



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00110545.0

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1156591C

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00110545.0

[71] 专利权人 李阁平

地址 110015 辽宁省沈阳市文化路 72 号中国
科学院金属研究所

[72] 发明人 李阁平

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司

代理人 张 晨

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 2 页

[54] 发明名称 一种高强度高刚性高成型性钛合金
振膜

[57] 摘要

一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜，其特征在于该钛合金振膜材料由下述金属元素组成：
V、Mo 元素之一种或两种，重量含量为 10% ~ 17%；Cr、Fe、Sn、Zr 元素之一种或多种，重量含量为 1% ~ 13%；Al、B 元素之一种或两种，重量含量为 0.1% ~ 7%；Ti 元素，余量。本发明强度高、刚性好，同时具有良好的成型性。

1. 一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜，其特征在于该钛合金振膜材料由下述金属元素组成：

V、Mo 元素之一种或两种，重量含量为 10%~17%；

Cr、Fe、Sn、Zr 元素之一种或多种，重量含量为 1%~13%；

Al、B 元素之一种或两种，重量含量为 0.1%~7%；

Ti 元素，余量。

2. 按权利要求 1 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜，其特征在于：Mo 10~12%；V 2~5%；Zr 2~6%；Cr 1~3%；Sn 1~4%；Al 2~6%；B 0.1~0.6%；Ti 余。

3. 按权利要求 1 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜，其特征在于：Mo 12~16%；Zr 4~6 %；Cr 2~3%；Al 3~4%；B 0.1~0.3%；Ti 余。

4. 按权利要求 1 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜，其特征在于：V 10~15%；Zr 3~5%；Cr 2~3%；Sn 1~3%；Al 3~4%；B 0.1~0.2%；Ti 余。

5. 按权利要求 1 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜的制备方法，包括真空熔炼、冷轧真空退火、热处理，其特征在于：

冷轧真空退火制度为：800~850℃/2h，空气冷却；

热处理制度为：700~850℃/5~60 min，空气冷却；450~520℃/4~10h，空气冷却。

6. 按权利要求 5 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜的制备方法，其特征在于热处理之后进行渗硼，工艺条件为：800/1~2h，空气冷却。

7. 按权利要求 5 所述高强度高刚性高成型性钛合金振膜的制备方法，其特征在于热处理之后进行渗氮，工艺条件为：600/1~2h，空气冷却。

一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜

本发明涉及金属膜材料，特别提供了一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜。

由振动信号转换为电、位移、压力等信号，或电、位移、压力等信号转换为振动信号，必须经过振膜来实现，振膜材料的品质就成为换能装置(振动 ↔ 电、位移、压力)整体性能好坏的关键。优良的振膜材料应该具有低密度、高强度、高刚度、高传振速度和适宜的振动内部损耗等综合性能。表1列出了目前传声用振膜材料的相关物理性能。

表1 部分传声振膜材料的物理性能

材料名称	传声速度 (m/s)	弹性模量 ($\times 10^{11}$ Pa)	密度(g/cm ³)	内部损耗
不锈钢	5100	2.0	7.9	--
铝	5200	0.74	2.7	0.003
纯钛	5000	1.1	4.5	0.003
氧化铝	10400	4.3	3.9	--
碳化钨	6800	7.2	15.6	--
铍	12300	2.8	1.8	0.005
金刚石	18500	11.5	3.5	0.014

由表1可以看出，金刚石具有最好的高频响应性能，缺点是制备金刚石膜的设备复杂、工艺繁琐、成本高昂，而且对基体的要求非常苛刻 --- 要求熔点必须在 900℃ 以上，热膨胀系数小，与工作气氛中的氢，碳不能发生化学反应等条件，这使金刚石振膜难于在近期内得到应用。

具有质量轻、刚性高、传声速度快等特点的陶瓷材料(如氧化铝等)近年来引人注目，目前以下几个方面的问题制约了这种新材料的工业化：1)

