

高温高压硫酸环境中钛及钛合金腐蚀特性研究

何小明¹, 刘洪杰¹, 谢逍原¹, 崔学军², 曾凡伟¹, 敬仕煜¹

(1. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司 机械工业高温、高压材料与焊接重点实验室, 四川 自贡 643001)
(2. 四川轻化工大学 材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要: 利用自制的腐蚀试验设备模拟高压酸浸湿法冶金环境(恒温200℃, 压力4.5 MPa, 搅拌速度300 r/min, 硫酸质量浓度0.5%、2.0%、3.5%), 采用失重法、扫描电镜(SEM)和X射线衍射(XRD)技术系统研究了Gr.2、Gr.12和Gr.17三种钛材的耐腐蚀性能。结果表明: 随着硫酸浓度增加, 三种钛材腐蚀速率均增大; 相同硫酸浓度下, 耐蚀性由强到弱依次为Gr.17、Gr.12、Gr.2。腐蚀500 h后, Gr.2、Gr.12和Gr.17三种钛材的腐蚀速率均趋于稳定, 硫酸浓度为0.5%时, 腐蚀速率均小于0.025 mm/a, 属轻度腐蚀; 硫酸浓度为2.0%时, Gr.17、Gr.12腐蚀速率小于0.025 mm/a, 属轻度腐蚀, Gr.2腐蚀速率为0.1192 mm/a, 属中度腐蚀; 硫酸浓度为3.5%时, Gr.17腐蚀速率为0.147 mm/a, 属高度腐蚀, Gr.12、Gr.2腐蚀速率分别为0.490、5.57 mm/a, 属严重腐蚀。

关键词: 湿法冶金; 硫酸; 腐蚀速率; 钛及钛合金

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2025)06-017-05

Study on Corrosion Characteristics of Titanium and Titanium Alloy in High Temperature and High Pressure Sulfuric Acid Environment

He Xiaoming¹, Liu Hongjie¹, Xie Xiaoyuan¹, Cui Xuejun², Zeng Fanwei¹, Jing Shiyu¹

(1. Dongfang Boiler Group Co., Ltd., Key Laboratory of High Temperature and High Pressure Materials and
Welding for Mechanical Industry, Zigong 643001, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Using a self-developed corrosion testing apparatus to simulate the metallurgical environment of high-pressure acid leaching wet method (constant temperature of 200 °C, pressure of 4.5 MPa, stirring speed of 300 r/min, sulfuric acid medium with mass fraction of 0.5%, 2.0% and 3.5%), the corrosion resistance of three materials (Gr.2, Gr.12, and Gr.17) was systematically investigated by weight-loss measurement, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction. The results show that the corrosion rates of the three materials increase with increasing sulfuric acid concentration. Under the same sulfuric acid concentration, the corrosion resistance ranks from strong to weak as Gr.17, Gr.12 and Gr.2. After 500 h of dynamic corrosion, the corrosion rates of the three materials tend to stabilize. At the sulfuric acid concentration of 0.5%, the corrosion rates are less than 0.025 mm/a, which are low corrosion. At the sulfuric acid concentration of 2.0%, the corrosion rates of Gr.17 and Gr.12 are less than 0.025 mm/a, which are low corrosion, and the corrosion rate of Gr.2 is 0.1192 mm/a, which is moderate corrosion. At the sulfuric acid concentration of 3.5%, the corrosion rate of Gr.17 is 0.147 mm/a, which is high corrosion, while the corrosion rates of Gr.12 and Gr.2 are 0.490 mm/a and 5.57 mm/a, respectively, which are severe corrosion.

