

表 2-39 钛对硫酸溶液的耐腐蚀性(自然通气)^[25]

浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
1	室温	0.0025	5	室温	0.0025~0.2(钝化界线)
1	60	0.008	5	60	4.8
1	沸点	9	5	沸点	24
2	60	0.008	10	室温	0.25
3	室温	0.005	40	室温	1.8
3	60	0.013	60	室温	0.6
4	60	1.7	80	室温	15

钛在硫酸溶液中的耐蚀性,可通过向该酸溶液中通入空气或氮气,或添加氧化剂或高价重金属离子来改善。也可采用阳极化、阳极钝化或合金元素法,来改善钛对硫酸的耐腐蚀性。

(2) 改善钛耐硫酸腐蚀性能的方法

① 加缓蚀剂: 硫酸溶液中对钛有利的缓蚀剂有: 高价铁离子(Fe^{3+})、铜离子(Cu^{2+})、镍离子(Ni^{2+})、钴离子(Co^{2+})、铬酸根离子(CrO_4^{2-})、二氧化锰、硝酸和氯气等。其效果如表 2-40、表 2-41 和图 2-64 所示。例如, 95°C、30% H_2SO_4 中加入 0.25% $CuSO_4$ 可将腐蚀率降低到 0.1 mm/a。同样, 在 190°C 无空气的 1、5、10 及 20% H_2SO_4 中以氯气饱和后, 钛在 1% 和 5% H_2SO_4 中的腐蚀率降为 0.025 mm/a 以下, 在 10 和 20% H_2SO_4 (90°C) 中降到 0.3 mm/a 左右。通入空气和氮气也可适当地降低腐蚀率, 见表 2-42 所示。其缓蚀剂的作用是保护钝化膜不遭受破坏, 维持钛表面的钝化状态, 从而提高钛的耐蚀性。

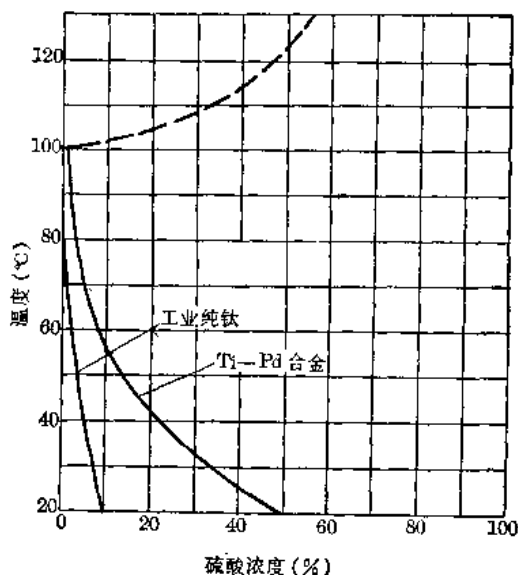


图 2-63 钛及钛合金在硫酸溶液中的腐蚀曲线

(实线为腐蚀率 0.1 mm/a 的等腐蚀线, 虚线为沸点线)^[20]

例如, 用硫酸萃取镍钴矿的生产^[60], 在 246°C, 10% H_2SO_4 、42 kgf/mm² 压力并含 32~35% 固体物的介质中, 采用了钛制过滤器, 其使用的技术经济效果很好。这种良好的效果就是由于镍和钴离子的存在而取得的。

② 阳极钝化: 阳极钝化技术是将钛接在直流电源的正极上, 外加 1.5~12 伏的电位, 增强钛表面上的氧化膜, 提高耐腐蚀性能。这样, 钛可耐高达 90°C 的 60% 浓度的硫酸溶液的腐蚀。

③ 合金化: 用 Pd、Mo 等合金化元素制成耐腐蚀钛合金, 提高钛材的耐腐蚀性(见本章第四节之三)。

3. 盐酸^{[31][35][38]}

(1) 腐蚀性能 盐酸是还原性酸, 钛对盐酸只有中等程度的耐腐蚀能力。腐蚀率随溶液的浓度和温度的升高而逐渐增大(腐蚀曲线上未出现类似于硫酸中的峰值)。如图 2-65、图 2-66、图 2-67 和表 2-43 所示。在常温下, 浓度 <3% 的盐酸与钛不发生反应。在

表 2-40 在硫酸溶液中氧化剂或重金属离子对钛腐蚀的影响^[35]

添 加 剂	硫酸浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)	
硫酸铜 0.25%	5	95	0	
	0.5%	95	0.010	
	0.1%	95	0.010	
	0.25%	30	0.06	
	0.25%	30	0.09	
	0.5%	30	0.06	
	1.0%	65	0.08	
	0.5%	30	0.06	
	1.0%	65	0.08	
硫酸铁 2g/l	10	沸腾	0.13	
铁 16 g/l	20	沸腾	0.13	
硫酸铁 7~8%	17	60	0.13	
0.5% CrO ₃	5	95	0	
0.5% CrO ₃	30	95	0	
5% MnO ₃	40	室温	0.015	
钛 4.8 g/l	40	10	钝性	
	90	室温	0.46	
	30%	70	室温	0.63
	70%	30	室温	0.10
	90%	10	室温	0
氯饱和的硫酸	10	65	0.010	
	45	室温	0.0025	
	62	室温	0.0015	
	10	190	0.05	
	20	190	0.33	

表 2-41 硫酸溶液中通氯气对钛腐蚀性能的影响^[36]

硫酸通氯气	温度(°C)	时间(t)	腐 蚀 率 (mm/a)		
			液 相	气 相	气液相交界
10%+ 游离氯	20~60	200	<0.01	0.00	<0.01
10%+ 游离氯	90	200	0.28	0.00	0.13
20%+ 游离氯	20~60	200	<0.05	0.00	<0.05
20%+ 游离氯	90	200	0.33	0.00	0.16
40%+ 游离氯	60	200	0.11	0.00	0.08
40%+ 游离氯	90	200	1.19	0.00	0.78
60%+ 游离氯	20	200	0.01	0.00	0.01
60%+ 游离氯	60	200	0.38	0.00	0.29
60%+ 游离氯	90	200	12.21	0.02	6.66
80%+ 游离氯	20	25	0.04	87.67 34小时以后 金属烧掉	0.02
95%+ 游离氯	20	200	0.78	7小时金属燃烧	—
50%+ 饱和硫酸铜	50~80	120	<0.50	—	—

表 2-42 钛对硫酸溶液的耐腐蚀性(通空气和通净化氮气)^[36]

浓度 (%)	温度(°C)	腐 蚀 率 (mm/a)	
		通 空 气	通净化氮气
1	沸腾	10.6	7.2
2	100	18.7	16.6
3	100	23.4	21
4	100	21.3	23.6
5	100	20.6	26.8
10	35	3.8	3.7
20	35	2.3	1.5
40	35	8.7	6.7
60	25	1.09	0.7
80	35	36.6	41.6

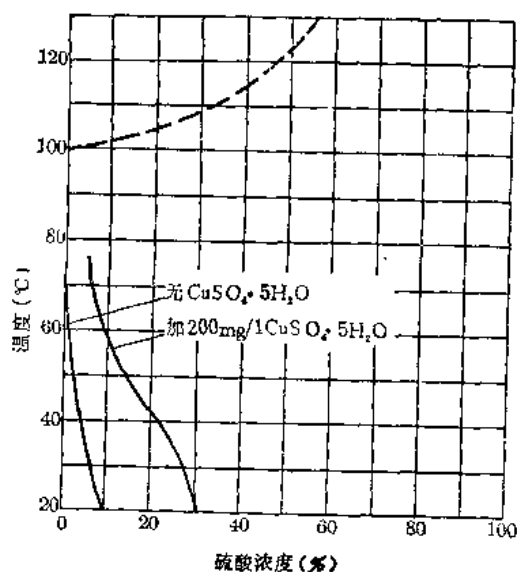


图 2-64 工业纯钛在硫酸和含 200 mg/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的硫酸中的腐蚀曲线
(实线为腐蚀率 0.1 mm/a 的等腐蚀线, 虚线表示沸点线)^[20]

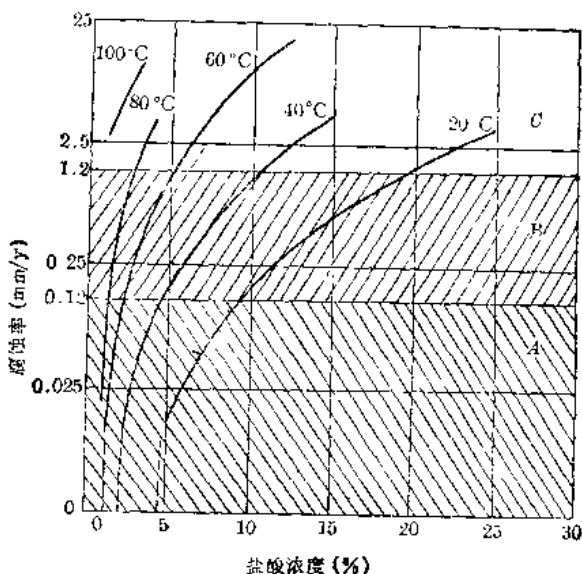


图 2-65 钛在盐酸溶液中的腐蚀曲线
(腐蚀等级 $A < 0.12 \text{ mm/a}$ $B = 0.12 \sim 1.2 \text{ mm/a}$ $C > 1.2 \text{ mm/a}$)

常温下, 20% 浓度的盐酸与钛反应形成紫色的 TiCl_3 , 反应式为 $2\text{Ti} + 6\text{HCl} = 2\text{TiCl}_3 + 3\text{H}_2$ 。当温度升高时, 钛在稀盐酸溶液中也会产生腐蚀, 但在 60°C 以下, 浓度 $< 3\%$ 的稀盐酸溶液中, 还是耐腐蚀的。在浓度 $> 5\%$ 的室温盐酸溶液中, 耐腐蚀性不好, 腐蚀后表面失去金属光泽。在 70°C 、10% 的和 100°C 、1% 的盐酸溶液中, 产生较强烈的腐蚀。因此, 钛材一般适用于常温、3% 和 100°C 、0.5% 的盐酸溶液中工作。但当有铁和铜的氯化物存在时, 钛仍可作盐酸介质中的结构材料。

(2) 改善耐腐蚀性能的方法

① 加缓蚀剂: 盐酸溶液中, 有益的钛缓蚀剂有氯、硝酸、铬酸、次氯酸钠和高价重金属离子 (Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 等)。这些缓蚀剂能显著地降低钛在盐酸溶液中的腐蚀率, 使钛适用于原来遭受严重腐蚀的介质中。例如, 20% 浓度的盐酸中(室温)加入 1.3% 的硝酸, 腐蚀

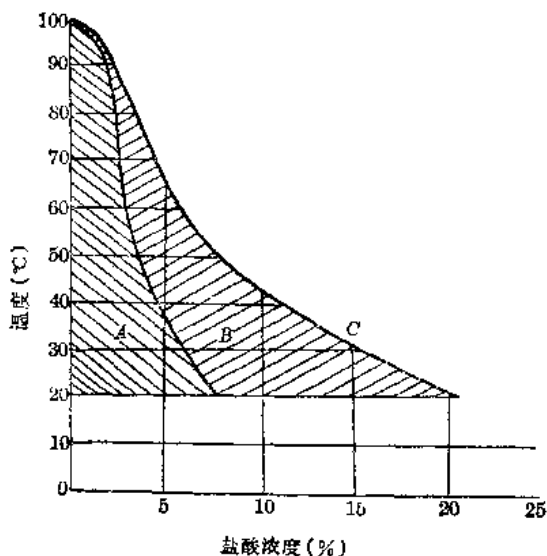


图 2-66 钛在盐酸溶液中的第腐蚀图^[35]

腐蚀等级 A < 0.12 mm/a B = 0.12 ~ 1.2 mm/a C > 1.2 mm/a

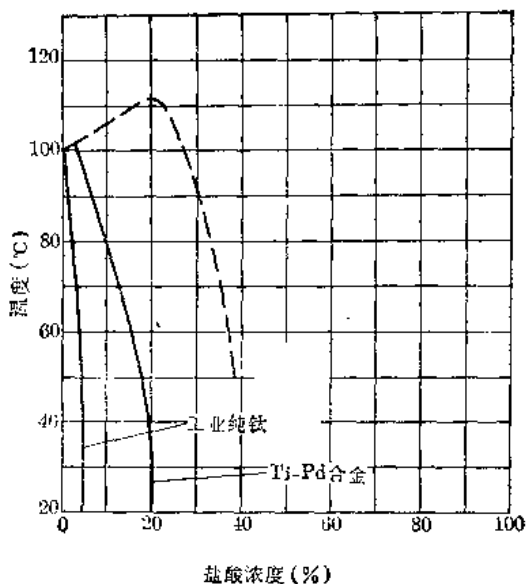


图 2-67 钛和钛合金在盐酸溶液中的腐蚀曲线
(实线为腐蚀率 0.1 mm/a 的等腐蚀线, 虚线为沸点线)^[30]

率降到 0.0026 mm/a。沸腾盐酸溶液中添加 0.05% 铜离子, 可使腐蚀率从 10 mm/a 降到 0.05 mm/a。缓蚀剂的作用, 在生产实践中也得到了证实。例如, 钛盘管加热器在 60~70°C、含 Ni^{2+} 70~100 g/l、 Cu^{2+} 0.1~0.5 g/l、 Cl^- 150~200 g/l 和 pH 值 0.5~5 的氯化镍电解净化溶液中, 使用了 8 年, 色泽仍然如新。缓蚀剂的作用与硫酸溶液中相同。其效果见图 2-68 和表 2-44 所示。盐酸溶液中的 Ti^{4+} 也能钝化钛。如沸腾的 10% 浓度的盐酸中若有 1 g/l Ti^{4+} , 可使腐蚀率降到最小数值。

表 2-43 钛对盐酸溶液的耐腐蚀性(通气)^[35]

浓度(%)	温度(°C)	腐蚀速率(mm/a)	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀速率(mm/a)
0.5	35	0.001	5	60	1.07
0.5	100	0.009	7.5	35	0.28
1	35	0.003	10	35	1.07
1	60	0.004	10	60	6.8
1	100	0.46	15	35	2.4
2	60	0.016	20	35	4.4
2	100	6.9	37	35	15
5	35	0.009			

② 钛合金: 推荐 Ti-0.20 Pd 合金用于沸腾的 5% 盐酸和 60°C 的 15% 盐酸及室温下的 25% 盐酸中。Ti-32 Mo 合金和 Ti-32 Mo-2.5 Nb 合金可用于较高温度的 20% 盐酸和沸腾的 5% 盐酸中。

③ 阳极钝化: 阳极钝化可提高钛的耐腐蚀性, 如钛经阳极钝化, 在 60% 浓度的盐酸溶液中的腐蚀率能降到 0.06 mm/a, 与未钝化的钛相比, 约降低了 200 倍左右。

由上可知, 钛虽不耐盐酸溶液腐蚀, 但是, 可通过合金化、或阳极钝化和添加缓蚀剂等方法, 来提高它的耐腐蚀能力。所以在生产实践中, 钛材仍有使用价值。

表 2-44 在盐酸溶液中氧化剂或重金属离子对钛腐蚀率的影响^[35]

添 加 剂	盐酸浓度 (%)	温 度 (°C)	腐蚀率(mm/a)
硫酸铜 0.05% 1.0% 0.05% 0.5% 0.05% 1.0% 0.05% 0.5%	5	40	0.04
	5	95	0.09
	5	40	0.03
	5	95	0.09
	5	沸腾	0.06
	5	沸腾	0.08
	10	66	0.03
	10	66	0.017
	10	沸腾	0.28
	10	沸腾	0.28
CrO ₃ 0.5% 1%	5	95	0.025
	5	95	0.025
NaClO ₃ 2.5% 5%	10	80	0.07
	10	80	0.008
Ti ⁴⁺ 1.0 g/l 5.76 g/l	10	沸腾	0
	20	沸腾	0
HNO ₃ 1.0% 5.0% 3.0% 5.0%	5	95	0.09
	5	95	0.005
	8.5	80	0.05
	1	沸腾	0.08
正水 1 HNO ₃ : 3 HCl		室温	0
		80	0.86
氯气饱和的盐酸	3	190	0.025
	5	190	0.025
	10	190	28.4
氯气 200 ppm	36	室温	0.43

4. 磷酸(H₃PO₄)^{[3][35]}

(1) 耐腐蚀性能 钛在磷酸溶液中具有中等程度的耐腐蚀能力。其腐蚀率大于硝酸，

而稍低于盐酸和硫酸。由图 2-69、图 2-70 和图 2-71 所示，钛的腐蚀率随磷酸溶液的浓度和温度的升高而增大。在腐蚀曲线上没有出现峰值。表 2-45 和表 2-46 所示为钛在磷酸溶液中的腐蚀数据，由表 2-45 可知，在常温、20% 浓度的磷酸溶液中是耐腐蚀的。因此，它适用于 35°C、浓度 < 20% 的通气或不通气的磷酸溶液。但是，磷酸溶液的浓度 > 30%，腐蚀率增大，35°C、60% 的和 60°C、10% 的磷酸溶液能显著地腐蚀钛。腐蚀后的表面，光亮平整，这是磷酸腐蚀的特有现象。

