

钛的性能

钛具有金属光泽，有延展性。钛是元素周期中原子序数为 22 的元素，第四周期的副族元素，即 IVB 族，这族元素除钛以外还有锆、铪，其共同特点是熔点高，在常温下由于表面形成稳定的氧化膜。

第一节 钛的十大特性和三种特殊功能

1.1 钛的十大特性

1. 密度小、强度高、比强度大

钛的密度是 4.51g/cm³，为钢的 57%，只是钢的一半多一点，钛比铝重不到两倍，强度比铝大三倍。比强度(即强度 / 密度之比)对不同材料进行对比时，钛合金的比强度是常用工业合金中最大的。见表 2-1，钛合金的比强度是不锈钢的 3.5 倍；铝合金的 1.3 倍；镁合金的 1.7 倍，所以是宇航工业必不可少的结构材料。

表 2-1 钛与其他金属密度和比强度的比较

金属	钛(合金)	铁	铝(合金)	镁(合金)	高强度钢
密度	4.5	7.87	2.7	1.74	7.8
比强度	29		21	16	23

2. 耐蚀性能优

钛的钝性取决于氧化膜的存在，它在氧化性介质中的耐蚀性比在还原介质中要好得多，在还原性介质中能发生高速率腐蚀。钛在一些腐蚀性介质中不被腐蚀，如海水、湿氯气、亚氯酸盐及次氯酸盐溶液、硝酸、铬酸、金属氯化物、硫化物以及有机酸等。可是在与钛反应产生氢的介质(例如盐酸和硫酸)中，钛通常具有较大的腐蚀率。但如果在酸中加入少量的氧化剂会使钛形成一层钝化膜。所以在强硫酸-硝酸或盐酸-硝酸的混合液里，甚至在含游离氯的盐酸中，钛都是耐腐蚀的。钛的保护性氧化膜经常是当金属碰到水时形成的，即使少量的水或以水蒸气存在也能形成。如果把钛暴露于完全没有水的强氧化性环境里，就能发生快速氧化并产生剧烈的、常常出现自燃反应。钛与含过量氧化氮的发烟硝酸以及钛与干氯气的反应就发生过这类行为。然而为要预防发生这类状态下的反应，必需有一定量的水份。

3. 耐热性能好

通常铝在 150℃，不锈钢在 310℃即失去了原有性能，而钛合金在 500℃左右仍保持良好的机械性能。当飞机速度达到音速的 2.7 倍时，飞机结构表面温度达到 230℃，铝合金和镁合金已不能使用，而钛合金则能满足要求。钛的耐热性能好，它用于航空发动机压气机的盘和叶片以及飞机后机身的蒙皮。

4. 低温性能好

某些钛合金(如 Ti-5Al-2.5SnELI)的强度随温度的降低而提高，但塑性降低的不多，在低温下仍有较好的延性及韧性，适宜在超低温下使用。可以用于液氢，液氧火箭发动机上，或在载人飞船上作超低温容器和贮箱使用。

5. 无磁

钛无磁性，它用于潜艇壳体，不会引起水雷的爆炸。

6. 导热系数小

钛与其它金属的导热系数比较见表 2-2。

表 2-2 钛与其他金属的导热系数比较

金属	纯钛	钛合金	普通钢	不锈钢	铝合金	镁合金	铜
导热系数 $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	17	7.5	63	16	121	159	385

钛的导热率小，仅为钢的 1/5，铝的 1/13，铜的 1/25。导热性不好是钛的一个缺点，但在某些场合下可以利用钛的这一特征。

7. 弹性模量低

钛与其它金属的纵弹性模量比较见表 2-3。

表 2-3 钛与其它金属的纵弹性模量比较

金属	纯钛	钛合金	普通钢	不锈钢	铝合金	镁合金	铜
纵弹性模量 /GPa	106.3	113.2	205.8	199.9	71.5	44.8	107.8

钛的弹性模量仅为钢的 55%，作为结构材料使用时，弹性模量低是个缺点。

8. 抗拉强度与屈服强度很接近

Ti-6Al-4V 钛合金抗拉强度为 960Mpa，屈服强度为 892Mpa，两者这间差只有 58 Mpa。见表 2-4。

表 2-4 钛与其它金属在抗拉强度与屈服强度之间差的比较

强度	钛合金	不锈钢	铝合金
	Ti-6Al-4V	18-8	
抗拉强度 Mpa	960	608	470
屈服强度 Mpa	892	255	294

9. 钛在高温下容易被氧化

钛同氢氧的结合力强，要注意防止氧化和吸氢。钛材焊接要在氩气保护下进行，防止污染。钛管与薄板要在真空下热处理，钛锻件的热处理时要控制微氧化性气氛。

10. 抗阻尼性能低

用钛及其它金属材料(铜、钢)制成形状和大小完全一样的钟，用同等的力把每个钟敲一下就会发现，用钛作的钟振荡起来声音持续的时间长，即通过敲击给予钟的能量不容易消失，我们说钛的阻尼性能低。

1.2 钛的三种特殊功能

1. 形状记忆功能

指的是 Ti-50%Ni (原子) 合金，在一定的温度条件下，能够恢复它原来形状

的本领，称这种材料为形状记忆合金。

2.超导功能

指的是 NbTi 合金，当温度下降到接近绝对零度时，NbTi 合金制成的导线，会失去电阻，任意大的电流通过，导线都不会发热，没有能耗，NbTi 被称为超导材料。

3. 贮氢功能

指的是 Ti-50%Fe（原子）合金，具有大量吸收氢气的本领。利用 TiFe 的这一特征，可把氢安全的贮存起来，即贮存氢不一定使用钢制高压气瓶。在一定条件下还可以让贮 TiFe 把氢放出来，被称贮能材料。

第二节 钛的物理性能

工业纯钛的主要物理性能列于表 2-5。

表 2-5 工业纯钛的主要物理性能

原子序数	22	
原子量	47.9	
密度, g/cm ³	4.505±0.005	
熔点, °C	1668±5	
沸点, °C	3285-3536	
同素异形体的转变温度, °C	882	
比热 (20°C), J/kgk	500	
膨胀系数 (25°C), 1/K	7.6×10 ⁻⁶	
热导率 (20°C), W/(mK)	17	
发射率	9.43	
电阻率 (25°C), μΩ·m	0.48	
磁化率, 电磁单位	3.4×10 ⁻⁶	
弹性模量, GMP	拉伸	103
	压缩	105
	剪切	45
泊松比	约 0.34	
晶格常数, A	α (25°C)	a ₀ =2.9504 c ₀ =4.6833
	β (900°C)	a=3.3065

主要物理性能包括密度、熔点、比热、膨胀系数、热导率、电阻率、磁化系数、弹性模量等。

1.密度 纯钛在室温(25°C)时的密度是 4.505g/cm³，钛的比重约为钢的 57%、铜的 60%、铝的 1.8 倍。870°C时是 4.35g/cm³，900°C时是 4.32g/cm³，随着钛中合金元素加入量的不同，钛的密度也有所变化，其变化范围在 4.4—4.9g/cm³ 之间，β 合金一般较重，因它加入大量较重合金元素如钨等。

2.熔点 钛的熔点约为 $1668 \pm 5^\circ\text{C}$ 。钛中存在的或加入不同的合金元素，都会使熔化温度改变。

3.沸点 钛的沸点为 $3260 \pm 20^\circ\text{C}$ 。

4.比热 钛在 20°C 时的比热是 $500\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ，随着温度升高，钛的比热增大。在 882°C 时，由于 α / β 转变，比热发生突然变化。

5.膨胀系数 钛的热膨胀系数明显低于铝和钢，为 $7.6 \times 10^{-6} 1/\text{K}$ 。

6.热导率 钛的热导率很低,为 $17\text{W}/(\text{mK})$ ，与 18-8 不锈钢 $16-17\text{W}/(\text{mK})$ 相近，这导致钛的铸锭和坯料加热时，钛结构焊接时，沿着截面产生很大的温差，从而产生较大的局部应力。

7.电阻率 钛的电阻率为 $0.48 \mu \Omega \cdot \text{m}$ ，钛的电阻是相当高的。

8.磁化系数 钛的磁化系数为 3.410^{-6} ，钛是无磁的。

9.弹性模量 钛的弹性模量一般为 $103 - 110\text{GPa}$ ，为钢铁材料的一半，易于挠曲。

10.泊松比 约为 0.34。

温度对工业纯钛物理性能的影响列于表 2-6。

表 2-6 温度对工业纯钛物理性能的影响(表中的原表号和名称应去掉)

温度 / $^\circ\text{C}$	热胀系数 (20°C) / $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$	热导率 / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	电阻率 / $\mu \Omega \cdot \text{m}$	比 热 容 / $\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$	磁化系数 $\times 10^{-6}$	弹性模量 / GPa
20		17	0.48	500	3.4	110
100	7.6	16	0.65	550	3.5	101
200	8.9	15	0.83	580	3.6	92
300	9.5	15	1.00	595	3.7	85
400	9.6	15	1.15	605	3.9	78
500	9.7	15	1.29	615	4.0	72
600		16	1.41			
700			1.50			
800			1.58			

