

钛和钛合金

在化学工业上的应用

〔苏〕姆·纳·福金等著
丁振威译 谢世杰校

TAIHE TAIHEJIN ZAIHUAXUE
GONGYE SHANG
DE YING YONG

上海科学技术文献出版社

77.503

钛和钛合金在化学工业上的应用

〔苏〕姆·纳·福金等著

丁振威译 谢世杰校

上海科学技术文献出版社

内 容 简 介

钛和钛合金是一种新型优良的耐腐蚀金属材料,国外已广泛应用于制造同各种强腐蚀介质接触的大型化工设备、管道、泵、阀门等制件。

本书详细地介绍了国外钛和钛合金在化学工业中使用条件及实例。全书共分五章:钛和钛合金的物理机械性能及工艺性能;钛的耐腐蚀性;钛腐蚀的特殊形式;钛设备的应用经验;苏制钛设备的技术特性。

本书可供从事化工设备研究、设计、制造、应用以及防腐蚀方面的科技人员参考,也可供高等院校以及中等专科学校有关专业师生阅读。

Титан и его сплавы в химической промышленности

Фокин М. Н. 等

Издательство «Химия», Ленинградское

отделение, 1978

序 言

化学工业发展到现代水平,对已有的和正在兴建的许多生产部门中设备的使用寿命和可靠性提出了新的、更高的要求,因为在这些生产部门中所用的工艺介质对大多数普通金属和合金具有高度的腐蚀性。

现代化工技术发展的方向之一是扩大单元设备和车间的生产能力^[1]。如果不能更加有效地挖掘材料的潜力,提高设备的使用寿命和可靠性,那么要提高设备效率是不可能的。由于单产大的设备损坏而导致那怕是1小时的停产,也会造成巨大的损失。

应用钛和钛合金对有效地解决上述问题具有重要意义。因为钛和以钛为基料的合金不但对腐蚀介质具有高度的耐腐蚀性,而且还具有良好的物理机械性能和较好的加工工艺性能等。

由于镍在世界市场上比较短缺,最近10~15年内,各国科技工作者正在加紧寻找最常用的不锈钢18-10和17-13-2的代用品。为此苏、美、日正在更大规模地组织生产并合理应用省镍的合金以及钛和以钛为基料的合金。这方面工作的重要性,在对有关不锈钢和极其短缺的金属的特别节约措施中也可反映出来^[2]。

在化工设备中,钛的应用正在逐年增加。各种用途的设备、管道、配件、泵等正成功地用于苏联100家化工企业的约170个生产部门。

应用钛可使机械设备结构的可靠性提高,使单台设备的金属用量减少,设备使用寿命延长10~20倍。此为工艺过程自动化提供了广泛的可能性,使大、小修理的规模大大缩小、产品质量显著提高、劳动卫生条件改善。有一些新的工艺过程,应用传统的结构材料时是不能实现的,而应用了钛就有可能付诸实施^[4,5]。

由于钛在化学工业中的应用不断增长,将各企业和研究单位对钛和钛合金腐蚀行为的研究结果以及有关设备的使用经验作及时而完整的报道,具有特别重要的意义。从英国的经验中可以看出这种情报工作的重要性,如该国建立了一个专门的委员会,对腐蚀方面的状况进行了两年分析。确定由于腐蚀而造成的直接损失为13.65亿英镑,如能通过及时掌握各企业、研究和设计中心有关现代化材料以及防腐方法方面的情报,就可以使该损失减少3.1亿英镑,即约减少四分之一^[6]。

文献[7~10]早已对钛的腐蚀特性进行了不同程度的系统整理并作了介绍。不过,其中有些是希有文献,而有些则已过时了。

本书试图对钛腐蚀性能的研究结果与钛用作化工设备结构材料的实际经验之间复杂的相互关系作一全面的考察。可以预料,本书会有不足之处。作者非常欢迎各种批评意见。

Фокін М. Н. 等

目 录

第一章 钛和钛合金的物理机械性能及工艺性能	(1)
§ 1 碘化物法钛和工业纯钛的物理机械性能	(1)
§ 2 钛合金的分类及其机械性能	(3)
§ 3 钛的半制品	(5)
§ 4 工业纯钛的加工	(6)
第二章 钛的耐腐蚀性能	(8)
§ 1 钛的热力学特性、电化学性能和可钝化性	(8)
§ 2 钛在无机酸中的耐腐蚀性	(16)
§ 3 钛在碱液及过氧化氢溶液中的耐腐蚀性	(20)
§ 4 钛在主要化工生产介质中的耐腐蚀性	(20)
第三章 钛腐蚀的特殊形式	(52)
§ 1 钛在含氢介质中的应用条件	(52)
§ 2 钛在含氧介质中的应用条件	(54)
§ 3 钛在应力状态下的腐蚀行为	(55)
§ 4 钛在氯化物溶液中的稳定性及其点腐蚀	(59)
§ 5 钛的间隙腐蚀	(65)
§ 6 钛的接触腐蚀	(73)
§ 7 钛焊接处的腐蚀	(75)
第四章 钛设备的应用经验	(77)
§ 1 应用钛设备的主要化工生产部门	(77)
§ 2 钛设备的种类及其在化学工业中应用的特点	(96)
§ 3 钛在国外化学工业中应用的规模和特点	(101)
第五章 苏制钛设备的技术特性	(104)
参考文献	(116)

第一章 钛和钛合金的物理机械性能及工艺性能

§ 1 碘化物法钛和工业纯钛的物理机械性能

钛是位于门捷列夫元素周期表第 IV 族副族 B 的一个过渡元素。钛有两个同素异形体: 在多晶型转化温度 (882.5°C) 以下为 α 钛, 它具有密排六方晶格; 当温度高于多晶型转化温度但低于熔点时, 为 β 钛, 它具有体心立方晶格。 α 钛在 25°C 下密度为 4.51克/厘米^3 , β 钛在 900°C 下密度为 4.32克/厘米^3 。 α 钛的晶格常数如下: $a=0.2950\text{毫微米}$; $c=0.4683\text{毫微米}$; $c/a=1.587$; 在 900°C 下, β 钛的 $a=0.3306\text{毫微米}$; 在 25°C 下, $a=0.3282\text{毫微米}$ [12]。就密度而论, 钛位于铝和铁之间, 就其在地壳中的分布量而论, 它在蕴藏量最大的金属中名列第四 (仅次于铝、铁、镁)。

