，因为表层发生了全面腐蚀而凹凸不平，铝青铜的点蚀坑口较大，TUP 紫铜和 B10 白铜不同程度地出现了点蚀坑。从表 4 点蚀数据可以看出，B10 点蚀平均深度最小，点蚀平均深度介于 7~13 μm 之间，其次为 TUP 紫铜，铝青铜点蚀深度最大，点蚀平均深度介于 9~23 μm 之间。从表 4 还可以看出，B10 的点蚀因子整体较小，表明 B10 铜合金最大点蚀深度偏离平均点蚀深度的数值较小。从点蚀平均深度和点蚀因子来看，3 种铜合金中，B10 铜合金的耐点蚀性

能最好。B10 铜合金的点蚀密度为 A-2 级，表示点蚀数量少，耐点蚀情况优于 TUP、铝青铜。B10 点蚀平均深度最小，其次为 TUP 紫铜，铝青铜点蚀深度最大。

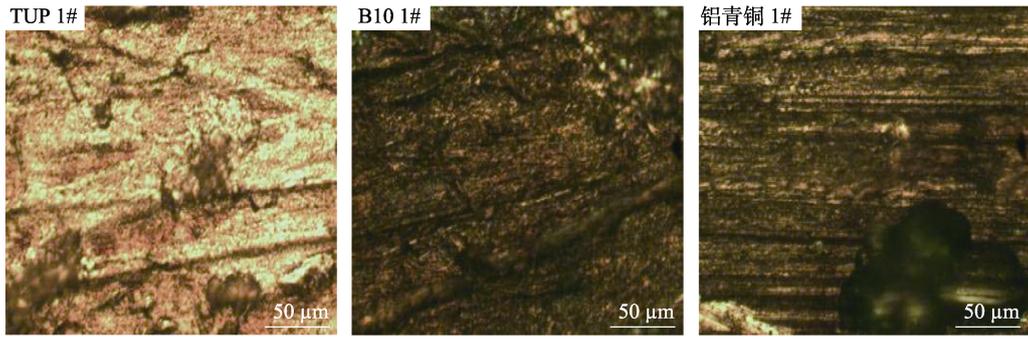
2.2 质量损失分析

B10、铝青铜、TUP 在 1#—9#介质中的腐蚀速率对比如图 5 所示。可以看出，在不同水质中，B10 的腐蚀速率最低，其次为铝青铜，TUP 最高。整体来看，铜合金在淡化海水中的腐蚀速率在 10⁻² mm/a 数量级，腐蚀速率较低。

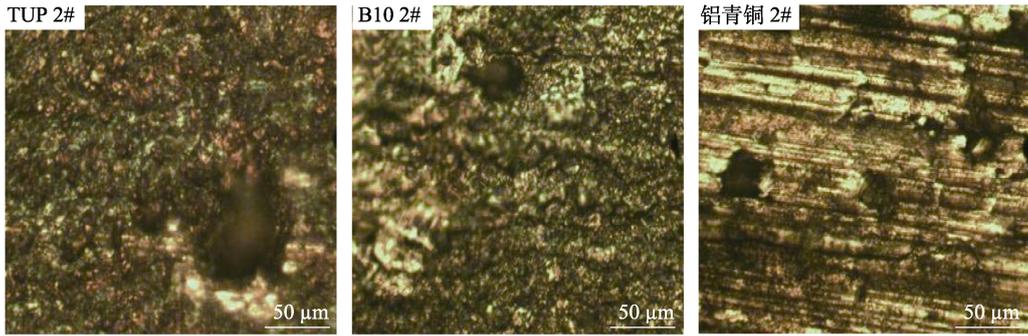
表 4 铜合金在 9 种水溶液中的点蚀测量结果

Tab.4 Pitting corrosion measurement results of copper alloys in 9 aqueous solutions

