



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97108898.5

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155729C

[22] 申请日 1997.4.25 [21] 申请号 97108898.5

[71] 专利权人 广州有色金属研究院

地址 510651 广东省广州市五山蒋茹冰

[72] 发明人 李棣泉 梁振锋 昌春华

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 广东世纪专利事务所

代理人 刘 卉

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 一种新型耐蚀钛合金

[57] 摘要

一种新型耐蚀钛合金。本发明的成分(按%重量计)为: Ni = 0.3 - 3, Cr = 0.3 - 3, Mo = 0.3 - 3, Cu = 0.3 - 3 及平衡量的 Ti, 且合金可用熔铸压力加工方法或粉末冶金方法制造。本发明由于采用少量多元合金化的方法, 在合金中加入适量的 Ni、Cr、Mo、Cu 元素, 大大提高了合金的机械强度和在各种介质中的耐蚀性、扩大了适用介质范围, 此外合金加工性能良好, 不含稀贵金属, 制造成本低, 具有市场竞争力和推广使用价值。

1、一种新型耐蚀钛合金，其特征在于所述钛合金的成分（按%重量计）为Ni=0.3-3，Cr=0.3-3，Mo=0.3-3，Cu=0.3-3及平衡量的Ti。

2、根据权利要求1所述的耐蚀钛合金，其特征在于上述钛合金的成分（按%重量计）为Ni=1-2，Cr=0.5-2，Mo=0.5-2，Cu=0.5-2.5及平衡量的Ti。

3、根据权利要求2所述的耐蚀钛合金，其特征在于上述钛合金的成分（按%重量计）为Ni=2，Cr=1，Mo=0.8，Cu=0.5及平衡量的Ti。

4、根据权利要求1或2或3所述的耐蚀钛合金，其特征在于上述钛合金含Ni、Cr、Mo、Cu四种元素的总量为2.5% - 5.5%。

一种新型耐蚀钛合金

本发明涉及一种耐蚀钛合金。

钛金属在氧化性、中性或弱还原性介质中，由于表面形成保护性钝化膜，具有很强的耐蚀性，但在还原性酸溶液或强氧化性介质中，由于表面难以形成完整的保护性钝化膜，耐蚀性便不够理想，在高温氯化物溶液中还会产生缝隙腐蚀。为了进一步提高钛金属的耐蚀性，可以通过合金化方法，例如，加入能直接促进钝化的元素或间接促进钝化的所谓阴极合金化元素。70年代中期美国研制出Ti-0.3Mo-0.8Ni合金，已获得广泛应用。《稀有金属材料与工程》第21卷1期<<耐蚀Ti-0.3Mo-0.8Ni合金的研制>>一文详细介绍了这种合金，它在较低浓度的盐酸、硫酸等还原性酸中具有较好的耐蚀性，对高温氯化物溶液具有较强的抗缝隙腐蚀能力，且加工性能好，但这种合金由于合金元素浓度低，适用的介质范围比较窄，机械强度与纯钛相比没有显著提高。

本发明的目的是提供一种具有中高强度，适用介质范围广泛的耐蚀钛合金。

本发明的技术解决方案是：本耐蚀钛合金的成分（按%重量计）为Ni=0.3-3, Cr=0.3-3, Mo=0.3-3, Cu=0.3-3及平衡量的Ti。

本发明为使合金具有中高强度和更广泛的介质范围具有优良的耐蚀性，其要点是采用少量多元合金化的方法，在合金中加入多种少量强化元素，通过固溶强化和析出强化使合金获得较高的机械强度，Ni、Cr、Mo、Cu均为 β 稳定元素，合金在常温下为 $\alpha + \beta$ 组织，其中Mo为同晶型 β 稳定元素，能全部固溶于 $\beta - Ti$

中, Ni、Cr、Cu为共析型 β 稳定元素, 会产生共析转变, 而其中 Ni、Cu共析转变速度快, 可通过热处理对Ti基体起析出强化作用。同时Ni、Cr、Mo、Cu都具有促进钝化作用, 以不同方式对合金耐蚀性的提高作出贡献, 其中Cr使合金阳极极化曲线上的致钝电位(E_{cp})负移, 即促使Ti提早钝化, Cr和Mo都使维钝电位(E_p)负移, 使Ti合金容易实现稳定钝态, 并降低钝态腐蚀电流(i_p), 从而提高合金的耐蚀性。Cu作为阴极合金化元素作用虽不如Pd、Pt、Ru、Re等稀贵金属, 但也具有间接促进阳极钝化的作用。Ni在 α -Ti中的固溶度极小(在共析温度下 $<0.2\%$)通过适当热处理析出 Ti_2Ni 相, Ti_2Ni 具有低的析氢过电位, 在微电池中作为有效的活性阴极存在, 加速阴极的析氢反应, 把腐蚀电位提高到 α -Ti钝化区, 促进阳极钝化。