第三节 钛的力学性能

1.纯钛的抗拉强度为 $265\sim 353\text{MPa}$ ，一般钛合金为 $686\sim 1176\text{MPa}$ ，目前最高可达 1764MPa 。钛合金与许多钢的强度相当，但钢的比强度远不如钛合金。

2. 钛和钛合金的压缩强度不低于其抗拉强度。工业纯钛的压缩屈服强度和拉伸屈服强度大致相等，而 Ti-6Al-4V 和 Ti-5Al-2.5Sn 压缩强度比拉伸强度稍高。

3. 剪切强度一般为抗拉强度的 60~70%。钛和钛合金薄板的承压屈服强度大约是抗拉强度的 1.2~2.0 倍。

4. 在正常大气气氛下，经加工和退火的钛和钛合金的持久极限为 (0.5~0.65) 倍抗拉强度。在缺口状态 ($K_t=3.9$) 进行一千万次疲劳试验时，退火 Ti-6Al-4V 的持久极限为 0.2 倍抗拉强度。

5. 最高纯度级的加工工业纯钛的硬度通常小于 120HB(布氏)，其它工业纯的加工钛的硬度为 200~295HB(布氏)。纯钛铸件的硬度为 200~220HB(布氏)。钛合金在退火状态下的硬度值为 32~38HRC(洛氏)，相当于 298~349HB 布氏硬度。铸态的 Ti-5Al-2.5Sn 和 Ti-6Al-4V 的硬度为 320HB(布氏)，低间隙杂质 Ti-6Al-4V 铸件的硬度为 310HB(布氏)。

6. 工业纯钛的拉伸弹性模量为 105~109Gmp 大多数钛合金在退火状态下的拉伸弹性模量 110~120Gmp。时效硬化的钛合金比在退火状态下具有稍高的拉伸弹性模量，抗压弹性模量等于或者大于拉伸弹性模量。虽然钛和钛合金的刚度比铝和铝合金高的很多，但仅为刚度的 55%。钛合金的比弹性模量与铝合金的相等，仅次于铍、钼和某些高温合金。

7. 工业纯钛的扭转或剪切模量为位 46Gmp，钛合金的剪切模量为 43~51Gpa 为提高钛合金的强度，增加间隙物含量都会给合金的抗冲击性能和断裂韧性带来有害影响。根据钛合金的种类和状态的不同，变性工业纯钛的夏氏缺口冲击强度值为 15~54 J/m³，铸造状态的约为 4~10J/m³。钛合金在退火状态下的冲击强度为 13~25.8 J/m³，时效状态的稍低。铸造状态的 Ti-5Al-2.5Sn 的夏氏 V 形缺口冲击强度为 10 J/m³，Ti-6Al-4V 的为 20~23 J/m³。含氧量愈低的钛合金，此值愈高。

8. 许多钛合金具有很高的断裂韧性，或者说，钛合金抗裂纹扩展的能力很好。退火状态的 Ti-6Al-4V 就是一种韧性极好的材料，当缺口集中系数 $K_t=25.4\text{mm}$ 时，缺口拉伸强度与非缺口拉伸强度之比大于 1。

9. 钛合金在高温下还能保持一定的性能。一般工业钛合金在 540℃ 温度下能保持其有用的性能，但仅能供短时间应用，长时间使用的温度范围为 450~480℃。目前已研制出供 600℃ 温度下使用的钛合金。钛合金作为导弹材料可在 540℃ 温度下长期使用，还可在 760℃ 温度下短时间使用。几种钛合金的高温性能见表 2-7。

10. 钛和钛合金在低温和超低温下仍能保持其原有的一定的机械性能。随着温度的降低，钛和钛合金的强度不断增加，而延性逐渐变差。许多退火的钛合金在 -195.5℃ 温度下还具有足够使用的延性和断裂韧性。含间隙元素特低的 Ti-5Al-2.5Sn 可在 -252.7℃ 温度下使用。它的缺口抗拉强度与非缺口抗拉强度之比，在 -25.7℃ 温度下为 0.95~1.15。

液氧、液氢和液氟是导弹和宇宙装置中的重要推进剂。用于制作低温气体容器和低温结构件的材料其所具有的低温性能是非常重要的。当显微结构呈等轴状和间隙元素（氧、氮、氢等）的含量很低时，钛合金的延性仍在 5% 以上。大多数钛合金在 -252.7℃ 温度下具有差的延性，而 Ti-6Al-4V 的延伸率则达到 12%。工业纯钛的棒材、管材和板、带、箔材的力学性能请参阅第十一篇标准章节，这里就不再赘述了。

几种钛合金的高温性能见表 2-7。

表2-7 几种钛合金的高温性能

合金牌号	使用温度 ℃	试验温度 ℃	拉伸强度 R _m MPa	蠕变强度 $\sigma_{0.2}/100$ MPa	缺口疲劳 σ_{H-1} MPa
BT3-1 (俄)	400~450	20	1030	—	—
		300	814	637	314
		400	785	490	—
		450	735	275	—
T-155A (美)		20	1000	—	—
		300	726	—	—
		400	667	—	—
		450	618	—	—
IMI318A (英)	400	20	981	—	—
		300	736	—	—
		400	696	—	—
		450	—	304	216
BT8 (俄)	450~500	20	1079	—	392
		300	863	—	—
		400	804	—	—
		450	785	422	—
BT9 (俄)	500~550	20	1177	—	353
		300	971	—	—
		400	883	—	—
		500	843	372	245
Ti-7Al-4Mo (美)		20	1177	—	—
		300	863	—	—
		400	804	—	—
		450	755	—	—
IMI829 (英)	540	20	910	—	—
		540	570	—	—
IMI834 (英)		20	1071	—	—
		600	570	—	—
IMI679 (英)		20	1030		
		500	804		
		540	745		
BT18 (俄)	550~600	20	1079	—	—
		400	941	—	—
		500	883	363	—
		550	863	206	—
			755	108	323

第四节 钛的化学性能

钛是一种非常耐腐蚀的金属。然而钛的热力学数据表明，钛属于热力学极不稳定的金属。如果钛能够溶解生成 Ti^{2+} 的话，其标准电极电位很负（ $-1.63V$ ），其表面总是覆盖一层钝钛的氧化膜。这样使钛的稳定电位稳定地偏向正值，例如钛在 $25^{\circ}C$ 的海水中稳定电位约为 $+0.09V$ 。在化学手册和教科书中，我们可以得到相应于一系列钛电极反应的标准电极电位。值得指出的是，实际上这些数据并不是直接测定的，而往往只能是从热力学数据计算得到的，而且由于数据来源的不同，可能同时表示几个不同的电极反应和出现不同的数据也是不奇怪的。

钛的电极反应的电极电位数据表明其表面十分活泼，通常总是覆盖着在空气中自然生成的氧化膜。因此钛的优异的耐腐蚀性，源于钛表面总是会存在一层稳定的、附着性强的、保护性特别好的氧化膜，实际上就是这层自然氧化膜的稳定性决定了钛的耐腐蚀性。理论上讲，具有保护性的氧化膜的 Pilling/Bedworth 比值必须大于 1，如果小于 1 则氧化膜不能完全覆盖金属表面，因此不可能起到保护作用。如果这个比值太大，则氧化膜内的压应力相应增大，容易引起氧化膜的破裂，也起不到保护作用。钛的 P/B 比值随着氧化膜的成分和结构不同，处于 $1\sim 2.5$ 之间，从这个基本点分析，钛的氧化膜可以具有比较好的保护性能。

钛的表面曝露在大气或者水溶液中，立即会自动生成新的氧化膜，例如在室温大气中氧化膜厚度约为 $1.2\sim 1.6nm$ ，并随时间的延长而增厚，70 天之后自然增厚到 $5nm$ ，545 天以后逐渐增加到 $8\sim 9nm$ 。人为强化氧化条件（例如加热、采用氧化剂或阳极氧化等）可以加速表面氧化膜的生长并且得到比较厚的氧化膜，从而提高钛的耐腐蚀性。因此阳极氧化及热氧化生成的氧化膜，都会明显提高钛的耐腐蚀性。

钛的氧化膜（包括热氧化膜或阳极氧化膜）通常不是一种单一的结构，其氧化物的成分和结构随生成条件而变化。一般情形下，在氧化膜与环境的界面可能是 TiO_2 ，然而在氧化膜与金属界面可能以 TiO 为主。而中间可能存在不同价态的过渡层，甚至是非化学当量的氧化物，这就表示钛的氧化膜存在着多层结构。至于这层氧化膜生成的过程，也不能简单地理解为钛与氧（或空气中的氧）直接反应而成。许多研究者提出过各种不同的机理，前苏联的工作者认为首先生成氢化物，然后在氢化物上再形成钝态的氧化膜。限于本书的内容，本章不能详细讨论和解释钝态氧化膜的生成机理。