(2) 改善耐腐蚀性能的方法

① 加缓蚀剂：在磷酸溶液中对钛有利的缓蚀剂有硝酸和重金属离子(Fe³⁺、Cu²⁺、Ag⁺等)。这些缓蚀剂能改善它抗磷酸溶液腐蚀的能力。例如，在 60°C、50% 浓度的磷酸溶液中

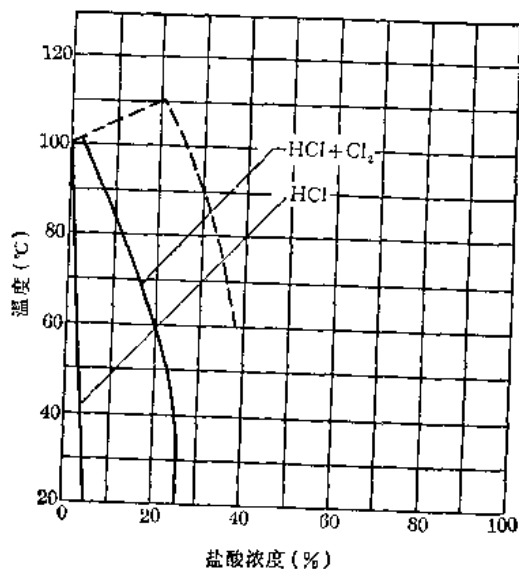


图 2-68 纯钛在盐酸和氯饱和盐酸溶液中的腐蚀曲线
(实线为腐蚀率 0.1 mm/a 的等腐蚀曲线，虚线为沸点线)^[29]

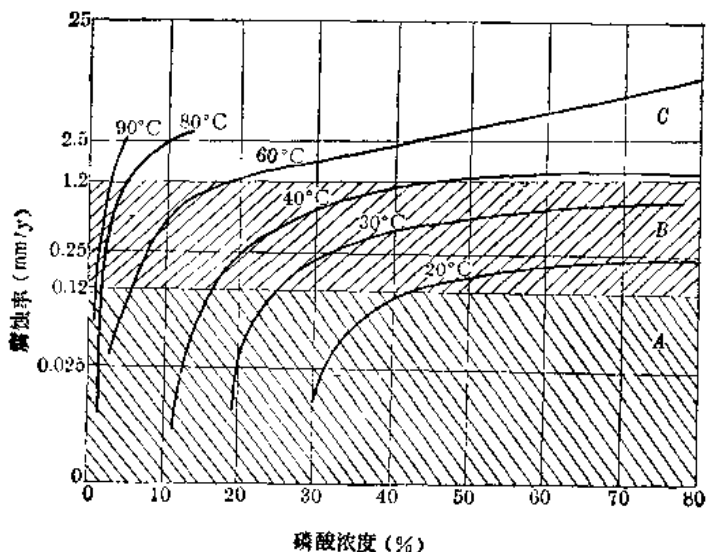


图 2-69 钛在磷酸溶液(自然通气)中的腐蚀曲线
(腐蚀等级 A<0.12mm/a, B=0.12~1.2mm/a, C>1.2mm/a)^[11]

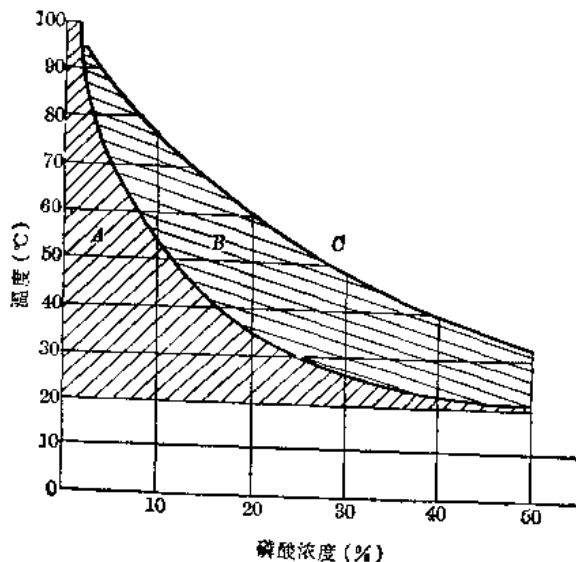


图 2-70 钛在磷酸溶液中的腐蚀曲线
(腐蚀等级 A<0.12mm/a B=0.12~1.2mm/a C>1.2mm/a)

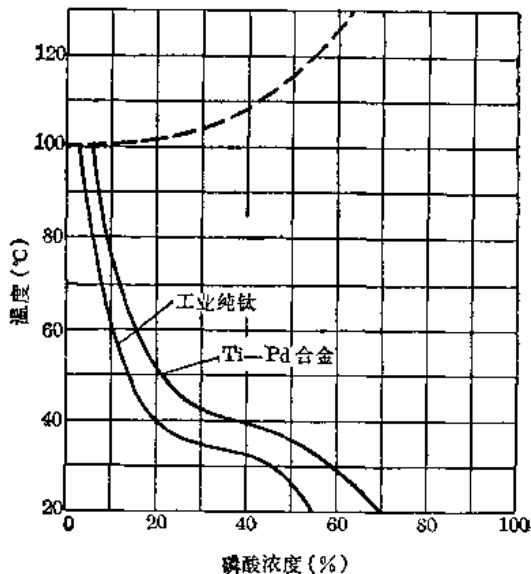


图 2-71 钛及钛合金在磷酸溶液中的腐蚀曲线
(实线为腐蚀率为 0.1mm/a 的等腐蚀线,虚线为沸点线)^[20]

表 2-45 TA2 在磷酸中的腐蚀率(mm/a)

H ₃ PO ₄ (%)	35°C	60°C	100°C
1			0.38
2			1.03
3			2.25
5			4.27
10	0.0006	0.052	7.23
20	0.0066	0.77	10.99
30	0.021	1.38	19.36
40	0.31	2.02	
60	0.43		
80	0.61		
80	0.81		

表 2-46 钛对磷酸溶液的耐腐蚀性

浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
1	100	0.003	5	100	2.36
1	沸腾	0.25	5	沸腾	3.5
2	100	0	10	35	0.005
2	沸腾	0.88	10	60	0.09
3	100	0.99	10	100	5.00
5	35	0.0033	20	35	0.015
5	60	0.06			

表 2-47 在磷酸溶液中氧化剂或重金属离子对钛腐蚀率的影响^[10]

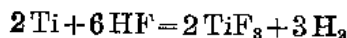
添加剂	磷酸浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
0.05% 铁离子	50	60	0.15
0.0025% 铜离子	50	60	0.18
0.05% 银离子	50	60	0.13
0.10% 汞离子	50	60	0.13
3% 硝酸	81	90	0.38

若含有 0.05% Fe³⁺, 可能使腐蚀率从 3.7 mm/a 降到 0.15 mm/a。同样, 若该溶液中含有 0.0025% Cu²⁺, 也有相同的效果。90°C、81% 浓度的磷酸溶液中加入 3% 硝酸, 腐蚀率可下降到 0.38 mm/a。缓蚀剂对钛在磷酸溶液中耐腐蚀性的影响, 见表 2-47 所列。

② 钛合金: Ti-32 Mo 或 Ti-32 Mo-2.5 Nb 合金可用于沸腾的浓度 <10% 的磷酸溶液中, 腐蚀率为 0.0251~0.0508 mm/a。Ti-0.20 Pd 合金在沸腾的 10% 浓度的磷酸溶液中, 腐蚀率为 0.15 mm/a(纯钛为 9 mm/a)。

③ 阳极钝化: 在磷酸溶液中也可采用阳极钝化技术保护钛。例如, 外加 2.4 伏电位, 可使钛在 60°C、60% 浓度的磷酸溶液中的腐蚀率降为原来的 1/307。

5. 氢氟酸^{[37][35][31]}: 氢氟酸是最强的还原性酸, 是钛的最强溶剂。钛即使在很低温度和很低浓度的氢氟酸溶液中也迅速腐蚀, 腐蚀率随氢氟酸溶液的温度和浓度的升高而急剧地增大。如在室温下, 浓度从 0.04% 增到 48% 时, 腐蚀率即从 50 mm/a 增到 50000 mm/a。钛与氢氟酸的反应式为:



反应过程中放出氢, 同时生成毫无保护性的多孔的腐蚀产物 TiF₃。目前尚未找到对钛有利的有效缓蚀剂, 阳极钝化也没有显著的效果。所以钛材不能使用于氢氟酸溶液中。

在酸性溶液中, 加入少量可溶性氟化物, 也会大大地增加酸对钛的腐蚀作用。如在硝酸、氢溴酸、氢碘酸、高氯酸、磷酸、盐酸、甲酸及醋酸溶液中加入少量可溶性氟化物时, 腐蚀速度大为加快。酸性氟化物溶液(如 NaF、KHF₂、H₂SiF₆ 等)也会严重地浸蚀钛。表 2-48 所列为 64% 硝酸溶液中加入不同量的 NaF, 对工业纯钛腐蚀率的影响。由表 2-48 可见, 钛不能使用于含有氟化物的溶液之中。

Ti-(1~6)Ag 合金在氢氟酸和氟化物溶液中有较好的耐腐蚀性能, 但至今尚未形成商品牌号, 因此有待于生产实践证实。

6. 其他无机酸^{[37][35]}: 钛在许多无机酸溶液中具有优异的耐腐蚀性能。表 2-49 所列

表 2-48 工业纯钛在含氟化钠的 64% 硝酸中的腐蚀率^[30]

温度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)		
	0.05% NaF	0.5% NaF	5% NaF
115°C	1.2	3.0	24.0
	1.0	4.6	13.4

表 2-49 钛在其他无机酸中的耐腐蚀性能^[35]

酸	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀率 (mm/a)
硼 酸	饱 和	室温	0
	10	沸腾	0
铬 酸	10	沸腾	0.0025
	15	24	0.005
	15	82	0.015
	36.5	90	0.046
	50	24	0.013
	50	82	0.025
氟硼酸	5~20	高温	快 速
氟硅酸	10	室温	47.5
氢溴酸	40	室温	0
氢碘酸	10	沸腾	0
	57	室温	0.15
氨基磺酸	10	沸腾	16
亚硫酸	6	室温	0.0005

为钛在其他无机酸溶液中的耐腐蚀性能。在 82°C 的 50% 浓度的铬酸溶液中，腐蚀率仅为 0.025 mm/a；在沸腾的 10% 浓度的硼酸溶液中腐蚀率很小；在 100°C 的亚硫酸溶液中含 6% 的 SO₂ 的腐蚀率为 0.001 mm/a。钛在氢碘酸及氢溴酸溶液中的耐腐蚀性能比在氢氟酸或盐酸中好得多。

在含有氟化物根的酸(如氟硼酸和氟硅酸)溶液中,产生严重腐蚀。因此,一般不推荐将钛用于这些溶液中。

7. 混合酸^{[33][36][38]}: 钛在硫酸-硝酸或盐酸-硝酸混合酸溶液中的腐蚀率,比在纯硫酸或纯盐酸中要低得多。这是由于硝酸对硫酸或盐酸的氧化作用所致。例如,在 60°C 的 5% 硫酸溶液中的腐蚀率为 4.8 mm/a,而在 5% 硫酸-95% 硝酸溶液中的腐蚀率仅为 0.0050 mm/a。在一般情况下,在混合酸溶液中的腐蚀率随温度和硫酸或盐酸的含量升高而增大。但是,至少可用于 60°C 的 10% 硫酸-90% 硝酸的混合酸溶液中,也可用于沸腾的 1% 盐酸-5% 硝酸的混合酸溶液中。在室温下,钛对王水具有很高的耐腐蚀能力,但腐蚀率随温度升高而增加。

钛不适于硝酸-氢氟酸混合酸溶液中使用。

钛在硫酸-硝酸和盐酸-硝酸混合酸溶液中的耐腐蚀性能见表 2-50 和表 2-51 所示。

(三) 卤族元素和氯化物^{[3][35][62][6]}

1. 氯和氯化物: 氯气是强氧化性介质。在湿氯气中钛表面迅速地形成一层致密的钝

表 2-50 钛在硫酸、硝酸的混合酸中的耐腐蚀性^[11]

酸 浓 度 (%)		温度(°C)	腐 蚀 率 (mm/a)
硫 酸	硝 酸		
0	100	60	0.008
3	99	60	0.0025
5	95	60	0.005
10	90	室温	0
10	90	60	0.010
50	50	室温	0.63
50	50	60	0.33
70	30	室温	0.63
80	20	60	1.57
90	10	室温	0.46
95	5	60	1.88
99	1	60	1.90

表 2-51 钛在盐酸-硝酸的混合酸中的耐腐蚀性^[36]

酸 浓 度 (%)		温度(°C)	腐 蚀 率 (mm/a)
盐 酸	硝 酸		
5	1	40	0
5	5	40	0.02
5	5	95	0.03
5	10	40	0
5	10	95	0.18
8.5	3	80	0.05
1	5	沸腾	0.03
王水 (3:1=HCl:HNO ₃)	—	室温	0
	—	80	0.86

化膜,所以耐腐蚀性很好。如在 100°C 的湿氯气中,腐蚀率不超过 0.0025 mm/a。在氯气

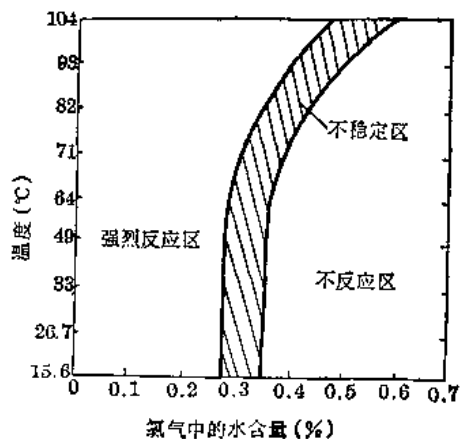


图 2-72 温度和湿度对钛钝化的影响

中,钛钝化所必需的含水量随环境条件而变化,如温度、压力、气流速度、受腐蚀部分的几何形状和表面膜的机械损伤程度等。通常,所需的含水量随温度升高及气流速度降低而增加。表面膜被机械损伤后,需要较高的含水量才能钝化。氯气中的含水量 >1.5%,就足以钝化钛了。图 2-72 所示为静止状态下,温度和湿度对钛钝化的影响。

钛与干氯气发生强烈反应,产生严重的腐蚀,甚至有爆炸的危险。所以,钛不能使用于干氯气中。

钛对含氯溶液具有优异的耐腐蚀性能。它不仅完全地耐沸腾的氯酸钠、亚氯酸钠和各种浓度的次氯酸盐溶液的腐蚀,也完全地耐二氧化氯(包括热蒸汽)、次氯酸和氯酸的腐蚀,详见表 2-52 所示。在次氯酸钙、过氧化物漂白剂和亚氯酸钠焦磷酸盐混合物中的腐蚀率也是很低的,因

表 2-52 钛对含氯溶液的耐腐蚀性^[35]

试 剂	浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 速 率 (mm/a)
次氯酸钙	2%	100	0.0013
	6%	100	0.0013
	18%	室温	0
次氯酸钙+次氯酸+氢氧化钙	—	室温	0.0025
含次氯酸钙的大气, 氯和水	—	82	0
氯气(湿)	>0.7% 水	室温	不反应
	>0.95% 水	140	不反应
	>1.5% 水	200	不反应
氯气(干)	<0.005% 水	室温	燃 烧
氯气饱和的水	—	75	0.0025
		97	0.069
二氧化氯	5% 蒸气	100	0.005
	气体+水+大气	82	0.0025
	15%+次氯酸+氯+水	43	0
次氯酸(17%)+二氧化氯+氯	—	38	0
次氯酸钠	6%	室温	0
次氯酸钠(16%)+氢氧化钠	—	室温	0.00025
次氯酸钠+氯化钠+氢氧化钠 +碳酸钠	1.5~4%	70~95	0.03

此, 钛材成了漂白工艺中的优良结构材料。

一般来说, 钛对各种温度和浓度的氯化物溶液都有较好的抗腐蚀能力, 如表 2-53 所示。但在高温、高浓度的氯化铝、氯化钙和氯化锌溶液中, 抗蚀能力却不强。在 60°C 的 25% 氯化铝溶液中, 钛是耐腐蚀的, 但当温度达 100°C 时, 就迅速地腐蚀了。在 105°C 的 55% 氯化钙溶液中的耐腐蚀能力是满意的, 但在 155°C 的 62% 氯化钙溶液中就显得不稳定了, 在 175°C 的 73% 氯化钙溶液中产生严重腐蚀。在 150°C 的 75% 氯化锌溶液中有较好的耐蚀能力, 但在较高温度下也发生腐蚀。上述这些溶液中, 可使用 Ti-0.20Pd 合金材质的设备或部件。钛对极大多数的有机氯化物具有良好的耐腐蚀能力(氯醇除外)。

