

## 浅谈锰钛合金

上海材料研究所检测中心 鄢国强

锰钛合金一词最近多见于媒体，皆因“无油烟锅”不实宣传。央视经济频道《生活》栏目及时予以披露，上海材料研究所检测中心最先对锅体材料出具了检测报告，确认号称“锰钛合金”的锅体材料实乃一般铝合金。记者曾问及何为锰钛合金？是否有标准？其时未能给记者一个明确的答案。近日，查阅了国内外一些权威文献和网站，略得收获，浅谈一二，以飨读者。

### 走近锰、钛

锰和钛都是化学元素。锰（Mn）为质硬而脆的灰白色金属。1774年，瑞典化学家C.W.舍勒在研究软锰矿时确认锰是一种元素。同年，他的同事J.G.甘恩制得了锰。虽然很少使用纯锰，但是锰却是炼钢必不可少的元素。锰与其他金属结合在一起，广泛分布于地壳中。锰的最重要矿石软锰矿、硬锰矿和锰土等，主要由二氧化锰 $MnO_2$ 组成。锰是植物生长必不可少的元素，并参与绿色植物和海藻中硝酸根的还原过程。锰是高等动物必需的微量元素，在动物体中，锰参与许多酶的作用，缺少锰会引起睾丸萎缩症。植物和动物中锰过量则有毒害作用。95%以上的锰，以铁锰合金和硅锰合金的形式用于炼铁和炼钢。首先将含氧化铁的锰矿石在高炉或电炉中用碳还原，得到铁锰合金，然后这种合金用作炼钢的添加剂。金属中加入锰时，由于锰对硫的亲合力比铁大，故可将钢中低熔点的硫化铁转化成高熔点的硫化锰。未加锰的钢，热轧或锻造时会断裂。钢中一般含锰1%~2%。锰钢，用于制造承受摩擦和碰撞的部件，由于它含锰12%~14%，能为坚韧不易破碎的心板提供硬而耐磨并且可自行更新的表面。用电解法制取得纯锰大部分用于铜、铝、镁和镍的有色合金的制备和高纯化学试剂的生产。实际上，所有的工业用铝、镁合金都含锰，以改善其耐腐蚀和机械性能。所有的天然锰都是稳定同位素锰55。它有4种同素异形体，立方结构（称为 $\alpha$ 相）是常温下稳定的形式。在一般化学性质上，锰与铁有些相似。锰在空气中能发生表面氧化，在潮湿空气中则生锈。

钛（Ti）为银灰色金属，一种质地轻、强度高、耐腐蚀的结构金属，其合金用于制造高速

飞行器部件。1791 年英国化学家兼矿物学家 W. 格雷哥尔发现了一种钛和氧的化合物；1795 年德国化学家 M.H. 克拉普罗特也独立地发现了这种化合物，并予以命名。钛分布很广，在地壳中占 0.44%。实际上所有的岩石、砂石、黏土及其他土壤中都含有钛的化合物。钛的两种重要工业矿物是钛铁矿和金红石。1910 年冶金学家 M.A. 亨利在密闭钢筒中用钠还原四氯化钛 ( $\text{TiCl}_4$ )，制得纯金属钛。1950 年，工业上用克罗尔法（用镁还原四氯化钛）生产钛，使钛由实验室“珍品”变成重要的结构金属。纯钛有延展性；比重约为铁的一半，不到铝的两倍；可抛光到高光洁度。钛的电导率和热导率均很低，为顺磁性物质（能轻微地受磁铁吸引）。钛有两种晶体结构：低于  $883^\circ\text{C}$  时为六方密堆积结构 ( $\alpha$ )；高于  $883^\circ\text{C}$  时为体心立方结构 ( $\beta$ )。天然钛由 5 种稳定同位素组成：钛 46 (8.0%)、钛 47 (7.3%)、钛 48 (73.8%)、钛 49 (5.5%) 和钛 50 (5.4%)。钛之所以重要，是因为它能与大多数金属和某些非金属组成合金。有些钛合金的抗张强度比钛本身高得多。钛能生成惰性氧化物表面膜，因此在许多场合都有极好的耐腐蚀性。钛即使在海水中浸泡 3 年以上，也不会发生明显的腐蚀。钛因兼有强度高、比重小和耐腐蚀性极好的优点，可用于制造飞机、宇宙飞船和舰船的多种部件。钛与肌肉组织和骨骼不发生反应，故可用作外科整形材料。钛在炼钢中已用作脱氧剂，并可作为合金添加剂用于多种钢中，以降低其含碳量；用于铝中，以改善其晶体粒度；用于铜中，以提高其硬度。虽然钛在室温下不易失去光泽，但在高温下与空气中的氧可起反应。在钛合金的锻造或加工过程中，这种氧化反应无损于钛的优越性能，氧化物层可在加工后除去。但是，钛在液态下很活泼，能还原所有已知的耐火材料。