4.1 钛在不同介质中的腐蚀性能

许多钛合金以力学性能为主要发展方向，应用于航空和航天工业。但是随着通用工业的应用扩大，钛在不同介质中的耐腐蚀特性，也已经成为关注的重点。一般而论，使钛的氧化膜处于稳定的介质，也就是使金属钛维持耐蚀性的介质。所以这个介质一般都是氧化性的介质，或者是中性、弱还原性的介质。它们是海水、氯化物溶液、氧化性无机酸溶液、溶度低于 $3\%HCl$ 和低于 $4\%H_2SO_4$ 溶液等等。而钛在还原性酸溶液中钛是不耐腐蚀的，钛合金 $Ti-Pd$ （如 $Ti-0.2Pd$ 及 $Ti-0.05Pd$ ）和 $Ti-Ni-Mo$ （如 $Ti-0.8Ni-0.3Mo$ ）的耐腐蚀性有所提高。而还原性酸中添加重金属盐有明显的缓蚀作用，可以提高钛的耐腐蚀性。氧化性介质太强的情形，例如干氯气、发烟硝酸等，由于破坏了原有的氧化膜，使得钛表面的氧化反应过于激烈，则钛存在诸如爆炸着火等非常危险的结果。

表 2-8~2-12 分别是 2 级工业纯钛在不同状态和各种浓度和温度下, 各种不同介质中的腐蚀速度。表 2-8 为钛在无机酸溶液(含无机酸中添加化合物), 表 2-9 为有机酸和有机化合物溶液, 表 2-10 为无机盐溶液, 表 2-11 为碱溶液, 表 2-12 为其他介质。从表 2-8~2-12 提供的数据可以知道, 钛的腐蚀速度不仅取决于介质种类、浓度和温度, 而且取决于介质状态(如充气情况, 添加化合物情况等)。表 2-13 和表 2-14 是两种耐腐蚀钛合金(Ti-0.2Pd 和 Ti-0.7Ni-0.3Mo)的腐蚀速度数据, 说明这类钛合金在还原性无机酸中耐腐蚀性显著提高。在腐蚀数据的这些表格之后, 对于钛在各种介质的腐蚀情况分别进行简要说明, 以便进一步深入和全面的了解钛的腐蚀情况, 提供更加可靠和全面的选材资讯。

表 2-8 工业纯钛在无机酸溶液中的腐蚀

无机酸	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度 /mm/a
亚硫酸	—* ¹	6	室温	0
氢氟酸	—	1.48	室温	快
氢氟酸	1HF+15HNO ₃	—	室温	快
硝酸	通空气	10	室温	0.005
硝酸	通空气	20	室温	0.245
硝酸	通空气	30	室温	0.004
硝酸	通空气	40	室温	0.002
硝酸	通空气	50	室温	0.002
硝酸	通空气	60	室温	0.001
硝酸	通空气	70	室温	0.005
硝酸	通空气	10	40	0.003
硝酸	通空气	20	40	0.005
硝酸	通空气	30	50	0.015
硝酸	通空气	40	50	0.016
硝酸	通空气	50	60	0.037
硝酸	通空气	60	60	0.040
硝酸	通空气	70	70	0.040
硝酸	通空气	40	200	0.610
硝酸	通空气	70	270	1.22
硝酸	通空气	20	290	0.305
硝酸	不通空气	35	80	0.051~0.102
硝酸	不通空气	70	80	0.025~0.076
硝酸	—	17	沸腾	0.076~0.102
硝酸	—	35	沸腾	0.127~0.508
硝酸	—	70	沸腾	0.064~0.940
硝酸	白烟	—	室温	0.003
硝酸	白烟	—	82	0.152
硝酸	白烟	—	122	≧0.127
硝酸	白烟	—	160	≧0.127
硝酸	红烟, <2%H ₂ O	—	室温	着火危险

硝酸	红烟, >2% H_2O	—	室温	无着火危险
硝酸	+0.1% CrO_3	40	沸腾	0.003~0.025
硝酸	+10% $FeCl_3$	40	沸腾	0.122~0.188
硝酸	+0.1% $K_2Cr_2O_3$	40	沸腾	<0.016
硝酸	+10% $NaClO_3$	40	沸腾	0.003~0.036
硝酸	饱和 $ZrO(NO_3)_2^{*2}$	33~45	118	0
硝酸	+15% $ZrO(NO_3)_2$	65	127	0
硝酸	+179g/l $NaNO_3$,32g/l $NaCl$	20.8	沸腾	0.127~0.295
硝酸	+170g/l $NaNO_3$,2.9g/l $NaCl$	27.4	沸腾	0.483~2.92
盐酸	—	1	室温	0
盐酸	—	2	室温	0
盐酸	—	3	室温	0.013
盐酸	—	5	室温	0.005
盐酸	—	8	室温	0.005
盐酸	—	1	沸腾	2.16
盐酸	—	2	沸腾	7.11
盐酸	—	3	沸腾	14.0
盐酸	—	5	沸腾	21.3
盐酸	—	8	沸腾	>50.8
硫酸	通入空气	1	60	0.008
硫酸	通入空气	3	60	0.013
硫酸	通入空气	5	60	4.83
硫酸	通入空气	10	35	1.27
硫酸	通入空气	40	35	8.64
硫酸	通入空气	75	35	1.07
硫酸	通入空气	75	室温	10.8
硫酸	通入空气	75	沸腾	154.5
硫酸	通入空气	1	100	0.005
硫酸	通入空气	3	100	23.4
硫酸	通入空气	5	100	20.6
硫酸	通入空气	80	室温	8.03
硫酸	通入空气	80	沸腾	189.5
硫酸	通入空气	浓	室温	1.57
硫酸	通入空气	浓	沸腾	5.38
硫酸	通入氮气	1	100	7.16
硫酸	通入氮气	3	100	21.1
硫酸	通入氮气	5	100	26.9
硫酸	—	1	沸腾	17.8
硫酸	—	5	沸腾	25.4
硫酸	+0.25% $CuSO_4$	5	93	0
硫酸	+0.25% $CuSO_4$	5	93	0
硫酸	+0.25% $CuSO_4$	30	38	0.061
硫酸	+0.25% $CuSO_4$	30	93	0.088

硫酸	+0.5% CuSO4	30	38	0.067
硫酸	+0.5% CuSO4	30	93	0.823
硫酸	+1.0% CuSO4	30	38	0.020
硫酸	+1.0% CuSO4	30	93	0.084
硫酸	+1.0% CuSO4	30	沸腾	1.65
硫酸	+0.5% CrO3	5	93	0
硫酸	+0.5% CrO3	30	93	0
硫酸	+10% HNO3	90	室温	0.457
硫酸	+30% HNO3	70	室温	0.635
硫酸	+50% HNO3	50	室温	0.635
硫酸	+70% HNO3	30	室温	0.102
硫酸	+90% HNO3	10	室温	0
硫酸	+90% HNO3	10	60	0.011
硫酸	+50% HNO3	50	60	0.399
硫酸	+20% HNO3	80	60	1.59
硫酸	氯气饱和	45	24	0.003
硫酸	氯气饱和	62	16	0.002
硫酸	氯气饱和	5	190	<0.025
硫酸	氯气饱和	82	50	>1.19
硫酸	+4.79g/l-Ti ⁴⁺ ,	40	100	不腐蚀
磷酸	—	10~30	室温	0.020~0.051
磷酸	—	30~80	室温	0.051~0.762
磷酸	—	1	沸腾	0.254
磷酸	—	10	沸腾	10.2
磷酸	—	30	沸腾	26.2
磷酸	—	10	80	1.83
磷酸	3% HNO3, 16% H2O	81	88	0.381

*¹ 文献未标明状态

*² 即硝酸氧锆 (zirconylnitrate)

表 2-9 工业纯钛在有机酸溶液和有机化合物中的腐蚀

有机物溶液	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度 / mm/a
乙醇	—	91	35	0
乙醇(含碘)	碘饱和状态溶于乙醇	—	室温	点腐蚀
乙酸	—	5~99	100	0
三氯乙酸	—	100	沸腾	14.6
马来酸	—	18~20	35	0.002
水杨酸	—	饱和	室温	0
甲酸	通空气	10	100	<0.127
甲酸	通空气	25	100	<0.127
甲酸	通空气	50	100	<0.127

甲酸	不通空气	10	沸腾	>1.27
甲酸	不通空气	25	沸腾	>1.27
甲酸	不通空气	50	沸腾	>1.27
甲酸	不通空气	90	沸腾	>1.27
丙酸	蒸汽态	—	190	快
对苯二酸	—	77	218	0
乳酸	通或不通空气	10~85	100	<0.127
乳酸	通或不通空气	10~85	沸腾	<0.127
草酸	无空气	1	37	0.025
草酸	无空气	1	沸腾	107.9
草酸	无空气	10	沸腾	94.0
草酸	—	25	60	11.9
草酸	—	饱和	室温	0.508
癸二酸	—	—	240	0.008
焦性没食子酸	—	355g/l	室温	0
单宁酸	—	25	100	0
氨基磺酸	—	饱和	室温	0
氨基磺酸	—	3.75g/l	沸腾	0
氨基磺酸	—	7.5g/l	沸腾	2.74
氨基磺酸	+375g/lFeCl3	7.5g/l	沸腾	0.030
氨基磺酸	无空气	10	沸腾	13.7
柠檬酸	—	50	100	<0.0003
柠檬酸	通空气	50	100	<0.127
柠檬酸	不通空气	50	沸腾	0.356
琥珀酸	—	100	185	0
琥珀酸	—	饱和	室温	0
硬脂酸	熔融态	100	180	0.003
酒石酸	—	10~50	100	<0.127
酒石酸	—	10	60	0.003
酒石酸	—	25	60	0.003
酒石酸	—	50	60	0.001
酒石酸	—	10	100	0.003
酒石酸	—	25	100	0.003
酒石酸	—	50	100	0.005~0.012
羟基乙酸	—	—	40	0.031
二氯乙烷	—	100	沸腾	0.127
三氯乙烷	—	99	沸腾	0.003
四氯乙烷	液态或气态	100	沸腾	0.003
四氯乙烯	+H2O	—	沸腾	0.127
四氯乙烯	液态或气态	100	沸腾	0.001
尿素	+32%氨, 20%H2O, 19%CO2	28	182	0.079
酚类	—	饱和溶液	21	0.102