陶瓷材料的熔点非常高(2000℃以上),高温处理时,振膜的形状及尺寸精度无法保证;2)材料硬、脆,单独使用困难。国外采取物理气相沉积方法将陶瓷沉积在金属表面,不过此方法常出现结合不良,不均匀等问题,另外造价昂贵。

金属振膜的比弹性率高、内阻尼小,大幅度提高换能装置的功率和灵敏度;同时由于金属振膜加工成型性好,耐腐蚀性强,使换能装置的整体性能达到极高水平。从换能装置的发展历程看,曾使用铍、不锈钢、铝、纯钛等金属材料制作振膜,但性能并不令人满意。在金属振膜中,铍是比弹性率最理想的材料,但铍资源很少,价格昂贵,另外杂质含量控制、加工性及表面处理等方面存在很大问题,目前在国内尚无法使用。铝和不锈钢振膜价格便宜,加工成型性好,是目前主要使用的材料。铝的强度低,刚性差,不耐蚀,不锈钢密度太大,几方面原因使这两种材料主要用于低品位、要求不高的换能装置上。纯钛是八十年代末新兴的振膜材料,国外在一些高档换能装置上已普遍使用,但纯钛振膜的最大缺点是强度低、刚性差,当前急于寻找一种新的金属振膜来代替它。

进入九十年代,使用纯钛振膜成为时尚。针对纯钛刚性差的弱点,国内外科技工作者提出了不少办法,例如渗硼、渗氮、表面镀金刚石膜等,但是都因为设备、工艺、性能、成本等方面原因未能产业化。

本发明的目的在于提供一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜,其强度高、刚性好,同时具有良好的成型性。

本发明提供了一种高强度高刚性高成型性钛合金振膜,其特征在于该钛合金振膜材料由下述金属元素组成:

V、Mo 元素之一种或两种，重量含量为 10%~17%；

Cr、Fe、Sn、Zr 元素之一种或多种，重量含量为 1%~13%；

Al、B 元素之一种或两种，重量含量为 0.1%~7%；

Ti 元素，余量。

与现有技术相区别的是，为了改善纯钛振膜的物理和力学性能，本发明从膜材料的角度出发，对钛振膜进行了改进，提供了一种钛合金振膜。具体地讲，为了使钛合金振膜达到最佳物理性能及力学性能匹配，在合金设计时，是从下述几个方面考虑的：

从钛合金相图可知，高温稳定相为 β 相，立方晶系；低温稳定相为 α 相，六方晶系。由于立方晶系的滑移系较多，因此含 β 相多的钛合金变形比较容易。降低 α - β 相变温度的元素称为 β 稳定元素，包括 Mo、V、Zr、Nd、Hf、Ta、Re 等；提高 α - β 相变温度的元素称为 α 稳定元素，包括 Al、Ga、C、O 等。由于含 β 相多的钛合金易于冷变形--适于箔材轧制，因此要选择 V、Mo 等 β 稳定元素做振膜用钛合金的主要成分。

在合金设计时，即要考虑合金元素对钛合金加工成型性的影响，又要考虑降低合金的密度，同时提高合金的弹性模量，从这个角度讲，合金中应加入适量的 α 稳定元素。例如 B 元素，该元素比重小，同时能在钛合金中析出 TiB 相而显著提高合金弹性模量。当纯钛中 TiB 相体积分数由 0 增至 15%时，弹性模量由 109GPa 提高到 139GPa；Ti-6Al-4V 合金中 B 含量由 0 增至 2%时，弹性模量由 116.7GPa 提高到 140GPa。另外 Al 元素密度小，同时亦能显著提高合金弹性模量。Ti-8Al-1Mo-1V(Ti-811)合金由于 Al 含量高，成为目前弹性模量最高的钛合金。综合分析，选择 Al 和 B 作为合金