高纯钛是一种强度低、塑性大的金属。纯度最高的钛是用碘化物法 (即通过真空加热并使 TiI_4 离解) 而制得。碘化物法钛含有 0.05% 杂质, 主要是些金属杂质, 其极限强度 $\sigma_B=215\sim 255\text{兆牛顿/米}^2$; 屈服点 $\sigma_{0.2}=120\sim 170\text{兆牛顿/米}^2$; 伸长率 $\delta_5=50\sim 60\%$; 断面收缩率 $\Psi=70\sim 80\%$; 布氏硬度 $\text{HB}\approx 1275\text{兆牛顿/米}^2$, 冲击韧度 $a_H>250\text{焦耳/厘米}^2$ 。碘化物法钛的弹性特征如下: 体积弹性模量 $K=123\times 10^3\text{兆牛顿/米}^2$; 标准弹性模量或杨氏模量 $E=10.6\times 10^4\text{兆牛顿/米}^2$; 剪切模量 $G=40\times 10^3\text{兆牛顿/米}^2$; 泊松系数 $\mu=0.34$ [13]。

不过, 碘化物法钛由于强度较低, 在工业中基本没有获得应用。工业纯钛含有少量铁、硅、氢、氧和氮 (表 1) 等杂质。这些元素的存在, 即使数量很少, 就能使钛的强度大大提高, 并且使它在室温下的塑性显著降低。工业纯钛与其它金属结构材料物理机械性能的比较如表 2 所示。

表 1 工业纯钛的化学组成 [13]

钛的牌号	杂质, % 重量, 不超过						
	Fe	Si	C	O ₂	N ₂	H ₂	其它杂质
BT1-1	0.30	0.12	0.08	0.15	0.05	0.012	0.3
BT1-0	0.25	0.10	0.07	0.12	0.04	0.010	0.3
BT1-00	0.20	0.08	0.05	0.10	0.04	0.008	—

工业钛和所有的工业钛合金都是顺磁性的。

牌号为 BT1-00 和 BT1-0 的钛的典型机械性能如图 1 和表 3 所示。在进行设计计算时, 最好取用下列弹性特性值: $E=11\times 10^4\text{兆牛顿/米}^2$; $G=4.02\times 10^4\text{兆牛顿/米}^2$, $\mu=0.32$; $K=10.18\times 10^4\text{兆牛顿/米}^2$ 。

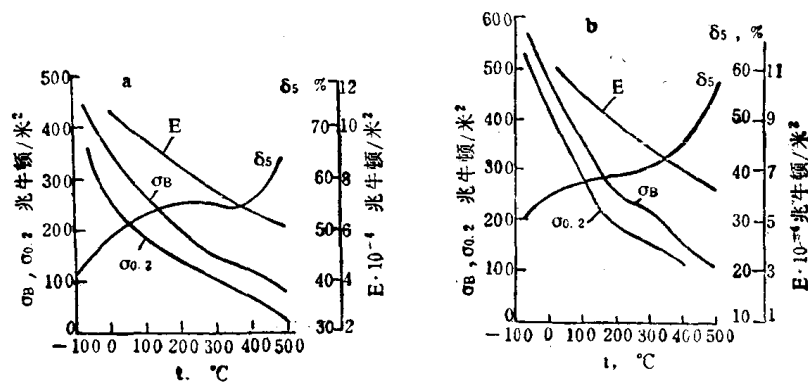


图1 钛 BT1-00(a)和 BT1-0(b)在瞬时断裂时(板厚 1.0 毫米)的机械性能与试验温度的关系^[14]

钛 BT1-0 和 BT1-00 的主要热物理性能如表 4 所示。

表 2 工业纯钛与一些结构金属及合金的物理机械性能^[14, 15]

性 能	工业纯钛	铜	铝	镁	碳钢	不 锈 钢 X18H9T	蒙 乃 尔 合 金	哈斯特洛依 C
密度, 克/厘米 ³	4.51	8.94	2.7	1.74	7.86	7.9	8.83	8.94
杨氏模量 $E \times 10^{-4}$ 兆牛顿/米 ²	11	12	6.85	4.5	20	20	15.8~18	16.8
极限强度, 兆牛顿/米 ²	390~540	195~390	88~147	175~215	294~324	490	440~490	830~880
屈服点, 兆牛顿/米 ²	294~362	78~340	78~98	88~137	175~196	196	147~245	390~450
伸长率, %	25~30	30~50	25~30	3~8	33~35	40	40~45	38~46
线膨胀系数 (0~100°C) $\alpha \times 10^6$, K ⁻¹	8.9	16.4	24	25.7	11.9	16.0	14.0	11.3
熔点, °C	1665	1083	660	650	1535	1500	1300~1350	1270~1305
20°C 时的导热系数, 瓦/米·K	19.2	386	239	147	71.3	15.9	26	12.5
20°C 时的电阻, 欧·米	0.554	0.017	0.027	0.044	0.1	0.730	0.48	1.330
50°C 时的比热, 千焦耳/公斤·K	0.50	0.39	0.882	1.02	0.458	0.502	0.53	0.385

表 3 钛 BT1-0 和 BT1-00 的机械性能^[14]

机 械 性 能	BT1-0					BT1-00			
	半 成 品	试 验 温 度, °C				半 成 品	试 验 温 度, °C		
		20	200	300	400		20	200	300
布氏硬度 (HB10/3000/30) 兆牛顿/米 ²	—	(12.8~16) · 10 ²	—	—	—	—	(11.4~14.6) · 10 ²	—	—
冲击韧性, 焦耳/厘米 ²	直径为 20 毫米的棒材	120	—	—	—	直径为 20 毫米的棒材	150	—	—
静负荷下的切痕灵敏度	1 毫米厚的板材	1.45	—	—	—	1.5 毫米厚的板材	1.50	—	—
100 小时持久强度极限, 兆牛顿/米 ² , 不低于	1 毫米厚的板材	—	235	157	—	1.5 毫米厚的板材	—	216	186
100 小时内蠕变极限, 兆牛顿/米 ² , 不低于	1 毫米厚的板材	—	167	118	—	1.5 毫米厚的板材	—	137	—
10 ⁷ 周期作用后的疲劳极限, 兆牛顿/米 ² , 不低于	1 毫米厚的板材	225	196	176	147	1.5 毫米厚的板材	157	—	108
在 $\sigma = 0.7\sigma_B$ 的条件下抗静 负荷重复作用的强度, 周期数	1 毫米厚的板材	16000	—	—	—	1.5 毫米厚的板材	22800	—	—
冲击弯曲时的靱裂灵敏度 $\alpha_{T.Y}$, 焦耳/厘米 ²	1 毫米厚的板材	100	—	—	—	1.5 毫米厚的板材	130	—	—