表 2-10 工业纯钛在无机盐溶液中的腐蚀

无机盐	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度/ mm/a
乙酸铅	—	饱和	室温	0
乙酸钠	—	饱和	室温	0
四氯化钛	—	99.8	300	1.57
四氯化钛	—	浓溶液	室温	0
亚硫酸氢钠	—	10	沸腾	0
亚硫酸氢钠	—	25	沸腾	0
次氯酸钠	—	6	室温	0
次氯酸钠	+NaCl-12~15%, +NaOH-1%	1.5~4	66~93	0.030
连二亚硫酸钠	+一定数量硫化钠等	5~12	110	<0.003
柠檬酸钠	—	饱和	室温	0
氟化钠	—	饱和	室温	0.008
氟氢化钠	—	饱和	室温	快
重铬酸钾	—	—	—	0
重铬酸钠	—	饱和	室温	0
高氯酸钾	—	20	室温	0.12
高氯酸钾	+600~900g/l-NaClO ₄ , +0~500g/l- KCl	20	室温	0.12
高氯酸钠	—	900	50	0.003
高锰酸钾	—	饱和	室温	0
铁氰化钾	—	饱和	室温	0
铝酸钠	—	25	沸腾	0.091
硅酸钠	—	25	沸腾	0
硫酸钠	—	10~20	沸腾	0
硫酸钠	—	饱和	室温	0
硫酸钾	—	10	室温	0
硫化钠	—	10	沸腾	0
硫化钠	—	饱和	室温	0
硫化钠	—	饱和	沸腾	0
硫代硫酸钠	—	25	沸腾	0
硫代硫酸钠	+20% 乙酸,	25	室温	0
硫代硫酸钠	+氯化锡	5	100	0.003
硫代硫酸钠	+氯化锡	24	沸腾	0.045
氯化铵	通空气	各种浓度	20~100	<0.013
氯化钠	—	饱和	室温	0
氯化钠	PH1.5	23	沸腾	0
氯化钠	PH1.2	23	沸腾	0.071

氯化钠	与聚四氟乙烯接触	23	沸腾	缝隙腐蚀
氯化钠	PH1.2	23	沸腾	0.071
氯化钠	PH1.2, 溶解少量氯气	23	沸腾	0
氯化钾	—	饱和	室温	0
氯化钾	—	饱和	60	~0
氯化铜	通空气	40	沸腾	0.005
氯化亚铜	通空气	50	90	0.003
氯化锂	—	50	149	0
氯化铝	—	10	100	0.002
氯化铝	—	10	150	0.033
氯化铝	—	20	149	16.0
氯化铝	—	25	100	6.55
氯化铝	—	40	121	109.2
氯化镍	—	5	100	0.004
氯化镍	—	20	100	0.003
氯化镍	—	50	150	0
氯化镍	—	75	200	0.610
氯化镍	—	80	200	203.2
氯化锌	—	20	104	0
氯化锌	—	50	150	0
氯化锌	—	75	200	0.610
氯化锌	—	80	200	203.2
氯化钙	—	10	100	0.008
氯化钙	—	20	100	0.015
氯化钙	—	62	154	0.406
氯化钙	—	73	177	2.13
氯酸钠	—	饱和	室温	0
氯酸钠	+80~250g/l-NaCl, +14g/l-Na2Cr2O3	0~721g/l	40	0.003
硅酸钠	—	25	沸腾	0
氰化钠	—	饱和	室温	0
氰化汞	—	饱和	室温	0
氯化汞	—	1	100	0
氯化汞	—	5	100	0.011
氯化汞	—	10	100	0.001
氯化汞	—	饱和	100	<0.127
氯化铀	—	饱和	70~194	0
硝酸镍	含 6H2O	50	室温	0
硝酸银	—	50	室温	0
硝酸钠	—	饱和	室温	0
硫酸钾	—	10	室温	0
硫化钠	—	10	沸腾	0.027
硫化钠	—	饱和	室温	0

硫化钠	—	饱和	沸腾	0
溴化钾	—	饱和	室温	0
碘化钾	—	饱和	室温	0
碳酸钠	—	25	沸腾	0
磷酸钠	—	饱和	室温	0

表 2-11 工业纯钛在碱溶液中的腐蚀

碱性化合物	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度/ mm/a
氢氧化钾	+13% KCl	13	29	0
氢氧化钾	—	50	29	0.010
氢氧化钾	—	10	沸腾	<0.127
氢氧化钾	—	25	沸腾	0.305
氢氧化钾	—	50	沸腾	2.74
氢氧化钾	—	50~无水	241~377	1.02~1.52
氢氧化钠	—	5~10	21	0.001
氢氧化钠	—	10	沸腾	0.021
氢氧化钠	—	10	沸腾	0.021
氢氧化钠	—	28	室温	0.003
氢氧化钠	—	40	80	0.127
氢氧化钠	—	50	57	0.0127
氢氧化钠	—	73	129	0.178
氢氧化钠	—	50~73	188	1.09

表 2-12 工业纯钛在其他介质中的腐蚀

介质	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度/ mm/a
二氧化硫	干态	—	室温	0
二氧化硫	水饱和	~100	室温	0.003
二氧化硫气体	+3% O ₂ , +少许 SO ₃	18	316	0.006
硫化氢	水饱和	~100	室温	<0.127
过氧化氢	—	3	室温	<0.127
过氧化氢	—	6	室温	<0.127
过氧化氢	—	30	室温	<0.305
锂	熔融	—	316~482	0
铅	—	—	816	腐蚀
铅	—	—	324~593	未腐蚀
汞	—	100	38	尚可
汞	—	100	室温	0
汞	—	100	371	3.03
汞	+Fe	—	371	0.079

汞	+Cu	—	371	0.063
汞	+Zr	—	371	0.033
汞	+Mg	—	371	0.083
镁,	熔融	—	760~954	有腐蚀
钠	—	100	593	佳
硫	熔融	100	240	0
海水	4.5 年	—	24	0

由于钛在还原性介质中耐腐蚀性不良，表 2-8~2-12 的腐蚀数据较少提供这方面的信息。而二级工业纯钛加入 0.2% 钯（我国记为 Ti-0.2Pd）和钛镍钼合金（即 Ti-0.3%Mo-0.8%Ni，我国记为 Ti-Ni-Mo）具有较好的耐腐蚀性。表 2-13 和表 2-14 给出 Ti-0.2Pd 及 Ti-Ni-Mo 在某些介质中的腐蚀数据。从表 2-13 及表 2-14 的腐蚀数据与表 2-8~2-12 对应项的比较，可以明确地判断出这两个钛合金具有比工业纯钛更好的耐腐蚀性，尤其在还原性无机酸的溶液中。

表 2-13 钛合金 Ti-0.2Pd 在某些介质中的腐蚀数据

介质	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度/ mm/a
盐酸	—	5	沸腾	0.178
盐酸	—	10	沸腾	0.813
盐酸	—	15	沸腾	6.78
盐酸	—	20	沸腾	19.6
盐酸	氢气(H ₂)饱和	1~15	室温	<0.025
盐酸	氢气饱和	20	室温	0.102
盐酸	氢气饱和	25	室温	0.279
盐酸	氢气饱和	1	70	0.076
盐酸	氢气饱和	5	70	0.076
盐酸	氢气饱和	10	70	0.178
盐酸	氢气饱和	15	70	0.330
盐酸	氢气饱和	20	70	1.55
盐酸	氢气饱和	25	70	4.29
盐酸	氢气饱和	3	190	0.025
盐酸	氢气饱和	5	190	0.102
盐酸	氢气饱和	10	190	8.89
盐酸	氢气饱和	15	190	41.1
盐酸	氧气(O ₂)饱和	3	190	0.127
盐酸	氧气(O ₂)饱和	5	190	0.127
盐酸	氧气(O ₂)饱和	10	190	9.34
盐酸	氯气(Cl ₂)饱和	3,5	190	<0.025
盐酸	氯气(Cl ₂)饱和	10	190	29.0
盐酸	空气饱和	10	70	0.050
盐酸	空气饱和	15	70	0.152
盐酸	空气饱和	20	70	0.660
盐酸	空气饱和	25	70	1.98

