

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510055023.3

[51] Int. Cl.

C22C 14/00 (2006.01)

C22F 1/00 (2006.01)

F01N 3/02 (2006.01)

F01N 7/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345989C

[22] 申请日 2005.3.14

[21] 申请号 200510055023.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.12 [33] JP [31] 2004-071275

[73] 专利权人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

[72] 发明人 屋敷贵司 山本兼司 漆原亘

[56] 参考文献

US2003/0155043A1 2003.8.21

JP2003-301229A 2003.10.24

JP2000-144287A 2000.5.26

JP2003-55725A 2003.2.26

US3746585A 1973.7.17

审查员 张华山

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司
代理人 陈长会

权利要求书 1 页 说明书 30 页 附图 8 页

[54] 发明名称

具有优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金

[57] 摘要

公开了一种具有优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金，它包括 0.30 - 1.50 质量%的 Al 和 0.10 - 1.0 质量%的 Si，优选 Si/Al 的质量比为不小于 1/3。更优选所述钛合金还包括 0.1 - 0.5 质量%的 Nb。所述钛合金用作用于车辆或摩托车的排气系统材料，在不损害经济性和可使用性的情况下，在可利用原始钛合金的固有的质轻和耐腐蚀性的同时，能够提高耐腐蚀性和耐高温氧化性。

1. 一种由钛合金制备的排气系统，所述的钛合金包括 0.30-1.50 质量%的 Al 和 0.10-1.0 质量%的 Si，其中 Si/Al 的质量比为不小于 1/3。
2. 如权利要求 1 所述的排气系统，其中 Si/Al 的质量比为不超过 1.5。
3. 如权利要求 1 所述的排气系统，它还包括 0.1-0.5 质量%的 Nb。
4. 如权利要求 1 所述的排气系统，它还包括作为另一种元素的选自 Ta、W、Mo、Cr、Zr 和 Hf 中的至少一种元素，其中包括 Al 和 Si 的另外的合金化元素的总量为不超过 2.5 质量%。
5. 如权利要求 1 所述的排气系统，其中钛合金具有进行了镀 Al 基操作的表面。
6. 如权利要求 5 所述的排气系统，其中 Al 基镀层的厚度为 1 μ m 或更厚。
7. 如权利要求 1 所述的排气系统，其中所述排气系统是消声器。

具有优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金

技术领域

本发明涉及一种具有优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金材料，例如它适合用作车辆或摩托车的排气系统材料。更具体而言，本发明涉及一种在不损害经济和可用性的情况下具有改善的高温耐氧化性和耐腐蚀性的钛合金，它同时具有内在优异的强度性质和耐腐蚀性。

本发明的钛合金可以广泛用于各种应用中，它可以暴露于在高温氧化气氛或腐蚀环境中，表现出优异的耐高温氧化和耐腐蚀性。此处将主要阐述钛合金用作排气系统材料的情况。

背景技术

用于车辆或摩托车的排气系统包括从发动机排出气体输出侧起按顺序排列的排气总管、排气管、催化式消声器、前消声器和消音器（主消声器）。（在下面的描述中，这些构件的个别或全体都称作“排气系统”。）虽然在现有技术中钢材通常用作这些排气系统的构成材料，但是最近主要使用具有良好耐腐蚀性的不锈钢。

然而，在最近几年，主要用于摩托车的由钛构成的排气系统引起了人们的注意。因为与传统的普通钢和不锈钢相比，钛具有包括质量轻、良好的耐振动疲劳性、优异的耐腐蚀性、小的热膨胀系数和优异的耐热疲劳性的各种特性。因此，钛排气系统日益成为不仅用于比赛的大多数摩托车，而且用于大规模生产摩托车中的标准设备。

已经被投入实际使用的多数钛排气系统是由工业应用的 JIS 等级 2 的纯钛构成的。从车辆或摩托车的发动机发出的废气温度通常估定为大于 700°C。在表面是大开口并暴露于外部空气的构件如摩托车的排气系统的情况下，因为热从表面扩散到空气中，因此排气系统自身的温度不会变得太高，因而可以使用 JIS 等级 2 的纯钛材料而不会产生问题。另一方面，

没有直接对外面的空气开口的车辆的排气系统或位于与排气管合并在一起的部件的摩托车构件可能被加热到高温。因此，需要具有与现有的 JIS 等级 2 的纯钛材料相比有更高的耐热性的钛合金。

从这观点考虑，在现有钛合金中，某些钛合金如 Ti-3Al-2.5V 合金或 Ti-6Al-4V 合金可能是用于排气系统的有用材料。然而，为了排气系统的形成和组装，该材料需要制成薄板并具有优异的可加工性。因此，上述两种现存的缺乏可成型性的钛合金是不能满足这些需要的。

因此，本申请人以前一直在研究钛合金，为的是开发具有优异耐热性和耐腐蚀性并具有良好可成型性的钛合金。因此，开发出了在后面提到的美国专利 6,531,091 中公开的钛合金。

钛合金含有 0.5~2.3 质量%的 Al。钛合金的金相结构优选包括 α -相：90 体积%或更大，和 β -相：10 体积%或更小。该钛合金预期用作有用的排气系统材料，在改善可成型性的同时，该材料保持固有的质轻和耐腐蚀性并提高了耐热性和抗氧化性，作为排气系统材料，这是很重要的。

发明人先前对钛合金进行了研究，发现在美国专利 6,531,091 中公开的钛合金中仍然有改善耐腐蚀性（尤其是耐缺口腐蚀）和耐高温氧化的空间。也就是说，在该钛合金中的 Al 含量限制于上面提到的范围以便同时具有可成型性和高温强度。而且，发明人认为根据有用性 Al 含量优选不低于约 1.5%。然而，当合金置于更剧烈的腐蚀环境或高温氧化气氛中时，该 Al 含量水平限制了耐久性。因此，为满足消费者的进一步需求而需要考虑进一步的改善。

而且，发明人提出了在 JP-A-55725/2003 中公开的另一个发明，这作为关于钛合金的另一种补救技术。该本发明的主要用途是用于眼镜支架中，这是最近日益需求的。在该文献中公开的 Al 含量为 0.5~2.3%，这含量与在美国专利 6,531,091 中的上述含量相同，在基本上不包含任何 β -稳定化元素的情况下该合金中包括 4%或更低的 Ga 和 1%或更低的 Si，因而在铜焊后改善了可冷加工性和疲劳特性。在该文献公开的发明中，最大 Al 含量限制为 2.3%，由此确保稳定的可成型性。并且，加入 Si 形成微观的硅化钛以抑制铜焊后颗粒的生长，由此改善疲劳强度。作为主要用途应用于眼镜架的钛合金在普通温度环境中使用，并且属于与在剧烈腐蚀环境

或高温氧化环境如排气系统材料中使用的钛合金不相同的合金。

发明内容

鉴于上面提到的现有技术，发明人的目的在于改善钛合金，尤其是在前面的美国专利 6,531,091 中公开的钛合金，并且在于提供一种具有显著改善的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金，同时该合金保持原来钛合金的其它特性。

可以解决上述问题的具有优异耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金的特征在于所述合金包括 Al: 0.30—1.50 %和 Si: 0.10—1.0 % (均为质量比)，优选 Si/Al 的质量比不小于 1/3。本发明的钛合金还可以包括 0.1-0.5 质量 % 的作为另外添加元素的 Nb。该合金还可以包括作为另外添加元素的选自 Ta、W、Mo、Cr、Zr 和 Hf 组成的组中的至少一种元素，其中包括 Al、Si 和 Nb 的添加合金化元素的总量需为不超过 2.5 质量 %。

虽然本发明自身的钛合金本身具有优异的耐高温氧化性，但是更优选在钛合金材料表面上形成铝基电镀层，因为这可以表现出显著杰出的耐高温氧化性。

这样获得的本发明的钛合金可以有效用作各种可以暴露在高温氧化气氛和剧烈腐蚀环境中的元件。更具体而言，该合金作为用于车辆或摩托车的排气系统（包括单独的排气系统元件如排气总管、排气管、催化式消声器、预消声器和消音器（主消声器））是非常有用的。而且，该合金也可以用于作用于轮船的排气系统、用于工厂的废气管、用于烟筒或烟道的衬里材料等。

与传统钛合金相比，在本发明的钛合金中，Al 含量相对较少，而是添加少量的 Si 和/或 Nb，由此进一步改善耐腐蚀性并表现出优越于传统材料的耐高温氧化性，从而提高了钛合金排气系统的质量。

附图说明

图 1 是示出在 Ti-Al 合金的最外面以下的氧扩散区域的深度和在该深度某点的维氏硬度 (Hv) 之间关系的图。

图 2 示出 JIS 等级 2 的纯钛在 800°C 空气中暴露 10 小时前后以及在

800°C 暴露 100 小时前后的微观结构。

图 3 是示出在耐高温氧化性的评价测试中使用的测试片的尺寸和外形的说明图。

图 4 是示出包含在 Ti 合金中的 Al 和 Si 含量对于抗张性和 Erichsen 值的影响的图。

图 5 是示出包含在 Ti 合金中的 Al 和 Si 含量对于耐腐蚀性（通常的腐蚀速率和缝隙腐蚀发生率）影响的图。

图 6 是示出包含在 Ti 合金中的 Al 含量以及包括 Si 的添加元素的总含量对于通常的腐蚀速率影响的图。

图 7 是示出包含在 Ti 合金中的 Al 含量以及包括 Si 的添加元素的总含量对于缝隙腐蚀发生率影响的图。

图 8 是示出包含在 Ti 合金中的 Al 和 Si 含量对于耐高温氧化性（抗厚度减小性、抗氧扩散区域的形成性、抗颗粒生长性、耐脆化性）影响的图。

具体实施方式

发明人研究了钛合金，用于进行评价的标准，以使发展比在上面提到的美国专利 6,531,091 中公开的钛合金以及在前面背景技术中描述的条件下传统用作排气系统材料的纯钛具有更好质量的钛合金。该研究的原因如下。

也就是说，在上面提到的美国专利 6,531,091 的公开中所采用的耐氧化性的评价方法通过在 700°C 保持 20 或 40 小时后由于氧化作用而导致重量增加来评价每个合金的耐氧化性程度。当测试温度达到超过 700°C 的高温时，氧化鳞层剧烈形成，而且增厚鳞层脱落，这样就导致了厚度减小。结果，因为由于氧化而导致合金重量大大下降，因此耐高温氧化性不能使用由于氧化的重量增加来进行评价。此外，当温度达到不低于 700°C 的高温时，氧化鳞层显著形成，同时氧扩散进入并侵扰钛金属，以致形成硬而脆的氧扩散区域（当氧扩散区域的氧浓度超过预定程度时，它转变成氧化鳞层）。基于氧化导致重量增加的氧扩散区域的形成条件不能控制。而且，当测试温度超过 700°C 时，颗粒生长显著发生，这会导致脆化和疲劳强度的减小。