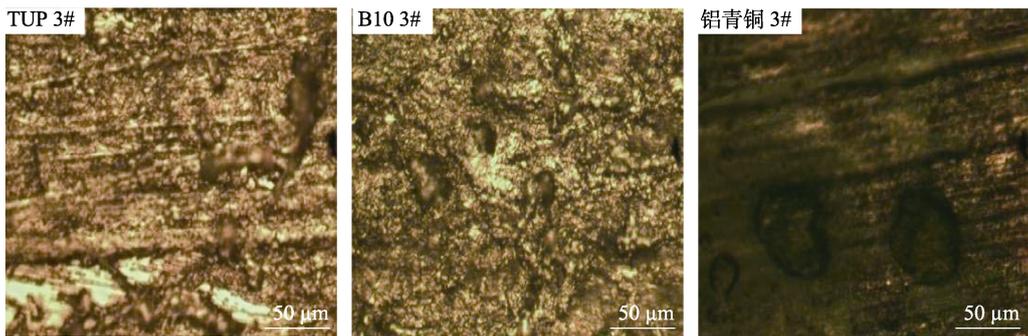
编号	TUP 紫铜				B10 白铜				铝青铜			
	平均点蚀深度/μm	最大点蚀深度/μm	点蚀因子	点蚀密度	平均点蚀深度/μm	最大点蚀深度/μm	点蚀因子	点蚀密度	平均点蚀深度/μm	最大点蚀深度/μm	点蚀因子	点蚀密度
1#水	7	8	6	A-2	6	7	2	A-2	9	10	4	A-2
2#水	9	10	8	A-2	7	9	2	A-2	9	10	3	A-2
3#水	7	8	9	A-2	7	8	2	A-2	10	12	4	A-2
4#水	10	16	10	A-2	11	11	2	A-2	12	14	2	A-3
5#水	8	12	8	A-2	9	12	2	A-2	14	20	3	A-3
6#水	9	12	9	A-3	6	10	2	A-2	11	14	2	A-3
7#水	12	22	8	A-3	12	20	3	A-2	22	44	5	A-3
8#水	9	16	4	A-3	9	12	1	A-2	14	24	2	A-3
9#水	10	14	7	A-3	12	16	1	A-2	10	16	2	A-3