盐酸	+5g/l FeCl ₃	10	沸腾	0.279
盐酸	+16g/l FeCl ₃	10	沸腾	0.076
盐酸	+16g/l FeCl ₃	20	沸腾	2.87
盐酸	+16g/l CuCl ₂	10	沸腾	0.127
盐酸	+16g/l CuCl ₂	20	沸腾	3.71
硫酸	—	5	沸腾	0.05
硫酸	—	10	沸腾	1.5
硫酸	—	20	沸腾	5.3
硫酸	氮气(N ₂)饱和	5	室温	<0.025
硫酸	氮气(N ₂)饱和	10	室温	0.025
硫酸	氮气(N ₂)饱和	40	室温	0.229
硫酸	氮气(N ₂)饱和	60	室温	0.864
硫酸	氮气(N ₂)饱和	80	室温	16.4
硫酸	氮气(N ₂)饱和	95	室温	1.73
硫酸	氮气(N ₂)饱和	5	70	0.152
硫酸	氮气(N ₂)饱和	10	70	0.254
硫酸	氮气(N ₂)饱和	40	70	2.21
硫酸	氮气(N ₂)饱和	60	70	4.67
硫酸	氮气(N ₂)饱和	80	70	5.74
硫酸	氮气(N ₂)饱和	96	70	1.57
硫酸	氮气(N ₂)饱和	1	190	0.127
硫酸	氮气(N ₂)饱和	5	190	0.127
硫酸	氮气(N ₂)饱和	10	190	1.50
硫酸	氮气(N ₂)饱和	20	190	9.02
硫酸	氧气(O ₂)饱和	1	190	0.127
硫酸	氧气(O ₂)饱和	5	190	0.076
硫酸	氧气(O ₂)饱和	10	190	0.127
硫酸	氧气(O ₂)饱和	20	190	1.50
硫酸	氧气(O ₂)饱和	30	190	62.0
硫酸	氯气(Cl ₂)饱和	1,5	190	0.025
硫酸	氯气(Cl ₂)饱和	10	190	0.05
硫酸	氯气(Cl ₂)饱和	20	190	0.38
硫酸	氯气(Cl ₂)饱和	30	190	77.7
硫酸	空气饱和	5	70	0.08
硫酸	空气饱和	10	70	0.10
硫酸	空气饱和	40	70	0.94
硫酸	空气饱和	60	70	10.0
硫酸	空气饱和	80	70	11.4
硫酸	空气饱和	96	70	2.1
硫酸	+0.5g/l-Fe ₂ (SO ₄) ₃	10	沸腾	0.18
硫酸	+16g/l-Fe ₂ (SO ₄) ₃	10	沸腾	<0.025
硫酸	+16g/l-Fe ₂ (SO ₄) ₃	20	沸腾	0.15
硫酸	+40g/l-Fe ₂ (SO ₄) ₃	40	沸腾	2.2

硫酸	+10g/l-FeSO ₄ +15g/l-CuSO ₄	15	沸腾	0.64
硫酸	+0.01%- CuSO ₄	30	沸腾	27.7
硫酸	+0.05%- CuSO ₄	30	沸腾	33.3
硫酸	+0.50%- CuSO ₄	30	沸腾	2.01
硫酸	+1.0%- CuSO ₄	30	沸腾	1.75
海水	—	—	93	0
氯化钠	—	10	190	<0.025

表 2-14 Ti-Ni-Mo 合金的腐蚀速度

介质	状态	浓度/ %	温度/ °C	腐蚀速度/ mm/a
氢氧化铵		30	沸腾	0 (未吸氢)
氯化铝	500h 试验	10	沸腾	0
氯化铵	500h 试验	10	沸腾	0
氯电解池	3700h 释出气体	—	88	0.001
柠檬酸	—	50	沸腾	0.013
甲酸	自然通气	45	沸腾	0
甲酸	自然通气	88	沸腾	0
甲酸	自然通气	90	沸腾	0.521
盐酸	—	5	49	0.003
盐酸	—	5	66	0.005
盐酸	—	5	93	29.9
盐酸	—	2	93	0.031
盐酸	—	2	93	0.031
盐酸	+2g/l-FeCl ₃	3.32	91	0.025
盐酸	+2g/l-FeCl ₃	4.15	91	0.058
氯化镁	500h 试验	饱和	沸腾	0
氯化钠	500h 试验	饱和	316	0
氯化钠	+4%NaCl,500h 试验 + 5%NaOCl	2	沸腾	0.061
硫酸	—	0.54	沸腾	0.015
硫酸	—	1.08	沸腾	0.899
硫酸	—	1.62	沸腾	14.7
硫酸钠	pH 1, 500h 试验	10	沸腾	0

从上述一系列腐蚀数据，对于钛、钛钒合金和钛镍钼合金的耐腐蚀性已经有了初步认识，并可以按照腐蚀速度作为选材的参考。为了得到钛及钛合金的耐腐蚀性更加全面的判断，补充表格中腐蚀速度数据的讯息不足，下面按照各种介质分别予以进一步的简单文字说明。

1.1 氯气，氯化物和含氯的化合物

在各种金属材料中，钛在湿氯气、氯化物溶液等介质中是最耐腐蚀的，因

此已经得到广泛的应用。钛在干氯气中产生剧烈的腐蚀，甚至引起着火和自燃。“干”与“湿”的界限是与环境温度和合金成分等因素有关。根据国外报道的数据，工业纯钛在~200℃的氯气中维持钝态的最低水含量约为 1.5%，而在通常的温度下，最低水含量只要保持为 0.3—0.4%就不致于着火。钛钪合金和钛镍钼合金可以在更低的水含量下维持金属的钝态。

除了高温与高浓度的 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 和 $CaCl_2$ 之外，钛在大部分氯化物溶液中都是耐腐蚀的。但是必须严密注意钛材在高温高浓度氯化物溶液中的缝隙腐蚀，尤其在聚四氟乙烯等有机化合物材料相接触时，缝隙腐蚀更加严重。钛在含氯的化合物，诸如氯酸盐、亚氯酸盐、次氯酸盐和过氯酸盐等溶液中都是非常耐腐蚀的，这已经从钛长期在漂白厂、电解氯厂和废水处理厂的成功应用所证实。

钛与氯的反应生成四氯化钛，这是一个放热反应。只要介质中含水量很低，释放的热量可以促使钛的燃烧，直到干氯气或钛耗尽。如果氯气中含有水，四氯化钛就会发生水解反应，生成白色的氢氧化钛。氢氧化钛是一种稳定的固体化合物，而不像四氯化钛（沸点为 136℃）那样具有强烈挥发性的液体。

2 溴、碘和氟及其化合物

钛对于溴和碘的耐腐蚀性与氯相仿，只要维持一定量的水分就可以保证钛不至于腐蚀。但是钛在氟、氢氟酸或酸性氟化物溶液中，即使浓度很低也是不耐腐蚀的，而且几乎没有任何缓蚀剂可以利用，因此钛不推荐用于接触氟气氛的情形。酸性氟化物溶液由于存在氢氟酸，从而迅速腐蚀钛。然而某些与金属离子络合的氟化物，或极其稳定的氟化物（如氟碳化合物），一般也可能不会腐蚀钛。

3 河水、海水

钛在河水和海水中都具有非常优异的耐腐蚀性，尤其在海水中的耐腐蚀性更加可贵，可以毫不夸张地说，钛是所有天然水中最耐腐蚀的金属材料。钛在高温水及水蒸气（如>300℃）中可能有些变色或失光，甚至可能有少许增重，但是不会引起腐蚀。

钛在温度高达 260℃ 的海水中很耐腐蚀，钛管凝汽器在污染海水中已经使用 20 多年，只发现稍微变色而没有腐蚀迹象。由于钛在海水中既不腐蚀又无毒性，海生物附着是一个相当头疼的实际问题。工业纯钛在海水中的耐缝隙腐蚀、耐点腐蚀和耐冲击腐蚀性都比较理想，应力腐蚀和腐蚀疲劳的敏感性也不严重。在高速度流动海水（例如 36.6m/s）中，冲蚀速度有些提高。当海水中含有沙粒等磨擦性颗粒时，对于钛的耐冲蚀性有一些影响，但是不像铜合金和铝合金那样严重。在海水中，钛也是最理想的抗空泡腐蚀的材料。

4 无机酸

表 2-8 列出钛在一系列无机酸中的腐蚀速度，硫酸、盐酸、硝酸和磷酸是工业上最常见的无机酸介质。一般说来，钛在氧化性介质中（如硝酸，铬酸，次氯酸和高氯酸等）的耐腐蚀性较好，而在还原性酸中（如稀硫酸溶液，盐酸溶液等），由于氧化膜的钝性遭到破坏，腐蚀速度比较大，并且随温度和浓度的升高而增加。在还原性酸中，重金属盐的添加可以起到明显的缓蚀作用，钛钪合金和钛镍钼合金也比工业纯钛的耐腐蚀性提高很多。

硝酸作为氧化性酸的典型代表，钛在各种条件下的腐蚀速度，可以预计都是很低的，事实证明钛是硝酸溶液加热设备的最佳金属材料。钛制换热器经受

193℃左右的 60%硝酸，使用多年未发现腐蚀。在沸腾的 40%和 68%的硝酸中，开始有一些腐蚀，经过短时间之后钛的钝性恢复了，腐蚀速度又明显降低，可能与钛离子的缓蚀作用有关系。