因此，耐氧化性评价除需要考虑氧化重量增加、厚度减小和氧化扩散区域形成程度外还需要考虑颗粒的生长条件。

也就是说，本发明拟假定的用于进行与实际使用相匹配的性能评价的严酷高温氧化气氛，它需要建立能够定量获得如下特征的测试方法：1) 由于厚度减小导致的样品钛合金板的厚度减小，这可以直接导致合金板穿孔，2) 氧扩散区域的形成条件，这可以导致强度下降，3) 颗粒的粗化，这可直接导致钛合金脆化和疲劳强度降低，以及其它等。

因此，为区分本发明钛合金与传统纯钛材料和在上面提到的美国专利 6,531,091 公开的钛合金之间的差异，耐高温氧化性的评价方法定义如下。

[抗厚度减小性]

厚度约为 1mm 的样品钛合金板（长度为 100 mm，宽度为 10 mm）插入到炉子中，所述炉子内部保持在大气组成的环境中，加热并在 800 °C 保持 100 小时。然后通过光学显微镜观察板的断面。

在光学显微镜观察中，以观察断面中普通微观结构的相同方式，将样板在可观察断面的方向上放入树脂中，然后该断面进行镜面抛光。随后，测定板的金属部分的厚度(X₁)。当用光学显微镜观察经过上述加工的样板时，可看到金属部分是白色部分。（因为相应于在表面形成的氧化鳞的部分被观察为黑灰色部分，所以该金属部分可以清楚地区别于氧化鳞部分。）以测定值为基础，使用下列公式，板厚度减小率可以从板厚度与在高温氧化之前的厚度(X₀) 相比的减少量进行测定。此外，抗厚度减小性可以通过将 10 的测定点的减小率进行平均。

$$\text{板厚度减小率 (\%)} = [(X_0 - X_1) / X_0] \times 100$$

[抗氧扩散区域的形成]

厚度约为 1mm 的样品钛合金板（长度为 100 mm，宽度为 10 mm）插入到炉子中，所述炉子内部保持在大气组成的环境中，加热并在 800 °C 保持 100 小时。然后样板在中心切开。在金属钛合金部分的切开横截面以下的 10 μm 深度的 10 点的维氏微硬度(Hv)进行平均以评价抗氧扩散区域形成性。应该理解维氏获得的维氏值 Hv 越小，抗氧扩散区域形成性越好。

注意图 1 是示出每个这些钛合金板的样品表面以下深度与其维氏微硬度(Hv)之间关系的图。在氧化气氛中 800°C 放置 100 小时后, 切开以获得作为在氧化鳞层和基材部分之间界面的样品表面。在该图中, 具有比基板(相应于非氧化部分的硬度)硬度更大硬度的部分的范围相应于氧扩散区域的厚度。厚度等级可以通过比较在最外表面以下 10 μm 的深度处一些点的维氏微硬度(Hv)而提供。应该理解为维氏硬度(Hv)值越大, 氧扩散区域越深。

[抗颗粒生长性]

厚度约为 1mm 的样品钛合金板(长度为 100 mm, 宽度为 10 mm)插入到炉子中, 所述炉子内部保持在大气组成的环境中, 加热并在 800 °C 放置 100 小时。然后样板在中心切开。使用放大 100 倍的显微镜对切开的横截面拍照。该表面图像进行图像分析以确定在 10 个测试点的每一个上的颗粒大小。在这些 10 个点上的所有颗粒大小平均以确定平均颗粒大小。

注意, 图 2 示出用于参考的 JIS 等级 2 纯钛板的耐高温氧化性的测试前后的横截面显微镜照片, 其中左边的照片相应于在测试前的板(加热之前), 中间照片相应于在 800°C 加热 10 小时后的板, 而右边照片相应于在 800°C 加热 100 小时后的板。从这些照片可看出, 在加热测试后的颗粒尺寸变得比测试前的平均颗粒大小大些。应该指出加热时间从 10 小时增加到 100 小时会导致板厚度的相应减小。

[抗脆化性]

在图 3 示出的尺寸形状 of 测试片从具有 1 mm 厚度的样品钛合金板中切割。该测试片插入到炉子中, 该炉子内部保持在大气组成环境中, 加热并在 800°C 中保持 100 小时。然后, 使用 Shimadzu Corporation 生产的张力测试仪“Autograph AG-D 精密通用测试仪”对该测试片进行张力测试。该测试进行 10 次, 因而以所获得的板在常温测定的伸长率(l_1)以及在常温非氧化状态的板的伸长率(l_0)为基础, 可以将 10 次的测定结果平均以确定耐脆化性[$(l_1/l_0) \times 100 (\%)$]。

另一方面, 作为传统材料的纯钛具有优异的耐腐蚀性。为提高耐高温

氧化性而加入的合金化元素如 Al 或 Si 会导致耐腐蚀性的降低,这可能引起腐蚀问题。因此,本发明在评价项目中还加了耐腐蚀性一项,这是在现有技术的排气系统材料中没有进行评价的。

也就是说,在寒冷地区的道路上,为防止道路表面冻结而洒盐(氯化钠、氯化钙等),这将导致盐在道路上行走的车辆或摩托车的排气系统表面上沉积。盐在与水共存状态中通过排气系统的加热而加热,由此导致缝隙腐蚀,这还可导致穿孔缺陷。为处理这样的问题,下面的两个测试方法用于评价耐腐蚀性。

[通常的腐蚀测试]

作为模拟在排气系统内部的腐蚀环境的加速测试,样品钛合金板在沸腾的 1% H_2SO_4 溶液中浸泡 48 小时,然后测定板重量。以该测定的重量为基础,从腐蚀测试前的板重量可计算出重量的减小。10 个样品进行该测试以测定相应的重量减小,然后取平均值。该平均重量减小和测试前所有样品的区域都用于计算由于每年的腐蚀导致的重量减小(mm/年)。

[缝隙腐蚀测试]

作为模拟在与盐和水共存状态中缝隙腐蚀环境的加速测试中,样品钛合金在沸腾的 10%NaCl 溶液中浸泡 240 小时,然后测定缝隙腐蚀发生率。更具体而言,在该测试中,通过多缝隙方法形成 32 条缝隙,测定其中被腐蚀多少条缝隙以确定发生率(要更详细的该测试方法,参见日本专利申请 2871867)。

当该钛合金实际用作代替传统纯钛的排气系统材料时,该钛合金的重要的所需要性质仍是强度和可加工性。在这些性质中,抗张性质(张力强度和伸长率)都是根据 JIS H4600、JIS Z2201 和 2241 的通常方法以及 Erichsen 测试(JIS Z2247)的可成型性进行评价。

本发明人采用上面提到的测试方法,以评价包含在钛中的 Al 和 Si 的合适含量以及这样的效果。

如公众熟知的那样,铝(Al)是具有提高钛材料耐热性效果的合金化元素。随着 Al 含量变大,耐热性和耐高温氧化性可以改善(抗厚度减小性、

抗氧扩散区域形成性和抗颗粒生长性)。另一方面,随着 Al 含量变大,延展性可显著减小,同时耐腐蚀性也减小。考虑到这些优点和缺点,因而为确保排出系统材料所需的最小可成型性和耐腐蚀性并同时获得耐高位热和耐高温氧化性,需要 Al 含量应该至少为 0.30%,或优选不小于 0.40%;并且不大于 1.50%,优选 1.0%或更小,更优选 0.8%或更小。

其次,已经表明 Si 表现出优异的抑制钛合金颗粒生长的作用,并有助于疲劳性质的改善。该作用有效地表现在本发明中。值得特别提出的本发明 Si 的加入作用是 Al 和 Si 的加入组合有助于高温强度的改善,同时使耐腐蚀性降低最小,并提高耐高温氧化性,尤其是在抗厚度减小和抗氧扩散区域的形成性的提高。此外,这有助于通过抑制颗粒生长而使疲劳性和脆化改善。

为有效产生 Si 的该作用,需要在合金中包含 0.10%或更多的 Si,优选 0.20%或更多,更优选 0.30%或更多。过量的 Si 对于耐腐蚀性有不能忽略的不良影响,并降低了可成型性。因此,需要 Si 含量应该不超过 1.0%,优选 0.8%或更低,更优选 0.7%或更低。

如上面提到的,由于 Al 的加入, Si 使耐腐蚀性降低最小,同时表现出改善耐高温性的作用,该作用与只有 Al 的情况下有几乎相同的作用。换句话说,为了有效地表现作为 Al 的取代元素的 Si 的作用, Si 含量与 Al 含量的质量比为不少于 1/3,优选为不小于一半,或更优选为不少于 4/5。该注意的是,因为过大的质量比使得难于有效产生预期来自 Al 的作用,特别是改善耐高温性的作用,因此该比例应该限制于优选 2.0 或更小,更优选为 1.5 或更小。

如上面提到的,本发明的钛合金的特征在于 Al 和 Si 的合适含量包含在合金中,以便确保排气系统材料等所需要的可成型性,并同时提高优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性。考虑原料成本和规模生产经济的优选构成的最简单合金组成为由 Ti-(0.30-1.50%)Al-(0.10-1.0%)Si 组成的三元合金的组成。合适量 Nb 的加入在没有对耐腐蚀性有不良影响的情况下还可以提高抗厚度减小性和抗氧扩散区域形成。当 Nb 含量为不小于 0.10 质量%、优选 0.15 质量%或更大时, Nb 的该作用可有效产生。过量的 Nb 反向影响耐腐蚀性和可成型性,并且从经济观点考虑是不利的,因为 Nb 是相对昂

贵的元素。为此，Nb 含量优选为不大于 0.5%，更优选为 0.3%或更少。

除上面提到的元素外允许加入的元素有 Ta、W、Mo、Cr、Zr、Hf 等。这些元素中各种单一元素的使用或者两种或更多种元素的任意组合使用都有助于改善抗厚度减小和抗氧气扩散区域的形成，并且表现出抑制颗粒生长的作用（该作用没有 Si 效果明显），也表现出提高疲劳性质和脆化的另一种作用。以总量计，包含 0.1 质量%或更大的这些元素中的至少一种就可以有效产生这些作用。然而，过量的这些合金化元素对可成型性有不利的影响。为此，包括上面提到的 Al、Si 和 Nb 含量的合金化元素的总量应该调节为不超过 2.5%，优选 2.0%。