Keywords: hydrometallurgy; sulfuric acid; corrosion rate; titanium and titanium alloy

近年来, 印度尼西亚掀起高压酸浸(HPAL)项目投资热潮, 多个项目已投产或处于规划中。高压酸

浸是一种在高温高压条件下, 高选择性地从褐铁矿型红土镍矿中提取有价金属元素镍、钴的湿法冶金工艺^[1-3], 其核心设备反应釜属于大型设备。采用第三代HPAL技术的反应釜内径为4.6 m, 高度达31 m, 运行过程中温度为200~260 °C, 压强为4.5~5.5 MPa。硫酸

收稿日期: 2025-07-11

通信作者: 何小明(1995—), 男, 高级工程师。

与矿浆混合物料在强烈搅拌作用下反应, 服役环境极为恶劣^[4-5]。钛及钛合金在稀硫酸中极易钝化, 因而成为硫酸腐蚀介质的理想选用材料。在结构上, 通常采用钢制外壳+钛衬里, 即钢钛复合板形式, 既能有效解决腐蚀问题, 又可降低设备成本^[6-7]。大多数反应釜隔板等内件采用 Gr.12 钛合金, 而近年投运项目中所使用的钛覆层有所差异, 如印尼力勤 OBI 项目采用 134 mm+8 mm 钢衬钛 (Gr.2)、巴布亚新几内亚 Ramu 项目采用 118 mm+8 mm 钢衬钛 (Gr.17)^[8-9]。三种钛材成本差异极大, Gr.12 和 Gr.17 钛合金成本分别约为 Gr.2 纯钛的 1.5 倍和 7 倍, 但关于不同服役工况下的材料适用性研究鲜有报道。开展湿法冶金高压反应釜实际服役工况下的材料适用性研究对于促进钛及钛合金在湿法

冶金行业中的应用具有重要意义。为此, 对高温高压硫酸环境中钛及钛合金的腐蚀特性进行研究, 以期为湿法冶金大型反应釜选材提供参考。

1 实验

实验材料为 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 钛板材, 化学成分如表 1 所示。利用线切割在三种板材上沿纵向各切取 6 支 20 mm×10 mm×5 mm 试样。将试样所有表面用 180#至 1000#水砂纸逐级打磨后, 再用无水乙醇超声清洗, 置于 101-18S 型干燥箱中烘干 24 h。使用 BSA224S 型精密电子天平称重, 并使用游标卡尺测量其尺寸。用浓硫酸 (分析纯) 和去离子蒸馏水配置浓度分别为 0.5%、2.0%、3.5% (质量分数, 下同) 的硫酸溶液。

表 1 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 钛板材的化学成分 (w%)

Table 1 Chemical compositions of Gr.2, Gr.12, and Gr.17 titanium plates

Grade	C	O	N	H	Fe	Ni	Mo	Pd
Gr.2	0.012	0.130	0.0096	<0.0006	0.087	—	—	—
Gr.12	0.010	0.040	0.0040	<0.0006	0.017	0.80	0.31	—
Gr.17	0.016	0.090	0.0210	<0.0006	0.060	—	—	0.069

自制腐蚀试验设备如图 1 所示。将 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样固定于试样架上、下固定盘之间, 试样与固定盘接触部位以树脂垫片隔离, 避免电偶腐蚀^[10]。

将硫酸溶液注入反应釜 (4 L), 开启电阻加热炉至恒定温度 200 °C, 压力 4.5 MPa, 搅拌速度 300 r/min, 腐蚀时间为 24、48、150、300、400、500 h。