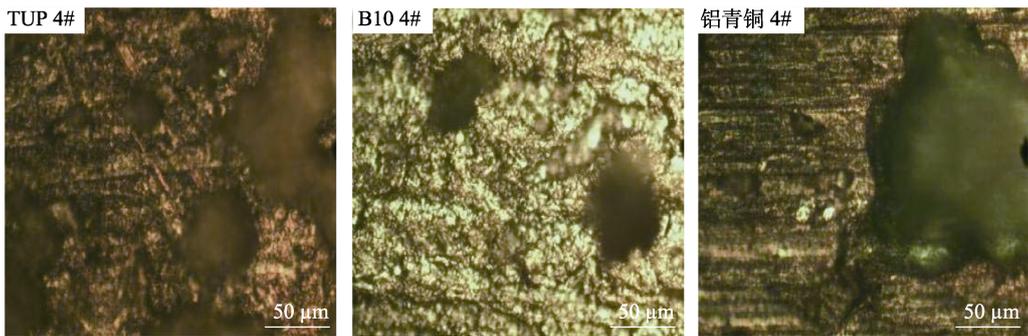
a 1#



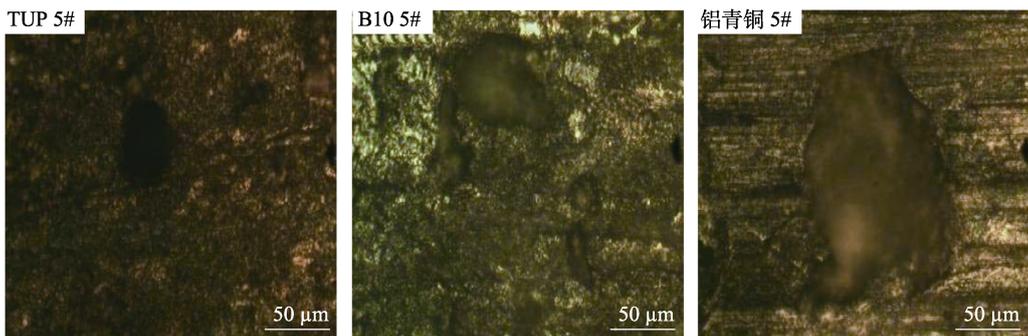
b 2#



c 3#



d 4#



e 5#

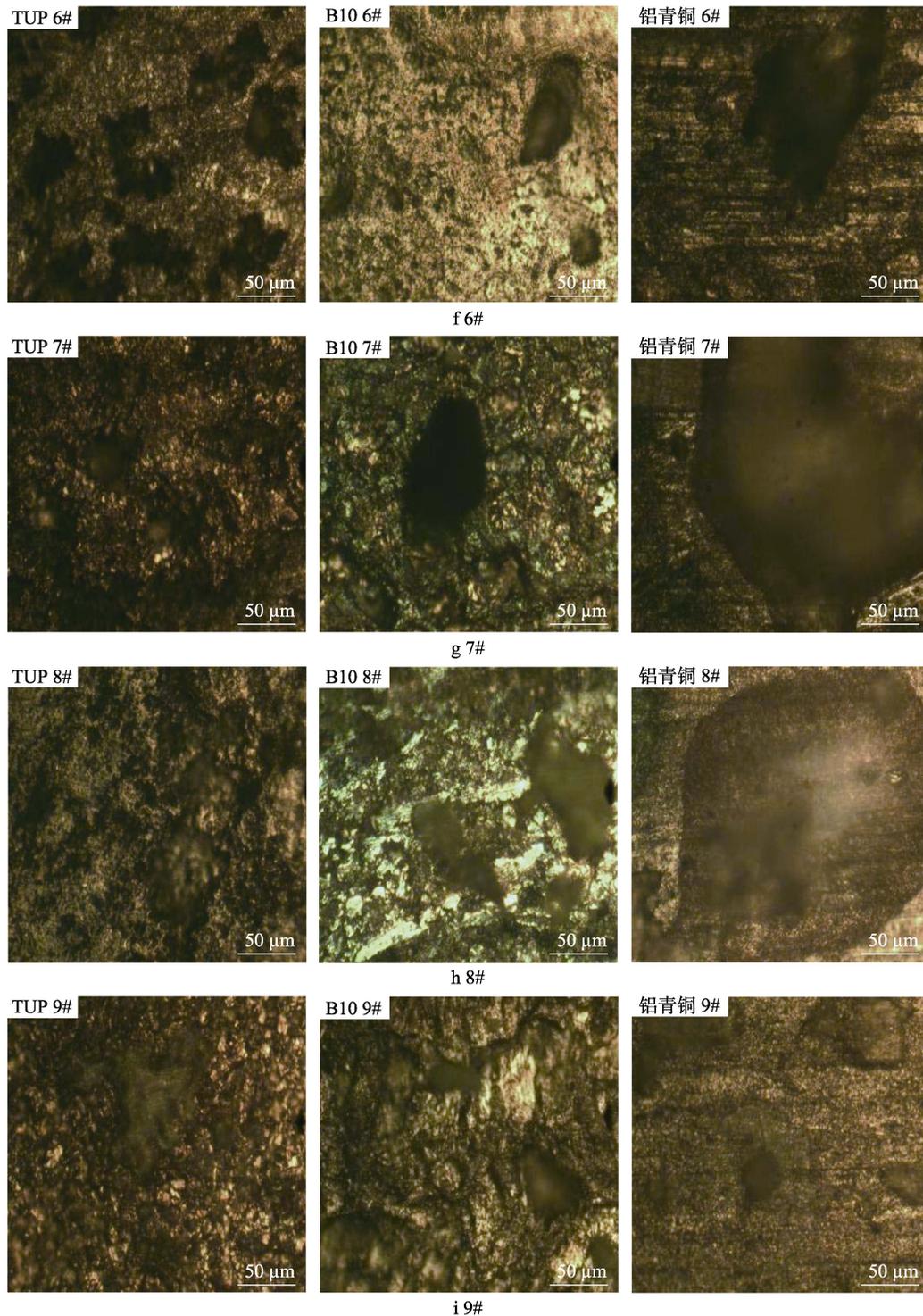


图 4 铜合金在不同水溶液中腐蚀后的金相图片（酸洗后）

Fig.4 Metallographic picture of copper alloy corroded in different aqueous solutions (after pickling)