表4 钛 BT1-0 和 BT1-00 的热物理性能

性 能	温 度, °C						
	20	100	200	300	400	500	600
导热系数 λ , 瓦/米·K	19.25	18.8	18.4	18.0	18.0	18.0	18.0
比热 C , 千焦耳/(公斤·K)	—	0.502	0.548	0.565	0.585	0.631	0.670
	20~100	100~200	200~300	300~400	400~500	500~600	600~700
线膨胀系数 $\alpha \cdot 10^6$, K ⁻¹	8.8	8.9	9.3	9.8	10.2	10.4	10.5

§2 钛合金的分类及其机械性能

苏联正在生产具有各种性能的钛合金。

C. Г. Глазун^[16] 将参与合金形成的元素按其对钛多晶现象的影响分成三类:

1. 能提高 α 相稳定性的元素。在各种金属中, 铝属于 α 相稳定剂, 几乎在所有的工业钛合金中都含有这种合金组分。

2. 能提高 β 相稳定性的元素。这种 β 相稳定剂又可再分成两小类。铬、锰、铁、镍、铅、铍、钴属第一小类。当它们与钛组成合金时, 在相当低的温度下才会发生 β 相不均匀共熔体分解。这类元素叫做 β 相不均匀共熔体稳定剂。钒、钼、铌、钽、钨属于第二小类, 当它们与钛组成合金时, β 相溶体一直可保持到室温。这些元素称为 β 相的同晶形稳定剂。

3. 象锡、锆那样对 α 及 β 相的稳定性影响不明显的元素属于第三类元素。

在退火状态下的大多数工业钛合金的结构呈现为 α 相和 β 相或 $(\alpha+\beta)$ 相。只有几种其它国家的合金具有 α 相和金属间互化物的结构。因此, 钛合金可分为如下几类^[16]:

1. α 合金, 它的组织结构是由 α 相组成的;
2. 假 α 合金, 它的组织结构是由 α 相和少量(不超过 5%) β 相组成的;
3. $\alpha+\beta$ 合金, 它的组织结构是由 α 相和 β 相组成的;
4. 假 β 合金, 它的组织结构在正火后虽然是由亚稳态的 β 相所组成, 但其性能却接近于含有较多 β 相的 $\alpha+\beta$ 合金。

表5所示的是苏联应用的钛合金的化学组成。

热处理并不能使 α 钛合金强化。这种合金的宝贵性能在于它具有良好的可焊性。现用的 α 型和假 α 型钛合金的机械性能如表6所示。

BT5-1 型合金和国外与之类似的 Ti-5% Al-2.5% Sn 合金已得到十分广泛的应用。通过压力加工, 可将这种合金厚板材制成各种半成品, 其中包括薄板材、带材、厚板材、锻件、冲件、型材、管材及线材。在国外, 1969 年合金 Ti-5% Al-2.5% Sn 的产量占钛合金总产量的 20%^[18]。

合金 OT4-0、OT4-1 和 OT-4 是工艺性最佳的钛合金, 无论在热加工还是冷加工时, 它们的变形性能都很好, 主要用于制作板材、带材和扁材, 也可用它制得锻件、棒材、管材、型材及焊条。板材冲压的一些主要工序(延伸、弯曲、卷边等)都是在冷作条件下进行的。这类合金很易用各种方法进行焊接。随着该类合金中铝和锰含量的增加, 合金强度提高, 而塑性和工艺性能变差。

表 6 钛合金的化学组成^[18,17]

合金类别	合金牌号	合金元素含量, % (重量)						
		Al	Mn	V	Mo	Cr	Si	其它元素
α	BT5	4.3~6.2	—	—	—	—	—	2.0~3.0 Sn
	BT5-1	4.5~6.0	—	—	—	—	—	0.2 Pd
	4200	—	—	—	—	—	—	—
假 α	OT4-0	0.2~1.4	0.2~1.3	—	—	—	—	—
	OT4-1	1.0~2.5	0.7~2.0	—	—	—	—	—
	OT4	3.5~5.0	0.8~2.0	—	—	—	—	—
	BT18	7.2~8.2	—	—	0.2~1.0	—	0.18~0.5	0.5~1.5 Nb; 10~12 Zr
	BT20	6.0~7.5	—	0.3~1.8	0.5~2.0	—	—	1.5~2.0 Zr
	AT3	2.5~3.5	—	—	—	0.4~0.9	0.25~0.6	0.1 B; 0.25~0.6 Fe
	AT6	5.0~6.5	—	—	—	0.4~0.9	0.25~0.6	0.1 B; 0.25~0.6 Fe
	ΠT-7M	1.8~2.5	—	—	—	—	—	2~3 Zr
	ΠT-3B	3.5~5.0	—	1.5~2.5	—	—	—	—
$\alpha+\beta$	BT6C	5~6.5	—	3.5~4.5	—	—	—	—
	BT6	5.5~7.0	—	4.2~6.0	—	—	—	—
	BT8	6.0~7.3	—	—	2.8~3.8	—	0.20~0.40	—
	BT9	5.8~7.0	—	—	2.8~3.8	—	0.20~0.36	0.8~2.5 Zr
	BT14	4.5~6.3	—	0.9~1.9	2.5~3.8	—	—	—
	BT16	1.6~3.0	—	4.0~5.0	4.5~5.5	—	—	—
	BT3-1	5.5~7.0	—	—	2.0~3.0	1.0~2.5	0.15~0.40	0.2~0.7 Fe
	BT22	4.0~5.7	—	4~5.5	4.5~5	0.5~2	—	0.5~1.5 Fe
假 β	BT15	2.3~3.6	—	—	6.8~8.0	9.5~11.0	—	1 Zr
	4201	—	—	—	31~35	—	0.10	0.25 Fe

表 6 在退火状态下的 α 和假 α 工业钛合金(锻件、冲件)的典型机械性能^[18]

合金牌号	σ_B , 兆牛顿/米 ²	δ_5 , %	ψ , %	α_H , 焦耳/厘米 ²
BT5	785~980	10~14	25~40	30~60
BT5-1	785~980	10~15	25~40	40~80
OT4-0	490~635	15	45	70
OT4-1	590~735	15~25	35~70	50~120
OT4	685~880	10~20	34~55	35~100
OT4-2	980~1080	10~13	30~36	—
BT18	930~1080	14~22	24~54	20~45

合金 OT4-0 用于取代苏联早期生产的并在机械制造工业上已被广泛应用的工业钛 BT1-1 和 BT1-2。虽然 OT4-0 的强度和塑性与 BT1-1 及 BT1-2 相同,但是 OT4-0 合金具有更佳的瞬时和持久耐热强度特性。