本发明的钛合金的残余基本上为钛。术语“基本上”在这里表示取决于原料钛（矿石、废料、精炼方法等）的非常少量的元素的自然添加是允许的。这些元素的实例为 O、Fe、H、C、N 等。确定该元素含量的具体上限以便元素不会对本发明的上述性质产生不良影响。上限根据元素不同而变化。在本发明中，这些元素的可允许上限确定为 0.15%或更小（优选 0.12%或更小）的 O、0.20%或更小（优选 0.15%或更小）的 Fe、0.03%或更小（优选 0.015%或更小）的 H、0.08%或更小（优选 0.03%或更小）的 C、0.15%或更小（优选 0.12%或更小）的 O、以及 0.05%或更小（优选 0.03%或更小）的 N。

除上述元素外，包含在本发明钛合金中可以自然加入的元素有 Ni、Cl、Mg、Mn、Na、Cu、V、Sn、Pb、Ru、Co 和 S。可以允许本发明的钛合金包含非常少量的这些元素，不管这些元素加入到合金中的途径如何，只要这些元素对上述性质（耐热性、耐腐蚀性、可成型性等）不会产生不良影响就可。含量应该限制在几百个 ppm 水平。

要注意的是如上所述因为与传统纯钛相比，本发明的钛合金具有冷扎性质和可成型性，因此作为利用该合金生产排气系统材料或排气系统的方法可以采用已知的使用纯钛的方法。例如，原材料的组成在溶液中调节为预定合金组成以生产出锭块，然后该锭块以通常方式进行锻造和热轧。随后，该锭块进行退火以去除在其表面的鳞层。然后，退火的锭块进行冷扎直到它具有预定的厚度，然后再次退火。这样获得的卷撕开形成环。随后该环利用制造管的仪器形成管状，然后进行 TIG 焊接以制备焊接管。

然后, 该管可以与由纯钛或钛合金(优选本发明钛合金)制备的具有所需尺寸和外形的末端板结合以加工成排气系统形状。

在该加工过程中, 热轧、冷扎、退火、管焊接等的条件可以根据在每种情况中使用的钛合金的组分组成而恰当调节。

如上所述, 在本发明中, 包含在钛中的 Al 和 Si 含量是指定的, 或者另外在钛中包括有合适量的 Nb 或者备选地在钛中包括选自 Ta、W、Mo、Cr、Zr 和 Hf 组成的组中的至少一种元素。这保证了优异的可成型性, 并同时提高了耐腐蚀性、耐高温氧化性(抗厚度减小性、氧扩散区域形成性和抗颗粒生长抑制性)、耐热性等。应该指出赋予由本发明钛合金构成的产品表面的改善耐高温氧化性和耐腐蚀性的表面处理在进一步延长排气系统材料等的寿命周期方面是非常有用的。

这样的保护膜优选由热浸镀铝层或镀铝合金层制成。该热浸镀铝层或镀铝合金层优选为具有耐热性的镀铝合金层, 在该板中 Al 的总含量或者 Al 和 Si 的总含量不少于 90 质量%。镀铝板的厚度优选为 $1\mu\text{m}$ 或更大, 更优选为 $5\mu\text{m}$ 或更大。Al-Ti 基的中间化合物如 Al_3Ti 优选在 Al 基热浸镀层和钛合金基材之间插入, 由此而提高在基材和镀层之间的粘附力。

下面使用表示包括以下所述实施例的附图, 进行描述本发明钛合金中的 Al 和 Si 含量对于张力性质、Erichsen 值(可成型性)、耐腐蚀性和抗氧化性的影响。

图 4 是示出包含在本发明钛合金中的 Al 和 Si 含量对于张力性质、Erichsen 值的影响的图。在该图中, 在由○标记表示的测定点上, 由正方形包围的数值表示伸长率(%), 由圆括号()包围的值表示 Erichsen 值, 而单个数值表示张力强度(MPa)。要注意的是, Al: 0%和 Si: 0%的位置表示为 JIS 等级 2 的纯钛。

位于该图右侧的缩图是说明图, 其中标记数字 A、B、C、D、CD、CC 和 DD 以区域形式说明随本发明权利要求需要的各自关系。向上斜的直线表示“ $\text{Si}=1/3\times\text{Al}$ ”, 而区域 A 和 B 表示满足在本发明中限定的下列两个条件的区域: $\text{Al}=0.30\text{-}1.50\%$; 和 $\text{Si}=0.10\text{-}1.0\%$ 。区域 C 对应于 Al 和 Si 之一的质量含量合适, 但另一种质量含量不足的比较材料。区域 D 对应于 Al 和 Si 之一的质量含量合适, 但另一种质量含量过量的比较材料。

区域 CD 对应于 Al 和 Si 之一的质量含量不足，但另一种质量含量过量的比较材料。区域 CC 对应于 Al 和 Si 质量含量都没有达到预定范围的比较材料。区域 DD 对应于 Al 和 Si 质量含量都超过各自预定范围的比较材料的区域。在图中各个点指定的张力强度、伸长率和 Erichsen 值的综合分析可以读出下列趋势。

即，在区域 CC 中，Al 和 Si 含量的任一种都不能满足预定范围，因此，Erichsen 值高。从可成型性考虑该区域是没有问题的区域。在区域 C 中 Al 和 Si 质量含量的一种都是合适的，但另一种不足，这导致 Erichsen 值相对较高并且成型性良好。在区域 D 中，Al 和 Si 质量含量的一种都是合适的，但另一种太多，这导致强度和 Erichsen 值相对较高并且可成型性差。在区域 CD 中，Al 和 Si 中的一种的质量含量过量，而另一种质量含量不足，这由于过量组分而导致 Erichsen 值显著降低并缺乏可成型性。区域 DD 是 Al 和 Si 的质量含量都过量的区域，这导致高强度、低 Erichsen 值和差的可成型性。

相反，区域 A 和 B 都满足本发明的预限确定的需要。与 JIS 等级 2 的纯钛相比（其中 Al 和 Si 的含量设定为 0%），区域 A 和 B 具有稍高的张力强度以及稍低的伸长率和 Erichsen 值。即使这样，从实际观点看，该类型的合金测定为具有与纯钛相同的可成型性。

图 5 是包含在钛合金中的 Al 和 Si 的含量对于耐腐蚀性的影响。在该图中，在由○标记表示的测定点上，由正方形包围的数值表示整个表面腐蚀速度(mm/年)、由圆括号（）包围的值缝隙腐蚀发生的比例（%）。要注意的是因为这些测试的条件都是上面提到的那些条件，而这些条件中的任何一个都比实际使用的条件苛刻，因此在实际使用的条件下腐蚀都不会以所示水平发生。

以位于图右边的缩图解释的标记数字 A、B、C、D、CD、CC 和 DD 表示与在图 4 的上述缩图中解释的那些数字相同。

在图中每一点上指定的整个表面的腐蚀速度和缝隙腐蚀的发生比例的综合分析可以读出下列趋势。

即，在区域 CC 中，Al 和 Si 含量都不能满足各自的预定范围，因此，在该区域的整个表面的腐蚀速度和缝隙腐蚀的发生比例具有与 JIS 等级 2

的纯钛材料几乎相同的程度。在区域 C 中, Al 和 Si 质量含量的一种都是合适的, 但另一种含量不足, 与其它区域相比, 这使耐腐蚀性和整个表面的腐蚀速度和缝隙腐蚀发生比例降低都较少。在区域 D 和 DD 中, Al 和 Si 的一种或两种都过量, 与其它区域相比, 这表现出更高的整个表面腐蚀速度和缝隙腐蚀发生比例。在区域 CD 中, Al 和 Si 中的一种的质量含量缺乏, 而另一种的质量含量过量, 这导致由于过量合金元素的强烈影响而具有不合适的整个表面腐蚀速度以及缝隙腐蚀发生的比例。

相反, 区域 A 和 B 优选满足本发明的预定需要的区域。虽然, 区域 A 和 B 都具有比区域 CC 和 C 差的耐腐蚀性, 但是与其它区域相比, 它们具有稍低程度的降解。

正如图 6 所示, 如果每一个元素 Al 和 Si 都单独加入到钛中, 则 Al 的加入比 Si 的加入导致耐腐蚀性更大程度的降低。而且, 当 Al 和 Si 的总加入量与 Al 的单独加入量相等时, Al 和 Si 的混合加入比 Al 的单独加入更明显地降低了整个表面腐蚀速度和缝隙腐蚀发生比例的向上趋势。

图 6 和图 7 是表示在只加入元素 Al 以及在元素 Al 和 Si 组合加入的情况下, 加入的合金化元素对于整个表面腐蚀速度和缝隙腐蚀发生的比例影响的图。从这些图可以看出, 如果是只加入 Al, 可以发现整个表面腐蚀速度和缝隙腐蚀发生的比例都几乎呈线性增加, 而当部分 Al 被 Si 取代时, 所取代的量越大, 腐蚀速度和腐蚀发生的比例向上的趋势降低的程度越大。该趋势表明, Si 取代部分 Al 可以使耐腐蚀性的降低最小化。

图 8 是包含在钛合金中的 Al 和 Si 含量对于耐高温氧化性(抗厚度减小、抗氧扩散区域的形成、抗颗粒生长)的影响。在该图中, 由各个测试点标明的标记○、灰色标记○、标记●表示分别 1%或更低、不低于 1%到低于 5%、5%或更大的板厚度减小比例(X), 这些比例通过前面所述的抗厚度减小测试获得。由每个标记○标明部分的数值表示对于氧扩散区域形成的抵制性, 即在 800°C 氧化处理 100 小时后, 在最外表面以下 10μm 的深度上横截面的维氏硬度。由正方形包围的数值表示抗颗粒生长性, 即进行相同处理即在 800°C 氧化处理 100 小时后的颗粒的平均颗粒尺寸。由圆括号()包围的数值表示耐脆化性即在 800°C 进行相同的氧化处理 100 小时后, 常温下伸长率的减小的比例(%)。

在位于图右侧的缩图中说明的标记数 A、B、C、D、CD、CC 和 DD 表示与在图 4 的上述缩图中解释的那些数字相同。

在图中示出的抗厚度减小、对氧扩散区域形成的抵抗性、抗颗粒生长性和耐脆化性的综合分析可以读出下面趋势。

在区域 DD 中，有益于改善耐高温氧化性的 Al 和 Si 的任一含量都过量。在该区域中任一个上面提到的四个性质都很优异。在区域 CC 中，Al 和 Si 的任一含量都不足。在该区域中任一个上面提到的四个性质都较差，这导致不能确保满意的耐高温氧化性。在区域 C 中，Al 和 Si 的任一含量恰当，而另一含量不足。在该区域中上面提到的四个性质的任一个都较差，这导致不能确保满意的耐高温氧化性。在区域 D 中，Al 和 Si 的任一含量恰当，而另一含量过量，这形成了良好的耐高温氧化性。在区域 CD 中，Al 和 Si 的任一含量不足，而另一含量过量，因而由于过量的 Al 或 Si 的作用而导致获得较好的耐高温氧化性。