在输送和生产硝酸时，钛具有广泛的应用，此时不锈钢显示均匀腐蚀或晶间腐蚀。在沸腾温度以下的硝酸中钛是很耐腐蚀的。但是在高温的硝酸中，钛的耐腐蚀性取决于硝酸的纯度。在高温的纯硝酸溶液或硝酸蒸汽下，当硝酸浓度处于 20~60%时腐蚀比较明显一些。各种金属离子即使含量很低，如 Si、Cr、Fe、Ti 等，也有减缓钛在高温硝酸溶液的腐蚀作用。在高温硝酸溶液中，钛比不锈钢显示出更强的耐腐蚀性。钛的腐蚀产物(Ti^{+4})，是一个非常好的硝酸腐蚀的缓蚀剂。

虽然钛一般对于各种浓度和温度的硝酸都是耐腐蚀的，但是必须着重指出的是，钛在红烟硝酸中具有着火的危险，国内外均有这方面的事故报道，所以不能用于红烟硝酸的系统之中。该事故的研究结果已经表明，着火反应总是紧接着激烈的腐蚀作用而发生的。腐蚀作用是在晶间发生的，并且留下非常分散的细小的钛颗粒，从而在氧化剂（如发烟硝酸）存在下引起着火。研究已经证明，着火反应必须在水含量低于 1.34%和 NO_2 含量高于 6%的情况下发生。

在常温的通空气的硫酸中，工业纯钛只能耐 5%以下的硫酸溶液，如果温度下降到 0℃左右，则硫酸浓度可以提高到 20%。如果温度提高到溶液沸腾，则硫酸浓度即使降到 0.5%也仍然会腐蚀的。在相同温度下，硫酸溶液中通入氮气，钛的腐蚀速度明显大于通空气的情况。这种腐蚀的规律在其他还原性无机酸中基本上相同。

在室温时，工业纯钛可以耐 7%以下的盐酸溶液，温度升高耐腐蚀性显著下降。而钛镍钼合金可以耐 9%的盐酸溶液，钛钯合金可以达到 27%。高价重金属离子，如铁、镍、铜、钼等，可以显著提高钛的耐腐蚀性，这是湿法冶金工业中钛已经成功用于盐酸系统的原因。

在室温时，工业纯钛可以耐 30%以下磷酸溶液的腐蚀。温度升高到 60℃，则只能耐 10%的磷酸溶液的腐蚀。温度为 100℃时，磷酸浓度则要下降到 2%左右，温度达到沸腾则又不加速钛的腐蚀。

5 有机酸及有机化合物

表 2-9 列出钛在有机化合物中的腐蚀速度，通常都是相当耐腐蚀的，但是它的实际耐腐蚀性还是与有机酸溶液的还原性与氧化性的大小有关系的。现在知道的有机酸中，只有为数不多的几个会腐蚀钛材，例如不通空气的热甲酸、热草酸、浓三氯乙酸等。而一旦通入空气之后，钛的腐蚀速度又明显下降了。有机化合物介质的含水量和空气都有利于钛维持其钝性，高温和无水的环境应该注意到有机化合物分解放氢的可能，这有可能导致钛的吸氢和氢脆的危险。尽管钛在有机化合物介质中的腐蚀并不严重，但是必须充分注意氢脆与应力腐蚀的敏感性。

钛可以耐宽泛浓度和温度范围乙酸溶液的腐蚀，并且已经用在 204℃和 67%的对苯二酸和己二酸中。在柠檬酸、酒石酸、单宁酸、乳酸等有机酸中都有很好的耐腐蚀性。

6 碱

如表 2-10 所示，钛在碱和碱性介质中具有很强的耐腐蚀性。不论是氢氧化钠、氢氧化钾，还是氢氧化铵、氢氧化钙、氢氧化镁，都是很耐腐蚀的。钛在沸

腾的饱和氢氧化钙、氢氧化镁和氢氧化铵中，腐蚀速度几乎为0。在高温高浓度的氢氧化钠溶液中，如188℃的50~73%溶液，腐蚀速度才可能超过1.09mm/a。尽管如此，钛在高温碱溶液中的氢脆敏感性不能忽视。当温度超过77℃，碱溶液的pH值大于12时，钛在碱溶液中的吸氢和氢脆可能性特别应该注意。

7 氢气氛

钛从含氢气的环境中是很容易吸收氢的，氢脆是钛的极其危险的破坏现象。当温度低于80℃时，只要没有大的拉应力，钛的吸氢速度极慢，基本上没有氢脆的危险。在无水含量的高温高压纯氢环境中，钛具有严重的吸氢倾向并导致氢脆。氢中的水含量可以显著阻止钛的吸氢作用，表2-15是在316℃、5.5Mpa的氢气氛中暴露96h，测定不同水含量对于钛的吸氢量影响。数据表明，当氢气氛中水含量大于2%时，吸氢量已经很小，当水含量大于22%以后，吸氢量基本上都等于0。

表 2-15 氢气中水含量对于钛吸氢量的影响

水含量/ %	吸氢量/ ppm	水含量/ %	吸氢量/ ppm
0	4486	5.3	17
0.5	5100	10.2	11
1.0	698	22.2	0
2.0	7	37.5	0
3.3	10	56.2	0

钛的表面状态对于吸氢的影响很大，其表面氧化膜的完整性，是氢向钛基体扩散渗透的有效屏障。表2-16表示三种不同表面状态（化学浸蚀的、表面铁沾污的、阳极氧化的）钛，在硅胶脱水和加热铂丝除氧的氢气氛中暴露96h后，测定钛的吸氢量。数据表明，阳极氧化的钛由于阳极氧化膜的有效屏障作用，吸氢量大幅度下降，甚至达到完全阻止吸氢作用。尽管如此，钛仍然不推荐在纯氢的环境中使用，即使阳极氧化的钛也是如此，因为只要阳极氧化膜局部损坏就会导致不可挽回的破坏性后果。

有关钛在溶液中的吸氢和氢脆的敏感性，将在本章5节中介绍。

表 2-16 不同表面状态对于钛吸氢的影响

温度/ °C	氢气压/ atm	吸氢量/ ppm		
		化学浸蚀的	表面铁沾污的	阳极氧化的
149	1	0	0	0
149	28	58	174	0
149	56	28	117	0
316	128	0	0	0
316	56	2586	5951	516
316		4480	13500	10000

8 氧气氛

钛在371℃以下可以抵抗空气的热氧化，表面生成浅黄色氧化膜。当温度升到426℃，随着热氧化膜厚度的增加，表面变成蓝色。温度继续上升到426℃以上，随着时间的延长生成很厚的氧化膜。当温度达到649℃以上之后，钛不再具

有抗氧化能力，由于吸收大量的氧引起钛材的发脆。

钛可以耐受各种大气的腐蚀，在海洋大气中曝露 24 年，其平均腐蚀速度可以忽略不计。但是在高氧含量的气氛中，应该密切注意着火和燃烧的可能。国外报道，环境的氧含量低于 35% 时不会发生着火，但是只要一旦起燃，即使氧含量低于 35% 也会迅速发展。着火危险往往发生在钛的新鲜表面，如断裂面或擦伤面等。

9 氮和氨气氛

钛与 538℃ 以上的纯氮反应生成金黄色的氮化钛表面膜，温度高于 816℃ 由于氮化钛的扩散引起钛的变脆。

钛在室温不会被无水的液体氨腐蚀，在 40℃ 的腐蚀速度也极低，另外也不受氨气氛的影响。但是氨气在 150℃ 以上分解，生成氢和氮，此时存在氢脆的可能性。实验已经表明 220℃ 以上的氨气氛中表面形成氢化物剥落，腐蚀速度达到 11.2mm/a。

10 二氧化硫和硫化氢气氛

钛在二氧化硫和硫化氢气氛中是耐腐蚀的（见表 2-12）。在硫化氢气体或硫化氢溶液中未发现腐蚀、吸氢或应力腐蚀开裂的问题。温度高达 260℃ 的硫化氢环境中，没有呈现钛的全面腐蚀和点腐蚀迹象。与铁形成电偶（包括铁污染）时硫化氢可能促进钛的吸氢作用，应该引起充分注意。

4.2. 钛的特殊腐蚀形态

上面虽然提到一些局部腐蚀的问题，但是所有的表格内容都是以钛的腐蚀速度出发加以讨论的。这里需要特别指出的是，腐蚀速度的概念基本上只适用于全面腐蚀或一般腐蚀的情况，对于钝化型金属（如本书涉及的金属钛）而言，腐蚀破坏通常不能以腐蚀速度，即单位面积的腐蚀失重或单位面积的腐蚀深度来表征。它们基本上是以局部腐蚀破坏的形式出现的，因此上述腐蚀数据的表格，充其量对于选材只具有参考意义。本章下面以“特殊腐蚀形态”为题提出的局部腐蚀，大部分对于金属钛来说，即使不是独有的，也都是特别突出的。在了解钛的全面腐蚀基础上，继续局部腐蚀的讨论，不仅仅是一种信息内容的补充，而且是钛的腐蚀性能的不可缺少的、决不可分的组成内容。