在英国生产的钛合金 Ti-2%Cu 中,Cu 的含量相当于其在 α -钛相中的极限溶解度。这是一些具有 α 相结构并生成金属间互化合物的合金。在退火和淬火状态下,这种合金具有象工业钛那样的工艺性能。时效处理中,这种合金由于分散硬化的结果,其强度会提高 30~50%,极限强度达到 735~785 兆牛顿/米²。在英国,这种钛合金 Ti-2%Cu 是在制成板材和扁材的形式后供应的。这种合金可以进行焊接,而且焊缝的塑性与主体金属的塑

性基本相同^[13]。

工业上成批生产的主要品种 $\alpha + \beta$ 合金的机械性能如表 7 所示。国外应用最广泛的是 Ti-6%Al-4%V。1969 年,在用钛和钛合金制的半成品总数中,有 50% 是用这种合金制造的^[13]。苏联应用的这种系统的合金有两个相近品种——BT6 和 BT6C, 它们具有良好的综合性能,包括强度、塑性和工艺性能等。用 BT6 和 BT6C 可制成板材、棒材、管材、锻件和冲压件。与其它 $\alpha + \beta$ 合金相比,这种合金的突出优点是具有良好的可焊性。

表 7 工业 $\alpha + \beta$ 钛合金的典型机械性能

合金牌号	半 成 品	退 火 后					淬火和时效处理后		
		σ_B , 兆牛顿/米 ²	δ_5 , %	Ψ , %	σ_{-1} , 兆牛顿/米 ²	a_H , 焦耳/厘米 ²	σ_B , 兆牛顿/米 ²	δ , %	Ψ , %
BT3-1	冲件	1020~1160	14~20	45~60	390~490	30~40	1130~1180	0~12	32~48
BT6	冲件	930~1080	10~13	35~60	—	40~45	1080~1225	6	20
BT8	冲件	1030~1225	10~18	32~55	440~490	30~50	1175	6	20
BT9	冲件	1080~1275	8~14	—	—	30~50	1175	6	20
BT14	冲件	835	15	62.5	—	90	1110~1275	7~15	17~42
BT14	薄板材	910~1080	10	—	—	—	1150~1230	6~8	—
BT16	板材,厚1.2毫米	825~1020	8~22	—	—	—	1130~1325	4~16	—
BT22	棒材	1130~1340	10~17	20~65	—	—	—	—	—

大多数 $\alpha + \beta$ 钛合金是不可焊接的或只具有有限的可焊性,这是因为在焊缝附近的区域和受热作用的区域中塑性会显著下降之故。文献[19]指出,对于大多数这类合金来讲,可保证获得优质的焊接接头,焊接之后冷却速度的允许范围是很狭小的。但要在实践中实施这种规范会遇到严重的困难。

合金 BT14 含有较少量的 β -稳定剂,因而它的 β 相含量较少。合金 BT14 兼具在淬火状态下的优良工艺性能和时效后的高强度。它在室温下变形性能良好,并可用各种焊接方法实现令人满意的焊接。焊接后必须退火。它可用来制造耐温达 400°C 的载荷部件。

经热处理增强的 β 钛合金具有非常高的单位强度。极限强度为 1440 兆牛顿/米² 的钛合金,其比强度相当于极限强度为 2500 兆牛顿/米² 的钢。但是由于在这种合金中存在着亚稳态的 β 相,故热稳定性不高,只能在 350°C 以下使用。

β 合金的特点是晶粒增长的倾向性大,造成焊接困难。由于 β 相的分解造成焊接处塑性较低,从而导致金属冷却时裂纹的发展。由于这些原因,工业 β 合金是难以焊接的。这种合金中的 β 相在热力学上是不稳定的。它是通过 β 相的淬火而得以稳定的。

在英国生产着一种具有专利权的钛合金,它有着稳定的 β 组织结构,并且含有 15~35% Mo 和 13~35% V。用 Mo 含量达 35% 的钛合金 4201 制造的半成品,在苏联已投入中批量生产。

§ 3 钛的半制品

苏联冶金工业已能生产品种繁多的锭坯、厚板、薄板、带材、箔材、冲件、锻件、轧制型材、压制型材、焊接管材及无缝管材、线材等各种半成品。它们在强度、可焊性和其它使用性能及工艺性能方面能满足各种不同的要求^[20]。

工业纯钛 BT1-00 和 BT1-0 板是经过退火之后供应的, 表面经过酸洗并加以切边, 无毛刺。每 1 米长薄板的容许翘曲度不超过 10 毫米。钛合金 BT1-00、BT1-0 及 OT4-0 薄板材的品种示于表 8。厚 12~60 毫米、宽 600~1000 毫米的厚板也有生产。

表 8 钛合金 BT1-00、BT1-0 和 OT4-0 薄板的品种[根据 OCT 1.90042—71]

厚 度, 毫 米	宽 度, 毫 米	长 度, 毫 米
0.3~0.4	400、500、600	1250~2000
0.5~1.5	600	1250~2000
0.8~1.8	600、700、800	1500 和 2000
2~2.5	600、700、800、1000、1200	1500~4000
3.0~5.0	600、700、800、1000、1200	1500~5000
5.5~7.0	600、700、800、1000、1200	1500~4000
7.5~10.0	600、700、800、1000、1200	1500~3000
12~35	600~1000	1000~3000

除了薄板外, 投入工业化生产的还有, 用 BT1-00 和 BT1-0 制成的厚度为 0.05~0.08 毫米的箔材 (OCT1.90145—74) 以及厚 0.1~2 毫米、宽 20~335 毫米的带材 (OCT 1.90145—74) 和扁材 (TY1-5-111-73)。

冶炼厂生产的冷变形和热变形管材也是经过退火之后和表面经过酸浸后供应的。长度为 1~4 米。用牌号为 BT1-0 和 BT1-00 的钛生产的无缝管材, 直径为 6~62 毫米、壁厚为 1~4 毫米 (OCT1.90050—72)。所生产的壁厚为 1.5~2.00 毫米的焊接钛管, 直径为 25~102 毫米, 长 1~6 米 (OCT1.90051—72)。所供应的钛合金 ИТ-7М 热轧管, 直径为 83~325 毫米, 壁厚 6~30 毫米。工业纯钛棒材是用热轧法生产的, 直径分别为 65~250、15~60 及 10~60 毫米 (OCT1.90107—73; AMTY451—67; TY1-92-6—72; TY1-83-21—72)。钛焊丝是制成直径为 1.0~7.0 毫米, 并在除气状态下经酸洗后, 表面光亮, 以绕卷成不超过 40 公斤的丝盘 (OCT1.90015—71) 供应的。