强化元素。

从成本、熔炼偏析程度及冷加工性能方面考虑，选择的 β 稳定元素为V、Mo、Cr、Sn、Zr、Fe元素；从比重、弹性模量及热处理工艺方面考虑，选择的 α 稳定元素为Al和B，这样就构成了振膜用3A-钛合金的合金成分，即 β 稳定元素(V,Mo,Cr,Sn,Zr,Fe) + α 稳定元素(Al,B)。

大量试验研究表明，合金的 β 稳定系数(K_β)在1.2-2.4范围内，强 β 稳定元素V和Mo占绝大部分含量(大于10重量百分比)，Cr、Fe、Sn、Zr则因环境要求不同，而进行适当变化。

其中 $K_\beta = C/C_{\beta}$

C -- 合金中 β 稳定元素的浓度

C_{β} -- 自 β 区淬火成百分之百的 β 组织的浓度

对应于不同的应用场合，本发明还提供了相应的较佳成分范围。

表 2

应用场合	合金元素							
	Ti	Mo	V	Zr	Cr	Sn	Al	B
高模、高强、抗氧化	余	12~16		4~6	2~3		3~4	0.1~0.3
高模、高成型性、高韧	余		10~15	3~5	2~3	1~3	3~4	0.1~0.2
综合性能好	余	10~12	2~5	2~6	1~3	1~4	2~6	0.1~0.6

本发明还提供了上述高强度高刚性高成型性钛合金振膜的制备方法，包括真空熔炼、冷轧真空退火、热处理，其特征在于：

冷轧真空退火制度为：800~850℃/2h，空气冷却；

热处理制度为：700~850℃/5~60 min，空气冷却；450~520℃/4~10h，空气冷却。

为了适应一些特殊场合对振膜的特殊要求，热处理之后需对振膜的表面进行渗硼，工艺条件为：800/1~2h，空气冷却。也可以在热处理之后进行

渗氮，工艺条件为：600/1~2h，空气冷却。

本发明成分振膜钛合金经热处理后，以 β 相为主兼有少量的 α 相和 TiB 化合物相。这些相中， α 相和 TiB 化合物相为强化相，以提高振膜的强度和弹性模量，其形貌见图 1 和图 2。对应不同的固溶温度区间，可以形成不同的组织，主要包括片状组织和等轴组织。在 β 单相区固溶，冷却过程中 β 相将发生马氏体转变，析出片层状 α 相， α 片与残余 β 相一同构成了片状组织。片状组织由于晶粒度过大，强度和塑性都不高。在下两相区固溶，初生 α 相发生球化，形成等轴组织。这种组织具有最佳的综合性能。合金不同时效处理后的金相见图 3。钛合金经时效处理后，其弹性模量可在 120-160GPa，室温拉伸强度在 1200-1800MPa 范围内。下面通过实施例详述本发明。

附图 1 α 相弥散析出的金相照片。

附图 2 TiB 颗粒弥散析出的金相照片。

附图 3 为冷轧箔材时效处理后的金相 a-500℃, b-550℃, c-600℃, d-650℃, e-700℃。

附图 4 为球顶型振膜工作示意图。

附图 5 为弯曲圆片结构示意图。

附图 6 为双压电膜片触觉传感器结构图。

实施例 1 动圈扬声器振膜材料

球顶型振膜(见图 4)由于其激发的声场具有独特的优点，所以被广泛用于中、高频扬声器、耳机等动圈式电声器件中作为振动膜片。球顶型振膜的厚度一般在 10-80 μm 。在以半径为 R 的圆周上胶合由导线绕制的音

圈，音圈置于恒定磁场之中，当音圈中通过音频电流时，置于磁场中的音圈受到一个同时垂直于电流和磁场方向的力。这个力由音圈骨架传递到振膜上，振膜就以 R 为半径的圆周作为支点振动，并在空间激发与音频电流相对应的声场，从而完成电能到声能的转换。