钛虽在湿氯气介质中比许多其他通用材料有更好的耐腐蚀能力, 但也存在缝隙腐蚀的可能性。然而, 可以通过正确的设备设计、加工制造、改善操作条件或采用比工业纯钛更耐缝隙腐蚀的 Ti-0.2Pd 和 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金来加以避免。如某厂氯弧焊列管湿氯气冷却器(纯钛制), 使用五年未发现腐蚀, 其湿氯气入口温度 80~93°C, 出口温度 40°C。某些厂在冷却器前, 先用一个填料塔直接冷却使湿氯气温度降至 65~70°C 后, 再进入钛制冷却器, 以提高抗缝隙腐蚀的效果也很显著。实践证明, 降低温度是防止缝隙腐蚀行之有效的方法之一(有人认为湿氯气的温度在 85°C 以上, 易产生缝隙腐蚀)。

在高温氯化钠溶液中, 也曾发生过钛的缝隙腐蚀, 这种腐蚀受溶液温度和 pH 值的影响(见本章第四节之一)。Ti-0.2Pd 合金和 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金比工业纯钛更耐缝隙腐

表 2-53 钛对氯化物溶液的耐腐蚀性^[35]

试 剂	浓 度 (%)	温 度, (°C)	腐蚀率(mm/a)
氯化铝	5~10	60	0.003
	10	100	0.002
	10	150	0.033
	25	室温	0.001
	25	60	0
	25	100	6.6
	25	沸腾	50
	40	122	100
氯化铵	饱 和	100	0
氯化钡	20	100	0
	25	沸腾	0
氯化钙	5	100	0.0005
	55	105	0.0005
	62	155	钝化界线
	73	175	0.76
氯化铜	1~20	100	0.005~0.0013
	55	118	0.0025
氯化亚铜	50	90	0.0025
氯化铁	1~30	100	0.0008~0.004
	50	110	0.018
氯化锂	50	150	0
氯化镁	5	100	0.0008
	20	100	0.01
	50	200	0.005
氯化锰	5, 20	100	0
氯化汞	饱 和	100	0.001
氯化镍	5, 20	100	0.004
氯化钾	30	110	0.013
	饱 和	60	0
氯化锡	24	沸腾	0.046
氯化钠	饱 和	沸腾	0.0013
氯化锌	20	104	0
	75	150	0.06
	80	173	2.1
	90	250	30

造物网

蚀。工业纯钛的缝隙腐蚀也可通过表面镀钯、铂或外加电位(约 2.7 伏)保护来减轻。在这种情况下,钛可在 170°C 之下安全地工作。

2. 溴: 钛耐溴水和湿溴气的腐蚀,但与干溴气发生反应。当钛置于液溴中时,则发生快速腐蚀,如表 2-54 所列。

3. 碘: 钛耐 35°C 的碘腐蚀,也耐湿碘气和干碘气的腐蚀。但是,腐蚀速度随温度升高而增大,如在 130°C 的碘蒸气中的腐蚀速度达 1700 mm/a。表 2-55 所列为钛在碘介质中的耐腐蚀性。

表 2-54 钛对溴介质的耐腐蚀性^[35]

试 剂	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
溴气(干)	—	室温	快速溶解
溴气(湿)	—	室温	0.0025
液溴	—	室温	快速溶解
溴水	—	室温	0.03
甲醇中的溴	500 ppm	60	(应力腐蚀危险)

表 2-55 钛对碘介质的耐腐蚀性^[35]

试 剂	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
碘气(湿)	室 温	0.1
碘气(干)	室 温	0.1
碘蒸气	130	1.7 M/a

4. 氟: 钛不耐液氟腐蚀,但耐不含游离氟化氢的气态氟腐蚀(至少在 100°C 以下)。

(四) 碱性溶液^{[31][35][63]}

钛在大多数碱性溶液中具有良好的耐腐蚀性能。在室温下的氢氧化钡、氢氧化镁和氢氧化钠的饱和溶液中,不受腐蚀。也耐 28% 氢氧化铵溶液的腐蚀。钛虽然耐沸腾的 10% 氢氧化钾溶液的腐蚀,然而腐蚀率随溶液温度和浓度的升高而渐增。在氢氧化钠溶液中的耐腐蚀性比氢氧化钾好,即使在高温、高浓度的氢氧化钠溶液中也有较强的耐腐蚀能力。图 2-73 所示为钛在氢氧化钠溶液中的腐蚀曲线图。钛在 130°C 的 73% 氢氧化钠溶液中的腐蚀率仅为 0.18 mm/a。钛与其他金属所不同的是它在氢氧化钠溶液中不会产生应力腐蚀破裂(碱脆),但长期暴露可能产生氢脆,为此钛在苛性碱和其他高浓度碱性溶液中使用温度应 $\leq 93.33^\circ\text{C}$ 。如钛不能用于浓度较大的、沸腾的氢氧化钾溶液中(如 50% 的沸腾氢氧化钾)。钛在碱性溶液中的腐蚀性能数据如表 2-56 所示。

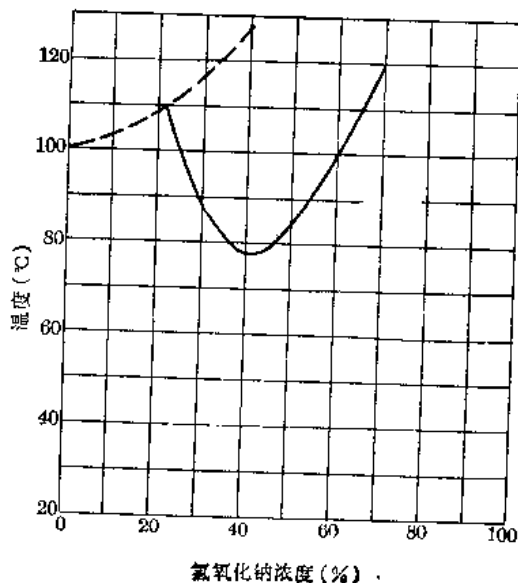


图 2-73 钛在氢氧化钠溶液中的腐蚀曲线
(实线为腐蚀率 0.1mm/a 的等腐蚀线,虚线为沸点线)^[20]

表 2-56 钛对碱溶液的耐腐蚀性^[35]

碱	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀率 (mm/a)
氢氧化铵	28	室温	0.0025
氢氧化钡	饱和	室温	0
氢氧化钙	饱和	室温	0
	饱和	沸腾	0
氢氧化镁	饱和	室温	0
氢氧化钾	10	沸腾	0.13
	25	沸腾	0.3
	50	室温	0.010
	50	沸腾	2.7
13% 氢氧化钾+13% 氯化钾		29	0
氢氧化钠	10	沸腾	0.02
	28	室温	0.0025
	40	80	0.13
	50	38~57	0.00025~0.013
	50	60	0.013
	73	130	0.18
	50~73	190	1.09
	饱和	室温	0
10% 氢氧化钠+15% 氯化钠		82	0
50% 氢氧化钠+游离氨		38	0.023
60% 氢氧化钠+2% 次氯酸钠+微量氨		129	0
碳酸钠	20%	沸腾	0.00508

表 2-57 钛对无机盐溶液的耐腐蚀性^[35]

盐	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀率 (mm/a)	盐	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀率 (mm/a)
硝酸铝	饱和	室温	0.015	氨基磺酸镍	50	沸腾	<0.012
硫酸铝	6.5	71	0.005	溴化钾	饱和	室温	0
碳酸氢铵	饱和	室温	0	重铬酸钾	饱和	室温	0
	50	100	0	铁氰化钾	饱和	室温	0
碳酸铵	50	沸腾	0	碘化钾	饱和	室温	0
氯化铵	30	50	0.0025	高锰酸钾	饱和	室温	0
硝酸铵	28	沸腾	0	硫酸钾	10	室温	0
高氯酸铵	20	85	0	硝酸银	50	室温	0
磷酸铵	10	室温	0	硫酸氢钠	10	65	1.83
硫酸铵	10	100	0		10	沸腾	20.3
	10	沸腾	0	亚硫酸氢钠	25	沸腾	0
碳酸钡	饱和	室温	0	碳酸钠	25	沸腾	0
硝酸钡	10	室温	0	氰酸钠	饱和	室温	0
碳酸钙	饱和	沸腾	0	重铬酸钠	饱和	室温	0
次氯酸钙	6	100	0.0013	硝酸钠	饱和	室温	0
硫酸钙	饱和	60	0	亚硝酸钠	饱和	室温	0
硫酸铜	饱和	室温	0	磷酸钠	饱和	室温	0
硝酸铜	50	沸腾	0	硅酸钠	25	沸腾	0
氯化铜	饱和	室温	0	硫酸钠	20	沸腾	0
硫酸铁	10	室温	0	硫化钠	10	沸腾	0
硫酸亚铁	饱和	室温	0	亚硫酸钠	饱和	沸腾	0.025
硫酸镁	饱和	室温	0	硫酸锌	饱和	室温	0
氰化汞	饱和	室温	0				
硝酸镍	50	室温	0				

(五) 无机盐

钛几乎对高温高浓度的各种无机盐溶液都具有优异的耐腐蚀性能。即使在稀的硫化钠溶液中,也基本上没有腐蚀。钛对无机盐溶液的耐腐蚀性列于表 2-57。

(六) 有机化合物 [8][25][6]

1. 有机酸和酸酐: 有机酸与无机酸一样,有氧化性酸和还原性酸之别。除还原性较强的甲酸(蚁酸)、草酸和相当浓度和温度的柠檬酸外,钛几乎对所有的有机酸都具有良好的耐腐蚀性能。在温度高达 225°C 的对苯二甲酸水溶液中,完全地耐腐蚀。在全浓度的己二酸中,也完全地耐腐蚀。在丁酸、乳酸、顺丁烯二酸(马来酸)、羟基丁二酸(苹果酸)、硬脂酸、丁二酸(琥珀酸)、丹宁酸和酒石酸中,同样完全地耐腐蚀。

在醋酸溶液中,钛的耐腐蚀性特别好,在高至沸点的 99.5% 浓度的醋酸中也不产生腐蚀。图 2-74 所示为钛在不同浓度和温度的纯醋酸溶液中腐蚀率为 0.1mm/a 的腐蚀曲线图,由图可知,钛材的耐腐蚀性优于 0Cr17Ni13Mo2 钢。

在 10% 以下浓度的甲酸溶液中,钛有良好的耐腐蚀性,但浓度 >10% 时,腐蚀率取决于修复氧化膜所需的氧含量。若保持通气,金属表面上形成稳定的氧化膜。若不通气,金属表面附近的氧含量下降,氧化膜溶解的

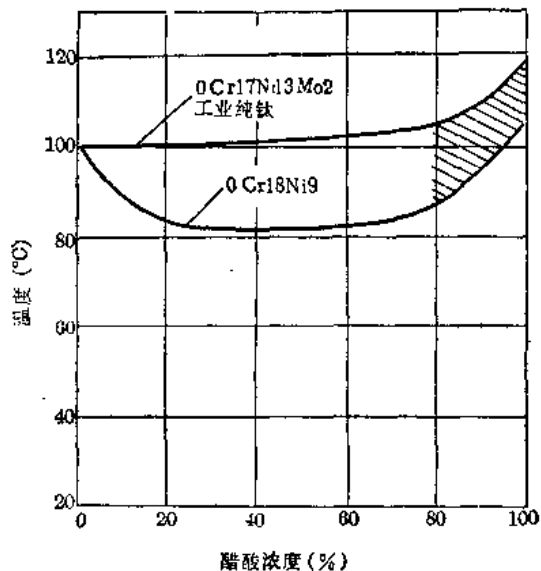


图 2-74 钛在不同温度和浓度的纯醋酸中腐蚀率为 0.1mm/a 的等腐蚀曲线 (上部曲线同沸点线相重。细线部分为 0Cr17Ni13Mo2 钢有点腐蚀的危险区 [20])

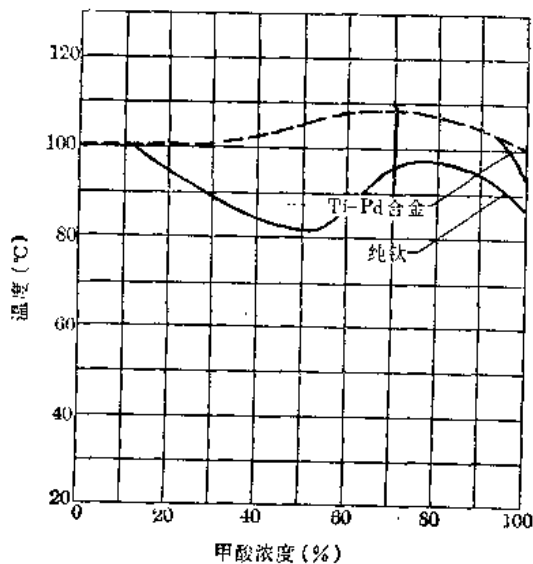


图 2-75 钛和钛合金在甲酸溶液中的腐蚀曲线 (实线为腐蚀率 0.1mm/a 的等腐蚀线,虚线为沸点线) [20]

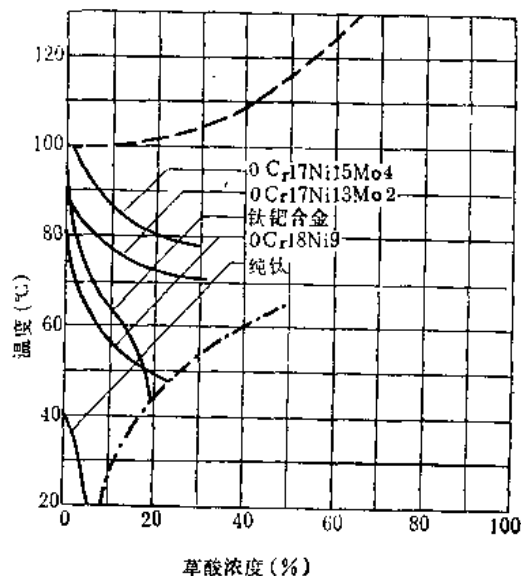


图 2-76 钛和钛合金在草酸溶液中的腐蚀曲线 (实线为腐蚀率 0.1mm/a 的等腐蚀线,虚线为沸点线,点划线为草酸的液相线) [20]

速度大于新生的速度,从而腐蚀率增大。例如,通气、100°C、50%浓度的甲酸溶液中,腐蚀率仅0.001mm/a。而不通气的相同溶液中的腐蚀率达7.6mm/a。图2-75所示为纯钛在(不通气)甲酸中的腐蚀曲线。此外,Ti-0.2Pd、Ti-0.3Mo-0.8Ni合金可用于不通气的甲酸溶液中。

在草酸溶液中,钛的耐腐蚀性较差。图2-76所示为钛在草酸中的腐蚀曲线。采用阳极钝化技术或缓蚀剂(如高价重金属离子)可以降低钛在草酸溶液中的腐蚀率。例如,外加1.5伏电压,在90°C的25%草酸溶液中的腐蚀率能够降低为原来的1/1000,即达0.025mm/a。在60°C的5%草酸溶液中添加0.0025%Fe³⁺或Cu²⁺,这样,腐蚀率将从3.9mm/a减到0.05mm/a。

除不通气的高温、高浓度的柠檬酸外,钛对所有柠檬酸溶液均具有良好的耐腐蚀性能。Ti-0.2Pd合金,在沸腾的50%柠檬酸溶液中不产生腐蚀。

钛在有机酸溶液中的耐腐蚀性能分别列于表2-58和表2-59。

表2-58 钛对有机酸的耐腐蚀性^[11]

酸	浓度 (%)	温度 (°C)	腐蚀率(mm/a)
醋酸	99	沸腾	0.0025
己二酸	67	240	0
苯甲酸	饱和	室温	0
丁酸	100	室温	0
苹果酸+马来酸+富马酸(反丁烯二酸)	—	200	0.06
	0.5	60	2.39
草酸	1	35	0.15
	1	60	4.5
	1	100	21.0
	5	35	0.13
	10	60	11.4
丙酸	蒸气	190	溶解(快速)
硬脂酸	100	180	0.0025
琥珀酸	100	185	0
丹宁酸	25	100	0
对苯二甲酸	77	225	0

2. 卤代酸^{[8][35]}: 钛能够耐高温、高浓度的一氯醋酸和二氯醋酸溶液的腐蚀。但是,在温度为125°C的一氯醋酸溶液中,若钛表面为铁或铜粉所污染,将会产生腐蚀现象。因此,当钛制设备用于高温和含水量低的这些酸中,应特别注意避免表面污染。钛不耐高温三氯醋酸溶液的腐蚀,因此不推荐钛在这种介质中使用。表2-60所列为钛在卤代酸中的耐腐蚀性能。

3. 有机化合物^{[9][155][6]}: 钛在许多有机化合物中,具有良好的耐腐蚀性能。在碳氢化合物中的耐腐蚀性特别好,即使溶液中有酸或氯化物这样杂质存在,也能保持良好的耐腐蚀性。例如,苯中含有微量盐酸和氯化钠时,也不会产生腐蚀。钛在含微量甲酸的环己烷中亦

表 2-59 钛对有机酸的耐腐蚀性^[36]