§ 4 工业纯钛的加工

虽然通常认为, 钛和钛合金所含有的六方晶格在变形时塑性较低, 但是用于其它结构金属的各种压力加工方法也都适用于钛合金^[4, 21]。

屈服点与强度极限之比乃是指金属能否经受塑性变形的特性指标之一。此比值愈大, 金属的塑性就愈差。对于在冷却状态下的工业纯钛来说, 该比值为 0.72~0.87, 而碳钢为 0.6~0.65, 不锈钢为 0.4~0.5。

钛合金的压力加工与钢加工的相似之处多于与有色金属和合金的加工。钛合金在锻造、体积冲压和板冲压时的许多工艺参数接近于钢加工时的参数。但也有一些重要的特点, 在对钛和钛合金进行压力加工时必须加以注意的。

在加热状态 (高于 $\alpha + \beta \rightleftharpoons \beta$ 转变温度) 下进行体积冲压、自由锻造及其它一些与加工大截面和大尺寸坯件有关的操作。锻造及冲压加热温度范围掌握在 850~1150°C 之间。

合金 BT1-00、BT1-0、OT4-0 及 OT4-1 在冷却状态下即具有令人满意的塑性变形。因此, 用这些合金制成的零件, 大多是经过中间退火的坯件不加热冲压而成。

钛合金在冷塑性变形时, 不管其化学成分和机械性能如何, 强度会大大提高, 而塑性相应降低, 为此就必须进行工序间的退火处理。

在制作弯曲零件的时候, 必须遵照最小的容许弯曲半径(表 9)。

表 9 BT1-00 和 BT1-0 钛板作 90° 弯曲时的最小容许弯曲半径^[20]

弯曲条件	板 厚, S		
	1 毫 米 以 下	1~3 毫 米	3 毫 米 以 上
冷 弯 曲	$(1.0 \sim 1.5)S$	$(1.5 \sim 2.0)S$	$(2.0 \sim 3.0)S$
热 弯 曲	$(0.5 \sim 1.0)S$	$(1.0 \sim 1.2)S$	$(1.0 \sim 1.5)S$

BT1-0 型钛制无缝管材, 可以在冷却状态或预热状态(200~350°C)下用弯管机或辊压机来弯曲。管材弯曲的最小半径视管径和壁厚而定(表 10)。弯管后为消除内应力, 最好作退火处理。为了防止工业纯钛辊压时其外层产生极限应力, 弯板的容许内径不得低于板材厚度的 200 倍, 在用内径小的弯板进行弯曲操作时, 应该在预热或加热状态下进行。

表 10 钛 BT1-0 管材的最小弯曲半径^[21, 22]

外 径, 毫 米	壁 厚, 毫 米	R_{min} , 毫 米
25	2.0	75
38	2.0	125
57	2.5	200

钛的热导率低并且会形成非绕卷型的刨屑, 这些都是钛及其合金的机械加工具有重要特点的原因。钛切削时, 刀具刃面会产生高温。为了散去热量, 可采用磨尖的刀具, 并供有大量冷却液和润滑液。由硬质合金 BK6M、BK8、BK4、BK2 制的刀具, 在作磨削、铣切、钻孔加工时切削性能最佳。也可以应用钴、钨高速切削钢 P9K5、P9Φ5、P9K10、P18K5Φ2 及 P18Φ2^[20, 21]。

钛材的焊接方法有: 手焊、于惰性气体(氩和氮)中用不熔性电极进行的自动焊接、用无氧焊剂自动焊接、接触焊接及电渣焊接等^[19, 23]。

在作氩弧焊接时, 可用 BT1-0 和 BT1-00 钛焊丝(含氢量不得超过 0.002%)作为焊剂。要得到优质焊缝, 必须将保护气体(氩)中的水分含量降到最低程度, 因为在高温作用下, 水分会发生分解, 此时生成的氢和氧就会被熔融金属大量吸收。焊接时可采用露点不高于 -50°C 的 A 牌氩气。还必须防止焊缝背面发生氧化。

作为不熔性电极可采用端部磨尖的镀钼的钨电极(其长度视所用的焊接喷头型式而定)。

在遵守焊接和保护规程的条件下, 焊缝两面应为银白色或带有金黄的色彩。当焊缝正面或反面出现回火色泽时, 必须暂停焊接, 以消除弊病。在热作用区, 容许回火色泽出现呈天蓝色。

第二章 钛的耐腐蚀性能

§ 1 钛的热力学特性、电化学性能和可钝化性

钛属于热力学不稳定的金属。如果能通过溶解而生成 Ti^{2+} 离子的话,则金属钛离子化时的标准电极电位为 -1.63 伏^[24]。因之,钛本应是很易溶于水而释出氢的。然而,在多种腐蚀性介质(包括酸在内)中,钛却具有非常强的耐腐蚀性。这种现象可以用钛具有极大的可钝化性来解释。表 11 列出了钛、钛的氢化物和氧化物在各种反应中的标准电位值。

表 11 钛电极上某些反应的标准电位

电 化 学 反 应	φ_0 标准氢电极, 伏	参 考 文 献
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2e$	-1.63	[24]
$Ti \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3e$	-1.21	[24]
$Ti + H_2O \rightleftharpoons TiO + 2H^+ + 2e$	-1.30	[24]
$2Ti + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 6H^+ + 6e$	-1.24	[29]
$3Ti + 5H_2O \rightleftharpoons Ti_3O_5 + 10H^+ + 10e$	-1.17	[29]
$Ti + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 \text{水合物} + 4H^+ + 4e$	-0.90	[29]
$TiH \rightleftharpoons Ti + H^+ + e$	+0.65	[29]
$TiH_2 \rightleftharpoons Ti + 2H^+ + 2e$	+0.45	[29]
$TiH \rightleftharpoons Ti^{3+} + H^+ + 4e$	-0.73	[29]
$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{3+} + 2H^+ + 5e$	-0.54	[29]
$TiH \rightleftharpoons Ti^{3+} + 1/2H_2 + 3e$	-0.99	[30]
$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2 + 3e$	-0.91	[30]
$TiH_2 \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2H^+ + 4e$	-0.59	[25]
$TiH + H_2O \rightleftharpoons TiO + 2H^+ + 1/2H_2 + 2e$	-0.97	[30]
$TiH_2 + H_2O \rightleftharpoons TiO + 2H^+ + H_2 + 2e$	-0.84	[30]
$2TiH + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 6H^+ + H_2 + 6e$	-1.025	[30]
$2TiH_2 + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 6H^+ + 2H_2 + 6e$	-0.93	[30]
$TiH + H_2O \rightleftharpoons TiO + 3H^+ + 3e$	-0.65	[29]
$TiH_2 + H_2O \rightleftharpoons TiO + 4H^+ + 4e$	-0.42	[29]
$2TiH + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 8H^+ + 8e$	-0.77	[29]
$2TiH_2 + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 10H^+ + 10e$	-0.56	[29]
$2TiO + H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 2H^+ + 2e$	-1.12	[24]
$3Ti_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Ti_3O_5 + 2H^+ + 2e$	-0.49	[24]
$Ti_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2TiO_2 + 2H^+ + 2e$	-0.33 ± 0.22	[31]
$Ti_2O_3 \text{水合物} + H_2O \rightleftharpoons 2TiO_2 \text{水合物} + 2H^+ + 2e$	-0.091	[24]
$Ti^{2+} \rightleftharpoons Ti^{3+} + e$	-0.368	[25]
$Ti^{3+} \rightleftharpoons Ti^{4+} + e$	-0.04	[32, 33]
$Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e$	-0.1	[33]
	-0.04	[34]
	+0.1	[24]
$2Ti^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Ti_2O_3 + 6H^+ + 2e$	-0.478	[25]
$Ti^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 + 4H^+ + e$	-0.666	[29]
$Ti^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons TiO_2 \text{水合物} + 4K^+ + e$	+0.029	[29]