1 缝隙腐蚀

缝隙腐蚀是在紧密的隙间位置发生的局部腐蚀现象，隙间可以是结构产生的（如法兰连接面或垫片面、管与管板胀接处以及螺栓或铆钉的连接面等），也可以结垢或沉积物下的覆盖面引起的。早期认为钛在海水、盐雾中根本不发生缝隙腐蚀，后来在高温氯化物介质中（如海水热交换器），湿氯气中（如湿氯气列管式冷凝器），氧化剂缓蚀的盐酸溶液，甲酸和草酸溶液中等介质，都相继发生设备的缝隙腐蚀破坏。

钛的缝隙腐蚀与环境温度、氯化物种类和浓度、pH 值以及缝隙的大小和几何形状等许多因数有关。此外，钛与聚四氟乙烯、钛与石棉等非金属组成的缝隙，比钛与钛组成的缝隙更加具有缝隙腐蚀的敏感性。

综合国内外的研究和工业实践，钛的缝隙腐蚀具有以下特征和规律：

（1）缝隙腐蚀的发生都有一个孕育期，孕育期长短与许多因数有关，如环

境温度、氯化物种类和浓度、氧化剂浓度、与钛接触的材料、溶液的 pH 值以及缝隙的大小和几何形状等等。钛在氯化钠溶液中，氯离子浓度愈高、温度愈高、pH 值愈低，那么缝隙腐蚀的孕育期越短，也就是缝隙腐蚀的敏感性越强。

(2) 缝隙中的溶液成分和 pH 值，是与本体溶液完全不同的。一般说来，缝隙中的氧浓度较低、氯离子和氢离子浓度较高（pH 值低于本体溶液），缝隙内的 pH 值可下降到 <1 ，缝隙中的电极电位变得更负，从而使得缝隙中的钛处于活性状态。实验室电化学测定表明，各种卤化物离子的缝隙腐蚀电位顺序为： $Cl^- < Br^- < I^-$ ，即钛在氯化物中的缝隙腐蚀敏感性最大，这与钛的点腐蚀敏感性正好相反。

(3) 钛的缝隙腐蚀通常是在缝隙面的局部位置，而一般不会在整个缝隙面上全面发生腐蚀。缝隙腐蚀的孕育期结束之后，也就是一旦“成核”则由于自催化机理使得腐蚀迅速发展，最终导致局部穿孔而破坏。

(4) 钛缝隙腐蚀的发生过程中常常伴随吸氢，甚至使用金相显微镜可以观察到钛材中针状氢化物的存在。随着吸氢量的增加，表面的氢化物不断增加，使得腐蚀全面加快。与此同时，氢不断的渗透到金属内部，内部的氢化物沉淀可能成为应力腐蚀开裂的裂纹源，导致外应力作用下的开裂。

(5) 经过多年的研究，钛的缝隙腐蚀过程的物理图像已经比较清楚。简单地说，它分为两个阶段：孕育期和活性溶解期。

在孕育期的开始阶段，缝隙内外进行着同样的反应。其阴极反应消耗了缝隙溶液中的氧，当缝隙中氧贫乏之后，阴极反应只在缝隙外进行，缝隙内主要进行阳极反应——钛的阳极溶解。随着缝隙内钛离子的不断增加，为了维持缝隙中正负离子的电荷平衡，氯离子不断迁移进入缝隙中。同时钛离子在缝隙中积聚发生水解反应，生成白色的腐蚀产物氢氧化钛，氢氧化钛脱水之后的白色腐蚀产物经鉴定为 TiO_2 。水解反应使得缝隙内的 pH 值下降，进一步破坏了钛的钝态。所以缝隙腐蚀的孕育期一旦结束，其发展是非常迅速的，这就是所谓的“自催化作用”。

(6) 在钛的缝隙腐蚀的“几何因数”中，包括缝隙长度、缝隙宽度和缝隙内外的面积之比等因数。这些数值一般需要对于具体体系试验确定，并不是理论预测可以得到的。试验告诉我们，窄缝的缝隙腐蚀倾向比宽缝大得多，一般缝隙的宽度在 0.5mm 以下。

(7) 为了改善钛在还原性无机酸中的耐腐蚀性，降低缝隙腐蚀的敏感性，Ti-Pd 合金, Ti-Ni-Mo 合金都比工业纯钛性能优越，尤其是 Ti-Pd 合金。钛表面缝隙位置镀钯、热氧化或阳极氧化等表面处理技术均可以改善耐缝隙腐蚀的性能。

2 点腐蚀

点腐蚀是钝化型金属所特有的一种腐蚀形式。钛的抗点腐蚀性能与不锈钢或铝合金相比较，是十分优秀的。由于钛在高温浓氯化物溶液中应用日益增加，钛制设备的点腐蚀事例逐渐增多。电解锌中的钛制阳极篮，氯化锌溶液中加热的钛制盘管，175℃72%氯化钙溶液的钛制球阀都发生过点腐蚀破坏的事例。一般而言，钛的点腐蚀比缝隙腐蚀更加困难，缝隙腐蚀通常是以缝隙面上的点腐蚀形式出现的。

电化学技术可以测定金属的点腐蚀电位，从而比较金属的点腐蚀的倾向。如果点腐蚀电位超过表面氧化膜的破裂电位，则氧化膜发生点腐蚀，这应该是一种简单的实验方法，但是不见得是万能的判别试验，充其量只是一个比较试验方

法。

综合国内外的研究和工业实践，钛的点腐蚀具有以下特征和规律：

(1) 在氯化物或溴化物溶液中，温度升高提高钛的点腐蚀敏感性。pH 值对于钛抗点腐蚀的能力实际上影响不大，然而电化学测量表明 pH 值对于点腐蚀电位的影响比较敏感。这里提出一个非常实际的问题，电化学测量尽管是一个快速简单的比较试验方法，但是不能完全代替实际的点腐蚀试验。实验数据表明，钛在硫酸盐或磷酸盐溶液中的破裂电位非常高，大约在 100V 左右，不至于担心点腐蚀的问题。而钛在氯化物溶液中的破裂点约为 8~10V，溴化物或碘化物溶液可能只有 1V 左右，因此有理由担心钛在卤化物溶液中点腐蚀的可能性。但是具体判断点腐蚀的可能性时，还必须依靠点腐蚀的实际试验，而不是仅仅依靠点腐蚀电位的比较。

(2) 钛中铁含量高的时候，其耐点腐蚀的能力下降，金属钛中的钛铁(Ti-Fe)相，通常是点腐蚀的成核位置。氯碱工业中使用的氧化钎涂层钛阳极，当杂质铁的含量较高时，由于钛自身的点腐蚀而使得氧化钎涂层遭到破坏。

(3) 表面预处理状态对于点腐蚀有明显影响。表 2-17 列出四种表面预处理方法对于点腐蚀电位的影响，热氧化和阳极氧化的表面，其点腐蚀电位最高，即点腐蚀敏感性最小；湿砂纸抛光的表面，点腐蚀的敏感性最大。在同一种表面预处理的条件下，3 级工业纯钛的点腐蚀电位最高，表明点腐蚀的敏感性最小。表 2-17 中三种级别的工业纯钛，其氧的含量分别为：1 级是 0.0655%，2 级是 0.0955%，3 级是 0.2145%。因此钛的氧含量提高可以提高点腐蚀电位，表示钛的抗点腐蚀性能得到改善。

表 2-17 表面预处理状态对于工业纯钛点腐蚀电位的影响（沸腾 1%NaBr,pH=6）

表面预处理条件	点腐蚀电位, V(SCE)		
	1 级	2 级	3 级
400 湿砂纸抛光	1.05	1.16	1.23
700℃/10min 真空退火	1.21	1.37	1.43
2% 硫酸,2V/10min 阳极氧化	1.24	1.39	1.42
600℃空气/10min 热氧化	1.16	1.30	1.35

(4) 表面粗糙，或者用锌、铁、铝、锰或铜摩擦的钛表面，均促进点腐蚀的发生。某些阴离子（如硫酸根，硝酸根，铬酸根，磷酸根和碳酸根）可以提高钛的抗点腐蚀性能。

(5) 点腐蚀的发生和发展一般有三个阶段：即成核、生长和再钝化。点腐蚀的成核条件是钛所处的电位高于膜的破裂电位，点腐蚀电流随时间的增长表明成核之后腐蚀点（孔）的生长情况。但是由于腐蚀孔的总面积并不是固定不变的，所以电流大小不可能作为腐蚀孔生长的定量尺度。再钝化抑制“点腐蚀”的发展，在某些情形下点腐蚀可能停留在第 2 阶段，第 3 阶段不一定出现，此时原来的腐蚀孔停止发展。这大致可以由以下情形引起的，表面氧化膜的不均匀性消除或改善，腐蚀孔内的电位变动（如孔中电阻增加）而发生钝化，金属表面电位发生变化（如电化学保护）等。

