



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110877050 A

(43)申请公布日 2020.03.13

(21)申请号 201811034826.4

C22F 1/18(2006.01)

(22)申请日 2018.09.06

(71)申请人 国核宝钛锆业股份公司

地址 721006 陕西省宝鸡市渭滨区高新大道206号

(72)发明人 胡旭坤 高博 李献军 赵林科  
徐滨 马倩 李小影

(74)专利代理机构 北京中政联科专利代理事务所(普通合伙) 11489

代理人 陈超

(51)Int.Cl.

B21B 3/00(2006.01)

B21B 37/74(2006.01)

B21J 5/00(2006.01)

B21K 29/00(2006.01)

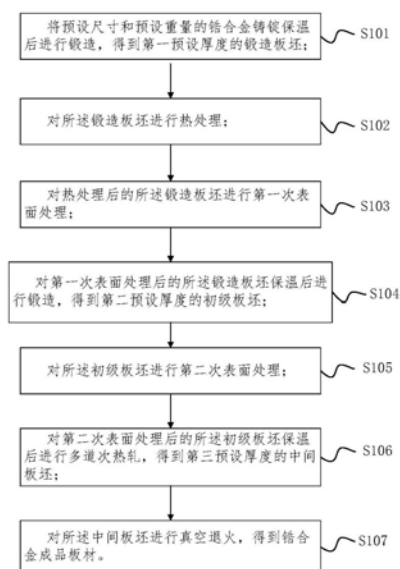
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

### (54)发明名称

一种锆合金热轧板材的制备方法

### (57)摘要

本发明实施例公开了一种锆合金热轧板材的制备方法,包括:将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造、热处理、第一次表面处理、保温后进行锻造、第二次表面处理、多道次热轧及真空退火。本发明实施例所制得的锆合金热轧中厚板材具有优异的抗腐蚀性能、机械性能、且组织均匀细微,达到了核反应堆用锆合金中厚板材技术标准要求。本发明工艺简单、制备流程短,生产成本低,有望改变国内高性能锆合金中厚板材长期依赖进口的局面。



1. 一种锆合金热轧板材的制备方法,其特征在于,包括:  
将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造,得到第一预设厚度的锻造板坯;  
对所述锻造板坯进行热处理;  
对热处理后的所述锻造板坯进行第一次表面处理;  
对第一次表面处理后的所述锻造板坯保温后进行锻造,得到第二预设厚度的初级板坯;  
对所述初级板坯进行第二次表面处理;  
对第二次表面处理后的所述初级板坯保温后进行多道次热轧,得到第三预设厚度的中间板坯;  
对所述中间板坯进行真空退火,得到锆合金成品板材。
2. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造的步骤为:  
在900-1200℃的温度下保温120-300min;  
将保温后的所述锆合金铸锭进行锻造,其中控制终锻温度 $>600^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述对所述锻造板坯进行热处理的步骤为:  
将所述锻造板坯在 $>950^{\circ}\text{C}$ 的温度下保温60-200min;  
对保温后的所述锻造板坯在淬火介质中进行淬火。
4. 根据权利要求3所述制备方法,其特征在于,所述对保温后的所述锻造板坯在淬火介质中进行淬火的步骤为:  
控制所述淬火介质的温度不超过 $35^{\circ}\text{C}$ ;  
控制所述锻造板坯在所述淬火介质中停留时间 $>20\text{min}$ 。
5. 根据权利要求3所述制备方法,其特征在于,所述淬火介质为水。
6. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述对表面处理后的所述锻造板坯保温后进行锻造的步骤包括:  
对表面处理后的所述锻造板坯在800-1000℃的温度条件下保温60-150min;  
进行锻造,控制终锻温度 $>600^{\circ}\text{C}$ 。
7. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述对第二次表面处理后的所述初级板坯保温后进行多道次热轧的步骤包括:  
对第二次表面处理后的所述初级板坯在600-800℃温度下保温60-120min;  
进行多道次热轧,其中控制终轧温度 $>600^{\circ}\text{C}$ 。
8. 根据权利要求7所述制备方法,其特征在于,所述多道次热轧为2-5道次热轧。
9. 根据权利要求7所述制备方法,其特征在于,所述多道次热轧的步骤中,控制总热轧道次变形量为60-80%。
10. 根据权利要求1所述制备方法,其特征在于,所述对所述中间板坯进行真空退火的步骤中,  
在550-750℃和真空度 $\leq 1.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的条件下,对所述中间板坯进行真空退火,真空退火时间为180-240min。

11. 根据权利要求1所述制备方法, 还包括: 对多道次热轧后的所述第三预设厚度的中间板坯进行喷砂或扒皮;

对喷砂或扒皮后的所述中间板坯进行酸洗, 得到第四预设厚度的中间板坯。

12. 根据权利要求11所述制备方法, 其特征在于, 所述酸洗步骤所用的酸洗液按体积配比包括: 10-35%的硝酸, 0.5-5.0%的氢氟酸, 余量为水。

13. 根据权利要求1所述制备方法, 其特征在于, 所述第一次表面处理的步骤包括: 对热处理后的所述锻造板坯进行刨铣以去除表面氧化层, 其中, 所述去除表面氧化层的厚度不小于5mm。