为了对在水溶液中和不同电位下钛所发生的各种现象进行综合分析,最适宜的是采用电位-pH图(Пурбе图)。А. М. Сухитин测得的钛的 φ -pH图如图2所示^[25]。在绘制该图时所依据的反应方程如表12所示。

表 12 决定钛 Пурбе 图基本特点的电化学反应

图 2 上的 反应 编号	电 化 学 反 应	φ_0 (标准氢电极) 伏	25°C 时 φ 与 pH 的关 系方程式
1	$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2e$	-1.63	—
2	$\text{TiH}_2 \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4e$	-0.59	$\varphi = \varphi_0 - 0.0295 \text{ pH}$
3	$2\text{TiH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3\text{水合物} + 10\text{H}^+ + 10e$	-0.52	$\varphi = \varphi_0 - 0.059 \text{ pH}$
4	$2\text{Ti}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3\text{水合物} + 6\text{H}^+ + 2e$	-0.248	$\varphi = \varphi_0 - 0.177 \text{ pH}$
5	$\text{Ti}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + e$	-0.368	—
6	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2\text{水合物} + 4\text{H}^+ + e$	+0.029	$\varphi = \varphi_0 - 0.236 \text{ pH}$
7	$\text{Ti}_2\text{O}_3\text{水合物} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}_2\text{水合物} + 2\text{H}^+ + 2e$	-0.091	$\varphi = \varphi_0 - 0.059 \text{ pH}$
8	$\text{TiH}_2 \rightleftharpoons \text{Ti} + 2\text{H}^+ + 2e$	+0.45	$\varphi = \varphi_0 - 0.059 \text{ pH}$

对上述数据的分析证明,钛生成氧化物与钝化的过程不可能是十分简单的。特别是,必须抛弃这样一种假设:即由于有钛原子及水分子参与而发生一般反应的结果,可能会生成具有钝化作用的氧化物,因为对于所有已知的钛氧化物来说,与之相应的标准电位,与测得的钛钝化电位相比,前者的负性要大得多。产生这种现象的原因在于钛表面始终被一层氢化物所覆盖着。因此,不是钛本身参与了跟水的反应,而是它的氢化物参与了这一反应。文献[26]业已证明,钛和它的氢化物 TiH_2 在 H_2SO_4 溶液中的电化学行为是一致的,特别是它们的钝化电位实际上是互相吻合的。

在图2所示的直线8以下的区域内,到处可能发生金属钛与 H^+ 离子或 H_2O 分子相互作用而生成 TiH_2 的过程。但是只有在直线2以下的范围内,生成的氢化物相才具有热力学稳定性。在直线1和2之间是氢化物的钝态区。在直线2以上的区域,可能发生 TiH_2 的阳极溶解,从而变成 Ti^{2+} 离子溶液,该离子而后又会被氧化成 Ti^{3+} 。 Ti^{2+} 离子在常温下就会被水^[27]或溶解在水中的氧所氧化,而在 $\varphi > -0.37$ 伏时可能通过电化学反应而被氧化。

只有氧化物的钝化作用(即按反应3生成了具有钝化作用的氧化物膜)才能阻碍氢化物的阳极溶解。但氧化物 Ti_2O_3 只有在III区内才能获得热力学稳定性,因为在直线4之下生成的氧化物马上又会按反应4而还原。因此,只有在直线4以上的区域才能获得第二种稳定的钝态。于是,唯独划有斜线的三角形IV,才是钛的所有氧化物和氢化物都对于电化学反应不具备热力学稳定性的区域。在这一区域,钛处于阳极“活泼”状态。然而即使在这一区域,金属也不会跟溶液直接接触,两者始终被氢化膜所隔开。看来,氢化物膜的生成速度(反应8)从来不会低于溶解速度^[26]。并且就是在活动态区域,钛的阳极还具有按反应3而生成 Ti_2O_3 的特点。氧化物在表面的分布及其数量,决定于反应3和4的速度之比,并且看来还决定于电极的“前期历史”。直线7与 $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{水合物}$ 和 $\text{TiO}_2\text{水合物}$ 的平衡相符合。在区域VI中,钝化程度最高,并且对于每一个pH值来讲,此钝化程度均保持不变。在较小的区域V中,会发生 TiO_2 的阴极溶解^[35],于是热力学稳定区域的边界就移到了直线6。 φ -pH平衡图的一个重要特点是,其中存在着pH临界值,在25°C时该值为2.3,95°C时为1.5,这分别相当于直线2、3、4的交点。在更高的pH值下,不会出现钛的活动态。这一结论已经通过硫酸盐溶液实验予以证明了^[36]。

必须指出,在制作图2所示的 φ -pH平衡图时,А. М. Сухотин所应用的只是表12所援引的一些反应,并且认为在有关钛的钝化问题中这些乃是主要反应。在许多场合,例如在Пурбе图集中^[24],在制作类似的平衡图时,也还利用了一些钛电极表面发生的其它反应(表12)。但此时总的情况没有很大的变化。在任何一种场合,借助于Пурбе图,大体上都可以获得关于钛的化合物在水溶液中具有热力学稳定性的概念。