2.3 电化学试验

TUP、B10、铝青铜在典型水质中的极化曲线如图 6 所示。参照相关规定^[9]，以电流达到 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 所对应的电位为点蚀电位，从图 6a、b 中可以看出，B10 达到 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 电流时对应的点蚀电位最大，其次为铝青铜，TUP 最小。B10 表面的 Cu_2O 保护膜具有阻止内部金属进一步被腐蚀的作用。从图 6a 中可

以看出，B10 的极化曲线在常温时有明显钝化-活化区，表明 B10 在常温时保护膜起到良好的保护作用。在较高温度时（如图 6a、b 所示），B10 极化曲线的阶跃不再明显，表明高温时表面连续成膜能力较低，对基体的保护作用不再明显^[10]。

利用 CView-2 软件拟合了三种铜合金在不同介质中的极化电阻 R_p ，见表 5。通常来说， R_p 表示表

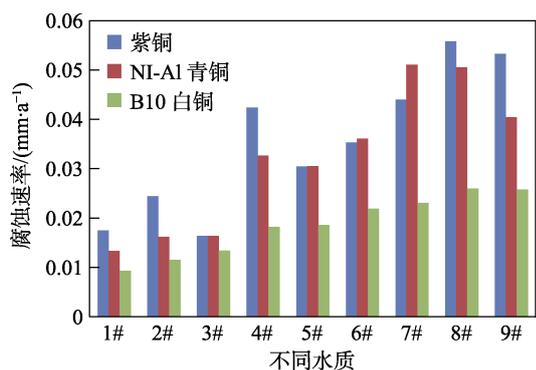


图5 铜合金在不同水质中浸泡 60 天后的腐蚀速率对比
Fig.5 Comparison of corrosion rates of copper alloys after being immersed in different water qualities for 60 days

面极化电阻, 其值越大, 表示抗极化能力越强, 材料耐蚀性越好。从表 5 可以看出, B10 铜合金 R_p 值均很大, 表明耐蚀性最好, 其次为铝青铜, TUP 最差。

2.4 温度、TDS、水质硬度对不锈钢的腐蚀影响

文中采用正交试验方法, 并结合质量损失率考察不同水质对铜合金耐蚀性的影响。TUP 紫铜的正交试验结果见表 6。可以看出, 温度对 TUP 紫铜的耐蚀性影响最明显, 其次为硬度, TDS 影响较小。TUP 紫铜在温度为 25 °C、TDS=300 mg/L, 硬度=40 mg/L 时, 腐蚀速率最低, 耐蚀性最好。

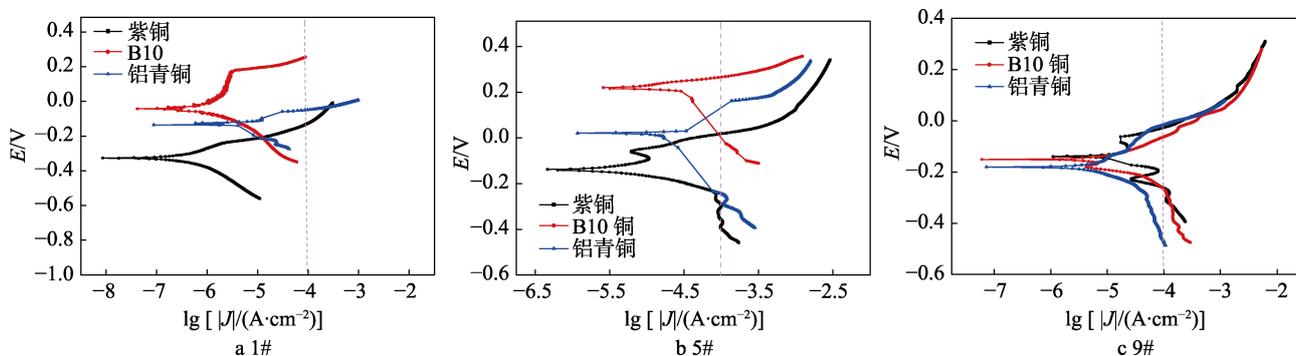


图6 TUP、B10、铝青铜在典型水质中的极化曲线
Fig.6 Polarization curves of TUP, B10, and aluminum bronze in typical water