酸	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
柠檬酸	10	100	0.009144
柠檬酸	25	64	0.001016
柠檬酸	50	64	0.000254
柠檬酸	50	沸腾	0.127~1.27
柠檬酸(不透气)	50	沸腾	0.35814
甲酸	10	100	0.004572
甲酸(不透气)	10	沸腾	1.27
甲酸	25	100	0.001016
甲酸(不透气)	25	100	2.4384
甲酸	50	100	0.001016
甲酸(不透气)	50	100	7.62
甲酸	90	100	0.00127
甲酸(痕量的环己烷)	90	45	<0.00254
乳酸	10	64	0.00254
乳酸	10	100	0.04775
乳酸(不透气)	10	沸腾	0.01397
乳酸(不透气)	25	沸腾	0.027686
乳酸	50	100	<0.127
乳酸	85	沸腾	0.01016
鞣酸	25	100	0.127
酒石酸	10	100	0.127
酒石酸	25	64	0.0254
酒石酸	25	100	0.127
酒石酸	50	64	0.000508
酒石酸	50	100	0.012446
醋酸酐	99	20	0.00254
醋酸酐	99	21.1	<0.127
醋酸酐	99.5	沸腾	0.011684

表 2-60 钛对取代式有机酸的耐腐蚀性^[36]

酸	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
一氯醋酸	30	80	0.02
	100	沸腾	<0.013
二氯醋酸	100	100	<0.013
	100	沸腾	0.007
三氯醋酸	100	沸腾	14.55
羟基醋酸		40	0.0025

不会产生腐蚀。在三氯乙烯、四氯化碳和氯仿这类氯化烃中，钛同样具有良好的耐腐蚀性。钛在碳氢化合物中的耐腐蚀性列于表 2-61 中。

醛和醇实际上不腐蚀钛。例如，在乙醛的合成装置中，大量使用钛材取得了良好的技术经济效果。除甲醇外，钛能耐所有的有机醇腐蚀。但受应力的钛部件置于含少量氯化物或溴化物的甲醇中，可能有应力腐蚀破裂现象。引起应力腐蚀破裂临界杂质含量仅为 50 ppm，

表 2-61 钛对碳氢化合物和取代的碳氢化合物的耐腐蚀性^[35]

化合物	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
苯	液体	室温	0
苯+微量 HCl, NaCl	蒸气和液体	80	0.005
苯甲基溴	100	沸腾	快速溶解
四氯化碳	90	沸腾	0.0045
	液体	沸腾	0
	蒸气	沸腾	0
三氯甲烷(氯仿)	蒸气和液体	沸腾	0.00025
环己烷+微量甲酸	—	150	0.0025
二氯乙烯	100	沸腾	0.005~0.13
四氯乙烯	100	沸腾	0.0005~0.13
四氯乙烯	100	沸腾	0.00005~0.13
三氯乙烯	99	沸腾	0.0025~0.13

表 2-62 钛对有机醇类和醛类的耐腐蚀性^[35]

化合物	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
乙 醛	100	150	0
乙 醇	95	沸腾	0.013
甲 醛	37	沸腾	0.0025~0.13
甲醛蒸气	—	300	0.0025
酚	饱和	室温	0.10

表 2-63 钛对有机化合物的耐腐蚀性

化合物	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)	资料来源
己二酸+15~20% 戊酸+2% 醋酸	25	192~200	0.0	[6]
含脂肪溶液	蒸气	371	0.0076	[6]
氯化己二酸+氯苯	—	—	0.0025	[6]
盐酸苯胺	5~20	35~100	0.000762	[6]
苯胺+2% 氯化铝	98	316	20.4	[6]
苯+盐酸、食盐	蒸气或溶液	80	0.00508	[6]
三氯甲烷	100	沸腾	0.000254	[6]
三氯甲烷+水	—	沸腾	0.127	[6]
环己烷+微量甲酸	—	150	0.00254	[6]
酒 精	95	沸腾	0.0127	[6]
己二腈	蒸气	370	0.007	[35]
己二腈+氯苯	—	—	0.0025	[35]
盐酸苯胺	5	100	0	[35]
	20	100	0	[35]
甘 油	—	室温	0	[35]
苯+HCl·NaCl	蒸气和液体	80	0.00508	[6]
乙烯-三氯化物	100	沸腾	0.127	[6]

在工业纯甲醇中是难以避免的。钛在甲醇-氯化物介质中的应力腐蚀倾向,添加2%的水含量即可消除之。钛在醛和醇中的耐腐蚀性能列于表 2-62 中。

表 2-63 所列为钛对有机化合物的耐腐蚀性。

(七) 尿素(包括甲铵物料)^{[14][26]}

尿素-甲铵溶液 在氧含量低的情况下属还原性介质,而在通氧条件下呈较强的氧化性。钛及钛合金在此溶液中的耐腐蚀性,取决于表面氧化膜的质量。有表面氧化膜的钛在此溶液中的耐腐蚀性是优良的,腐蚀率为 0.01~0.02 mm/a 左右。钝化后的钛,能在此液中继续维持表面氧化膜完整,其腐蚀率是很低的,一般均在 0.01~0.1 mm/a 之间。

影响钛在尿素-甲铵溶液中的耐腐蚀性的因素有氧、水、硫化物和温度等。氧起缓蚀剂的作用,保持氧化膜完整并使其处于钝态。图 2-77 所示为尿素-甲铵溶液中的氧含量对钛腐蚀率的影响。由图可见,当溶液中含有 0.5~1.0% 的氧含量,足以使钛保持钝态。硫化氢能够破坏氧化膜,如果膜被破坏且得不到立即修复,将会加速腐蚀,若硫化氢含量过高(如 15 mg/m³)时,即使再增大氧含量亦不能修复被破坏的膜,从而腐蚀加剧。表 2-64 所列为硫化物和氧含量对钛腐蚀性能的影响。一般来说,在尿素-甲铵溶液中,钛的腐蚀率随温度升高而增大。工业纯钛(TA 1 和 TA 2)在此溶液中的使用温度上限约为 205°C。

在高速流动的溶液中,钛有冲腐蚀。这是腐蚀介质对表面氧化膜产生机械磨损所致。在尿素熔融物出口管线腐蚀特别严重,腐蚀率为 0.5 mm/a(其余部分为 0.1 mm/a 左右)。如果管内熔融物的流速由 9~10 m/s 减到 5 m/s 左右,腐蚀率将会显著地降低。在设备或管件的缝隙或滞流区(如法兰连接部分等)有可能产生缝隙腐蚀。对于钛制的尿素设备和管件来说,如果钛表面的氧化膜被铁污染或破坏或存在富铁 β 相,均能形成腐蚀电池。铁或富铁 β 相成为阳极,而氧化膜未受破坏的区域或基体金属为阴极,导至阳极加速腐蚀,从而构成坑蚀。同时,腐蚀过程中产生氢气,氢扩散到钛基体,造成氢脆。因此钛的含铁量应当低,同时应防止焊缝被铁污染。表 2-65 所列为各国尿素设备专用钛材。美国尿素合成塔钛衬里规定使用 ASTM B 265-1 级纯钛,其含铁量不超过 0.20%。日本规定含铁量为 0.03~

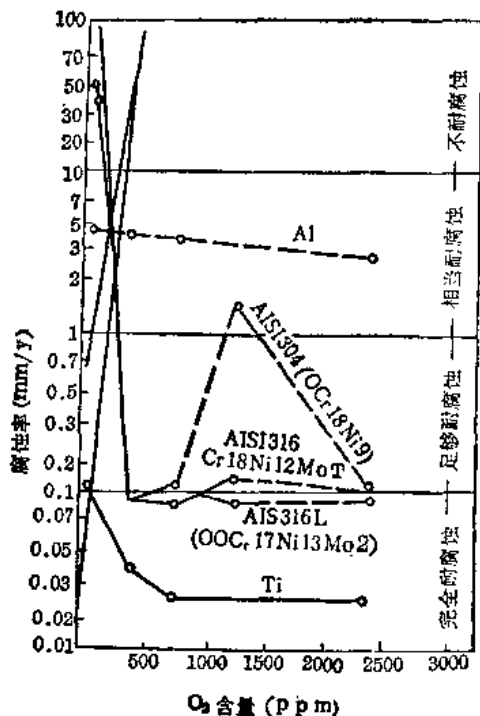


图 2-77 尿素-甲铵溶液中的氧含量对钛腐蚀性能的影响

表 2-64 硫化物和氧含量不同时钛和钛合金的腐蚀速度 (mm/a)^[24]

CO ₂ 中氧含量 (ppm)	8~9	9~250	44*	380*	790*	2360*	3000~5000	10000~15000
CO ₂ 中硫化物含量 (g/m ³)	0.004	0.020	0.012	0.015	0.011	0.012	0.1	0.5
纯钛腐蚀率 (mm/a)	0.060	0.085	0.105	0.034	0.019	0.019	0.412	2.230

* 为日本 ado 厂尿素合成塔中测定的结果;其余为美国 ESSO 公司在塔内的挂片数据。

表 2-65 尿素用 TA1 钛材及其焊缝的化学成分^[14]

名称	化 学 成 分 (不 大 于)									备注
	H	氧	N	Fe	氧	Si	P	Ti	其他	
YB761-70	0.015	0.10	0.03	0.15	—	0.06	0.05	余量	—	
尿素专用	0.015	0.10	0.03	0.08	—	0.06	0.05	余量	—	
焊缝	0.015	0.10	0.03	0.08	—	0.06	0.05	余量	—	
日本尿素专用(规定)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	—	—	>99.5	—	
		~0.10	~0.03	~0.15	~0.08					
日本尿素专用(实测)	0.0015	0.103	<0.007	0.042	—	—	—	—	—	
	~0.0042	~0.113		~0.072						
美国尿素用 ASTM B265-Gr1	0.015	0.18	0.03	0.20	0.10	—	—	余量	0.3	
意大利汽提塔用	—	—	—	≤0.01	≤0.05	—	—	>99.5	—	

0.05%。意大利氨气提塔规定铁含量 <0.1%。英国一般推荐用于焊接结构钛的铁含量 <0.05%。

据试验,钛在甲铁分离和汽提过程中,也有较好的耐腐蚀性能。即使在气液交界区,也有良好的耐腐蚀性能。

衬钛尿素合成塔衬里的实际腐蚀率比挂片试验的要大,这和其他金属是一样的。例如,塔熔融尿素出口管的腐蚀率为 0.5 mm/a; 顶部密封止口处的腐蚀率达 0.13 mm/a。衬里筒体上部的腐蚀率是 0.032 mm/a, 衬里筒体底部的腐蚀率是 0.1 mm/a。其衬里筒体各部分的腐蚀情况,如图 2-78 所示。采用溶液全循环流程生产尿素的合成塔,由于氨和二氧化碳生成甲铵的反应主要在塔的中、下部完成,所以这一部分的温度和甲铵浓度都高。物料

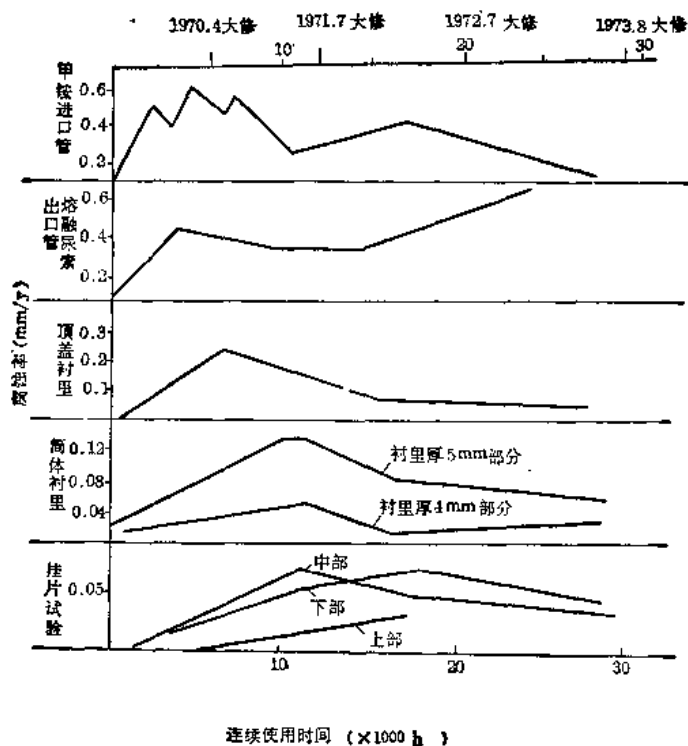


图 2-78 衬钛尿素合成塔各部分的腐蚀速度随时间的变化情况^[14]

通过这一部分的时间短,气-液相之间的氧含量不平衡,造成液相中的含量低。同时,这部分流速大、扰动厉害,对衬里冲刷严重。因此,致使尿素合成塔中、下部的腐蚀率较大。

由上所述,钛及钛合金在尿素-甲铵溶液中,不但耐均匀腐蚀性能比不锈钢优越,而且抗局部腐蚀的能力也比不锈钢强(如没有晶间腐蚀、点腐蚀等现象)。在低氧或断氧条件下,仍有较好的耐蚀性能,这是比不锈钢更为可贵的优点。钛的使用温度比不锈钢高 10~15°C。所以钛及钛合金是现代尿素工厂中较为理想的结构材料。

表 2-66 钛对液态金属的耐腐蚀性^[35]

液态金属	温度(°C)	腐蚀等级*	液态金属	温度(°C)	腐蚀等级
铋-铅合金	200	A	汞	300~350	A
	600	B		汞+1% 钠	室温
铋-锡-铅合金	300	A	钾	600	A
	400	A		800	B
镓	450	C	钠	600	A
	400	A		800	B
铅	800	B	钠-钾合金	600	A
	750	A		800	B
锂	850	B	锡	350	A
	150	A		500~700	AB
汞	150~300	AC	铉	425	C

*A-腐蚀率 < 0.13 mm/a; B-腐蚀率 0.13~1.3 mm/a; C-腐蚀率 > 1.3 mm/a。

(八) 液态金属^{[31][36]}

钛在液态金属中的腐蚀率随温度升高而增大,但在许多中等温度的液态金属中具有良好的耐腐蚀性能。如表 2-66 所列。钛设备已用于熔化铅锡焊料。虽然钛在熔融铝中的腐蚀率较高,但在某些情况下,增加钛表面的氧化膜厚度,或者将钛在空气中加热,或者涂上一层二氧化钛含量高的悬浮漆,即可延长使用寿命。

(九) 液氧和过氧化氢^{[8][13][16]}

在液氧中,钛有冲击敏感性。用钛合金制的导弹压力容器,当新的金属表面置于液氧中能产生猛烈的反应。在没有新鲜的金属表面的情况下,钛是不易着火的。

在正常情况下,钛对于气态氧是钝态的,然而在高压下,钛如有新鲜表面暴露,则可能发生猛烈的燃烧。当氧含量 ≤ 35% 则不会发生反应。

在室温下,钛对浓度较低的过氧化氢有较好的耐腐蚀性能。但对 30% 浓度以上的化学纯过氧化氢,却不耐腐蚀。钛对过氧化氢的耐腐蚀性列于表 2-67。

(十) 大气和二氧化硫

钛对大气有极好的耐腐蚀性。在海上空气中进行了十年的腐蚀试验,腐蚀率仅为

表 2-67 钛对过氧化氢的耐腐蚀性^[6]

腐蚀介质	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
过氧化氢	3	室温	< 0.1270
过氧化氢	6	室温	< 0.1270
过氧化氢	30	室温	< 0.3048
过氧化氢	30(化学纯)	室温	不耐蚀 ^[27]

表 2-68 钛对二氧化硫的耐腐蚀性^[35]

介 质	浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)
干的二氧化硫	—	室温	0
用水饱和的二氧化硫	18	室温	<0.00254
用二氧化硫饱和的水	—	室温	<0.13
二氧化硫 + 微量三氧化硫	18	316	0.005

0.00002 mm/a。在工业大气中的腐蚀率为 0.00008 mm/a。

在湿的二氧化硫中,钛有较好的耐腐蚀性能。在干的二氧化硫中耐腐蚀性更好。钛对二氧化硫的耐腐蚀性列于表 2-68。

三、钛合金在化学介质中的耐腐蚀性^{[3][37][35]}

为提高钛在这些介质中的耐腐蚀性,扩大钛在化学工业中的应用范围,根据合金化原理,结合钛的特性,加入合金化元素,增强钛在还原性介质中的热力稳定性。目前,国内外较为成熟的耐腐蚀钛合金有钛钡合金、钛钼合金和钛钼镍合金。

(一) 钛钡合金^[85]

1. 耐腐蚀性能: 钛钡合金在氧化性和氧化性与还原性之间变动的介质中均具有优良的耐腐蚀性,也能耐弱还原性介质的腐蚀。同时,比工业纯钛具有更大的抗缝隙腐蚀能力。

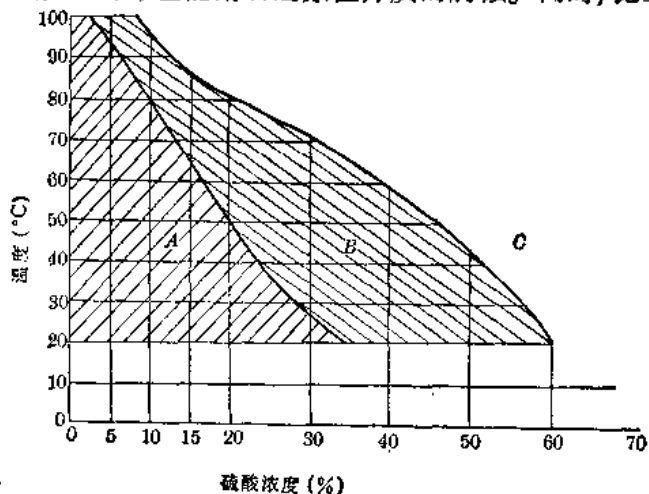


图 2-79 Ti-Pd 合金在硫酸(自然通气)中的腐蚀曲线^[35]