动圈扬声器振膜用钛合金成分可选择 Ti-15V-1Mo-2Cr-2Sn-2Zr-0.45Fe-3Al-1B 合金，Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金，Ti-10V-2Fe-3Al 合金，常规真空自耗炉三次熔炼，制得成分均匀的圆型铸锭；采用常规开坯、热锻、冷轧工艺，轧制出 $50\mu\text{m}$ 厚箔材。箔材经 $700^\circ\text{C}/2\text{h}$ 退火，延伸率在 20%以上，通过常规冲压成型工艺制成所需振膜形状和尺寸。振膜在真空中 $500^\circ\text{C}/2\sim 6\text{h}$ 去应力退火，然后 $800^\circ\text{C}/2\sim 4\text{h}$ 渗硼，最后表面抛光制成合格产品。性能见表 3。

表 3 动圈扬声器振膜用钛合金性能

状态	σ_b MPa	δ %	E GPa
退火+时效	1200~1500	5~8	120~150

选用本发明钛合金振膜主要有以下四个方面的优点：1)加工性能好，厚度在 $50\mu\text{m}$ 以下的钛合金箔材经过退火处理后可以获得良好的塑性，具有较好的成型性能；2)相对刚性好。本发明钛合金的弹性模量为 $E = 120\sim 160\text{GPa}$ ，密度为 $\rho = 4.66\text{g}/\text{cm}^3$ ，相对刚性 $E/\rho = 26\sim 39 \times 10^6 \text{m}^2/\text{s}^2$ 。相对刚性越大，高频响应性能越好，扬声器音质越好；3)耐蚀性好。音响制品使用的环境千差万别，家庭中潮湿的地方、海洋环境和大气污染严重的地方，其它金属振膜易于生锈，但本发明钛合金振膜可以解决这一问题；4)蠕变量小。振膜在通常情况下处于被磁力吸引的状态，因此如果蠕变量大，就有可能被磁极吸住，影响频率响应。总之，采用本发明钛合金振膜的高音

扬声器可展宽高频区，功率大幅度提高，音质更为清晰明亮。

实施例 2 水听器灵敏元件用基片材料

接收电压灵敏度是水听器灵敏元件设计时要考虑的关键指标之一，为此采用弯曲圆片的工作方式，具体结构见图 5 所示。基片与底座之间留有保护间隙，当外界静压力超过允许范围时，基片弯至底部达到自动保护。普通水听器灵敏元件中陶瓷片厚 0.2mm，半径 11.5 mm，不锈钢基片厚 0.2 mm，半径 12.5 mm，水声器的谐振频率为 12.1HZ，平均接收电压灵敏度为-195dB。采用本发明钛合金基片后，其灵敏度可提高 10dB 左右。

水听器灵敏元件用钛合金基片材料可选择 Ti-10Mo-6V-3Sn-3Zr-5Al-0.35B 合金，Ti-9Mo-6Cr-2Zr-3Al 合金，Ti-12V-4Zr-2Sn-3Al-0.1B 合金，常规真空自耗炉三次熔炼，制得成分均匀的圆型铸锭；采用常规开坯、热锻、冷轧工艺，轧制出 0.2mm 厚箔材。箔材经 800℃/2h 退火，其延伸率可达 25% 以上，通过常规冲压成型工艺制成所需形状和尺寸。基片在真空中 550℃/2~4h 去应力退火，然后 600℃/1~2h 渗氮成金黄色，即完成整个生产工序。性能见表 4。

表 4 水听器灵敏元件用钛合金基片性能

状态	σ_b MPa	δ %	E GPa
退火+时效	1100~1400	5~10	110~130

实施例 3 压电触觉传感器用钛合金箔

图 6 所示为双压电膜片触觉传感器结构图。在两个压电膜片间放置铝箔，在膜片两侧再粘接由分布均匀的碳微粒组成的电阻层，而后分别以 X 和 Y 轴设置电极。如将接触物放在这种触觉传感器上，压力会使压电膜片

产生电荷，并通过电阻层传递到 X 和 Y 轴电极。由于电阻层的作用，可通过不同电极上所接收的电荷量来判断物体的接触位置、重心、压力及表面光滑程度等。铝箔虽然加工性能好，但强度低、刚性差，使用中受力过大或受力时间过长，不容易返回原来位置，导致触觉灵敏性下降，甚至失灵；而选用本发明钛合金箔，不仅提高传感器的灵敏度，而且扩大了使用范围。