相反，区域 A 和 B 是包括合适量的 Al 和 Si 的实例的区域，没有表现出区域 D 那样的优异的耐高温氧化性，但与区域 CC 和 C 相比具有更优异的耐高温氧化性。其中区域 A 为 Si 含量不小于 Al 含量的 1/3 的优选实例，它明显比区域 B 具有更优异的耐高温氧化性。

对上面提到的图 4~8 的综合分析可以确定下列趋势。

向本发明人已经开发的包含相对较少 Al 含量的 Ti-Al 合金中加入合适含量 Si（优选通过用 Si 取代部分 Al 加入合适量 Si），这可以提供在耐高温氧化性的严格评价测试中表现出优异的耐高温氧化性和耐腐蚀性的钛合金。该测试对于已知的钛合金从来没有进行过。此外，鉴于实际应用，使合金化元素的总含量最小可以确保其可使用性与纯钛合金相同。而且，当根据添加的合金化元素的总量进行比较时，与 Al 单独添加的情况相比，Si 和 Al 结合添加的情况可以使耐腐蚀性的降低最小，同时具有耐高温氧化性和耐腐蚀性。

正如从下面描述的实施例看到的那样，合适量的作为另外添加元素的 Nb 的添加或者合适量的作为另外添加元素的选自由 Ta、W、Mo、Cr、Zr 和 Hf 中的一种或多种元素的添加可以提供在耐高温氧化性、耐腐蚀性和可成型性这三种性能之间具有更好平衡的钛合金。

[实施例]

下面通过具体实施例更具体地说明本发明的构造、效果和优点。此处应该理解为本发明并不是限于下面的实施例，而是在此处描述的说明书实质可接受的范围内的可以进行各种包括在本发明的技术范围之内改进。

实施例 1

使用真空按钮熔炉制备具有表 1 示出的组分组成 (100-200g) 的钛合金锭的样品。该钛合金锭通过向 JIS 类型 1 纯钛加入必需的元素制备。样品加热并在 1000°C 保持 2 小时, 然后进行热轧直到它的厚度减小为 6 mm。然后, 样品在 1000°C 再加热 20 分钟, 随后在 840°C 加热并保持 1 小时, 然后立即进行热轧直到它的厚度从 6mm 减小到 2.5mm。

所得热轧板在 800°C 退火 20 分钟, 然后空气冷却。随后, 该板进行表面研磨并将它的侧面研磨掉 0.5mm, 以便将在表面上形成的氧化鳞层去除掉。然后, 该板进行冷扎以制成具有约 1 mm 厚度的样品钛合金板。作为修整过程, 板在 650°C 的真空中退火 3 小时 (均热时间)。

张力测试(如上所述)和 Erichsen 测试(正如上所述)在常温下(25°C)进行, 张力测试在高温(600°C、800°C)下进行, 以便评价所得样品板的张力性能和可使用性。尽管在该测试中张力测试的最大温度设定在 800°C, 但是不用说, 本发明钛合金使用的温度就并没有限定在 800°C 或更低温度。

此外, 所得样品板通过通常的腐蚀测试和缝隙腐蚀测试进行耐腐蚀性评价。板的耐高温氧化性也获得评价。在通常腐蚀测试中, 腐蚀速度从板在沸腾的 1% H_2SO_4 溶液中浸泡 48 小时后重量的改变进行确定。该测试环境拟表示在消声器中的腐蚀环境。在缝隙腐蚀测试中, 在样品条上通过多-缝隙方法形成 32 条缝隙。样品条在沸腾的 10% $NaCl$ 溶液中浸泡 240 小时后, 在 32 条缝隙中有多少条缝隙被腐蚀从而确定缝隙腐蚀发生率。该测试环境拟表示在排气系统外部的环境。这些腐蚀测试比得上比实际使用条件更苛刻的条件下的结果。这并不意味着腐蚀在实际使用条件下以相同程度发生。

在耐高温氧化性的评价方法中，抗厚度减小性通过在 800°C 氧化 100 小时后板厚度的减小率评价。如上所述，抗氧气扩散区域形成性通过测定在 800°C 氧化 100 小时后在最外面以下约 10 μ m 的深度的点的维氏微硬度加以评价。抗颗粒生长性通过测定在 800°C 氧化 100 小时后的颗粒大小加以评价。耐脆化性通过计算[800°C 氧化 100 小时后在常温的伸长率/在非氧化状态中常温的伸长率] \times 100(%)。

注意：虽然在该耐氧化性的评价中测试温度设定为 800°C，但是这并不意味着本发明材料的使用中的温度是限制在 800°C 或更低。所得结果在表 1 和表 2 中示出。

表 1

编号	其它元素				Al/Si 不超过 3.0 的 Al/Si 质 量比表示 Si 量不小于 Al 量的 1/3	添加 元素的 总量 质量%	张力测试				Erichsen 测试 (mm)		
	Al	Si	Nb	质量%			张力强度(MPa)			伸长率(%)			
							室温	600°C	800°C	室温		600°C	800°C
1	0.50	0.10	0	0	5	0.6	435	90	30	32	68	145	8.8
2	1.0	0.20	0	0	5	1.2	485	110	48	30	63	140	8.6
3	1.0	0.30	0	0	3.3	1.3	494	116	46	28	62	136	8.5
4	1.40	0.10	0	0	14	1.5	502	101	43	30	52	136	8.4
5	JIS Class 2 pure Ti	0	0	0	-	0	402	45	11	39	142	97	9
6	0.50	0	0	0	-	0.5	435	66	23	35	71	99	8.8
7	1.0	0	0	0	-	1	470	82	29	32	65	102	8.6
8	2.0	0	0	0	-	2	581	98	39	24	53	111	8
9	0.30	0.05	0	0	6	0.35	410	80	25	34	90	130	8.9
10	33	0.20	0.90	0	165	34.1	880	637	523	2	4	22	2.5
11	5.5	0.30	1.0	0	18.3	6.8	935	590	510	14	17	30	2

表 2

编号	通常腐蚀 测试	缝隙腐蚀 测试	耐厚度 减小性	抗氧扩散区域 的形成	抗颗粒生长	耐脆化性
	1% H ₂ SO ₄ , b.p. 48hr 腐蚀速率 (mm/年)	10% NaCl, b.p. 240hr 缝隙腐 蚀发生 比例(%)				
1	17.4	18.8	800°C 保持 100 小时 后板厚度的 减小率x(%) 1 < x < 5	800°C 保持 100 小时后 在最外面以下约 10μm 的深度的横 截面的维氏微硬度 690	800°C 保持 100 小时 后颗粒大小 50	在 800°C 保持 100 小时后在室温的 伸长率/在室温的 伸长率(%) 87
2	20.6	25	1 < x < 5	620	35	92
3	21.8	28.1	1 < x < 5	600	45	95
4	24.3	31.3	1 < x < 5	620	50	87
5	9.8	12.5	25	1200	250	65
6	15.4	15.6	17	830	200	68
7	19	25	12	800	140	72
8	29.8	37.5	9	790	90	81
9	13.2	15.6	9	720	60	80
10	45.2	75	< 1	480	< 10	97
11	40.6	62.5	< 1	520	< 10	93

以表 1 和 2 为基础，钛合金的分析可以进行如下。

样品编号 1~4 是本发明的包括适量 Al 和 Si 的钛合金。例如，与具有耐热和抗氧化性的传统类型的包括相对较高的 Al 含量的钛合金如在编号 10 和 11 所示的钛合金相比，本发明的这些合金具有高的伸长率和 Erichsen 值和优异的可使用性。此外，这些样品具有与纯钛几乎相同水平的耐腐蚀性。与纯钛相比，每个样品都具有更小的板厚度减小率，这是抗厚度减小性的标尺，并且每个样品在最外表面附近都具有更低硬度的横截面，该硬度是抗氧扩散区域形成的标尺。与纯钛相比，这些样品 800°C 保持 100 小时后具有更小的颗粒生长，并且具有更高的[800°C 保持 100 小时后在常温的伸长率/在常温的伸长率]的值，这是耐脆化性的标尺。因此认为该样品具有优异的耐脆化性。

相反，只加入 Al 而没有加入 Si 的样品 6~8 没有足够的高温强度，并且在耐高温氧化性（抗厚度减小性、抗氧扩散区域的形成下、抗颗粒生长性和耐脆化性）上比样品编号 1~4 的钛合金差。样品编号 9 包括 Si 和 Al，但 Si 的量小。因此，与钛合金编号 1~4 相比，样品编号 9 在在耐高温氧化性（抗厚度减小性、抗氧扩散区域的形成性、抗颗粒生长性和耐脆化性）上差些。

每个样品编号 10 和 11 都是传统类型的包括较大量的含有 Al 的添加合金化元素的 Ti-Al 基合金。因为大量添加合金化元素，这些样品具有好的耐高温氧化性，但具有差的伸长率和低的 Erichsen 值，这导致差的可成型性和差的耐腐蚀性。

实施例 2

正如采用实施例 1 的情况那样，制备具有表 3 示出的组分组成的钛合金锭样品。然后样品以与实施例 1 相同的顺序和方式进行热轧、退火、空气冷却、为去除氧化鳞层的表面研磨和冷扎，形成具有约 1mm 厚度的样品钛板。作为修整过程，该板在 650°C 的真空中退火 3 小时（均热时间）。

这样获得的样品板以与实施例 1 相同方式进行张力测试、Erichsen 测试、耐腐蚀性测试和耐高温氧化性测试，这些结果在表 3 和 4 中示出。

表 3

编号	其它元素				Al/Si 不超过3.0 的Al/Si质 量比表示Si 量不小于Al 量的1/3	添加 元素的 总量 质量%	张力测试						Erichsen 测试 (mm)
	Al	Si	Nb	质量%			张力强度(MPa)			伸长率(%)			
							室温	600°C	800°C	室温	600°C	800°C	
							室温	600°C	800°C	室温	600°C	800°C	
1	0.30	0.10	0	0	3	0.40	412	86	29	33	80	142	8.8
2	0.30	1.0	0	0	0.3	1.30	460	129	48	27	55	120	8.4
3	0.50	0.30	0	0	1.67	0.80	469	102	39	29	61	99	8.7
4	0.50	0.60	0	0	0.83	1.10	498	120	38	26	58	122	8.5
5	0.50	0.80	0	0	0.63	1.30	509	128	43	26	57	131	8.4
6	0.50	1.0	0	0	0.5	1.50	530	134	49	26	53	136	8.5
7	1.0	0.60	0	0	1.67	1.60	522	125	43	26	53	152	8.3
8	1.0	0.80	0	0	1.25	1.80	532	135	49	25	52	160	8.1
9	1.4	1.0	0	0	1.4	2.4	563	149	70	25	43	168	7.8
10	0.30	0.05	0	0	6	0.35	410	110	43	34	59	129	8.9
11	0.50	0.10	0	0	5	0.60	435	90	30	32	68	145	8.8
12	1.0	0.20	0	0	5	1.20	485	110	48	30	63	140	8.6
13	1.0	0.30	0	0	3.3	1.30	494	116	46	28	62	136	8.5
14	1.4	0.10	0	0	14	1.50	502	101	43	30	52	136	8.4
15	JIS Class 2 pure Ti	0	0	0	-	0	402	60	17	39	142	97	9
16	0.50	0	0	0	-	0.50	435	66	23	35	71	99	8.8
17	1.0	0	0	0	-	1.0	470	82	29	32	65	102	8.6
18	2.0	0	0	0	-	2.0	581	98	39	24	53	111	8
19	33	0.20	0.9	0	165	34.1	880	637	523	2	4	22	2.5
20	5.5	0.30	1.0	0	18.3	6.8	935	590	510	14	17	30	2