本发明综合考虑了提高机械强度和耐蚀性的要求, 选取合金的成分在合适范围内, 如合金浓度低于下限, 强化和改善耐蚀性的作用不足, 浓度高于上限, 合金的塑性、韧性降低, 加工困难; 对于耐蚀性来说, 浓度没必要太高, 且由于过钝化, 破裂电位降低, 维钝范围变窄, 对耐蚀性不利。考虑其综合性能, 一般来说上述合金成分(按%重量计)的较佳值为Ni=1-2, Cr=0.5-2, Mo=0.5-2, Cu=0.5-2.5及平衡量的Ti。4种元素的总量在2.5-5.5%重量范围内为佳。

上述钛合金可用熔铸压力加工方法制造。

上述钛合金也可用粉末冶金方法制造。

本发明由于采用少量多元合金化的方法, 在合金中加入适量的Ni、Cr、Mo、Cu元素, 大大提高了合金的机械强度, 和在各种介质中的耐蚀性以及扩大了适用的介质范围, 同时大大增强了抗

缝隙腐蚀的能力。此外合金加工性能良好不含稀贵金属，制造成本低，具有较强的市场竞争力和推广使用价值。

以下根据实施例详细说明本发明合金的制备及性能测试结果：

实施例1：本例采用熔铸方法制造合金，具体用海绵钛、电解镍片、铬粒、紫铜车屑及50Ti-50Mo中间合金按Ti-1Ni-0.5Cr-0.5Mo-0.5Cu比例称重，混合压成电极，经二次真空自耗电弧熔炼，得到 $\Phi 90\text{mm}$ 锭，剥皮去冒口得85mm圆坯，再经 $1050^{\circ}\text{C}\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 加热锻成50mm方坯，再经 1000°C 加热锻成 $\Phi 20\text{-}30\text{mm}$ 圆棒。取样测试其性能得到如下结果：密度 $4.58\text{g}/\text{cm}^3$ ，硬度Hv195，抗拉强度 $\sigma_b 666\text{Mpa}$ ，延伸率 $\delta 16\%$ ，断面收缩率 $\psi 37\%$ ，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.025和0.042mm/年。

实施例2：本例采用熔铸方法制造合金，具体用海绵钛、电解镍片、铬粒、紫铜车屑及50Ti-50Mo中间合金按Ti-2Ni-1Cr-0.8Mo-0.5Cu比例称重，混合压成电极，同实施例1一样的方法制成棒材，取样测试其性能，得到如下结果：密度 $4.62\text{g}/\text{cm}^3$ ，硬度Hv260，抗拉强度 $\sigma_b 852\text{Mpa}$ ，延伸率 $\delta 10\%$ ，断面收缩率 $\psi 17\%$ ，常温下在15%盐酸和20%硫酸中所腐蚀率分别为0.0071和0.011mm/年。本例合金中四种元素含量为最佳配方，它在各种条件的介质中的耐蚀性与工业纯钛及Ti-0.8Ni-0.3Mo合金的对照如表一所示。

实施例3：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-0.3Ni-3Cr-2Mo-0.3Cu比例称重，球磨混合，装塑料膜套，以220MPa压力冷等静压成形，经 $1150^{\circ}\text{C}/2\text{h}$

真空烧结获得棒料，取样测试其性能，得到以下结果：密度 4.53g/cm^3 ，硬度Hv422，抗拉强度 $\sigma_b 1050\text{MPa}$ ，延伸率 $\delta 2\%$ ，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.13和0.27mm/年。

实施例4：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-1Ni-2Cr-3Mo-1Cu比例称重，球磨混合，装塑料模套以220MPa压力冷等静压成形，经 $1200^\circ\text{C}/2\text{h}$ 真空烧结获得棒料，取样测试其性能得以下结果：密度 4.79g/cm^3 ，硬度Hv487，抗拉强度 $\sigma_b 1070\text{Mpa}$ ，延伸 $\delta 1.5\%$ ，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.021和0.025mm/年。

实施例5：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目氢化钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-1.5Ni-0.3Cr-1.5Mo-2Cu比例称重，球磨混合，装塑料模套以220MPa压力冷等静压成形，经 $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ 真空烧结获得棒料，取样测试其性能得以下结果：密度 4.60g/cm^3 ，硬度Hv450，抗拉强度 $\sigma_b 1180\text{Mpa}$ ，延伸 $\delta 1.0\%$ ，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.017和0.012mm/年。

实施例6：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目氢化钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-3Ni-0.8Cr-0.3Mo-3Cu比例称重，球磨混合，装塑料模套以220MPa压力冷等静压成形，经 $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ 真空烧结获得棒料，取样测试其性能得以下结果：密度 4.56g/cm^3 ，硬度Hv515，抗拉强度 $\sigma_b 1220\text{Mpa}$ ，延伸 δ 为0，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.015和0.010mm/年。