### 何为合金？

所谓合金是由两种或多种元素组成的金属材料，以化合物或溶体形式存在。主要元素组分一般是金属，但非金属碳是钢的重要组分。通常采用熔炼其组分的混合物来制取合金。在古代就发现了合金的价值，以黄铜（铜锌合金）和青铜（铜锡合金）为甚。现在最重要的是合金钢。合金钢一般来说除铁和碳外，还含有相当数量的其他元素。加入钢中的主要合金元素有铬、镍、

锰、钼、硅、钨、钒和硼。合金钢具有范围广阔的特殊性能，如硬度、韧性、耐蚀性、磁化能力和延展性。某些有色合金（主要是铜镍合金、青铜和铝合金）大量用于制造钱币。合金化元素和杂质有时难以区别。例如，在铝合金中硅可以认为是杂质也可以认为是有用组元，要视其用途来定，因为硅能提高强度但降低耐蚀性。易熔金属或易熔合金是指一组熔点低于锡的熔点（232℃）的合金。这些合金大部分是低熔点金属（如锡、铋和铅）组元的混合物。易熔合金用作焊料；用在灭火器件中作保险片，当火焰的热量熔化合合金时，即会自动喷水；也用作保险丝，当电流过载时就熔化而切断电路。许多易熔合金配制在 90~100℃ 熔化，例如达塞特易熔合金（50%铋、25%铅、25%锡）在 98℃ 熔化。在该易熔合金中，用镉代替一半的锡即构成伍德合金，熔点仅 70℃。

### 确有锰钛合金！

笔者查阅了一些权威文献资料，包括《不列颠百科全书》（Encyclopedia Britannica International Chinese Edition）、《Academic American Encyclopedia》、《中国大百科全书》、《材料科学技术百科全书》、《Metals Handbook》以及《中国材料工程大典》等，在这些现行有效版本的资料中，均未见有锰钛合金的阐述。

通过上海标准化服务信息网和国家标准化委员会网站查询，无论是国际标准（ISO）；国外标准如美国国家标准（ANSI）、美国试验与材料协会标准（ASTM）、英国国家标准（BS）、德国国家标准（DIN）、法国国家标准（NF）、日本工业标准（JIS）；还是我国国家标准（GB）中均未制定有关锰钛合金的标准。

进一步检索有关文献刊物，发现有国外学者对锰钛合金进行的基础研究工作的文献报道。锰钛合金系二元合金，英国国家物理实验室（NPL）有关合金的数据库（2000年3月）中就涉及锰钛合金。美国圣何塞（San Jose）的 ACI 合金公司已制备出组成为 Mn/Ti 87.5/12.5（at%）的锰钛合金，其纯度达 99.9%。日本仙台学者也制备出较宽组成范围的锰钛合金，并发现组成为 Mn/Ti 88/12（at%）的锰钛合金，由于在其表面形成了一层保护膜，所以在含氯离子的碱

性溶液中有比锰更好的耐腐蚀性能 (Corrosion Science, 1997, vol. 39, pp. 305-320)。美国海军研究实验室的专家也研究了 16 种二元合金包括锰钛合金在不同介质中的腐蚀行为 (J. Electrochem. Soc., 2004, vol. 151, Issue 2, pp. B82-B89)。

作为一种新型的合金材料，锰钛合金尚处在基础研究阶段，锰钛合金的特殊性能和应用领域正在开发探索之中，实际应用锰钛合金还需时日。