钛可以归入具有高度可钝化性的金属。它的可钝化性超过了最常用的结构金属:铬、镍及不锈钢。图3的数据令人信服地证明了这一点。对于钛来说,具有代表性的特点是:甚至在酸化溶液中和较高的温度下,钝化起始电位的负性较大, $\varphi_{н.п. Ti} = -0.05$ 伏(H. II为钝化起始——译注), $\varphi_{н.п. cr} = +0.06$ 伏;临界钝化电流密度比较接近;最后,钛最主要的优点是它的稳定的钝态电位范围极宽,它是由 $\varphi_{Ti} = 4.0$ 伏和 $\varphi_{cr} = 0.12$ 伏的蚀点生成电位所决定的。

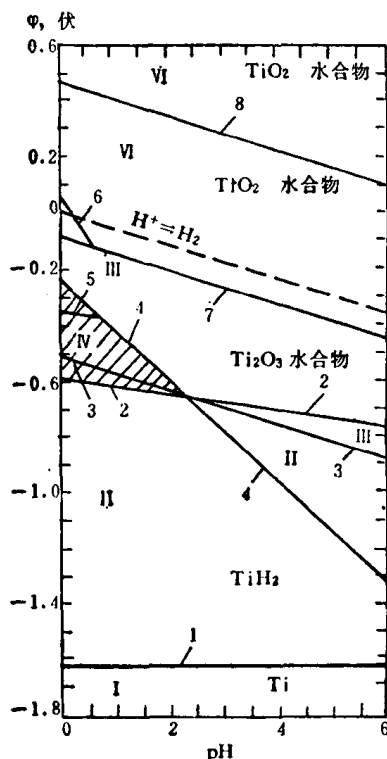


图2 在25°C和 $p=0.1$ 兆帕时
Ti-H₂O系统的 φ -pH平衡图^[25]。
文中有说明

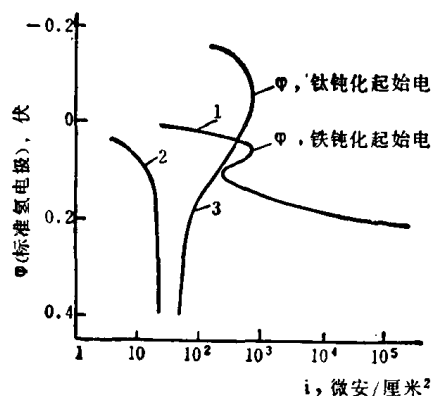


图3 不锈钢 X18H10T(1)和钛(2、3)
的阳极动电位曲线
1—70% ZnCl₂, 90°C; 2—75% ZnCl₂, 100°C;
3—75% ZnCl₂+1% HCl, 100°C

如同其它任何一种金属一样,只有当介质的氧化还原电位高于该金属的完全钝化电位 $\varphi_{н.п. (II, II)}$ 时,钛才会在任何腐蚀介质中呈钝态。此外,氧化剂必须具有足够高的交换电流和大于该金属的 I_{kp} 的极限还原扩散电流^[37]。

由于钛的钝化起始电位 $\varphi_{н.п.}$ 和完全钝化电位 $\varphi_{н.п.}$ 较偏向于负性,加之其临界钝化电流又较小,故钛在许多酸性介质中很容易被钝化。

在达到 $\varphi_{н.п.}$ 之前的活化溶解电位范围内,钛会以 Ti^{3+} 离子的形式转化为溶液,转化时的电流效率实际为100%。在许多文献的报道中都是以实验证实了这一点。例如,文献[38~40]是用酸的水溶液来做实验的,文献[41]中是用甲醇溶液来做实验的。

在 $\varphi > \varphi_{н.п.}$ 的电位下,钛表面上氧化膜的生成速度开始超过钛的溶解速度,并且在钝化电位 $\varphi_{н.п.}$ 下,钛表面完全被氧化膜所覆盖,关于这一点已被大量研究所证实^[39, 42, 43]。这里仅引证文献[39]为例,在该项研究中借助于带环的圆盘电极证明了在浓度为6克分子HCl

中, 当 $\varphi = -0.2$ 伏时, 在可清理的圆盘电极上的全部电流几乎都消耗于 Ti^{3+} 离子的生成。当 $\varphi_{\text{圆盘电极}} = -0.06$ 伏时, 只有 10%~50% 的电流(具体值取决于清洗强度)消耗于 Ti^{3+} 离子的生成。其余的电量消耗于氧化膜的生成。

在钛表面上生成的氧化膜的组成和结构决定于多种因素, 即溶液的组成、pH 值和温度以及钛晶体的结构与大小等。

在最苛刻的氧化条件下(由表 13 的数据得知), 钛表面会生成二氧化钛膜。

表 13 在不同条件下钛表面生成氧化膜的组成和结构

介质组成和氧化条件	温度, °C	试验持续时间	氧化膜的组成和结构	参考文献
空气	18~20	10 天	带有少量 Ti_3O_5 的 TiO	[44]
在 5% HCl 、5% H_2SO_4 、6% HNO_3 , 1N 的 NaCl	18~20	10 天	$\text{Ti}_2\text{O}_3 \times 3 \sim 4 \text{TiO}_2$	[44]
1N 的 NaOH 等溶液中的自钝化	150~200	7 小时	TiO_2 , 锐钛矿型	[45]
在 3.5% NaCl 溶液中的自钝化	100	24 小时	TiO_2 , 带少量金红石型结构的锐钛矿型	[46]
在 0.1% H_2SO_4 溶液中的自钝化	沸腾	2 小时	TiO_2 , 锐钛矿型和金红石型	[47]
在王水中的氧化	沸腾	2 小时	TiO_2 , 锐钛矿型和金红石型	[47]
在 50% HNO_3 溶液中的自钝化	沸腾	2 小时	TiO_2 , 锐钛矿型和金红石型	[47]
在 40% H_2SO_4 溶液中, 当 $\varphi = 1.0$ 伏时进行的阳极极化	80	5 小时	TiO_2 , 锐钛矿型和金红石型	[48]

水对钛表面氧化膜的生成及其性能具有决定性的影响。文献[49]业已证明, 在湿氮中放置后的钛, 其钝化程度优于在干燥空气中放置过的钛。由图 4 可见, 钛在湿氮或湿空气中预置后, 其在硫酸中的活化期也陡然延长。在有机溶剂中, 水对钛的行为的影响尤甚。例如, 有关钛在含 2% 溴的甲醇溶液中腐蚀情况的研究^[51]证明, 随着溶液中水量不断添加, 钛的腐蚀起初由全面腐蚀变为点腐蚀, 当水浓度进一步上升到 30% 时, 腐蚀就完全停止。