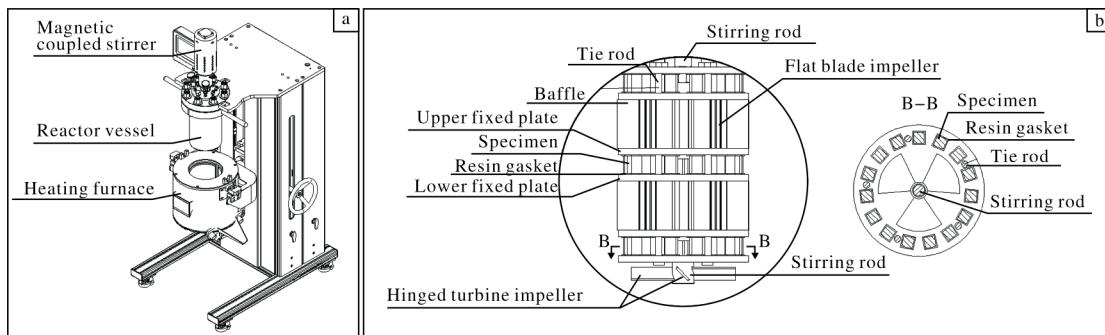


图 1 腐蚀试验设备示意图

Fig.1 Diagram of corrosion test equipment: (a) main body; (b) test stand

腐蚀试样表面用蒸馏水清洗干净, 冷风吹干。采用 Sigma 300 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样表面形貌, 采用 D2 PHASER 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析腐蚀产物物相组成。试样用去离子水清洗后置于 101-18S 型干燥箱中 24 h, 使用 BSA224S 型精密电子天平称重。

试样腐蚀失重率按式 (1) 计算, 腐蚀速率按式 (2) 计算^[11]:

$$R = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$V = \frac{K \times (W_0 - W_1)}{A \times t \times \rho} \quad (2)$$

式中: R 为腐蚀失重率, %; W_0 为试样初始质量, g; W_1 为试样腐蚀后质量, g; V 为腐蚀速率, mm/a; K 为常数, 87 600; A 为试样表面积, cm^2 ; t 为腐蚀时间, h; ρ 为材料密度, 4.51 g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀失重率和腐蚀速率

Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样在 0.5% 硫酸中的腐蚀失

重率和腐蚀速率如图2所示。从图2可以看出,Gr.2、Gr.12和Gr.17试样的腐蚀失重率随时间增加变化不大,均在0.006%~0.007%之间波动。Gr.2、Gr.12和Gr.17试样的腐蚀速率随着腐蚀时间的增加先快速减小后趋于稳定,500h时腐蚀速率分别为0.0016、0.0016、0.0017mm/a,根据国际腐蚀工程师协会NACE RP0775—2005标准,三种钛材均属于轻度腐蚀(腐蚀速率小于0.025mm/a),说明三种钛材在0.5%硫酸中均具有较好的耐腐蚀性。

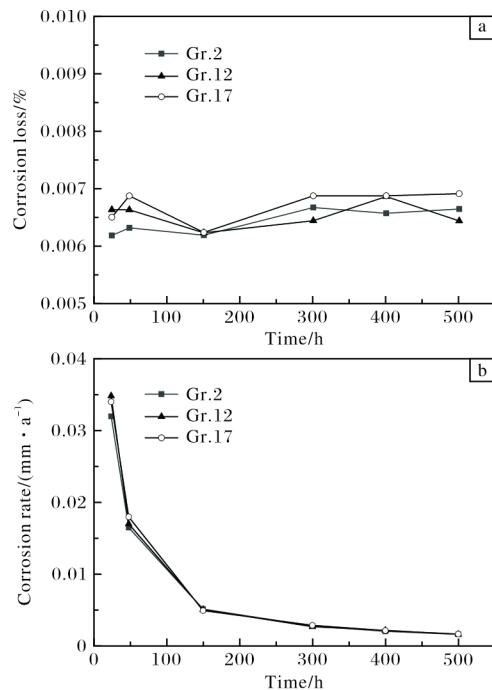


图2 Gr.2、Gr.12和Gr.17试样在0.5%硫酸中的耐腐蚀性能

Fig.2 Corrosion resistance of Gr.2, Gr.12, and Gr.17 specimens in 0.5% sulfuric acid: (a) corrosion loss; (b) corrosion rate

Gr.2、Gr.12和Gr.17试样在2.0%硫酸中的腐蚀失重率和腐蚀速率如图3所示。从图3可以看出,Gr.2试样的腐蚀失重率在试验周期内变化最大,从初期至300h,由0.1999%显著增加至0.4767%;Gr.12和Gr.17试样的腐蚀失重率分别在0.045%~0.050%和0.020%~0.030%之间,整体变化不大。Gr.2、Gr.12和Gr.17试样的腐蚀速率亦随着腐蚀时间的增加先快速减小后趋于稳定,500h时腐蚀速率分别为0.1192、0.0114、0.0071mm/a,根据国际腐蚀工程师协会NACE RP0775—2005标准,Gr.2纯钛属于中度腐蚀,Gr.12和Gr.17钛合金属于轻度腐蚀。