腐蚀等级: A<0.12mm/a; B=0.12mm/a; C>1.2mm/a

40°C、23% 浓度的硫酸溶液中才达到 B 级腐蚀。这说明 Ti-Pd 合金在硫酸溶液中的耐腐蚀性能,比工业纯钛优越得多。在盐酸溶液中,于室温 20% 浓度、60°C 10% 浓度和沸点 5% 浓度的溶液中,具有良好的耐腐蚀性。用氮气饱和的盐酸溶液,比空气饱和的溶液易产生更大的腐蚀率。图 2-82 所示为室温下用氮气饱和的盐酸中的钛和 Ti-Pd 合金的耐腐蚀性。由图 2-82 可见,在室温盐酸中,Ti-Pd 合金的耐腐蚀性比工业纯钛好得多。

Ti-Pd 合金在许多还原性介质和含氯介质中具有较强的耐腐蚀能力。例如,Ti-Pd 合金在沸腾的 25% 浓度的氯化铝溶液中的腐蚀率为 0.025 mm/a(工业纯钛为 50 mm/a)。Ti-Pd 合金在草酸、柠檬酸等介质中的耐腐蚀性列于表 2-71。

Ti-Pd 合金与工业纯钛相比,具有更强的抗缝隙腐蚀能力。例如,在 3% 浓度的氯化钠

Ti-Pd 合金在浓度较低的盐酸、硫酸和磷酸溶液中具有优良的耐腐蚀性能。详见图 2-79、图 2-80 和图 2-81 与表 2-69、表 2-70 及表 2-71。Ti-Pd 合金在室温 25% 浓度、70°C 10% 浓度和沸点 4% 浓度的硫酸溶液中都有良好的耐腐蚀性能。通常,Ti-Pd 合金在氮气饱和的硫酸溶液中的腐蚀率比空气或氧饱和的硫酸溶液中的腐蚀率稍高。与工业纯钛相比,在腐蚀曲线上工业纯钛于 40°C、4.6% 浓度的硫酸溶液中已处于 B 级腐蚀,而 Ti-Pd 合金在

表 2-69 Ti-Pd 在硫酸中的耐腐蚀性^[35]

浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)		
		氮 饱 和	氧 饱 和	空气饱和
5	室温	0.025	—	—
10	室温	0.025	—	—
40	室温	0.23	—	—
60	室温	0.86	—	—
80	室温	16.38	—	—
96	室温	1.73	—	—
5	70	0.15	—	0.08
10	70	0.25	—	0.10
40	70	2.21	—	0.94
60	70	4.67	—	9.96
80	70	5.74	—	1.35
96	70	1.57	—	2.11
1	190*	0.13	0.13	—
5	190*	0.13	0.08	—
10	190*	0.13	0.13	—
20	190*	3.94	1.50	—
30	190*	—	61.98	—
5	沸腾	—	—	0.51
10	沸腾	—	—	1.50
20	沸腾	—	—	5.26

* 高压釜试验。

表 2-70 Ti-Pd 在盐酸中的耐腐蚀性^[35]

浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)		
		氮 饱 和	氧 饱 和	空气饱和
1~15	室温	0.025	—	—
20	室温	0.10	—	—
25	室温	0.28	—	—
1	70	0.08	0.025	—
5	70	0.08	0.025	—
10	70	0.18	0.05	—
15	70	0.33	0.15	—
20	70	1.55	0.66	—
25	70	4.29	1.98	—
3	190*	0.025	—	0.13
5	190*	0.10	—	0.13
10	190*	8.89	—	9.35
15	190*	41.15	—	—

* 高压釜试验。

表 2-71 Ti-Pd 的耐腐蚀性^[35]

试 剂	浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)
氯化铝	10	沸腾	0.025
氯化钙	25	沸腾	0.025
柠檬酸	73	177	0
甲酸	50	沸腾	0.025
草酸	50	沸腾	0.08
磷酸	1	沸腾	1.14
	10	沸腾	0.13

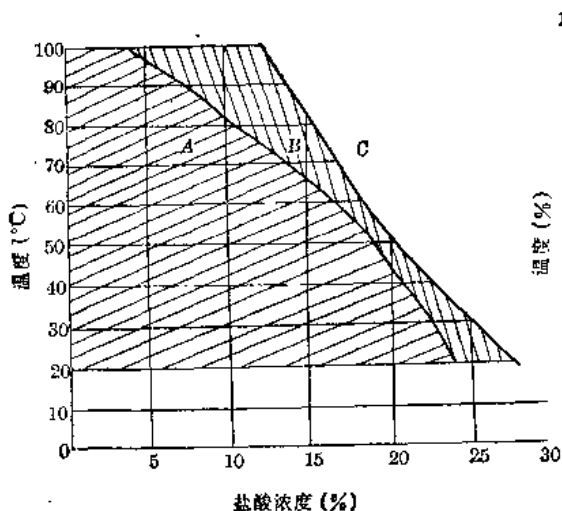


图 2-80 Ti-Pd 合金在盐酸(自然通气)中的腐蚀曲线^[35]

腐蚀等级: A < 0.12mm/a; B = 0.12~1.2mm/a; C > 1.2mm/a

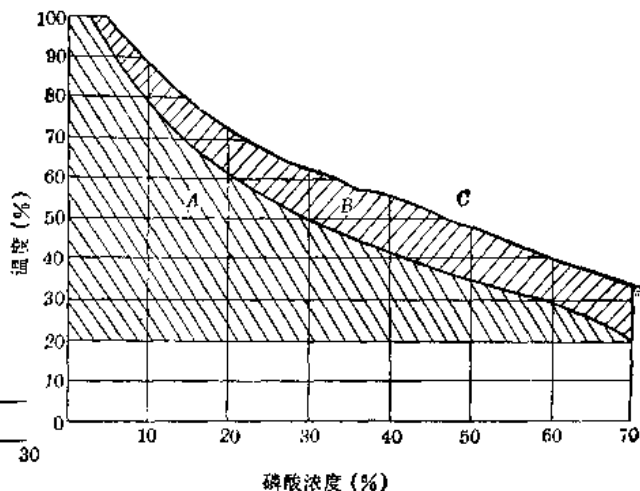


图 2-81 Ti-Pd 合金在磷酸(自然通气)中的腐蚀曲线^[10]

腐蚀等级: A < 0.12mm/a; B = 0.12~1.2mm/a; C > 1.2mm/a

(NaCl)溶液中, Ti-Pd 合金使用到 250°C 还没有缝隙腐蚀的迹象。但工业纯钛制作的热交换器在这种介质中的使用温度上限约为 170°C。因此, 能够用在纯钛遭受缝隙腐蚀的那些腐蚀介质和部位。

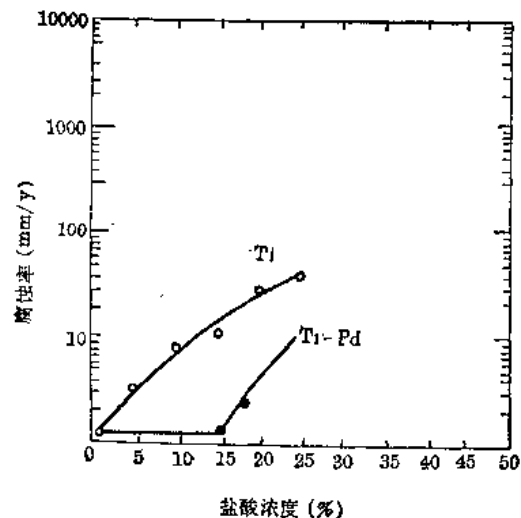


图 2-82 室温下用氮气饱和的盐酸中的 Ti 和 Ti-Pd 合金的耐腐蚀性

Ti-Pd 合金与纯钛相比, 吸氢能力弱, 从而不易产生氢脆现象。

2. 改善 Ti-Pd 合金的耐腐蚀性: 在还原性溶液中, 加入少量氧化剂或重金属离子等缓蚀剂, 可进一步增强 Ti-Pd 合金在该介质中的热稳定性及提高耐腐蚀能力。这种性能虽然类似于工业纯钛, 但与工业纯钛相比, 只需加入少得多的缓蚀剂就足以使 Ti-Pd 合金钝化。例如, 在 80°C、10% 浓度的盐酸溶液中加入 5 ppm 铁离子(Fe^{3+}), 就能使 Ti-Pd 合金的腐蚀率从 0.96 mm/a 降到 0.08 mm/a。钝化 Ti-Pd 合金, 铁离子(Fe^{3+})比铜离子(Cu^{2+})更显著。表 2-72 所列为硫酸及盐酸溶液中的氧化剂

或重金属离子对 Ti-0.15Pd 合金腐蚀率的影响。

(二) 钛钼合金^[3]

1. 耐腐蚀性能

(1) 还原性介质 钛钼合金在还原性介质(如硫酸、盐酸)中耐腐蚀性能特别优异。合金中不含稀贵金属元素, 更为人们所重视。这类合金有 Ti-15Mo、Ti-30Mo、Ti-32Mo、Ti-32Mo-2.5Nb 以及 Ti-15Mo-0.2Pd 和 Ti-32Mo-2Zr 等。国内仅试制了 Ti-32Mo 和 Ti-32Mo-2.5Nb 合金。

表 2-72 硫酸及盐酸中氧化剂或金属离子对 Ti-Pd 腐蚀率的影响^[35]

添加剂	酸	浓度(%)	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)
16 g/l 硫酸铁	硫酸	10	沸腾	0.025
	硫酸	20	沸腾	0.15
40 g/l 硫酸铁	硫酸	40	沸腾	2.21
0.05% 的硫酸铜	硫酸	30	沸腾	33.37
0.50% 的硫酸铜	硫酸	30	沸腾	2.01
1.0% 的硫酸铜	硫酸	30	沸腾	1.75
用氯气饱和	硫酸	5	190	0.025
	硫酸	10	190	0.05
	硫酸	20	190	0.41
16 g/l 的氯化铁	盐酸	10	沸腾	0.08
	盐酸	20	沸腾	2.87
16 g/l 的氯化铜	盐酸	10	沸腾	0.13
	盐酸	20	沸腾	3.71
氯气饱和	盐酸	5	190	0.025

表 2-73 钛、锆、钛-32 钼在 H₂SO₄ 和 HCl 中的耐腐蚀性

介 质	浓 度 (%)	温 度 (°C)	腐 蚀 率 (mm/a)		
			Ti-32 Mo	Ti	Zr
硫酸	40	室温	0.002	1.8	—
硫酸	40	100	0.070	—	0.005
盐酸	10	60	0.012	8.9	0.010
盐酸	20	60	0.010	27.9	0.013

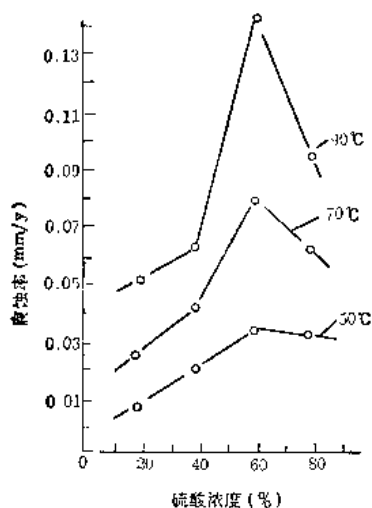


图 2-83 Ti-32 Mo 合金在 H₂SO₄ 中的腐蚀性能

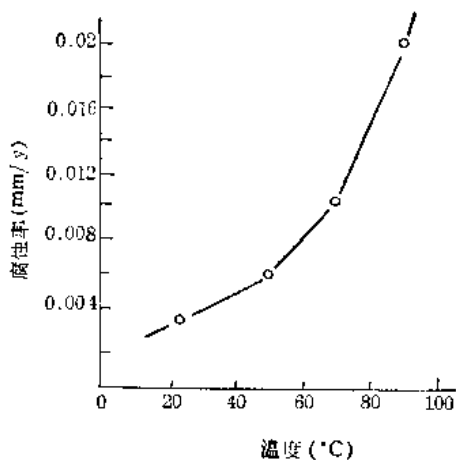


图 2-84 Ti-32 Mo 合金在 20% HCl 中的耐腐蚀性能(与温度的关系)

Ti-30 Mo 合金在沸腾的 5% 盐酸、5% 硫酸、10% 磷酸、10% 醋酸和沸腾的 50% 甲酸溶液中，一般最大的腐蚀率为 0.0254~0.0508 mm/a。在中等浓度的高温硫酸中(如

260°C、20% 硫酸), 有严重的氢脆现象。

国产 Ti-32Mo 合金在强还原性介质中的耐腐蚀性比 Ti-15Mo 合金优良(耐腐蚀性随 Mo 量增大而增加)。在 90°C 的 40% 硫酸及 20% 盐酸溶液中, 腐蚀率 < 0.1 mm/a。它在热的硫酸及盐酸溶液中与锆、钽、铂、金具有同一数量级的腐蚀率, 如表 2-73 所示。Ti-32Mo 合金在硫酸和盐酸中的耐腐蚀性如图 2-83、图 2-84 和表 2-74 所列。

Ti-32Mo 合金在高电位下出现过钝化现象。因此, 不宜用于含有高价重金属离子以及强氧化性介质中, 更不宜于采用外加阳极电位保护或作不溶性阳极。另外, 合金在高温高压还原性酸或饱和氢气氛的腐蚀介质中, 曾发生过氢脆现象, 应引起注意。氧化剂对钛、

表 2-74 Ti-32Mo 合金在 H₂SO₄ 和 HCl 溶液中的耐腐蚀性

浓度 (%)	腐 蚀 率 (mm/a)			
	室 温	60°C	70°C	90°C
硫酸 20	0.002	0.009	0.027	0.054
40	0.002	0.021	0.043	0.085
60	0.004	0.036	0.081	0.146
80	0.005	0.034	0.065	0.096
盐酸 10	0.003	0.005	0.012	0.022
20	0.003	0.006	0.010	0.024
36~37	0.012			

表 2-75 氧化剂对钛、Ti-32Mo 合金腐蚀的影响

腐 蚀 介 质	温度 (°C)	Ti		Ti-32Mo	
		腐蚀电位(V) (S. C. E)	腐蚀率 (mm/a)	腐蚀电位(V) (S. C. E)	腐蚀率 (mm/a)
5% HCl	70	—	0.330	—	0.007
		0			
5% HCl + 10 g/l FeCl ₃ ·6H ₂ O	70	0.460	0.001	0.393	0.188
4% H ₂ SO ₄	50	-0.680	2.925	-0.133	0.028
40% H ₂ SO ₄ + 10 g/l CuSO ₄ ·5H ₂ O	50	0.239	0.029	0.194	0.085
40% H ₂ SO ₄	65	-0.692	6.661	-0.054	0.043
40% H ₂ SO ₄ + 10 g/l NaNO ₃	65	0.226	0.048	0.510	0.808

表 2-76 Ti-32Mo 合金的使用实例

设备	腐 蚀 介 质	温度(°C)	腐蚀率(mm/a)	使用 情 况
丁基化反应釜液下滴加管	53~63% H ₂ SO ₄ 0~12% 间甲酚甲醚 0~15% 叔丁醇 0~20% 叔丁基间甲酚醚	88~90	0.8	使用一年后管子完好(原钛管使用 2 天, 包铅不锈钢管仅使用 15 天即烂穿)
杀虫脒反应釜通气管		30~40	0.02	使用七个月后良好
丁酸水解锅的蛇管冷却器	30~60% H ₂ SO ₄ 4~7% 氨基荼磺酸 8~10% 芒硝	110~25	0.12	内通 1.5 kgf/cm ² 自来水冷却, 可在 3 小时内将 12 m ³ 的物料由 120°C 冷却至 25°C。在含有 40~50% 硫酸等强腐蚀介质的紊流冲刷下, 使用 6 个月后, 无点腐蚀和应力腐蚀, 表面保持原光泽

Ti-32Mo 合金耐腐蚀性能的影响列于表 2-75。工厂中应用的实例列于表 2-76。

Ti-32Mo-2.5Nb(或 Ti-32Mo-1.5Nb)合金与 Ti-32Mo 合金类同,加 Nb 是为了改善加工性能。Ti-35Mo 合金的耐腐蚀性能比 Ti-32Mo 合金更好,该合金在盐酸中的耐腐蚀性能列于表 2-77,钛钼管和钛钼铌合金管的耐腐蚀性能列于表 2-78。

表 2-77 钛钼合金(Ti-35Mo)的耐腐蚀性^[11]

介质: 21% 盐酸 温度: 沸腾

试样规格	腐蚀率 (mm/a)	
	100 h	250 h
基体金属	0.023	0.042~0.172
氩弧手工焊(添加脱氧焊条)	0.048	0.105
同上	0.126	0.136
自动氩弧焊缝(无添加剂)	0.123	0.097