表 4

编号	通常腐蚀 测试	缝隙腐蚀 测试	耐厚度 减小性	抗氧扩散区域 的形成	抗颗粒生长	耐脆化性
	1% H ₂ SO ₄ , b.p 48hr 腐蚀速率 (mm/年)	10% NaCl, b.p. 240hr 缝隙腐 蚀发生 比例(%)				
1	14.3	15.6	800°C 保持 100 小时后 板厚度的 减小率x(%) 1 < x < 5	800°C 保持 100 小时后 在最外面以下约 10µm 的深度的横 截面的维氏微硬度 695	800°C 保持 100 小时 后颗粒大小	在 800°C 保持 100 小时后在室温的 伸长率/在室温的 伸长率(%) 85
2	14.8	18.8	x < 1	565	< 10	95
3	17.5	15.6	1 < x < 5	590	< 10	90
4	17.8	15.6	x < 1	580	< 10	92
5	18.2	15.6	x < 1	570	< 10	96
6	18.5	28.8	x < 1	550	< 10	97
7	22.2	28.1	x < 1	575	< 10	94
8	22.1	28.1	x < 1	543	< 10	95
9	27.9	34.4	x < 1	464	< 10	99
10	13.2	15.6	1 < x < 5	720	60	80
11	17.4	18.8	1 < x < 5	690	50	87
12	20.6	25	1 < x < 5	620	35	92
13	21.8	28.1	1 < x < 5	600	45	95
14	24.3	31.3	1 < x < 5	620	50	87
15	9.8	12.5	25	1200	250	65
16	15.4	15.6	17	830	200	68
17	19.4	25	12	800	140	72
18	29.8	37.5	9	790	90	81
19	45.2	75	x < 1	480	< 10	97
20	40.6	62.5	x < 1	520	< 10	93

在表 3 和表 4 中, 样品编号 1~14 (除编号 10 以外) 都是满足本发明限定的样品, 并且在可成型性、耐腐蚀性和耐高温氧化性这三种性能之间有更好的平衡。另一方面, 样品编号 10 是包括最小量 Al 和不足量的 Si 的比较材料, 而且它具有好的可成型性和耐腐蚀性, 但在耐高温氧化性中具有差的抗氧扩散区域形成性和差的抗颗粒生长性。注意纯钛材料编号 15 和钛合金材料编号 16~20 相应于在实施例 1 的表 1 和表 2 示出的样品编号 5~11。这些材料的任一种都以综合方式挫败了本发明的目的。

实施例 3

正如采用实施例 1 的情况那样, 制备具有表 5 示出的组分组成的钛合金锭。然后样品以与实施例 1 相同的顺序和方式进行热轧、退火、空气冷却、为去除氧化鳞层的表面研磨和冷扎, 形成具有约 1mm 厚度的样品钛板。作为修整过程, 该板在 650°C 的真空中退火 3 小时 (均热时间)。

这样获得的样品板以与实施例 1 相同方式进行张力测试、Erichsen 测试、耐腐蚀性测试和耐高温氧化性测试, 这些结果在表 5 和 6 中示出。

表 5

编号	质量%				其它元素	Al/Si 不超过 3.0 的 Al/Si 质 量比表示 Si 量不小于 Al 量的 1/3	添加 元素的 总量 质量%	张力测试				Erichsen 测试 (mm)		
	Al	Si	Nb	张强度(MPa)				伸长率(%)						
								室温	600°C	800°C	室温		600°C	800°C
1	0.5	0.6	0	0	0	0.83	1.1	498	120	38	26	58	122	8.5
2	0.5	0.6	0.05	0	0	0.83	1.15	498	132	50	26	57	120	8.5
3	0.5	0.6	0.2	0	0	0.83	1.3	502	130	47	23	54	117	8.3
4	0.5	0.6	0.5	0	0	0.83	1.6	508	135	44	22	50	111	8.2
5	0.5	0.3	0	0	0	1.67	0.8	469	102	39	29	61	99	8.7
6	0.5	0.3	0.05	0	0	1.67	0.85	470	108	42	29	60	93	8.7
7	0.5	0.3	0.2	0	0	1.67	1	475	108	42	27	59	90	8.6
8	0.5	0.3	0.5	0	0	1.67	1.3	479	110	49	26	57	86	8.4
9	1	0.6	0	0	0	1.67	1.6	522	125	43	26	53	152	8.3
10	1	0.6	0.05	0	0	1.67	1.65	523	128	45	26	50	145	8.3
11	1	0.6	0.2	0	0	1.67	1.8	527	130	48	25	50	144	8.1
12	1	0.6	0.5	0	0	1.67	2.1	533	135	52	22	46	139	8
13	1	0.3	0	0	0	3.33	1.3	494	116	46	28	62	136	8.5
14	1	0.3	0.05	0	0	3.33	1.35	495	117	47	28	61	130	8.5
15	1	0.3	0.2	0	0	3.33	1.5	498	120	49	27	58	129	8.3
16	1	0.3	0.5	0	0	3.33	1.8	500	124	50	25	54	125	8.3

表 6

编号	通常腐蚀 测试	缝隙腐蚀 测试	耐厚度 减小性	抗氧扩散区域 的形成	抗颗粒生长	耐脆化性
	1% H ₂ SO ₄ , b.p. 48hr 腐蚀速率 (mm/年)	10% NaCl, b.p. 240hr 缝隙腐 蚀发生 比例(%)				
1	17.8	15.6	800°C 保持 100 小时 后板厚度的 减小率×(%) x < 1	800°C 保持 100 小时后 在最外面以下约 10μm 的深度的横 截面的维氏微硬度 580	800°C 保持 100 小时 后颗粒大小 < 10	在 800°C 保持 100 小时后在室温的 伸长率/在室温的 伸长率(%) 92
2	18	15.6	x < 1	570	< 10	96
3	18.2	15.6	x < 1	532	< 10	98
4	18.5	18.8	x < 1	474	< 10	98
5	17.5	15.6	1 < x < 5	590	< 10	90
6	17.5	15.6	x < 1	575	< 10	94
7	17.5	15.6	x < 1	543	< 10	95
8	17.9	15.6	x < 1	480	< 10	96
9	22.2	28.1	x < 1	575	< 10	94
10	22.8	28.1	x < 1	560	< 10	97
11	23.1	28.1	x < 1	524	< 10	98
12	23.7	31.3	x < 1	460	< 10	99
13	21.8	28.1	1 < x < 5	600	45	95
14	22.3	28.1	x < 1	572	20	97
15	22.9	28.1	x < 1	520	< 10	97
16	23.4	28.1	x < 1	490	< 10	98

制备这些钛合金，是为了确定加入 Nb 以及 Al 和 Si 后产生的效果。加入 Nb 并没有发现导致与加入 Al 或 Si 一样的优异效果，但是发现在没有反向影响可成型性这么多的情况下，可以提高耐高温氧化性，尤其是抗氧扩散区域形成性。

实施例 4

正如实施例 1 的情况那样，制备具有表 7 示出的组分组成的钛合金锭。然后样品以与实施例 1 相同的顺序进行热轧、退火、空气冷却、为去除氧化鳞层的表面研磨和冷扎，形成具有约 1mm 厚度的纯钛板。作为修整过程，该板在 650°C 的真空中退火 3 小时（均热时间）。

这样获得的样品板以与实施例 1 相同方式进行张力测试、Erichsen 测试、耐腐蚀性测试和耐高温氧化性测试，这些结果在表 7 和 8 中示出。

表 7

编号	Al	Si	Nb	其它元素	Al/Si 不超过3.0 的Al/Si质 量比表示Si 量不小于Al 量的1/3	添加 元素的 总量 质量%	张力测试						Erichsen 测试 (mm)
							张力强度(MPa)			伸长率(%)			
							室温	600°C	800°C	室温	600°C	800°C	
1	0.5	0.3	0.2	0	1.67	1	475	108	42	27	59	90	8.6
2				Ta 0.2			485	111	49	25	50	78	8.4
3				W 0.2			480	115	50	23	52	76	8.3
4				Mo 0.2		1.2	486	109	52	22	53	78	8.4
5	0.5	0.3	0.2	Cr 0.2			489	119	51	23	53	75	8.2
6				Zr 0.2			478	108	47	25	57	84	8.2
7				Hf 0.2			479	113	48	25	57	83	8.3
8	0.5	0.3	0.2	Ta etc. 0.6	1.67	1.6	528	119	57	22	48	71	8

*1: Ta、W、Mo、Cr、Zr和Hf各以0.1质量%加入，总加入量为0.6质量%

表 8

编号	通常腐蚀 测试	缝隙腐蚀 测试	耐厚度 减小性	抗氧扩散区域 的形成	抗颗粒生长	耐脆化性
	1% H ₂ SO ₄ , b.p. 48hr 腐蚀速率 (mm/年)	10% NaCl, b.p. 240hr 缝隙腐 蚀发生 比例(%)				
1	17.5	15.6	800°C 保持 100 小时 后板厚度的 减小率x(%) x <1	800°C 保持 100 小时后 在最外面以下约 10μm 的深度的横 截面的维氏微硬度 543	800°C 保持 100 小时 后颗粒大小 <10	在 800°C 保持 100 小时后在室温的 伸长率/在室温的 伸长率(%) 95
2	17.1	15.6	x <1	534	<10	98
3	16.9	15.6	x <1	534	<10	98
4	17.2	15.6	x <1	536	<10	97
5	17	15.6	x <1	533	<10	97
6	17.4	15.6	x <1	528	<10	99
7	17.3	15.6	x <1	529	<10	99
8	18.6	18.8	x <1	525	<10	99

制备这些钛合金是为了确定通过加入 Ta、W、Mo、Cr、Zr 和/或 Hf 以及 Al、Si 和 Nb 而产生的效果。可以确定任一元素都具有在降低伸长率的同时稍微提高张力强度的趋势，该趋势很小，但具有提高属于耐高温氧化性质的抗氧气扩散区域形成性和耐脆化性。