Gr.2、Gr.12和Gr.17试样在3.5%硫酸中的腐蚀失重率和腐蚀速率如图4所示。从图4可以看出,Gr.2试样的腐蚀失重率在试验周期内变化最大,从初期至300h,由9.48%显著增加至24.22%;Gr.12试样的腐

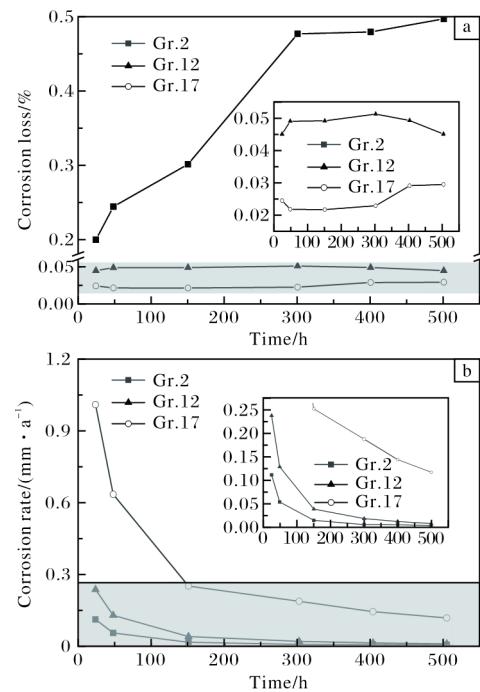


图3 Gr.2、Gr.12和Gr.17试样在2.0%硫酸中的耐腐蚀性能

Fig.3 Corrosion resistance of Gr.2, Gr.12, and Gr.17 specimens in 2.0% sulfuric acid: (a) corrosion loss; (b) corrosion rate

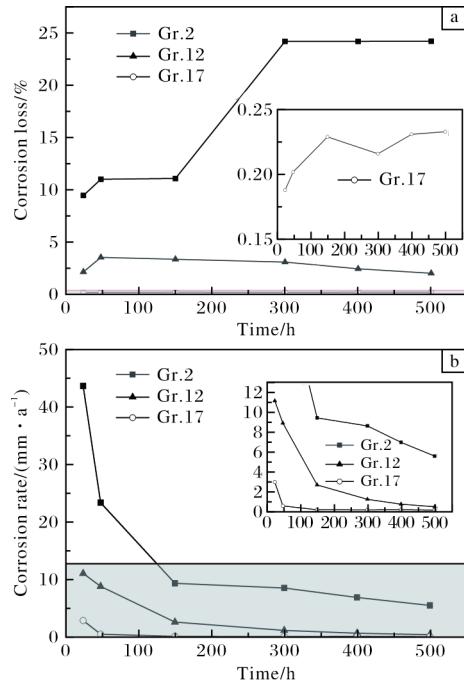


图4 Gr.2、Gr.12和Gr.17试样在3.5%硫酸中的耐腐蚀性能

Fig.4 Corrosion resistance of Gr.2, Gr.12, and Gr.17 specimens in 3.5% sulfuric acid: (a) corrosion loss; (b) corrosion rate

蚀失重率由初期的2.17%增加至48h时的3.56%,随后逐步降低;Gr.17试样的腐蚀失重率在0.188%~0.233%之间。Gr.2、Gr.12和Gr.17三种钛材的腐蚀速率同样随着腐蚀时间的增加先快速减小后趋于稳定,

500 h 时腐蚀速率分别为 5.57、0.49、0.147 mm/a, 根据国际腐蚀工程师协会 NACE RP0775—2005 标准, Gr.2 纯钛属于严重腐蚀, Gr.12 和 Gr.17 钛合金属于高度腐蚀。

Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样在不同浓度硫酸中的耐蚀性分级汇总如表 2 所示。从表 2 可以看出, 随着硫酸浓度的增加, 三种钛材的腐蚀速率均增大, 在相同浓度硫酸中, 耐蚀性由强到弱依次为 Gr.17、Gr.12、Gr.2。对比图 2~图 4, 在不同浓度的硫酸中, Gr.2、

表 2 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样在不同浓度硫酸中的耐蚀性汇总

Table 2 Summary of corrosion resistance of Gr.2, Gr.12, and Gr.17 specimens in different concentrations of sulfuric acid

Grade	Concentrations of sulfuric acid, w%		
	0.5	2.0	3.5
Gr.2	Low	Moderate	Severe
Gr.12	Low	Low	Severe
Gr.17	Low	Low	High

Gr.12 和 Gr.17 均表现出初期腐蚀速率较大, 150 h 后明显降低并趋于稳定, 说明随着腐蚀过程的推进, 钛材表面逐渐形成钝化膜, 腐蚀速率逐步降低, 最终趋于稳定。

2.2 表面形貌和 XRD 分析

图 5 为 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样分别在 0.5%、2.0% 和 3.5% 硫酸中腐蚀 500 h 后的表面形貌。从图 5 可以看出, 硫酸浓度为 0.5% 时, Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样表面均形成平整致密的钝化膜。该膜层与基体结合良好, 对基体起到良好的保护作用。硫酸浓度为 2.0% 时, Gr.2 试样钝化膜出现大量的腐蚀坑, 不能继续保护基体, 而 Gr.12 和 Gr.17 试样表面钝化膜结构完整。硫酸浓度为 3.5% 时, 三种试样表面的钝化膜均出现分层、凹坑或脱落现象, 尤其是 Gr.2 试样, 表面钝化膜极不稳定, 导致其耐蚀性最差。Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 钛材在不同硫酸浓度下的腐蚀速率与其在各自条件下所生成的 TiO_2 钝化膜的表面特征 (覆盖度、致密性) 有关。实际工程中, 应结合高压酸浸反应釜服役状态下的硫酸浓度差异化选材, 以提高综合性价比。