表 2-78 钛钼合金管和钛钼铌合金管的耐腐蚀性^[11]

试验时间 500 h

合金	管材规格	介质浓度	腐蚀率(mm/a)	
			在 90°C 时	在沸腾温度下
Ti-35Mo	机械加工的管 直径 38 mm	21% HCl	0.100	0.081
	机械加工的管 直径 30 mm		0.091	0.053
	未经机加工的管		0.935	1.165
Ti-32Mo -1.5Nb	机械加工的管 直径 37 mm	21% HCl	0.61	0.61
	经补充轧制后的管		0.41	6.25

综上所述,目前在强还原性介质中,钛钼合金具有最大的抗腐蚀能力,是较高温度下中等浓度的盐酸和硫酸溶液中的优良结构材料。

(2) 氧化性介质 钛钼合金在高电位下有过钝化现象,因此钛钼合金耐氧化性介质腐蚀的能力较差。例如,在硝酸和过氧化氢中,Ti-30Mo 合金的腐蚀率比工业纯钛大,它在沸腾的 35% 硝酸溶液中腐蚀率为 8.89 mm/a,在 23.8°C 的 30% 过氧化氢中的腐蚀率为 8.38 mm/a。

Ti-32Mo 合金在高至 350~400°C 的大气中还是比较稳定的。在较高的温度下,因受大气腐蚀而表面变颜色。其颜色随受热温度变化而变化,如图 2-85 所示。600°C 以下,受大气沾染的金属表面尚较致密,温度再高则不然。

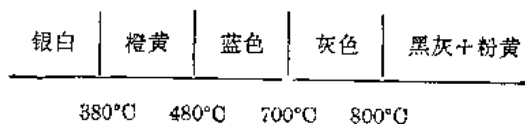


图 2-85 Ti-32Mo 合金在大气中受热的颜色

(三) 钛钼镍合金^[37]

钛钼镍合金系中的 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金,现已成为化学工业中的工业用耐腐蚀钛合金。其耐腐蚀性介于工业纯钛和 Ti-Pd 合金之间。Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在还原性介质中有一定使用价值,但比不上 Ti-Pd 合金。在某些氧化性介质(如硝酸)中,优于工业纯钛和

Ti-Pd 合金。同时耐缝隙腐蚀性能也胜于工业纯钛。所以，它是一种价格低廉的实用耐腐
蚀钛合金。

1. 氯化物: Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金完全耐
含氯介质的腐蚀, 如湿氯气、次氯酸盐和海水, 以
及腐蚀性强烈的氯化物, 见表 2-79 和表 2-80。同
时, 在高温下抗缝隙腐蚀和点腐蚀的能力强, 抗高
温盐水腐蚀尤为显著。Ti、Ti-0.3Mo-0.8Ni 合
金和 Ti-0.2Pd 合金在饱和盐水中抗缝隙腐蚀能
力分别见图 2-86、图 2-87 和 2-88。Ti-0.3Mo-
0.8Ni 合金在中性盐水中可使用到 260°C, 即使在
pH 值为 2 的酸性盐水中使用温度达 170°C, 也不
会产生缝隙腐蚀。

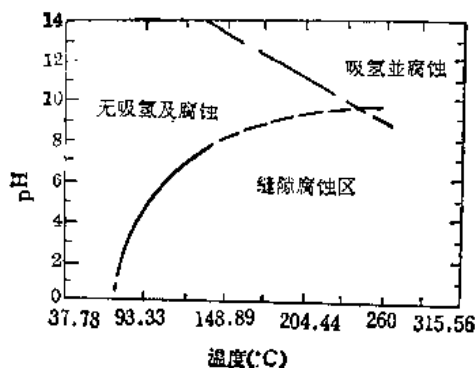


图 2-86 纯钛在饱和 NaCl 盐
水中的缝隙腐蚀区域^[32]

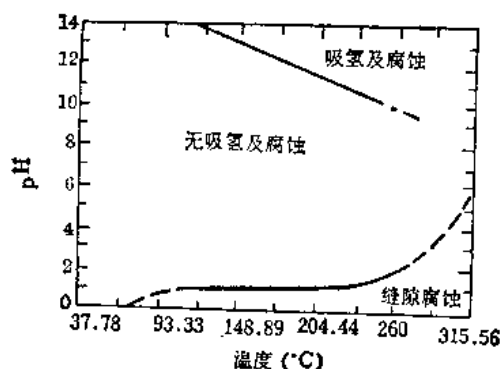


图 2-87 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在饱和
NaCl 盐水中的缝隙腐蚀区域^[32]

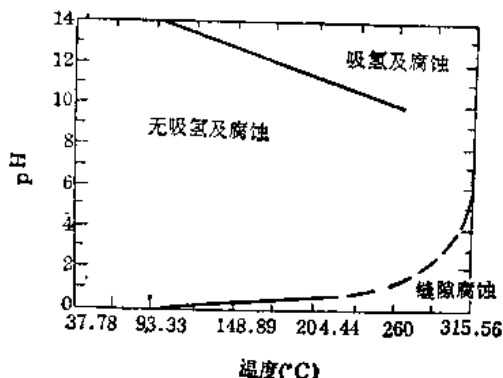


图 2-88 Ti-0.2Pd 合金在饱和 NaCl
盐水中的缝隙腐蚀区域^[32]

表 2-79 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在含氯介质中的耐腐蚀性能^[33]

介 质	温 度 °C(°F)	腐 蚀 率 (mm/a)		
		工业纯钛	Ti-0.3Mo-0.8Ni	Ti-Pd
湿 氯 气	87.78(190)	0.0016①	0.00088①	
2% NaCl+5% NaCl +4% NaOH 70% ZnCl ₂	沸 腾 87.78~93.33 (190~200)	0.7112①	0.0609② 0.005~ 0.0076	0.0609②

注: ① 焊接样品。

② 金属对金属和金属对四氟乙烯缝隙内无缝隙腐蚀。

表 2-80 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金抗沸腾溶液缝隙腐蚀的性能^[23]

介 质	pH	500 小时 试 验 结 果*		
		工业纯钛	Ti-0.3Mo-0.8Ni	Ti-Pd
ZnCl ₂ (饱和)	3.0	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
10% AlCl ₃	—	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
MgCl ₂	4.2	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
10% NH ₄ Cl	4.1	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
NaCl(饱和)	1.0	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
NaCl(饱和)+Cl ₂	1.0	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
10% Na ₂ SO ₄	1.0	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀
10% FeCl ₃	0.6	有缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀	无缝隙腐蚀

* 金属对四氟乙烯的试验结果。

2. 碱性溶液: Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金, 长期暴露在苛性碱和其他高浓度碱性溶液中可能发生氢脆和腐蚀。因此, 在该介质下的极限使用温度和工业纯钛的一样, 应控制在 93.33°C 以下。

3. 氧化性介质: Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金, 在氧化性介质(如硝酸)中的耐腐蚀性能比工业纯钛和 Ti-Pd 合金好得多。例如, 在 40~50% 硝酸(沸腾)溶液中的腐蚀率仅为工业纯钛和 Ti-Pd 合金的一半(如图 2-89 所示)。即使在硝酸蒸汽中, 也有良好的耐腐蚀性, 如表 2-81 所列。

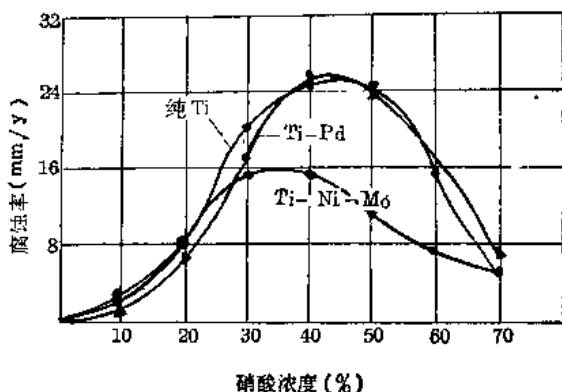


图 2-89 纯钛、Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金和 Ti-Pd 合金在沸腾硝酸中的腐蚀率曲线^[28]

4. 还原性无机酸: Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在还原性无机酸(如硫酸、盐酸)溶液中的耐腐蚀性比工业纯钛好, 但比不上 Ti-Pd 合金, 但在王水中的耐腐蚀性可与 Ti-Pd 合金匹敌, 如表 2-82 所示。

5. 有机酸: Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金耐还原性有机酸腐蚀。其耐 50% 柠檬酸溶液和 45~90% 甲酸溶液的腐蚀能力比工业纯钛强。在这类介质中, 该合金的耐腐蚀性可与 Ti-Pd 合金相比, 如表 2-83 所列。

总之, Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金能适用于海水、盐水、121°C 以上的湿氯气、热浓的氯化物

表 2-81 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在硝酸蒸气中^[28]

合 金	腐 蚀 率 (mm/a)
工 业 纯 钛	0.0508
Ti-0.3Mo-0.8Ni	0.0203
Ti-Pd	0.0020

表 2-82 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在王水中的耐腐蚀性(沸腾)^[29]

合 金	腐 蚀 率 (mm/a)
工 业 纯 钛	1.1176
Ti-0.3Mo-0.8Ni	0.6096
Ti-Pd	1.1176

表 2-83 Ti-0.3Mo-0.8Ni 合金在沸腾还原性有机酸溶液中的耐腐蚀性^[23]

有机酸溶液	腐 蚀 率 (mm/a)		
	工业纯钛	Ti-0.3Mo-0.8Ni	Ti-Pd
50% 柠檬酸	0.3556	1.0127	0.01524
10% 氨基磺酸	13.6652	11.5570	0.37084
45% 甲酸	10.9982	无	无
80~90% 甲酸	2.1082~3.6576	0~0.5588	0~0.05588
90% 甲酸	2.2860	0.05588	无
阳极化(试样)			
10% 草酸	94.9800	104.0400	32.2580

溶液以及可能出现缝隙腐蚀的场合,也可用于氧化性酸、弱还原性酸、有机酸和这些酸的热混酸中。其设备包括热交换器、压力容器、制氯的电解槽、盐蒸发器和管道等。

(四) 钛镍合金^[31]

工业纯钛在高温海水中抗缝隙腐蚀能力很差,为提高钛的抗缝隙腐蚀能力,研制了钛镍合金。钛镍系中的 Ti-1Ni、Ti-1.5Ni 和 Ti-2Ni 合金是 α 相合金,其加工和焊接性能与工业纯钛相同。

钛镍合金具有优异的抗缝隙腐蚀性能。据日本神户制钢所报道, Ti-2Ni 合金在高温脱盐装置中的使用温度可达 200°C 左右。上述这些 Ti-Ni 合金在甲酸、热浓氯化镁溶液中的耐腐蚀性能比工业纯钛好,但在盐酸和硫酸溶液中的耐腐蚀性能比工业纯钛差。因此,钛镍合金一般只限于中性或弱还原性盐溶液中使用。其使用范围比 Ti-Pd、Ti-Mo-Ni 小得多。表 2-84 所示为各种耐腐蚀钛合金的比较。

表 2-84 纯钛、钛-0.2钯、钛-32钼和钛-1.5镍合金的腐蚀率

介质	温度 (°C)	时间 (h)	腐蚀率 (mm/a)			
			纯钛	Ti-0.2Pd	Ti-32Mo	Ti-1.5Ni
硝酸 35%	沸腾	240	0.152	0.152	8.89	0.152
磷酸 10%	沸腾	24	9.398	0.432	0.025	9.093
甲酸 50%	沸腾	24	3.378	<0.025	<0.025	0.025

第五节 合金和杂质元素对钛耐腐蚀性能的影响

钛属于热力学活性金属,它在介质中的耐腐蚀性取决于其表面致密氧化膜所导致的钝态(或热力稳定性)。在腐蚀介质中,凡是能促进或维持钛表面钝态氧化膜完整、保持合金组织均匀单相、提高它的腐蚀电位和热力稳定性的合金或杂质元素均可增强钛的耐腐蚀性。如果,它们的作用与此相反,则会加速钛的腐蚀。因此,性质各异的合金或杂质元素与钛构成的各种钛合金,对腐蚀介质有不同的耐腐蚀能力。现将几个主要的合金和杂质元素对钛耐腐蚀性能的影响简介如下。

一、合金元素对钛耐腐蚀性能的影响^{[19][23]}

(一) 铝和钒^{[27][33]}

铝和钒是常用钛合金的主要合金化元素。含铝的钛合金是以 α -Ti 为基的固溶体,在含 2% Al 的 α 固溶体中,可发现铝的不均性,含 5% Al 或更高 Al 量时析出 Ti_3Al 为基的第二相 α_2 。但钒能抑制含 Al 合金中的 Ti_3Al 析出。

在硫酸、盐酸溶液中, Ti-6Al、Ti-(10~12)Al 和 Al 超过 36% 的 Ti-Al 合金是稳定的。铝含量在 6% 以内的 Ti-Al 合金在硫酸溶液中有与纯铝的加入有降低合金保护膜作用的倾向,从而使耐腐蚀性降低。含 Al 量 >6% 的合金对应力腐蚀破裂非常敏感。所以铝作钛合金的合金化元素,不能提高它的耐腐蚀性能。

钒能提高钛在还原性介质中的耐腐蚀性,但需要较大的含量才能获得显著的效果。钒有利于钛钝化并能抑止含铝合金中的 Ti_3Al 析出。所以,添加钒能提高含铝合金的抗应力

腐蚀能力。

鉴于上述原因, Ti-6Al-4V 合金的耐腐蚀性稍低于工业纯钛。主要用于要求较高机械强度又需要一定耐腐蚀性的锻件和紧固件。

(二) 钯

钯是贵金属元素, 具有很低的氢超电压, Ti-Pd 合金中的钯以 Ti_3Pd 存在。由于钯正电性高, 在电化学过程中初始腐蚀的钯能迅速聚集在合金的表面上。

$Ti + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ 的氧化反应, 形成 TiO_2 钝化膜(能稳定存在)。降低氢超电压, 并将腐蚀电位移至更正的方向, 从而增强了钛在还原性介质中的热力稳定性, 提高了它在这类介质中的耐腐蚀性。图 2-90 和图 2-82 所示, 为钯对钛在硫酸和盐酸溶液中耐腐蚀性能的影响。由图 2-90 可见, 钯含量 $>0.05\%$ 时, Ti-Pd 合金的腐蚀率随钯量增加而降低, 同时还可看出含钯量为 0.13% 的合金有较好的耐腐蚀性能。而 Ti-0.2Pd 合金在 $1\sim 10\%$ H_2SO_4 溶液中有良好的耐腐蚀性, 所以工业上选用了含钯量为 $0.13\sim 0.20\%$ 的各种 Ti-Pd 合金。

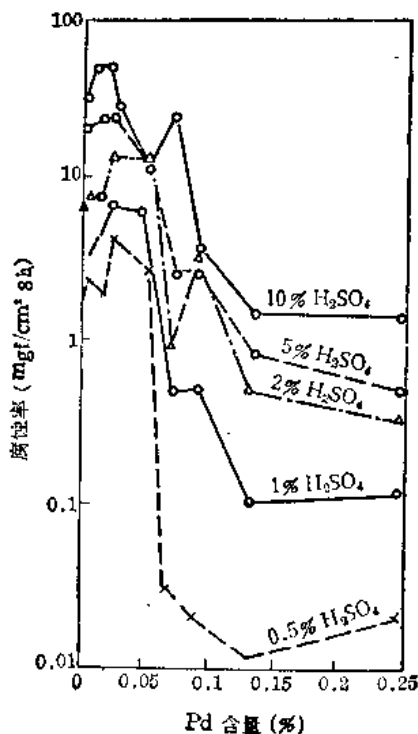


图 2-90 钯对钛在硫酸溶液中耐腐蚀性的影响^[19]

H. J. 托马晓夫认为, 由于两次析出的钯作为有效微阴极产生强烈的阴极去极化作用(图 2-91 中阴极极化曲线由 KBS 变为 KEL)促使阳极有可能继续极化, 阳极极化曲线到达 O 点所相应的电流密度与电极电位时产生阳极钝化, 此时电流强度突然

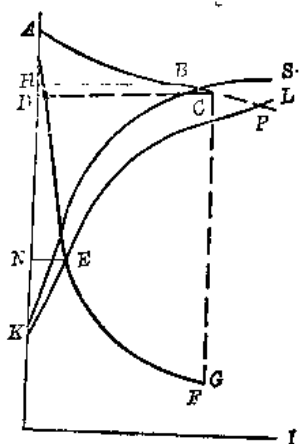


图 2-91 解释微阴极元素促进阳极钝化的极化图

下降(到 D 点), 继续极化时阳极化曲线沿 DEFG 变化, 阳极可极化性增加很多, 腐蚀系统的最大可能电流由原来与长度 HB 相适应的数值减为与长度 NE 相应的数值, 显然腐蚀速度减小了很多, 这就是阴极性合金元素钯促成阳极钝化的结果。若没有这强阴极出现, 那么阳极化曲线在 B 点就已与阴极极化曲线(KBS)相交, 不能达到它钝化所必须的极化电流密度(DC 相应的值)和相应的阳极电位值(OD 水平线的高度), 钝化也就不能发生。