实施例 5

由在实施例 2 示出的表 3 的合金编号 4 制备的 Ti-Al-Si 合金板进行具有下面条件的热浸镀 Al 过程，然后在板上形成具有耐氧化性的约 2 μ m 厚度的膜。随后，这样获得的板以与实施例 1 相同的方式进行张力测试、Erichsen 测试和耐高温氧化测试，这些结果在表 9 和表 10 中示出。

热浸镀 Al 过程：每个样品钛合金板在 700 $^{\circ}$ C 加热并熔化的熔融 Al (Al 含量：97% 或更多) 中浸渍 10 分钟，然后从熔体中移开以形成具有约 2 μ m 平均厚度的镀 Al 层。

表 9

编号	Al	Si	Nb	其它元素	Al/Si 不超过 3.0 的 Al/Si 质量比表 示 Si 量不小于 Al 量的 1/3	添加元素 的总量 质量%	表面处理	张力测试						Erichsen 测试 (mm)
								张力强度(MPa)			伸长率(%)			
								室温	600°C	800°C	室温	600°C	800°C	
1	0.5	0.6	0	0	0.83	1.1	无	498	120	38	26	58	122	8.5
2	0.5	0.6	0	0	0.83	1.1	热浸镀 Al(厚度 2μm)	501	122	42	25	59	124	8.6

表 10

编号	耐厚度减小性	抗氧扩散区域的形成	抗颗粒生长	耐脆化性
	800°C 保持 100 小时后板厚 度的减小率x(%)	800°C 保持 100 小时后 在最外面以下约 10μm 的深度的横 截面的维氏微硬度	800°C 保持 100 小时 后颗粒大小	在 800°C 保持 100 小时后在室温和 伸长率/在室温和 伸长率(%)
1	x < 1	580	< 10	92
2	x < 1	172	< 10	99

正如表 9 和表 10 示出的那样，在满足本发明限定的 Ti-Al-Si 合金板表面上的热浸镀 Al 膜的形成可以在没有对反向影响张力性质和可成型性造成那么多负面影响的情况下能有效改善耐高温氧化性，尤其是抗氧扩散区域的形成性和耐脆化性。

[制造排气系统的过程]

使用熔化电极类型自耗电电极型电弧熔炉熔融 Ti-0.5%Al-0.6%Si 合金以形成一吨的锭子。该锭子进行如下过程：如锻造、热轧、退火、除鳞层、冷扎以及以常规方式真空退火，从而制备具有 0.75mm 板厚的卷。在该试验中，Ti-0.5%Al-0.6%Si 合金可以通过采用基本上如它们那样的 JIS 等级 2 纯钛的生产方法而加工成薄板。

这样获得的卷用于制备具有 50.8mm 和 60.5mm 的对应外部直径的焊接管。从卷切出的钛板焊接到所得的管上，这可用作排气管或作为静音管的外置油缸和静音管内部包装的部件，以制备摩托车排气系统。该情况并没有在排气系统的组装上提出任何问题。此外，在实际使用车辆的评价测试中，该排气系统并没有引起耐腐蚀性和耐高温氧化性方面的任何问题。该评价测试适用于这样的车辆：因为排气管被加热到高温，而现有钛合金排气系统会发生高温氧化，从而导致该车辆产生裂缝。