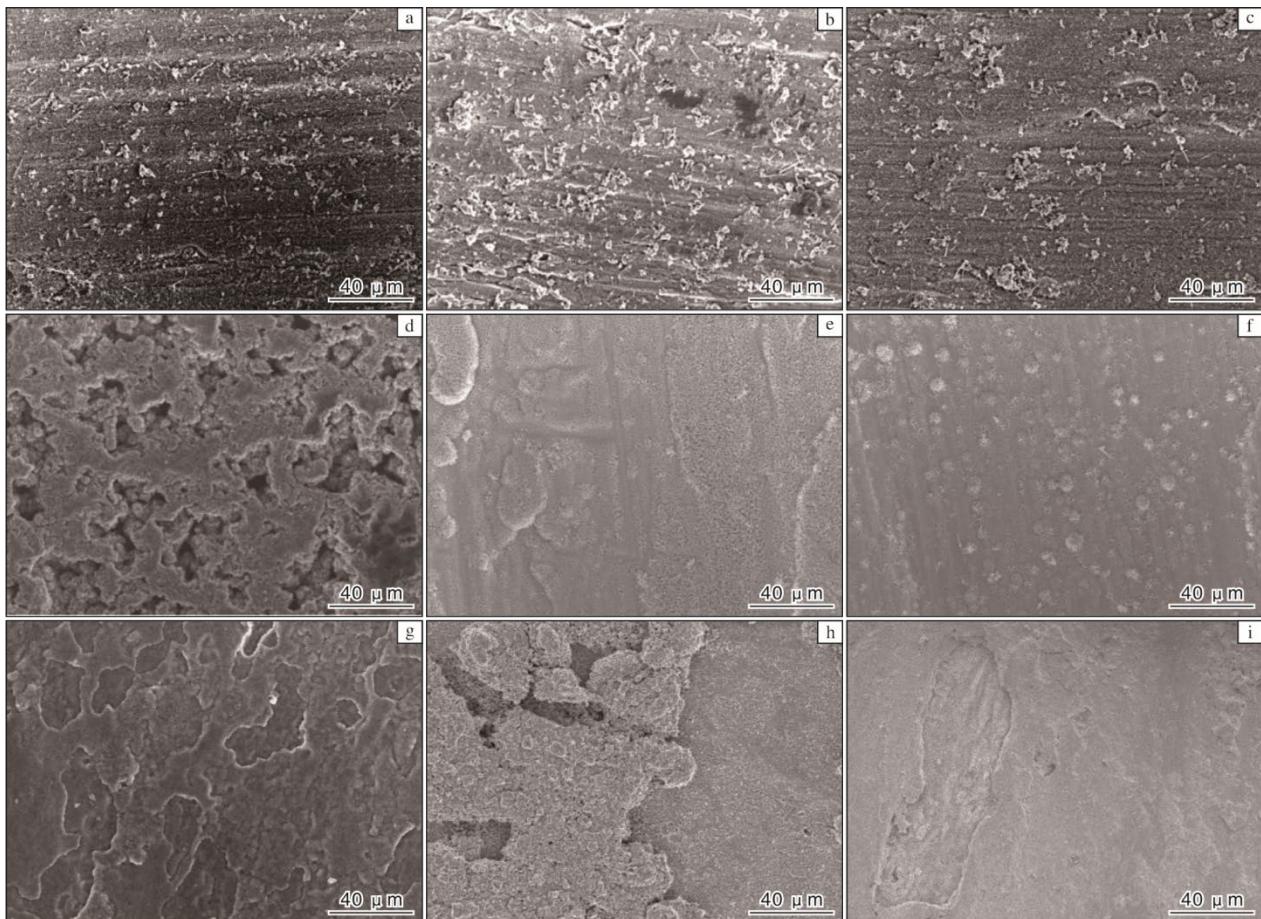


图 5 Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 试样在不同浓度硫酸中腐蚀 500 h 后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of Gr.2 (a, d, g), Gr.12 (b, e, h), and Gr.17 (c, f, i) specimens in different concentrations of sulfuric acid for 500 h: (a-c) 0.5%; (d-f) 2.0%; (g-i) 3.5%

Gr.2 试样在 0.5% 硫酸中腐蚀 500 h 后, 表面腐蚀产物的 XRD 谱图见图 6。从图 6 可知, Gr.2 试样表面腐蚀产物的相组成均为 TiO_2 , 其中锐钛矿相占比为 89.8%, 金红石相占比为 10.2%。钛是一种高钝化性金属, 在氧化性酸、中性盐及某些稀酸溶液介质中具有很强的钝化倾向, 表面易生成一层致密且稳定的钝化膜(即 TiO_2), 可保护基体免受进一步腐蚀, 使腐蚀速率显著降低^[12-13]。有研究表明, 金红石相在高温或强氧化性环境下更稳定, 而锐钛矿相易转化^[14-15]。因此, 所形成的钝化膜的稳定性直接影响钛材的耐蚀性。

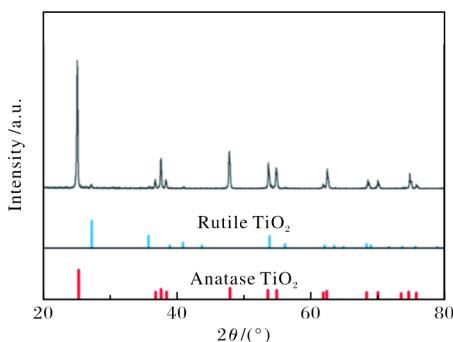


图 6 Gr.2 试样在 0.5% 硫酸中腐蚀 500 h 后表面腐蚀产物的 XRD 谱图

Fig.6 XRD pattern of surface corrosion product on Gr.2 specimen after 500 h corrosion in 0.5% sulfuric acid