3 电偶腐蚀

电偶腐蚀是异种金属在电解质溶液中接触（包括电接触），由于金属的稳态电位的差异，引起一种金属加快另一种金属腐蚀（即阳极溶解）的现象。钛的氧化膜非常稳定，一般总是处于阴极状态，电偶腐蚀不会加快钛的阳极溶解。但是必须注意钛在阴极状态下的吸氢而最终导致氢脆，同时需要防止偶接金属（如铝，铜，锌等）的加快腐蚀。金属的电偶腐蚀大小取决于偶接金属在介质中的电偶序的差别，读者可查询本章的参考文献[1]、[6]和[7]。

4 焊区腐蚀

钛制设备不可避免焊接操作，因此钛的焊区择优腐蚀时有报道。焊区包括焊缝（熔化区），热影响区（常分为高温热影响区和低温热影响区）及基体母材。焊区腐蚀不论发生在焊缝，热影响区或热影响区与母材的交界位置，都是与金属的组织结构变化及第二相的析出相关联的。现实操作中需要特别注意的是，有些所谓的“焊区腐蚀”实际并非焊区的组织变化引起的，应该注意鉴别切勿误判。作者曾经发现焊接操作失误造成铁污染，由此加快焊区的吸氢而加快腐蚀。也有焊接法兰的焊接面处于缝隙面上，疑为焊区腐蚀实为缝隙腐蚀。

国内发现的焊区腐蚀的钛制设备有，浓缩柠檬酸的列管式热交换器，回收电镀铬溶液（含氟硼酸根）的薄膜蒸发器，输送氯化氢气体的焊接钛管等，它们都发生在焊区的热影响区与母材的交界处，形成明显的腐蚀沟槽。国外也报道过硝酸，二氧化氯，含氧化剂的乙酸，含二氧化钛的硫酸，含氟硼酸盐或氟硅酸盐的电镀液等，都有焊区优先腐蚀的事例。

钛的焊区腐蚀与钛中的铁含量和其他 β -稳定元素的含量有关，我国对于各级别工业纯钛中铁含量的规定，分别为 0.15%（TA1），0.30%（TA2）和 0.40%（TA3）。这些数据均超过铁在钛中的固溶度极限，因此必然存在 Ti-Fe 第二相的析出。铁在 α -钛中固溶度约为 0.05~0.10%，为了防止焊区腐蚀的发生，英国的规范规定在硝酸体系中，钛中的铁镍总含量应低于 0.05%。焊区腐蚀的原因常常与焊区中晶间的第二相金属间化合物的择优阳极溶解有关系，其腐蚀形态、特征和机制与不锈钢或锆的焊区晶间腐蚀的本质相仿。由于在钛的焊接过程中，必然引起 Ti-Fe 第二相析出的数量、大小、形态及分布的差异，从而明显制约钛焊区腐蚀的本质和速度。

5 吸氢与氢脆

钛的吸氢和氢脆是钛制设备腐蚀破坏的重要原因，即使上述的腐蚀形态中也难于完全排除氢的影响。钛是一个活性很强的金属，非常容易吸氢，当氢含量达到 80~150ppm 时，利用金相显微镜就可以观察到针状氢化物相析出。随着氢含量进一步提高，氢化物的数量增加，体积增大。钛的吸氢形成氢化物导致腐蚀破坏的情况大致如下几种情况：

（1）如果氢的扩散速度较慢，氢化物主要集中在钛表面，则表面氢化物发生脆性剥落而引起腐蚀加快；

（2）氢在应力作用下扩散到应力场集中的位置形成氢化物，由于内部微裂纹在应力作用下的扩散贯通，形成氢致开裂；

（3）钛基体全面大量吸氢，导致钛材的氢脆破坏。上述三种情形，尤其是后两种情形，并不是腐蚀加快的问题，因此对于钛制设备的破坏常常是致命的。

国内工业实践印证许多钛制设备氢脆破坏的事例，氯乙烯生产装置、尿素合成塔和真空制盐一效罐等都是氢脆破坏的典型事例，还有更多的氢脆事故伴生

在其他的腐蚀形态中，详情请参阅本章文献[1]p. 105~p. 106。

综合国内外研究和工业实践，钛的氢脆具有如下特点和规律：

(1) 钛的氢脆破坏属于氢化物型氢脆破坏，氢化物型氢脆的特点是在高速变形下才出现脆性断裂，而在低速变形时，一般可能不出现氢脆敏感性。当钛中氢含量高于 0.03% 时才会影响断面收缩率，而氢含量低于 0.05% 时，拉伸强度、屈服强度和延伸率基本不变。这表明常规力学性能对于判断钛的氢脆是不敏感的。

(2) 钛被铁器擦伤和污染的位置，由于钛的表面镶嵌了铁的微粒，常常是点腐蚀的引发点，又是氢进入的突破口。而固溶在钛中的杂质铁，甚至作为第二相存在富铁相，对于点腐蚀或吸氢和氢脆都并不敏感。

(3) 钛的氢脆敏感性与点腐蚀一样，表面预处理状态的影响很大。阳极氧化或热氧化的表面抗吸氢和氢脆的能力最强，酸洗（硝酸加氢氟酸）或退火的表面次之，机械磨光或机械喷砂的表面抗吸氢和氢脆的能力最差。这表明处于活性状态的钛总是容易吸氢的，钛表面完整的氧化膜是阻止吸氢从而防止氢脆的有效屏障。

(4) 钛吸氢达到固溶度以后，可以形成氢化物相(即 TiH_x) 析出。而钛的 α 和 β 两种形态的氢的固溶度是不同的，请见表 2-18 所示。

表 2-18 氢在不同温度下在两种钛结构中的固溶度

钛的结构	温度/ °C	原子分数/ %	质量分数/ %
α -	室温	0.1	0.002
α -	300	8	0.18
β -	300	44	0.99

(5) 钛的吸氢通常通过下列途径发生： 1) 高温 ($>300^\circ\text{C}$) 的氢气氛或含氢气氛； 2) 缝隙腐蚀或还原性无机酸腐蚀时产生的初生态氢； 3) 电偶腐蚀或阴极保护时产生的氢； 4) 海水电解中钛处于阴极状态（电位 $<0.70\text{V}$ ）。为此，为了确保钛不致吸氢，至少应该将钛在海水中的电位控制在 -0.70V 以上。

(6) 钛的氢脆环境可以是氢气氛或者电解过程中初生态氢，前者为分子氢（即氢气），后者是初生态的原子氢，因此具有更强的化学活性，更容易被钛吸收。在钛腐蚀过程中产生的氢，或者电解时处于阴极状态产生的氢就是初生的原子态的氢。

(7) 氢气氛中的水含量对于钛的吸氢量影响很大。图 2-19 是在 316°C ， 5.5Mpa 的氢气氛中，水含量对于钛吸氢的影响。钛在干的氢气氛中吸氢最强，添加一定量的水显著降低吸氢量。一般说来，氢气氛中含水量达到 2%（质量分数）阻抑吸氢效果已经相当明显，这个规律与干氯气中水含量对于着火的影响是可以对应的。

表 2-19 氢气氛中水含量对于钛吸氢的影响

氢气中水的质量分数/ %	吸氢量/ 10^{-6}	氢气中水的质量分数/ %	吸氢量/ 10^{-6}
0	4486	5.3	17
0.5	5100	10.2	11
1.0	698	22.5	0
2.0	7	37.5	0

3.3	10	56.2	0
-----	----	------	---

(8) 在 pH 值位于 3~12 范围中, 钛的氧化膜是稳定的, 它是氢渗透的有效屏障。在上述 pH 范围内, 短期阴极充氢试验没有发现吸氢现象。如果 pH 值在上述范围之外, 预计氧化膜是不稳定的, 因此保护作用很低, 氧化膜保护性的缺损有利于氢进入钛基体。长期试验表明在中性盐水中, 阴极电位低于-0.7V 时能够引起氢吸收。在非常大的阴极电流密度下 (电极电位比-1.0V SCE 更负), 可以加速氢吸收并最终导致室温下的氢脆现象。

6 应力腐蚀开裂

钛合金的应力腐蚀开裂 (SCC), 曾经是国内外非常活跃的研究课题之一, 尤其是航空航天领域更加得到关注。工业实践表明在化学工业中使用的钛合金, 大多数是非常耐应力腐蚀开裂的。只有在一些特殊的介质下, 如纯甲醇、发烟硝酸、四氧化氮的卤化物水溶液, 以及液态金属钙、汞中可能发生应力腐蚀开裂。工业实践证明, 实际发生的应力腐蚀开裂的事故, 远比实验室发现的应力腐蚀敏感性少得多。

应力腐蚀敏感性与介质成分、pH 值、电位、温度, 甚至介质的粘度等因素有关。添加卤素离子提高应力腐蚀的敏感性, 并随离子浓度的提高而加大。温度升高和粘度下降可以加快开裂的速度。

应力腐蚀开裂机理至今仍然没有完全统一, 目前主要有应力加速阳极溶解和氢在裂纹顶端富集两大类观点, 实际上也许并不一定是针锋相对不可调和的观点, 它们可能分别适合于不同的情况。然而大量实践表明, 氢致开裂是应力腐蚀开裂的很重要的原因, 尤其在通用工业 (如化学工业) 中发现的 SCC 开裂现象。