表5 铜合金在 9 种不同介质环境中的极化电阻值
Tab.5 Polarization resistance values of copper alloys in 9 different dielectric environments $\Omega \cdot \text{cm}^2$

	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
TUP	23 546	21 885	19 556	11 589	13 005	10 112	4 250	3 956	3 325
B10	40 181	35 842	37 294	19 945	15 873	12 846	6 548	7 195	5 264
铝青铜	33 256	28 469	20 446	10 657	12 746	10 985	4 010	6 724	4 562

表6 TUP 紫铜正交试验结果
Tab.6 Orthogonal test results of TUP copper

编号	温度 (A) / °C	TDS (B) / (mg·L ⁻¹)	介质总硬度 (C) / (mg·L ⁻¹)	质量损失 / (mm·a ⁻¹)
1	25	300	7	0.0175
2	25	500	40	0.0244
3	25	700	80	0.0164
4	50	300	40	0.0424
5	50	500	80	0.0304
6	50	700	7	0.0353
7	70	300	80	0.0440
8	70	500	7	0.0558
9	70	700	40	0.0533
K1	0.0538	0.1039	0.1086	—
K2	0.1081	0.1106	0.1201	—
K3	0.1531	0.105	0.0908	—
K1 平均值	0.0194	0.0346	0.0362	—

续表

编号	温度 (A) /°C	TDS (B) /(mg·L ⁻¹)	介质总硬度 (C) /(mg·L ⁻¹)	质量损失 / (mm·a ⁻¹)
K2 平均值	0.0360	0.0369	0.040	—
K3 平均值	0.0510	0.035	0.0303	—
极差 R	0.0316	0.0023	0.0097	—
主次顺序		A>C>B		—
优水平	A ₁	B ₁	C ₂	—
优组合		A ₁ B ₁ C ₂		—

B10 的正交试验结果见表 7。可以看出，温度对 B10 白铜的耐蚀性影响最明显，其次为 TDS，硬度影响较小。B10 白铜在温度为 25 °C、TDS=300 mg/L，硬度=80 mg/L 时，腐蚀速率最低，耐蚀性最好。

表 7 B10 白铜正交试验结果
Tab.7 Orthogonal test results of B10 white copper

编号	温度 (A) /°C	TDS (B) /(mg·L ⁻¹)	介质总硬度 (C) /(mg·L ⁻¹)	质量损失 /(mm·a ⁻¹)
1	25	300	7	0.00930
2	25	500	40	0.0115
3	25	700	80	0.0134
4	50	300	40	0.0182
5	50	500	80	0.0186
6	50	700	7	0.0219
7	70	300	80	0.0231
8	70	500	7	0.0260
9	70	700	40	0.0258
K1	0.0342	0.0506	0.0572	—
K2	0.0587	0.0561	0.0555	—
K3	0.0749	0.0611	0.0551	—
K1 平均值	0.0114	0.0169	0.0191	—
K2 平均值	0.0196	0.0187	0.0185	—
K3 平均值	0.0250	0.0204	0.0184	—
极差 R	0.0136	0.0071	0.0007	—
主次顺序		A>B>C		—
优水平	A ₁	B ₁	C ₃	—
优组合		A ₁ B ₁ C ₃		—

铝青铜的正交试验结果见表 8。可以看出，温度对铝青铜的耐蚀性影响最明显，其次为 TDS，硬度影响较小。铝青铜在温度为 25 °C、TDS=300 mg/L，硬度=40 mg/L 时，腐蚀速率最低，耐蚀性最好。

3 种铜合金在温度为 25 °C、TDS=300 mg/L 介质中，耐蚀性最好。在本正交试验条件下，温度对铜合金的耐蚀性影响最大，表明随着介质温度的升高耐蚀性降低。