由于含有少量钯的 Ti-Pd 合金有足够的阴极面积来还原 H^+ , 因此使腐蚀电流超过临界钝化电流密度, 这样当与贵金属组成电偶时, 使钛在缝隙内外保持钝态。所以, Ti-Pd 合金有优异的抗缝隙腐蚀的能力, 与四氟塑料接触也不产生缝隙腐蚀。据日本神户制钢所报道, Ti-Pd 合金即使在 $250^\circ C$ 、pH 值等于 3、 Cl^- 为 10% 的介质中, 也显示了良好的抗缝隙腐蚀能力。然而, 在 $121\sim 130^\circ C$ 范围内, 它在某些盐溶液中亦曾发生过缝隙腐蚀。

(三) 铂

铂抗还原性介质腐蚀的能力比钛强。钛的标准电极电位很负(-1.75 伏), 铂较正

(+0.25 伏), 钛与钼作用形成固溶体时为放热反应, 其生成物增加了原子间的结合力, 使金属离子化较为困难, 因此 Ti-Mo 合金的电位朝正向移动, 从而降低了钛阳极溶解的倾向; 钼

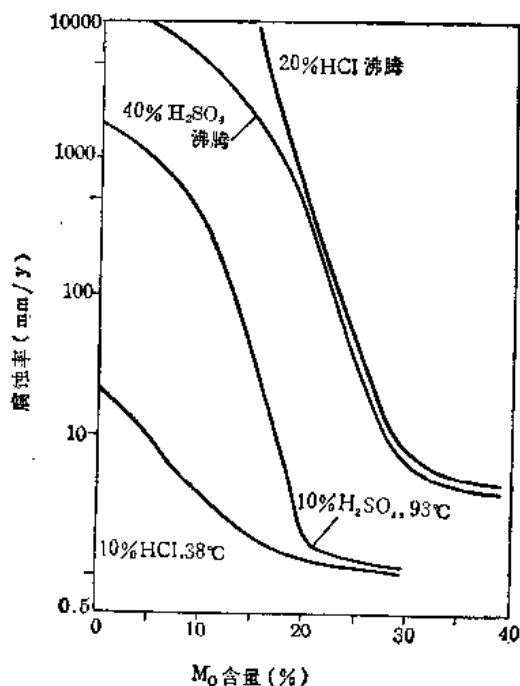


图 2-92 钼容量对 Ti-Mo 合金在还原性酸中耐腐蚀性能的影响

注: $M_{py}=0.0254 \text{ mm/a}$

有很强的钝化能力, 故加入钼促进钛钝化, 同时改善氢还原的条件。所以钛中加入钼提高了钛在还原性介质中的热力稳定性, 并增强了钛抗缝隙腐蚀的能力。

Ti-Mo 合金在还原性介质中的腐蚀率随 Mo 量增加而降低, 如图 2-92 和表 2-85 所列。例如, 在 93.3°C 的 10% H_2SO_4 溶液中, Ti-20Mo 合金的腐蚀率为 0.0508 mm/a , Ti-30Mo 合金的腐蚀率降为 0.0254 mm/a 。其原因是, 含 Mo 量 $>30\%$ 的 Ti-Mo 合金是单相 β 固溶体, 属耐腐蚀结构, 热力稳定性高, 腐蚀电位也高。因此 Ti-32Mo 和 Ti-35Mo 合金有更高的耐腐蚀性。但钼与钛相比, 抗氧化性介质的能力差, 所以 Ti-Mo 合金抗这类介质腐蚀的性能也差。Ti-32Mo 合金在中等浓度的还原性介质中有较好的耐腐蚀性。Ti-(3~6)Mo 合金耐盐类的缝隙腐蚀性能较好。在 Ti-Mo 合金中添加少量钼, 可提高它抗氧化性介质腐蚀的能力。

(四) 镍

镍在海水和许多盐类中皆稳定。镍的钝化能力仅次于铂、钨而优于钒。其电位比钛正。基于镍的上述性能, 向钛中添加镍能改善钛耐海水和盐类的均匀腐蚀和缝隙腐蚀性能。当

表 2-85 合金元素对合金耐腐蚀性能的影响

合 金	不同挂片时间的均匀腐蚀率 (mm/a)			
	24 h	40 h	150h	450 h
Ti-25 Mo		2.451	1.876	1.330
Ti-30 Mo		0.400	0.531	0.620
Ti-32 Mo		0.148	0.350	0.530
Ti-35 Mo		0.0681	0.293	0.450
Ti-32 Mo-0.2 Pd	0.139		0.213	0.460
Ti-32 Mo-2.5 Nb	0.316		0.352	0.623
Ti-32 Mo-2.5 Nb-0.25 Pd	0.64		0.316	0.562

造物网

zaoww.com

仅用于学习查阅

Ni 含量 <4% 时, 其合金的耐腐蚀性能随 Ni 量增加而提高。Ti-(1.5~5)Ni 合金耐缝隙腐蚀的能力相近于 Ti-(0.15~0.2)Pd 合金。钛中加入了镍, 由于阴极过程的加速促进了钝化电位的形成, 并提高了击穿电位(如图 2-93 所示), 从而增强了抗缝隙腐蚀的能力。但 Ti-Ni 耐酸性较差, 为此向 Ti-Ni 合金中添加 Mo 并降低 Ni 的含量, 以减少 Ti_2Ni 的比例, 提高耐酸性。Mo 和 Ni 同时对钛的影响, 如表 2-86 所示。美国的 Ti-0.3Mo-0.8Ni 和苏联的 Ti-(2.7~3.3)Ni-(0.9~1.1)Mo 合金, 既抗氯化物盐类的缝隙腐蚀又具有一定的耐酸能力。前者在 260°C 的中性盐溶液中没有出现缝隙腐蚀(如图 2-87 所示), 在 5% HCl(沸腾)或 1% H_2SO_4 (沸腾)溶液中腐蚀率仅为 0.06 mm/a(纯钛为 6.22 mm/a), 后者在 40% H_2SO_4 中历浸 4294 小时, 其腐蚀率为 0.0039 mm/a。

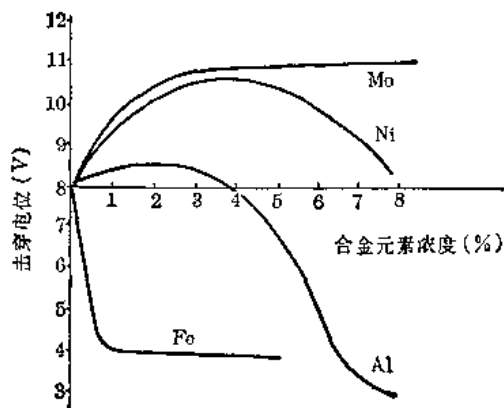


图 2-93 合金元素对钛在 20% NaCl 溶液中击穿电位的影响^[19]

表 2-86 合金元素 Mo、Ni 对钛耐酸性能的影响

合金元素		沸腾 5% HCl Fe 重量 % (mm/a)		沸腾 1% H_2SO_4 Fe 重量 % (mm/a)	
Ni 重量 (%)	Mo 重量 (%)	0.02 (Fe)	0.2 (Fe)	0.02 (Fe)	0.2 (Fe)
0	0	246	247	707	648
0	0.3	228	212	564	533
0	0.6	227	213	552	560
0.8	0	125	674	850	1106
0.8	0.3	16	98	109	212
0.8	0.6	51	61	176	193

二、杂质元素对钛耐腐蚀性能的影响^{[19][23][24]}

工业纯钛中的主要杂质元素有氧、氮、氢、铁、碳和硅。这些杂质元素对钛的耐腐蚀性能有一定的影响, 如表 2-87 所列, 其中影响最大的是铁和氢。因此, 需要严格控制钛中这些杂质含量, 才能保证钛的耐腐蚀性和扩大使用范围。

(一) 氧

工业纯钛标准规定的氧含量: TA3 为 $\leq 0.15\%$, 对纯钛在氧化性及还原性介质中的腐蚀率影响不大。由图 2-94 可见, 氧含量在 0.3% 以下, 对沸腾的 5% HCl、1% H_2SO_4 和 65% HNO_3 的影响不大。在盐酸和硫酸中的腐蚀率随氧含量增加而稍有降低, 而在硝酸中的腐蚀率随氧含量增加而稍有升高。

(二) 氮

工业纯钛标准规定的氮含量最高为 0.05% (TA3)。由图 2-95 可见, 氮含量在 0.3%

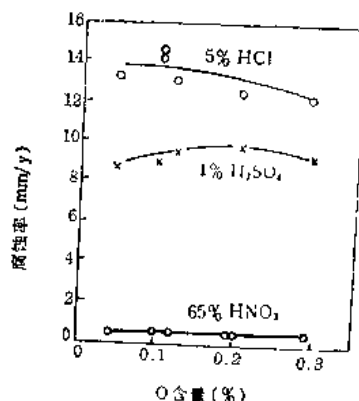


图 2-94 氧对钛在沸腾酸液中的耐腐蚀性影响^[19]

表 2-87 各制造厂的不同等级工业纯钛的腐蚀试验结果*^[19]

材料	制造厂	杂质含量 (%)				腐蚀率 (mm/a)		
		Fe	N	O	H	1% HCl	0.3% H ₂ SO ₄	60% HNO ₃
TiS-1	A	0.030	0.008	0.064	1.0044	2.18	3.39	0.24
TiS-1	B	0.28	0.036	0.049	<0.001	2.18	3.07	0.22
TiS-2	A	0.025	0.006	0.134	0.0012	1.89	3.19	0.24
TiS-2	B	0.12	0.011	0.13	0.001	1.96	2.98	0.26
TiS-2	C	0.032	0.0064	0.077	0.0081	1.82	3.85	0.27
TiS-2	D	0.03	0.003	0.151	0.0056	2.22	3.61	0.23
TiS-3	A	0.16	0.017	0.140	0.0038	2.28	4.28	0.25
TiS-3	E	0.05	0.006	0.169	0.0082	2.07	2.17	0.24

* 沸腾温度。

以下,钛在还原性介质中的腐蚀率随氮含量的增加而有所降低,但腐蚀率仍在相同数量级。

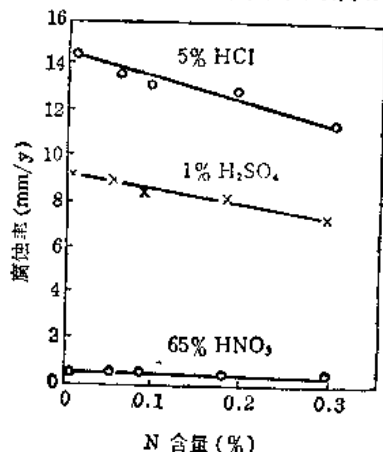


图 2-95 氮对钛在酸液中的腐蚀影响^[19]

纯钛表面经氮化处理更可提高钛在还原性介质中的耐腐蚀性能。而钛在硝酸中的耐腐蚀性,却不受氮含量的影响。

(三) 碳和硅

工业纯钛标准规定的最大碳和硅含量分别为 0.10% 和 0.15%。由图 2-96 和图 2-97 可见,碳和硅都能提高钛在还原性介质中的耐腐蚀性,硅比碳更为显著。而在硝酸溶液中的耐腐蚀性却不受硅的影响,这同氮颇为类似。

(四) 铁

工业纯钛(TA 2~TA 3)标准规定的最大铁含量为 0.30%。从耐腐蚀观点考虑,铁是一个有害的杂质元素。工业纯钛的微观组织中含有少量杂质铁所形成的微量 β 相(钛铁化合物沉淀)^{[3][10]},它是分散颗粒的形式存在于钛之中,其数量随铁含量增加而增多。但是在焊接区和热影响区,形成针状的富铁 β 相。急热急冷处理的钛材可能含有较多的 β 相组分。这样一来, α 相与 β 相之间建立起原电池(在某些腐蚀介质中),产生电偶腐蚀。

由图 2-98 可见,工业纯钛中的铁含量对耐腐蚀性影响很大。在沸腾的 1% H₂SO₄ 溶液中,铁含量 >0.16% 以上的退火钛材的腐蚀率,随铁含量增加而增大,而对于急热急冷处理态钛材来说,铁含量 >0.05% 以上时,腐蚀率随铁含量增加而显著地升高。在 65% HNO₃ 溶液中,退火态和急热急冷处理态钛材的铁含量对耐腐蚀性影响甚微,这可能与钛材表面氧化膜

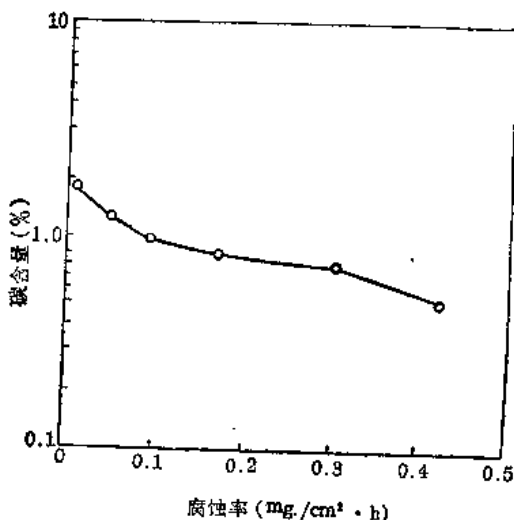


图 2-96 碳对钛在沸腾的 5% H₂SO₄ 中的腐蚀性能影响^[19]

在此介质中的稳定性有关。

钛中的杂质铁含量 $>0.05\%$ 时,其焊缝和热影响区的 β 相是针状的,在还原性介质(如硫酸、盐酸等)及氧化性介质(如硝酸等)中,产生焊缝选择性腐蚀(针状组织使 α -钛腐蚀很深)。

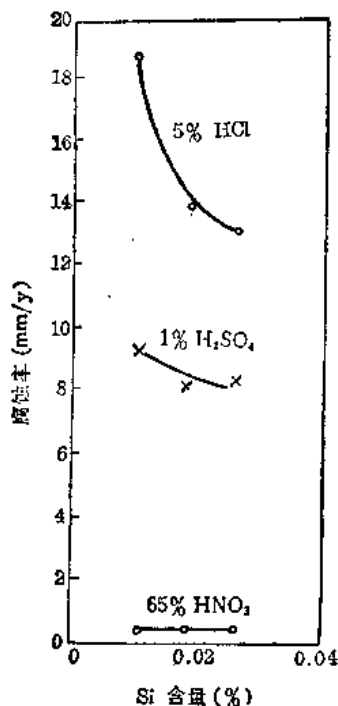


图 2-97 硅对钛在沸腾酸溶液中的腐蚀性能影响^[18]

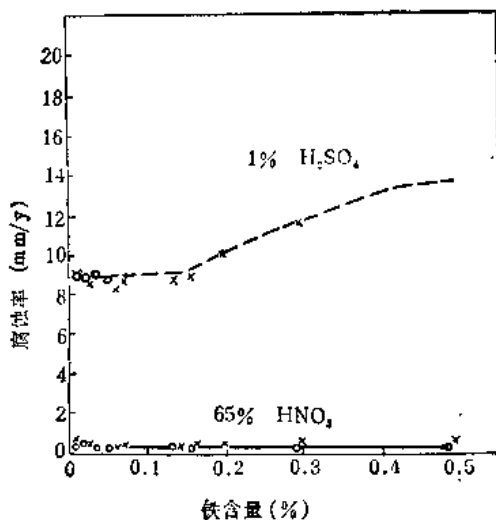


图 2-98 铁和热处理对钛在沸腾酸溶液中腐蚀性能的影响^[19]

此外,工业纯钛中的铁含量对吸氢有一定的影响。铁为氢扩散到钛内提供了一个通道,当铁含量 $>0.05\%$ 时,氢的扩散速度增大。钛材表面铁污染促使形成初生态氢扩散入表面层。由图 2-99 可见,氢侵入的深度随铁含量增加而增大。显然钛材铁含量高或表面铁污染皆会增加氢脆的可能性。

由上所述,处于活化-钝化条件下使用的钛材,应特别注意母材及焊缝区铁含量及表面铁污染对耐腐蚀性能的影响,严格控制其铁含量。如美国、英国等,已将化工设备用钛材的铁含量降到 0.05% 以下。

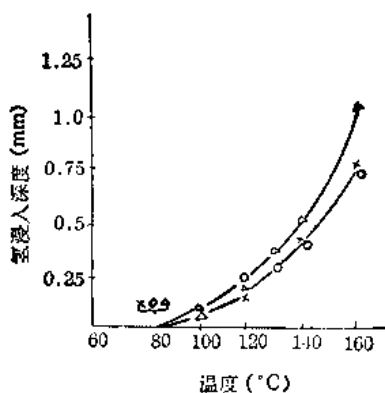


图 2-99 温度和铁的含量对氢向钛中浸入深度的影响^[9]