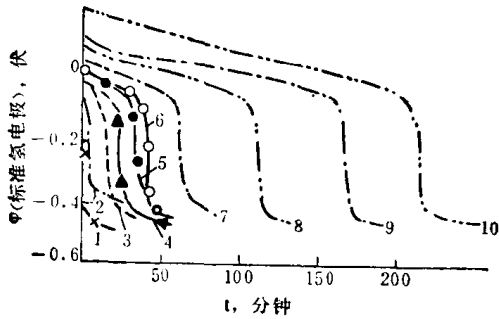


图 4 在 25°C 下的 6N H_2SO_4 中, 钛电位随时间而变化的情况与电极预处理的关系^[50]

1—在浓 HCl 中放置 10 分钟; 2—用金刚砂纸打磨; 3—在干 N_2 中放置 23 和 25 小时; 4—抛光; 5~7—干燥空气中放置 23、45、69 小时; 8—在水蒸汽饱和的 N_2 中放置 45 小时; 9—在水蒸汽饱和的空气中放置 23 小时; 10—在蒸馏水中放置 23 小时

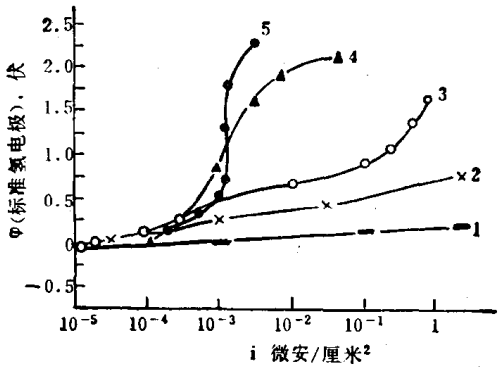


图 5 钛在甲醇溶液中的阳极恒电位曲线^[52]

溶液中 NaCl 含量为 0.01 克分子, 水含量如下(% 重量): 1—0.1; 2—2; 3—4; 4—10; 5—50

图 5 表明, 为了使钛在有机溶剂中发生钝化, 要求有达到某一个临界浓度的水。增加含水量有助于改善生成的钝化膜的保护性能(在钝态下的腐蚀速度降低并且稳定钝态的范围扩大)。例如, 在浓度为 $6.5 \cdot 10^{-3}$ 克分子的 NaCl 乙醇溶液中, 将水的浓度由 0.5% 提

高到 8%，可以使蚀点生成电位向正值方向移动几乎整整 1 个伏特(图 6)。

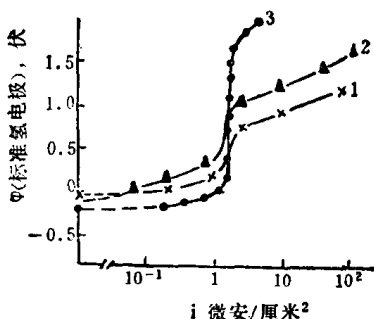


图 6 在乙醇溶液中钛的阳极恒电位曲线^[53]

溶液中含有 $6.5 \cdot 10^{-3}$ 克分子的 NaCl；
水含量为(重量百分数)：1—0.5；
2—2；3—8

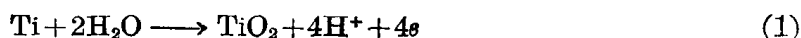
钛表面的钝性氧化膜的性能在很大的程度上取决于电解质的阴离子组成。例如，在相同的电位下，分别在硫酸和盐酸溶液中形成钝化膜后，将试样移入 40°C 的 $10\text{NH}_2\text{SO}_4$ ，测定其自活化时间；结果是，在硫酸中钝化的试样，其自活化时间为在盐酸中钝化的 10 倍^[54]。

关于单晶钛的结构对其钝态特性的影响，几乎没有做过什么工作。在文献 [55] 中介绍了一些很有意义的资料。在酸化到 $\text{pH}=1$ 的 3.5% NaCl 沸腾溶液中，在活化溶解电位范围内，单晶钛不同晶面的腐蚀速度按如下次序增大： $\{0001\} < \{1122\} < \{1120\}$ 。膜的厚度也按同样顺序相对增长，即：基准晶面 $\{0001\}$ 为 0.65 毫微米/伏；晶面 $\{1122\}$ 为

3.5 毫微米/伏；晶面 $\{1120\}$ 为 5.0 毫微米/伏。可见，基准晶面上的氧化物具有最佳的保护性能。

在钝态范围内，当钛电极上的 $\varphi > \varphi_{n.n}$ 时，从原理上讲，阳极电流可能消耗于下列反应的过程中：

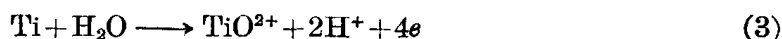
氧化膜的电化学生成(增厚)，例如按下列反应进行



循着反应(1)进行的氧化膜的生成是补偿循着反应(2)进行的化学溶解的



钛的直接电化学溶解



这时，为简化起见，假定溶液的任何一组分都不会发生氧化还原电化学反应。

根据钝态的吸附理论概念^[56]，在电位升高时所发生的电流跃升系跟金属阳离子向溶液过度的速度增长(反应 3)有关，该速度可借助于电化学动力学定律来确定。随着氧的介入，此反应速度会降低到一个稳定值。最近认为，通过呈氧化物相的膜而发生金属的直接电化学溶解，也是有可能的^[57~59]。根据钝性的薄膜理论^[60]，当电位急速向正极方向移动时，电流的瞬时跃升和下降系由于成膜速度(1)加快所致，而金属离子进入溶液只是由于随后发生了氧化物化学溶解(2)的结果。

现今还没有一种直接的方法可用来定量测定在稳定条件下通过钝化钛阳极的总电流中，消耗于上述每一个反应的电流的份数是多少。但是在不稳定条件下，针对阳极电位跃升之后的初始阶段，曾不止一次地研究过这个问题。例如，对于在 0.1 和 1 克分子的 H_2SO_4 溶液中的钝化钛来说^[61, 62]，曾间接地证明，当电位在 $\varphi = 0.7 \sim 1.6$ 伏范围内发生瞬时增高时，只有一部分不稳定电流耗用于氧化膜的增厚，而其余部分则消耗于金属的直接电化学溶解上。

在 H. Д. Томашов 等人的工作^[48, 63, 64] 中，对这一问题作了最充分的研究。他们采用 80°C 的 40% H_2SO_4 ，在 1.0 及 1.4 伏的电位下，将溶解的钛量与通过电极的电量作了对比。据测定，在极化开始后的 30 分钟内，通过电极的电量绝大部分(约 94%)是用于钛的溶解，只有很小一部分(约 6%)用于氧化膜的增厚。因此电位上升时发生的电流跃升，不是应该