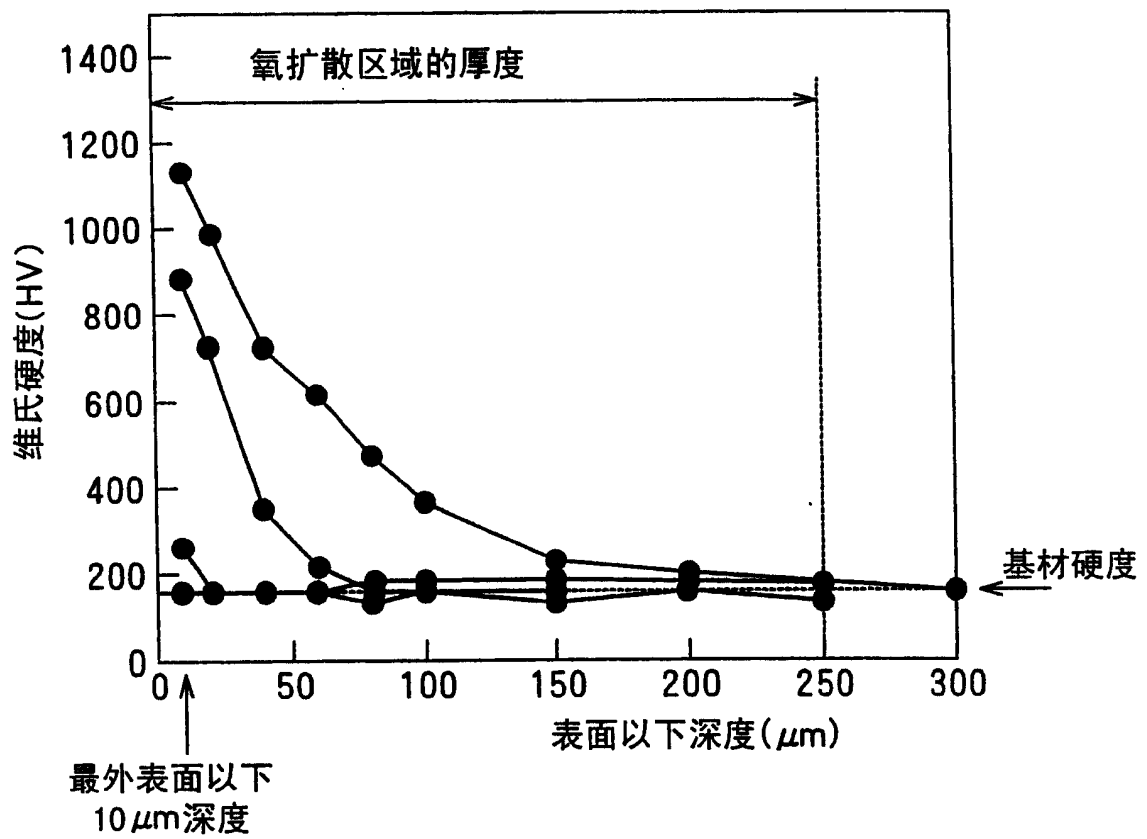


图 1

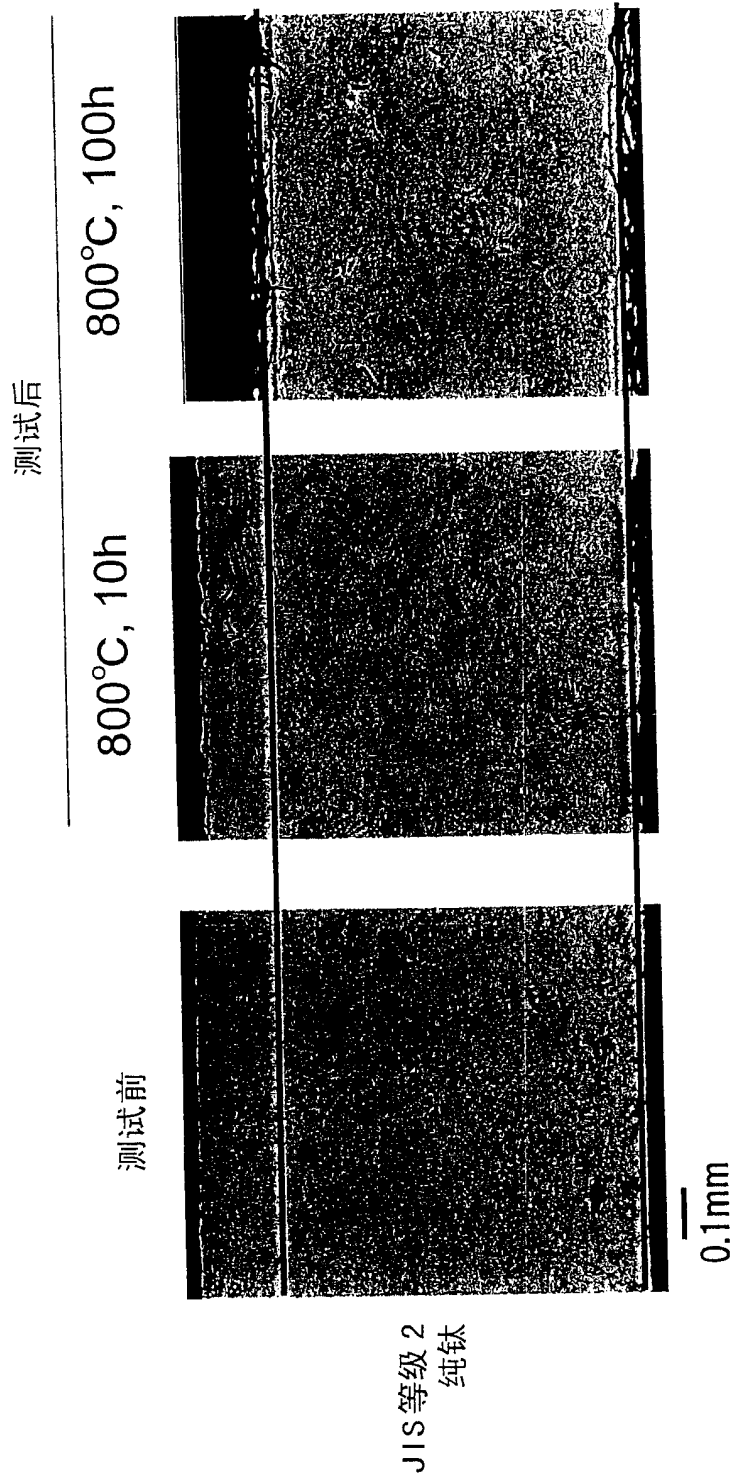


图 2

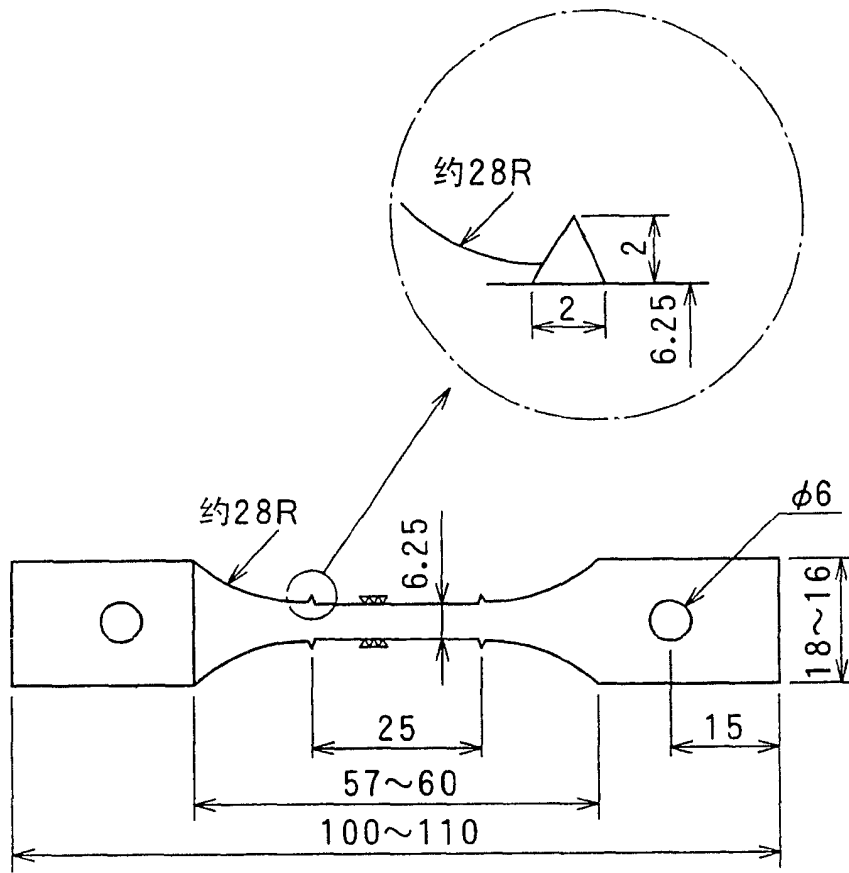


图 3

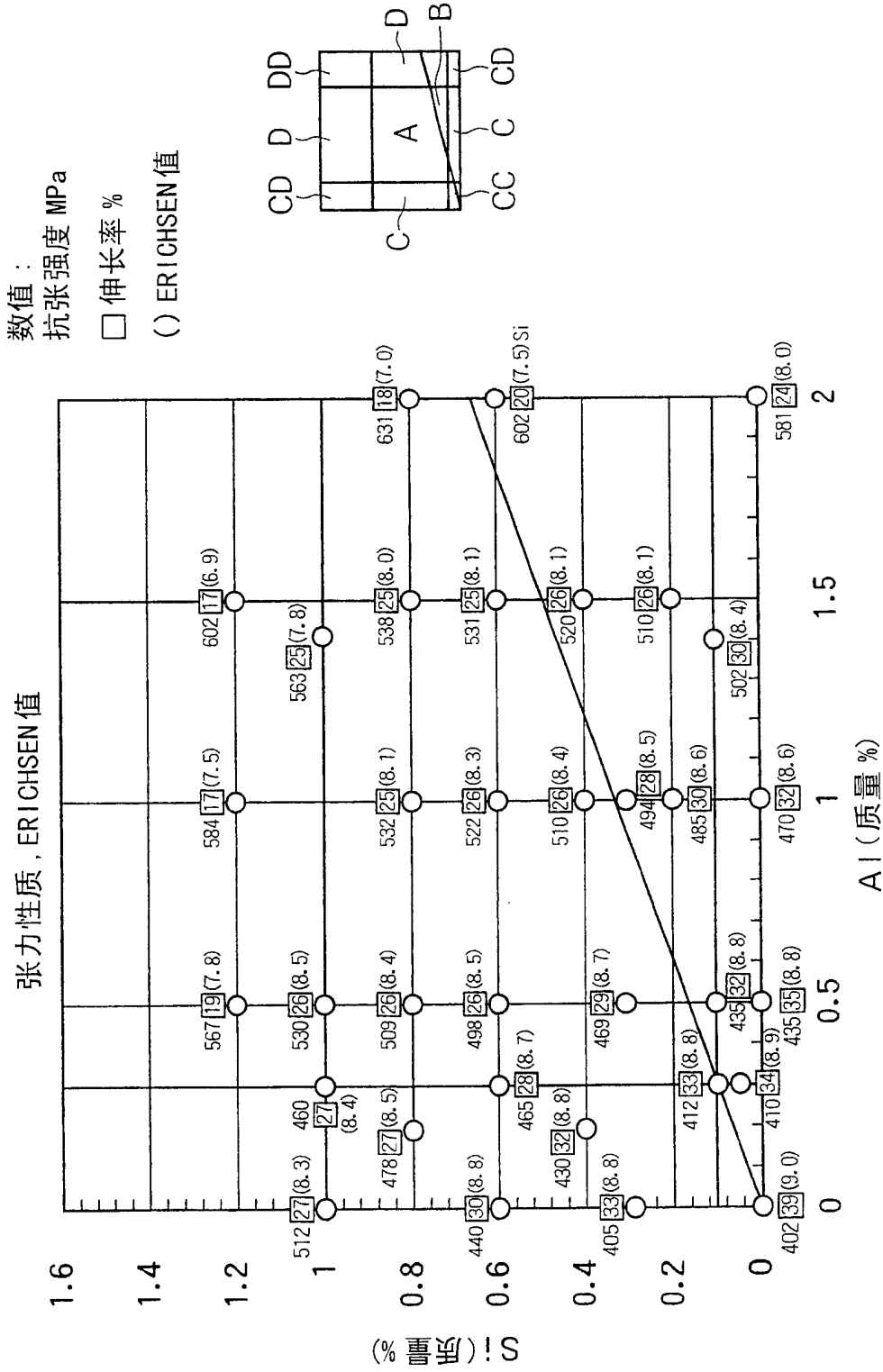


图 4

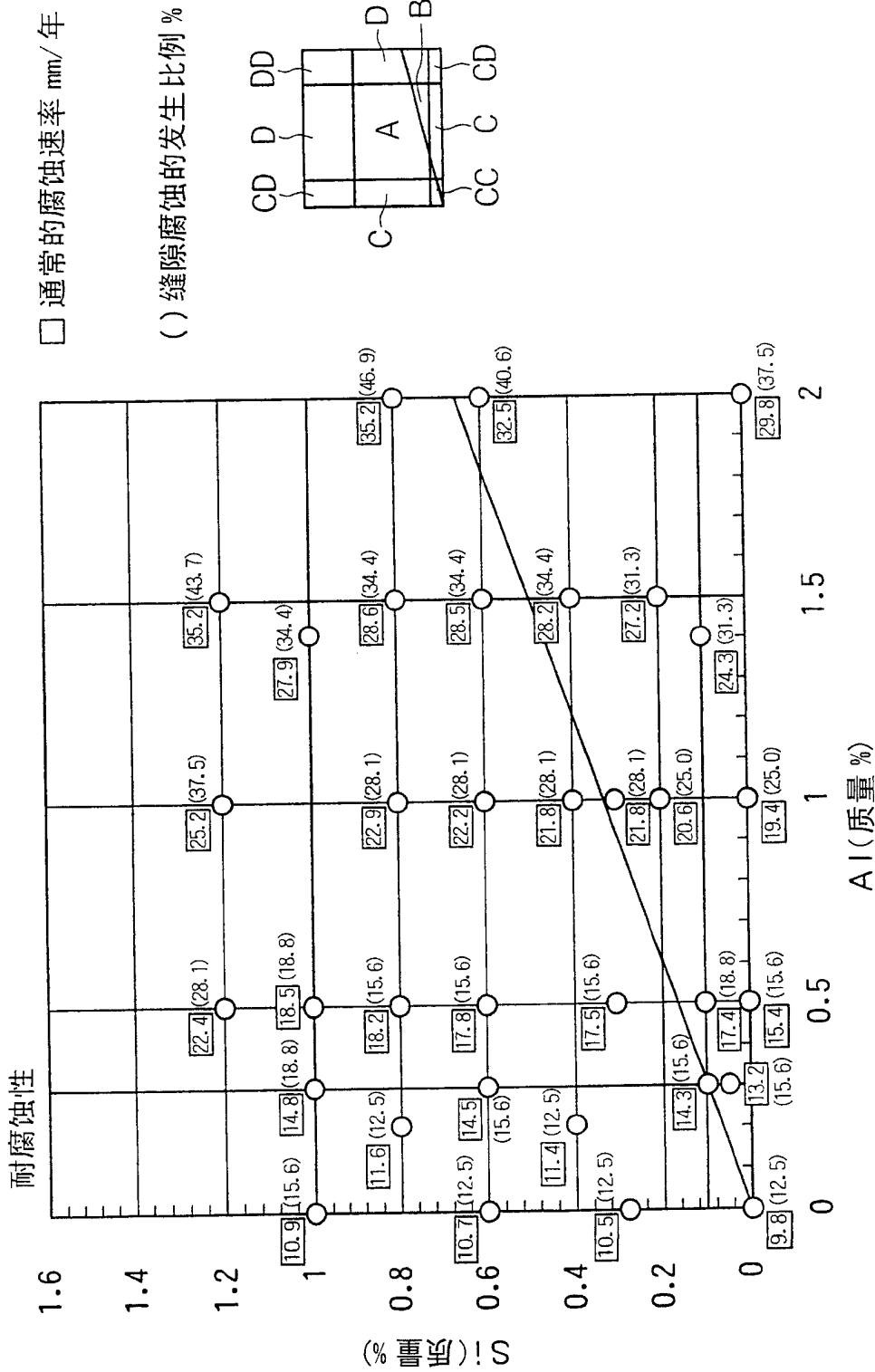


图 5

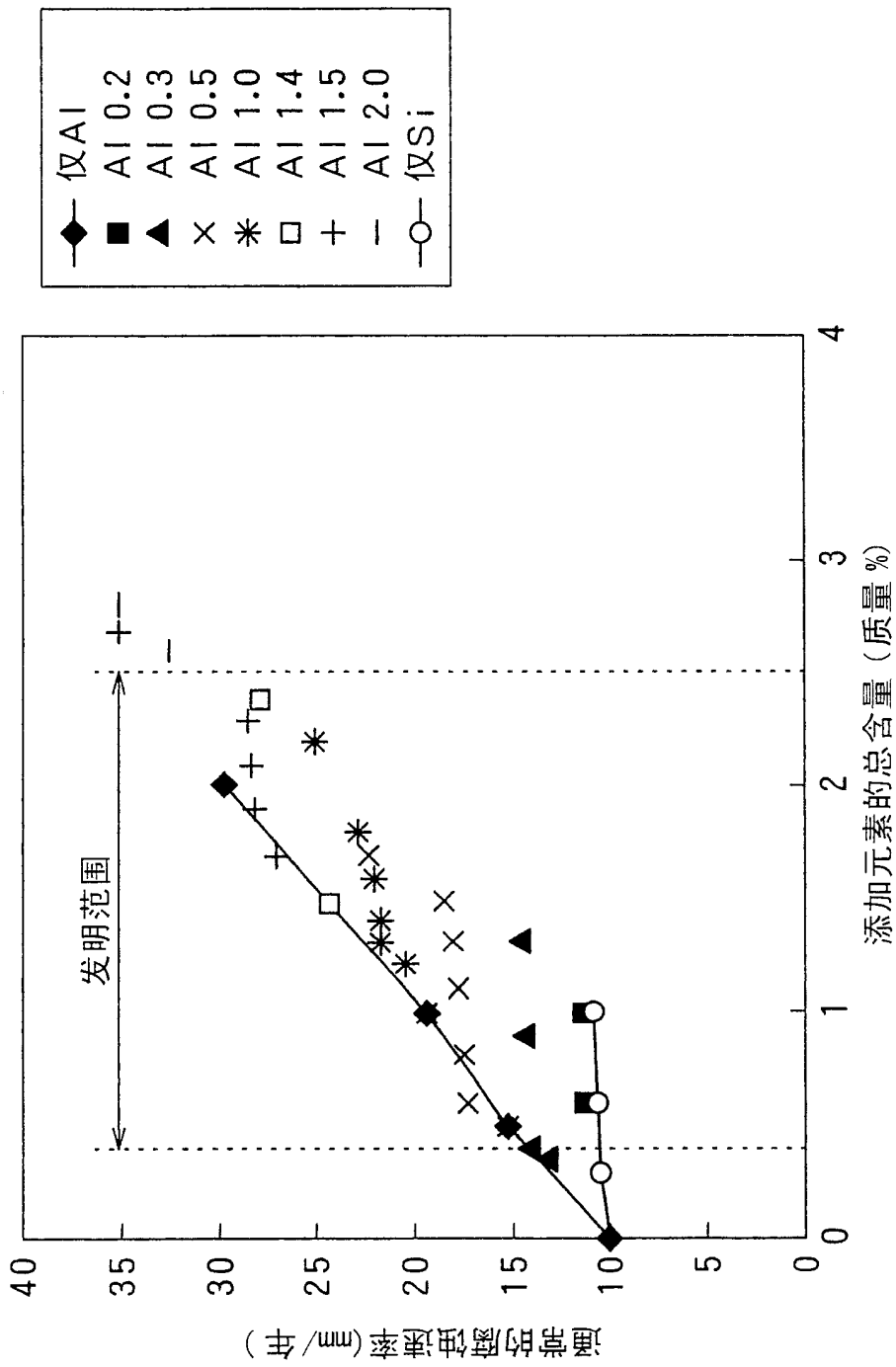


图6