× 0.02%Fe ○ 0.05%Fe △ 0.12%Fe

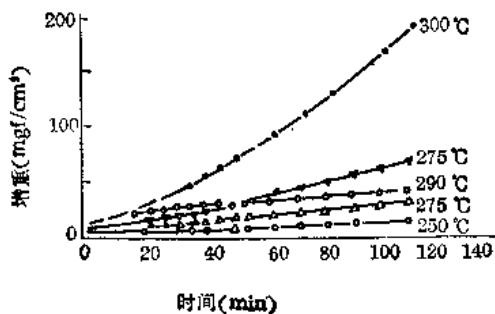


图 2-100 钛和氢的反应^[19]

(五) 氢

氢在钛及钛合金中是一种常有杂质元素，是无法完全消除的，我国规定含氢量 $\leq 0.015\%$ 。氢和钛有较大的化学亲和力，在加工制造和使用过程中(含氢介质内)也会吸氢，使氢含量增高，其吸氢量随温度升高而增大(如图 2-100 所示)，随压力增加而增大。

氢与 α -Ti 及 β -Ti 均形成有限固溶体。氢在 β -Ti 中的固溶度约为 2%，在 α -Ti 中的固溶度为 0.002% (室温)，在 $\alpha+\beta$ -钛合金中的固溶度比 β -Ti 合金小而比 α -Ti 合金大。当钛中的氢浓度(或含量)超过固溶度时，多余的氢形成氢化钛(γ -TiH₂)，在纯钛中自发形成 γ -TiH₂ 的临界氢浓度为 80ppm。在钛及钛合金中，氢可以固溶于 β 相或 α 相，也可以 γ -TiH₂ 存在。在不同的情况下，会出现不同类型的氢脆(如氢化物氢脆、应力感生氢化物氢脆、可逆氢脆和环境氢脆)。含氢量、应力集中、应变率、温度和铁含量这五个互为有关的变量都会引起钛材变脆，导致化工设备或部件遭受破坏(详见本章氢脆部分)。

第六节 国内钛材的品种规格

我国冶金工业部门目前列入标准的钛及钛合金牌号已有 20 种，还有 Ti-0.2 Pd、Ti-0.3 Mo-0.8 Ni 和 Ti-32 Mo-2.5 Nb 等多种钛合金尚未列入标准。冶金部门目前已能生产不同品种规格的钛材——钛锭、钛棒、钛板、钛带、钛箔、钛丝、钛管、钛铸件和钛粉末制品。未列入标准的钛合金材(如 Ti-0.2 Pd、Ti-32 Mo-2.5 Nb、Ti-0.3 Mo-0.8 Ni 和 Ti-5 Ta 等)经双方协商可提供之。我国冶金工业部标准规定的钛材尺寸偏差列于表 2-88~表 2-93，有关企业和研究部门的钛材品种规格分别列于表 2-94~表 2-104。

一、冶金部标准规定的尺寸及偏差

1. 棒材的尺寸及其偏差见表 2-88。

表 2-88
(YB766-70) (mm)

锻 棒			挤 棒		轧 棒	
圆棒直径	方棒边长	允许偏差	直径或边长	允许偏差	直径或边长	允许偏差
15~35	25~35	±2.0	8~14	±1.0	8~19	+0.7 -0.5
40~50	40~50	+3.0 -2.0	15~20	+2.0 -1.0	20~32	+1.2 -0.5
55~85	55~85	±3.0	21~30	±2.0	33~44	+1.5 -1.0
90~100	90~100	+4.0 -3.0			45~80	+2.0 -1.0
110~150		±5.0				
160~200		+10 -5				

2. 板材的尺寸及其偏差见表 2-89。

3. 带材的尺寸及其偏差见表 2-90。

表 2-89
(YB 762-70) (mm)

厚度	0.3~0.5	0.6~0.9	1.0~1.1	1.2~1.5	1.6~2.0	2.1~3.0	3.1~3.5	3.6~4.0	4.1~6.0	6.1~8.0	8.1~10.0
厚度偏差	±0.05	±0.07	±0.09	±0.12	±0.14	±0.17	±0.20	±0.22	±0.30	±0.40	±0.50
宽度	≤1000							<2000			
宽度偏差								+30 - 5			
长度	1000~3000										
长度偏差	+50 - 5										

表 2-90
(YB 763-70) (mm)

厚度	0.02 ~0.04	0.05 ~0.07	0.08	0.10	0.12	0.15	0.18	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
厚度偏差	±0.005	+0.01 -0.005	±0.01	±0.015			±0.02		±0.03	±0.04	±0.05	±0.05	+0.05 -0.10		
宽度	100		100~200			100~300			100~500						
宽度偏差	±0.5							±1.0							
长度	≥500											≥1000			
长度偏差															

表 2-91
(YB 764-70) (mm)

直径范围	0.20~0.50	0.60~1.00	1.10~2.00	2.10~4.00	4.10~6.00
直径偏差	-0.04	-0.06	-0.08	-0.10	-0.14

表 2-92
(YB 767-70) (mm)

外径	外径 偏差	壁 厚									
		0.4	0.6	0.8	1.0	1.25	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
		壁 厚 偏 差									
6~10	±0.20	±0.05	±0.08	±0.10	±0.12						
11~15	±0.25				±0.12	±0.15	±0.25				
16~25	±0.30				±0.12	±0.15	±0.25	±0.25			
26~29	±0.35						±0.25	±0.25	±0.35		
30~35	±0.45						±0.25	±0.25	±0.35	±0.40	±0.50

4. 焊丝的尺寸及其偏差见表 2-91。
5. 管材的尺寸及其偏差见表 2-92。
6. 锻饼尺寸及其偏差见表 2-93~2-94。

表 2-93
(YB765-70) (mm)

圆饼直径	≤400	400~500	>550
圆饼厚度	<170	40~150	各种厚度
厚度偏差	+7 -3	+8 -3	+8 -3

表 2-94
(YB765-70) (mm)

圆饼重量	<40	40~80	80~150	>150
重量偏差 (kg)	+3 -2	+4 -2	+6 -3	+6 -4

二、企业供应的钛材品种规格

(一) 冶金部九〇二厂

1. 钛材牌号列于表 2-95。

表 2-95

名 称	牌 号
钛 锭	TA0、TA1、TA2、TA3、TA4、TA5、TA6、TA7、TA8、 TC1、TC2、TC3、TC4、TC5~TC10、TF1、TF3、TF5
钛 棒	TA0、TA1、TA2、TA3、TA4、TC1、TC2、TA5、TA6、TA7、TA8、TF1 TC5、TC4、TC6、TC7、TC8、TC9、TC10、TF3、TF5
钛 丝	TA0、TA1、TA2、TA3、TA7、TC3
钛 板	TA0、TA1、TA2、TA3(厚度 0.3~30), TA5、TC1、TC3(厚度 0.5~30), TA8(厚度 0.8~30), TA7、TC2、TC7、TC10(厚度 1.0~30), TF1(厚度 1.0 以上), TF3、TF5(厚度 2.1 以上)
钛 带	TA0、TA1、TA2、TA3、TF1
钛 管	TA1、TA2、TA3、TC1、TC10
钛 饼	TA1、TA2、TA3、TC4、TC8
铸 件	TA2、TA3、TA7、TC4、TF1、TF3、TF5

表 2-96

(mm)

品 种		规 格
铸 锭	锭 型	$\phi 360, \phi 470, \phi 500, \phi 560, \phi 600, \phi 640, \phi 690, \phi 710$ 等
	锭重(吨)	0.3~3.5
棒 材	挤 棒	$\phi(8\sim 100) \times L$
	轧 棒	$\phi(8\sim 80) \times L$
	锻 棒	旋锻棒 $\phi(3\sim 15)$, 最大达 $\phi 300$ (锻棒)
丝 材		$\phi(0.2\sim 8.5) \times L$
板 材	冷 轧 板	$0.3 \times (400\sim 1080) \times 3000$
		$(0.5\sim 4.0) \times 1000 \times 3000$
	热 轧 板	$(4.0\sim 10.0) \times 1000 \times 3000$
		$(8.0\sim \geq 30.0) \times (\leq 2000) \times 3000$
带 材		$(0.01\sim 0.04) \times (100\sim 120) \times L, (0.05\sim 0.30) \times (100\sim 320) \times L, L \geq 500$
箔 材		$(0.01\sim 0.09) \times (100\sim 500) \times L$
管 材	轧管或拉伸管	$\phi(3\sim 120) \times L$
	挤 压 管	$\phi(18\sim 210) \times L$
饼 材		直径 ≤ 1100 , 厚度 ≥ 40 , 重量 ≤ 0.1
钛 铸 件	泵	铸件毛坯最大重量为 25 kg, 最大回转直径 700, 最大高度 350, 如 3BA-6, 3BA-9, 4BA-6, 6BA-12, 40F 40, F5/25-8A-1, $2\frac{1}{2} Pw$
	阀	旋塞阀 $D_p 50, 80, 100, 125, 150$, 截止阀 $D_p 50, 80, 100, 125$, 单向阀 $D_p 50, 80, 100$
粉 末 制 品	多 孔 板	$1 \times 200 \times 1000$ (轧制)等
	过 滤 管	$\phi 90 \times 800$ (最大口径 120)等
	阀	高压阀; 口径 40, 耐压 40 kgf/cm^2 的截止阀; 口径 15, 耐压 150 kgf/cm^2 的角式阀和口径 50mm 的球阀
	带、箔	$0.5 \times 150 \times (150000\sim 70000)$ 带 $0.03 \times 150 \times 20000$ 箔
钛复合钢板		最大 8 m^2 (贴合率 95%, 抗剪强度 20 kgf/mm^2)

2. 钛材的品种规格示于表 2-96。

(二) 沈阳有色金属加工厂

1. 钛材牌号示于表 2-97。

表 2-97 钛材牌号

名称	牌 号
钛 锭	TA0, TA1, TA2, TA3, TA4, TA5, TA6, TA7, TA8 TC1, TC2, TC3, TC4, TC5~TC10, TB1, TB2 TF1, TF3, TF5, TH3~5, TH8-1-1, TH4-3-1
钛 棒	TA0, TA1, TA2, TA3, TA4, TA5, TA6, TA7, TA8 TC1, TC2, TC3, TC4, TC5~TC10, TB1, TB2 TF3, TF5, TH3~5, TH4-3-1
钛线、丝	TA0, TA1, TA2, TA3, TA4, TA5, TA6, TA7, TC1, TC3
钛 板	TA0, TA1, TA2, TA3(厚度 0.3~36), TA4, TA5, TA6, TA7, TB1, TB2, TC7, TC10(厚度 1.0~36) TC1, TC3(厚度 0.5~36), TF1, TH4-3-1(厚度为 1.5 以上)
钛 饼	同钛棒的所有牌号
钛 管	无缝管 TA1, TA2, TA3, TC1
	焊 轧 管 TA1, TA2, TA3, TF1
钛设备及零件	TA1, TA2, TA3, TA7, TC1, TC3, TB2

注: 1. TH 为试生产合金。

2. 钛设备及零部件均按用户提出图纸、标准, 协商制作。

表 2-98 钛材规格

(mm)

品 种		规 格
铸 锭		$\phi 380(0.5 \text{ 吨})$ 、 $\phi 480(1.0 \text{ 吨})$
棒 材	锻 棒	$\phi(30 \sim 200) \times L$
	挤 棒	$\phi(8 \sim 30) \times L$
	轧 棒	$\phi(8 \sim 30) \times L$
线、丝 材		$\phi(0.20 \sim 6.00) \times L$
板 材	冷 轧 板	$(0.3 \sim 0.9) \times (400 \sim 600) \times (1000 \sim 2000)$
		$(1.0 \sim 4.0) \times (600 \sim 1000) \times (1000 \sim 3000)$
	热 轧 板	$(4.0 \sim 10.0) \times (400 \sim 700) \times (1000 \sim 3000)$
		$(8.0 \sim 30.0 \text{ 以上}) \times (400 \sim 700) \times (500 \sim 1500)$
厚 板 并 焊		厚度 6.0 以上的各种规格(长、宽度不限)
管 材	无 缝 管	$\phi(3 \sim 50) \times (0.2 \sim 3.5) \times L$
	焊 接 管	$\phi 33 \times (1.0 \sim 2.5) \times L$, $\phi 50 \times (1.5 \sim 2.5) \times L$
	焊 轧 管	$\phi(16 \sim 42) \times (0.5 \sim 2.0) \times L$
饼 材		直径 ≤ 800 , 厚度 $\geq 20(100 \text{ kg 以下})$
钛制设备 及 零 部 件	热电偶保护器 全钛型冷却器 钛盘管加热器 钛 镀 槽	$\phi(3 \sim 50) \times (0.2 \sim 3.5) \times L$ 各种列管式冷却器等 盘管弯曲半径 $\geq 2.5d$ (d 为管外径) 各种规格
	钛 法 兰	公称直径 $D_o \leq 800$ (整体的) 厚度 $(3.0 \sim 40.0)$ 公称直径 $D_o > 800$ (对焊的)
	钛制椭圆封头 钛风机、叶轮	公称直径 $D_o(300, 400, 500, 600, 800, 1300)$ 3 号以上的各种规格(校正静态平衡)

造物网

zaoww.com

仅用于学习查阅

表 2-99 钛材品种

名 称	牌 号
钛 棒	TA1、TA2、TA3 和 TC4
钛 板	TB1、TA2、TA3 和 TC3
钛复合钢板	TA1-3/A3、TA1-3/20g、TA1-3、16Mn

表 2-100 钛材规格

(mm)

品 种		规 格	
棒 材	热 轧 棒	$\phi(10\sim 100) \times L$	上钢五厂
	锻 棒	$> \phi 60 \times L (L=2000\sim 3000)$	
板 材	冷 轧 板	$(0.8\sim 4.0) \times (800\sim 1000) \times (1500\sim 2000)$	上钢三厂
	热 轧 板	$(6\sim 20) \times 1000 \times (1000\sim 1800)$	
钛 复 合 钢 板		$\frac{(2.5)}{(10\sim 20)} (12\sim 25) \times (700\sim 1000) \times (\leq 2000)$	

* 贴合率 $\geq 95\%$, 真空退火消除应力, 剪切强度 $\geq 15\text{kgf/mm}^2$, 技术条件按“上三技 321-80”。

表 2-101 钛材品种

名 称	牌 号
钛 管	TA1、TA2、TA3 Ti-0.3Mo-0.8Ni
钛 丝	TA0、TA1、TA2、TA3
钛 板*	TA0、TA1、TA2、TA3, Ti-0.3Mo-0.8Ni

* 经协商可提供。

表 2-102 钛材规格

(mm)

品 种	规 格②
钛 管①	$\phi(0.7\sim 7) \times L (500\sim 8000)$ $\phi(7\sim 90) \times L (500\sim 8000)$
钛 丝	$\phi(0.5\sim 2.5)$
钛 板	可按部标试生产 TA0、TA1、TA2、TA3 诸种钛板

注 ① 管材供应态: 软、硬。

② 管材的可定尺寸: 长度 50~8000mm 定尺或倍尺长度应在不定尺长度范围内。长度容许误差为 $\pm 15\text{mm}$ 。

2. 钛材的品种规格示于表 2-98。

(三) 上海地区钛材的品种规格

1. 上钢三厂、上钢五厂的品种规格

(1) 钛材的牌号列于表 2-99。

(2) 钛材的品种规格列于表 2-100。

2. 上海有色金属研究所的品种规格

- (1) 钛材的牌号列于表 2-101。
- (2) 钛材的品种规格列于表 2-102。

3. 上海钢铁研究所

- (1) 钛材的牌号列于表 2-103。
- (2) 钛材的品种规格列于表 2-104。

表 2-103 钛材的牌号

名 称	牌 号
钛 棒	TA1、TA2、TA3、TC4
钛 丝	TA1、TA2、TA3、TC3
钛 带	TA1、TA2、TA3
钛 管	TA2、TA3

表 2-104 钛材的品种规格

(mm)

品 种		规 格
棒材	锻 棒	$\phi(30\sim 200) \times L$
	热轧棒	$\phi(8\sim 25) \times L$
钛 丝		$\phi(0.2\sim 6) \times L$
钛 带		$(0.02\sim 0.8) \times (50\sim 150) \times L$
钛 管		$\phi(6\sim 10) \times (0.4\sim 1.0) \times L$
		$\phi(11\sim 15) \times (1\sim 1.5) \times L$
		$\phi(16\sim 25) \times (1\sim 2) \times L$
		$\phi(26\sim 29) \times (1.5\sim 2.5) \times L$
		$\phi(30\sim 35) \times (1.5\sim 3.5) \times L$

参 考 文 献

- [1] 《稀有金属材料及加工手册》编写组, 稀有金属材料及加工手册, 第一分册, 1976.
- [2] 莫畏等, 钛冶金, 冶金工业出版社, 1979.
- [3] 《钛的耐蚀性能》编写组, 钛的耐蚀性能, 冶金部有色金属研究院, 1977.
- [4] 上海科学技术情报研究所, 美国钛合金手册, 1975.
- [5] 化工部设备设计技术中心站, 钛在化工中的应用(二), 1975.
- [6] 上海科学技术情报研究所, 钛的加工及应用实例, 1977.
- [7] U. K. 艾万思, 金属的腐蚀与氧化, 1976.
- [8] 肖纪美, 金属材料的腐蚀问题, 腐蚀金属学, 中国工业出版社, 1960.
- [9] (日)石油と石油化学, Vol 16, No. 1, 1972.