压电触觉传感器用钛合金可选用 Ti-14V-3Cr-2Sn-2Zr-3Al-0.1B 合金，Ti-15Mo-3V-2Zr-1Cr-3Al-0.1B 合金，Ti-13Mo-2V-6Zr-2Sn-3Al 合金，常规真空自耗炉三次熔炼，制得成分均匀的圆型铸锭；经常规开坯、热锻、冷轧工艺，轧制出 25 μ m 厚箔材。箔材经 750 $^{\circ}$ C/2h 退火，其延伸率在 20%以上，通过常规冲压成型工艺制成所需形状和尺寸。空气热处理炉中，箔片在 500 $^{\circ}$ C/2~4h 将应力退火与大气氧化工艺结合在一起，制得高品质的钛合金压电膜片。性能见表 5。

表 5 压电触觉传感器用钛合金性能

状态	σ_b MPa	δ %	E GPa
退火+时效	1100~1500	6~12	110~125

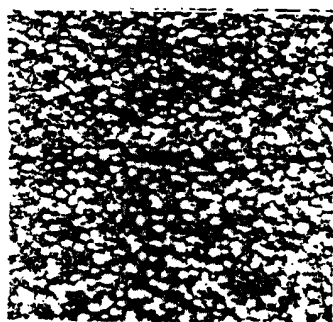


图 1

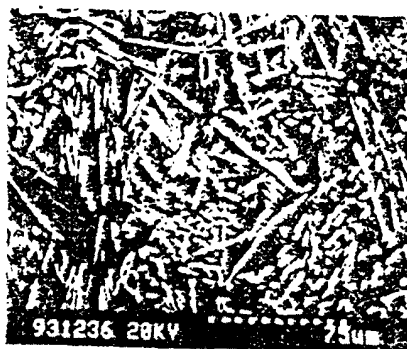


图 2

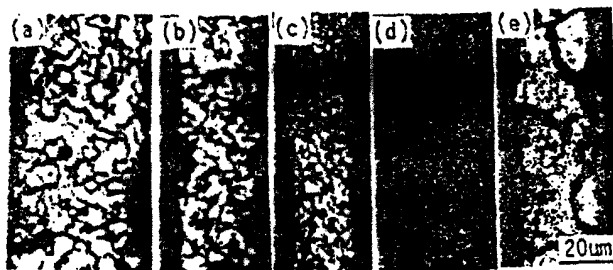


图 3

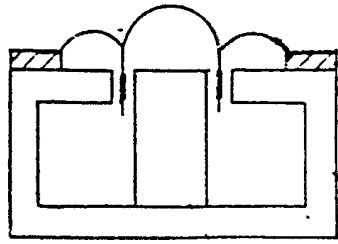


图 4

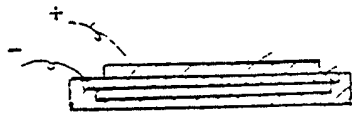


图 5

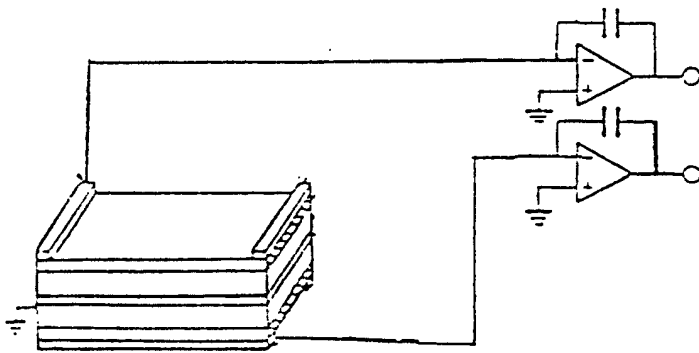


图 6