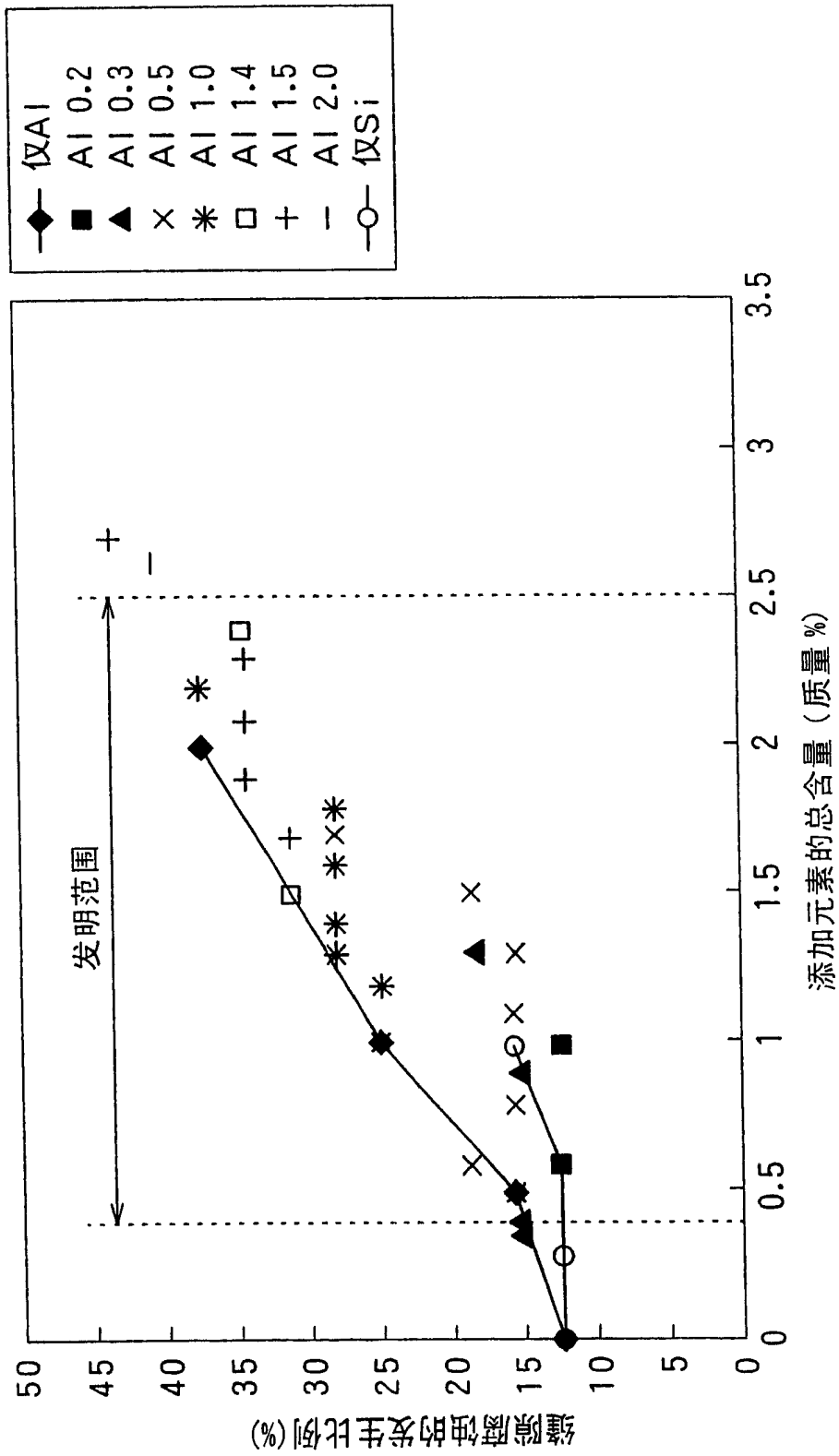


图7

[抗厚度减小性]
在800℃氧化100小时后
板厚度减小的比例 X

- X < 1
- ⊗ 1 ≤ X < 5
- 5 ≤ X

[抗氧扩散区域形成性]
800℃氧化100小时后
在最外表面以下10μm深度
的横截面的维氏微硬度

[抗颗粒生长性]
□ 800℃氧化100小时后
的颗粒大小 (μm)

[耐脆化性]
() 800℃氧化100小时后在
室温的伸长率 ÷ 在非氧
化状态的室温伸长率 × 100%

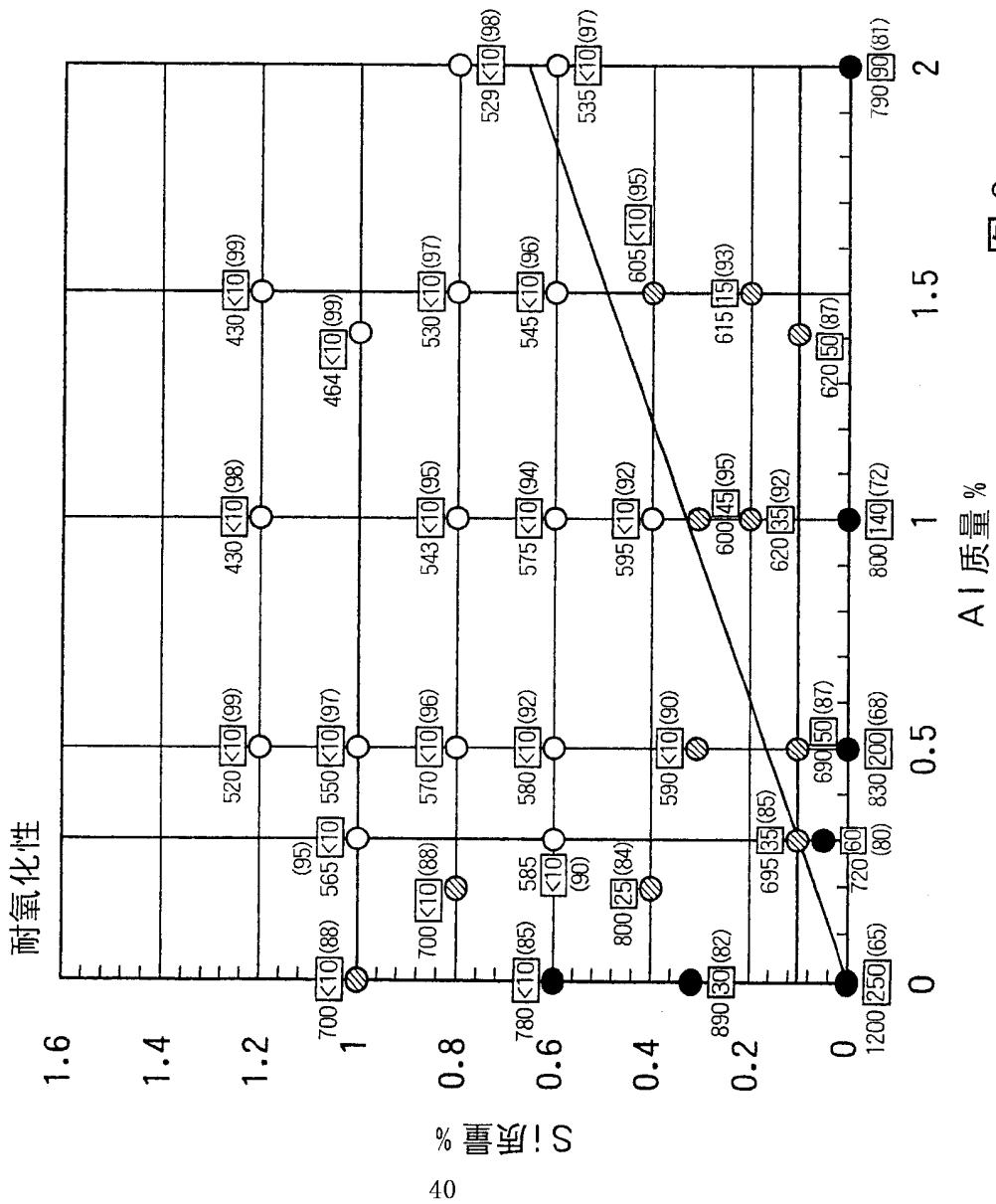


图 8