实施例7：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目氢化钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-2Ni-1Cr-0.8Mo-0.5Cu比例

称重，球磨混合，装塑料模套以220MPa压力冷等静压成形，经1050℃/2h真空烧结获得棒料，取样测试其性能得以下结果：密度4.56g/cm³，硬度Hv430，抗拉强度 σ_b 1290Mpa，延伸 δ 3.8%，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.008和0.013mm/年。

实施例8：本例采用粉末冶金方法制造合金，具体以-200目氯化钛粉、镍粉、铬粉、钼粉、铜粉按Ti-0.8Ni-0.5Cr-1Mo-0.3Cu比例称重，球磨混合，装塑料模套以220MPa压力冷等静压成形，经1200℃/2h真空烧结获得棒料，取样测试其性能得以下结果：密度4.48g/cm³，硬度Hv310，抗拉强度 σ_b 780Mpa，延伸 δ 4.2%，常温下在15%盐酸和20%硫酸中年腐蚀率分别为0.16和0.11mm/年。

综合以上实施例可知，本发明所述耐蚀钛合金与工业纯钛和Ti-0.8Ni-0.3Mo合金相比具有如下优点：

机械强度方面：工业纯钛的抗拉强度 σ_b 为390-540Mpa，Ti-0.8Ni-0.3Mo合金 σ_b 为490-550Mpa，而本发明合金 σ_b 达666-1290Mpa，明显高于工业纯钛和Ti-0.8Ni-0.3Mo合金，具有中高强度水平。

耐蚀性方面：选取本发明中最有代表性的实施例2Ti-2Ni-1Cr-0.8Mo-0.5Cu合金与工业纯钛在各种介质中进行腐蚀试验的结果并与文献中Ti-0.8Ni-0.3Mo合金和Ti-0.5Pd合金有关试验数据进行比较（见表一），可知本发明钛合金不但在氧化性强的腐蚀介质如硝酸等溶液中具有优异的耐腐蚀性能，在还原性强腐蚀介质如盐酸等溶液中也有相当好的耐腐蚀性，而且本发明耐腐蚀的介质范围也大大扩展了。常温下在盐酸、硫酸中能耐蚀的浓度范围

工业纯钛不超过4%，Ti-0.8Ni-0.3Mo合金不超过10%，本发明合金分别可达15%和20%。同时本发明所述钛合金由于加入了适量Ni、Mo元素，增强了抗缝隙腐蚀的能力。此外本发明合金加工性能良好，不含稀贵金属，制造成本低，具有较强的竞争力和推广使用价值，可广泛应用于氯碱、制盐、冶金、化肥、化纤、造纸、电力、电镀、医药、食品、环保等部门，特别适合于纯钛和Ti-0.8Ni-0.3Mo钛合金不适应的腐蚀条件苛刻且要求中高强度的情况下应用。

表一:

本发明合金Ti-2Ni-1Cr-0.8Mo-0.5Cu和工业纯钛及Ti-0.8Ni-0.3Mo合金在各种介质中的耐蚀性能对照表

试验条件			年腐蚀率 (mm/年)		
介质	温度	时间 (h)	Ti-2Ni-1Cr-0.8Mo -0.5Cu合金	钛	Ti-0.8Ni-0.3Mo 合金
40%硝酸	室温	480	0.00046	0.009	
40%硝酸	60℃	144	0.0061	0.017	
40%硝酸	沸腾	40	0.057	0.144	
10%盐酸	室温	144	0.0065	0.328	0.022*
12.5%盐酸	室温	496			0.401*
15%盐酸	室温	288	0.0071	0.551	
18%盐酸	室温	185	0.580	0.78	
20%盐酸	室温	240	2.69	0.90	
3%盐酸	沸腾	40	0.178	25.2	10.2
10%硫酸	室温	480	0.0047	0.307	0.032*
15%硫酸	室温	496			0.469*
20%硫酸	室温	240	0.011	0.355	
25%硫酸	室温	288	0.141	0.89	
30%硫酸	室温	51	1.83	2.21	
40%硫酸	室温	48	2.79	2.41	
1%硫酸	沸腾	40	0.0657	16.3	0.038*
50%甲酸	沸腾	48	0.00383	17.5	0.026**
1%草酸	沸腾	40	0.0389	6.24	1.14**
50%柠檬酸	沸腾	48	0.0165	0.84	0.025**

*为引用<<稀有金属材料与工程>>第21卷1期<<耐蚀Ti-0.3Mo-0.8Ni合金的研制>>文中数据

**为Ti-0.15Pd合金腐蚀试验数据