Gr.12 钛合金含有 Mo 元素, 提高了其热力学稳定性, 使得平衡电位提高, 耐蚀性较 Gr.2 纯钛增强^[16]。三种钛材中, Gr.17 钛合金的耐蚀性最好, 这是由于该合金含有 Pd 元素, Pd 可以显著降低钛及钛合金的氢超电势, 在腐蚀介质的作用下使 Ti 优先分解, Pd 颗粒滞留在钛表面形成电催化层, 促使钛表面钝化, 从而提高钛材的耐蚀性能^[17]。

3 结 论

(1) 在恒定温度 200 °C、压力 4.5 MPa、搅拌速度 300 r/min 工况下, 随着硫酸浓度的增加, Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 三种钛材的腐蚀速率均增大; 相同硫酸浓度下, 耐蚀性由强到弱依次为 Gr.17、Gr.12、Gr.2。

(2) 0.5% 硫酸浓度下, Gr.2、Gr.12 和 Gr.17 均属于轻度腐蚀; 2.0% 硫酸浓度下, Gr.2 属于中度腐蚀,

Gr.17、Gr.12 属于轻度腐蚀; 3.5% 硫酸浓度下, Gr.2、Gr.12 属于严重腐蚀, Gr.17 属于高度腐蚀。

参考文献 References

- [1] 刘希泉, 张志, 贾露萍, 等. 红土镍矿高压酸浸技术优化研究[J]. 中国资源综合利用, 2024, 42(2): 92-97.
- [2] 皮关华, 孔凡祥, 贾露萍, 等. 瑞木红土镍矿高压酸浸的生产实践[J]. 中国有色冶金, 2015, 44(6): 11-14.
- [3] 周安梁, 霍松龄, 余群波. 印尼某红土镍矿浸出试验研究[J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(3): 6-8.
- [4] 刘红, 刘希泉, 袁科, 等. 高压酸浸车间主要设备和管道材料选择[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(6): 21-24.
- [5] 贾露萍. 瑞木红土镍矿高压釜结垢研究和预防[J]. 有色设备, 2018(6): 86-91.
- [6] 欧阳灿. 湿法冶金加压酸浸钛钢复合板反应釜设计探讨[J]. 中国有色冶金, 2019, 48(5): 65-68.
- [7] 田永武, 朱乐乐, 李伟东, 等. 高温钛合金的应用及发展[J]. 热加工工艺, 2020, 49(8): 17-20.
- [8] 朱宇平. 红土镍矿湿法冶金工艺综述及进展[J]. 世界有色金属, 2020(18): 5-7.
- [9] 李丹. 低品位褐铁矿型红土镍矿湿法工艺研究进展及应用前景展望[J]. 湿法冶金, 2024, 43(4): 345-356.
- [10] 东方电气集团东方锅炉股份有限公司. 一种腐蚀磨损试验装置: CN202510101386.3[P]. 2025-01-22.
- [11] 刘敬福. 材料腐蚀及控制工程[M]. 北京: 北京大学出版社, 2010.
- [12] 孙静, 齐元甲, 刘辉, 等. 海洋环境下钛及钛合金的腐蚀磨损研究进展[J]. 材料保护, 2020, 53(1): 151-156.
- [13] 赵平平. 钝化膜对钛合金不同腐蚀形态的影响机制研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021.
- [14] 康帅. 不同主盐电解液对 TC4 钛合金微弧氧化膜层结构和性能的影响[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [15] 邵艳群, 唐电, 丁艳东. 低温形成纳米金红石相 TiO_2 的热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 227-229.
- [16] 戴全春, 王楠, 戴国庆. 典型元素微合金化对钛合金组织与性能影响研究进展[J]. 钛工业进展, 2024, 41(6): 39-49.
- [17] 赵金玲, 容耀, 李向东, 等. Gr.17 钛钯合金性能影响因素分析[J]. 金属世界, 2015(5): 21-23.