表 8 铝青铜正交试验结果
Tab.8 Orthogonal test results of aluminium bronze

编号	温度 (A) /°C	TDS (B) /(mg·L ⁻¹)	介质总硬度 (C) / (mg·L ⁻¹)	质量损失 / (mm·a ⁻¹)
1	25°C	300	7	0.0133
2	25°C	500	40	0.0162
3	25°C	700	80	0.0164
4	50	300	40	0.0327
5	50	500	80	0.0305
6	50	700	7	0.0361
7	70	300	80	0.0511
8	70	500	7	0.0505
9	70	700	40	0.0404
K1	0.0459	0.0971	0.0999	—
K2	0.0993	0.0972	0.0893	—
K3	0.142	0.0929	0.098	—
K1 平均值	0.0153	0.0323	0.0333	—
K2 平均值	0.0331	0.0324	0.0298	—
K3 平均值	0.0473	0.0410	0.0327	—
极差 R	0.032	0.0087	0.0035	—
主次顺序		A>B>C		—
优水平	A ₁	B ₁	C ₂	—
优组合		A ₁ B ₁ C ₂		—

3 结论

1) 铜合金在不同条件的淡化海水中的腐蚀速率在 0.01 mm/a 数量级。B10 耐蚀性最好，其次为铝青铜，TUP 相对较差。

2) 随着温度的升高，B10 极化曲线的阶跃不再明显，表明高温时表面连续成膜能力降低，对基体的保护作用不再明显。正交试验结果表明，与 TDS、水质硬度相比，温度对铜合金的耐蚀性影响最大。

参考文献:

[1] 高从楷. 海水淡化浅谈[J]. 化工技术经济, 2003, 21(11): 24-26.
GAO Cong-kai. Discussion on Seawater Desalination[J].

- Chemical Industry Technology and Economy, 2003, 21(11): 24-26.
- [2] 梁沁沁, 曹顺安, 尹力, 等. Q235 钢在海水淡化一级反渗透产水中的腐蚀行为[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(5): 412-416.
LIANG Qin-qin, CAO Shun-an, YIN Li, et al. Corrosion Behavior of Q235 Steel in Seawater Desalination Primary Reverse Osmosis Production Water[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and protection, 2012, 32 (5): 412-416.
- [3] 王宏义, 周东辉, 梁沁沁, 等. 碳钢在海水及海水淡化一级反渗透产水中的腐蚀行为[J]. 热力发电, 2012, 41(7): 66-68.
WANG Hong-yi, ZHOU Dong-hui, LIANG Qin-qin, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel in Seawater and Seawater Desalination First-level Reverse Osmosis Production Water[J]. Thermal Power Generation, 2012, 41(7): 66-68.
- [4] 李超, 李志超, 吴恒, 等. 典型金属材料在淡化海水中的腐蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2013, 34(4): 326-329.
LI Chao, LI Zhi-chao, WU Heng, et al. Corrosion Performance of Typical Metal Materials in Desalination Seawater[J]. Corrosion and Protection, 2013, 34 (4): 326-329.
- [5] 高丽飞, 杜敏. 304 不锈钢在淡化海水中的点蚀行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2017, 29(1): 8-11.
GAO Li-fei, DU Min. Pitting Corrosion Behavior of 304 Stainless Steel in Desalination Seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(1): 8-11.
- [6] GB/T 16545—1996, 金属和合金的腐蚀腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S].
GB/T 16545—1996, Removal of Corrosion Products from Corrosion Samples of Metals and Alloys[S].
- [7] GB/T 18590—2001, 金属和合金的腐蚀点蚀评定方法[S].
GB/T 18590—2001, Method for Assessing Corrosion and Pitting of Metals and Alloys[S].
- [8] 孟德兼, 曹立波, 刘林, 等. 利用正交分析法研究海工防腐阻锈混凝土[J]. 商品混凝土, 2012(8): 35-37.
MENG De-jian, CAO Li-bo, LIU Lin, et al. Research on Marine Anticorrosive and Rust-resistant Concrete Using Orthogonal Analysis Method[J]. Commercial Concrete, 2012(8): 35-37.
- [9] GB/T 17899—1999, 不锈钢蚀电位测量方法[S].
GB/T 17899—1999, Measurement Method of Stainless Steel Corrosion Potential[S].
- [10] 朱小龙, 林乐耕, 雷廷权. Cu-Ni 合金海水腐蚀行为研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 9(1): 48-52.
ZHU Xiao-long, LIN Le-geng, LEI Ting-quan. Research Progress on Corrosion Behavior of Cu-Ni Alloys in Seawater[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 1999, 9(1): 48-52.