14. 根据权利要求1所述制备方法, 其特征在于, 所述第二次表面处理的步骤包括: 对所述初级板坯进行刨铣以去除另一表面氧化层, 其中, 所述另一去除表面氧化层的厚度不小于5mm。

15. 根据权利要求1所述制备方法, 其特征在于, 所述预设尺寸为直径 $>440\text{mm}$ , 所述预设重量为 $>2$ 吨。

16. 根据权利要求1-15中任意一项所述制备方法, 其特征在于,

所述第一预设厚度为80-120mm; 和/或

所述第二预设厚度为30-60mm; 和/或

所述第三预设厚度为6-15mm; 和/或

所述第四预设厚度为6-12mm。

## 一种锆合金热轧板材的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属加工技术领域,具体涉及一种锆合金热轧板材的制备方法。

### 背景技术

[0002] 锆及锆合金由于其具有优良的核性能、良好的综合力学性能和良好的压力加工成型性能、焊接性能以及耐高温高压水蒸汽腐蚀性能而被广泛应用于制造核反应堆堆芯的结构材料。

[0003] 国内自主生产的锆合金板材大都以厚度小于等于5mm薄板为主,目前生产工艺较为成熟。但对于厚度在6-12mm锆合金热轧中厚板材生产,普遍存在板材微观组织中出现异常粗大晶粒的问题,该问题会引起材料抗腐蚀性能和机械性能急剧下降,直接影响成品性能。

[0004] 目前,国内锆合金中厚板材大都使用进口锆合金半成品板坯加工而成。这种局面大大限制了国内锆合金中厚板材的发展,因此必须抓紧自主创新,尽快开发锆合金中厚板材生产和加工技术。

### 发明内容

[0005] 本发明目的是提供一种锆合金热轧板材的制备方法,以克服上述现有技术的不足,有望改变国内对核反应堆用锆合金中厚板材长期依赖进口的局面。

[0006] 为解决上述问题,本发明的第一方面提供了一种锆合金热轧板材的制备方法,包括:将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造,得到第一预设厚度的锻造板坯;对锻造板坯进行热处理;对热处理后的锻造板坯进行第一次表面处理;对第一次表面处理后的锻造板坯保温后进行锻造,得到第二预设厚度的初级板坯;对初级板坯进行第二次表面处理;对第二次表面处理后的初级板坯保温后进行多道次热轧,得到第三预设厚度的中间板坯;对中间板坯进行真空退火,得到锆合金成品板材。

[0007] 可选的,将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造的步骤为:在900-1200℃的温度下保温120-300min;将保温后的锆合金铸锭进行锻造,其中控制终锻温度>600℃。

[0008] 可选的,对锻造板坯进行热处理的步骤为:将锻造板坯在>950℃的温度下保温60-200min;对保温后的锻造板坯在淬火介质中进行淬火。

[0009] 可选的,对保温后的锻造板坯在淬火介质中进行淬火的步骤为:控制淬火介质的温度不超过35℃;控制锻造板坯在淬火介质中停留时间>20min。

[0010] 可选的,淬火介质为水。

[0011] 可选的,对表面处理后的锻造板坯保温后进行锻造的步骤包括:对表面处理后的锻造板坯在800-1000℃的温度条件下保温60-150min;进行锻造,控制终锻温度>600℃。

[0012] 可选的,对第二次表面处理后的初级板坯保温后进行多道次热轧的步骤包括:对第二次表面处理后的初级板坯在600-800℃温度下保温60-120min;进行多道次热轧,其中

控制终轧温度 $>600^{\circ}\text{C}$ 。

[0013] 可选的,多道次热轧为2-5道次热轧。

[0014] 可选的,多道次热轧的步骤中,控制每次热轧道次变形量为10-40%。

[0015] 可选的,对中间板坯进行真空退火的步骤中,在 $550-750^{\circ}\text{C}$ 和真空度 $\leq 1.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 的条件下,对中间板坯进行真空退火,真空退火时间为180-240min。

[0016] 可选的,本发明的锆合金热轧板材的制备方法,还包括:对多道次热轧后的第三预设厚度的中间板坯进行喷砂或扒皮;对喷砂或扒皮后的中间板坯进行酸洗,得到第四预设厚度的中间板坯。

[0017] 可选的,酸洗步骤所用的酸洗液按体积配比包括:10-35%的硝酸,0.5-5.0%的氢氟酸,余量为水。

[0018] 可选的,第一次表面处理的步骤包括:对热处理后的锻造板坯进行刨铣以去除表面氧化层,其中,去除表面氧化层的厚度不小于5mm。

[0019] 可选的,第二次表面处理的步骤包括:对初级板坯进行刨铣以去除另一表面氧化层,其中,另一去除表面氧化层的厚度不小于5mm。

[0020] 可选的,预设尺寸为直径 $>440\text{mm}$ ,预设重量为 $>2$ 吨。

[0021] 可选的,第一预设厚度为80-120mm。

[0022] 可选的,第二预设厚度为30-60mm。

[0023] 可选的,第三预设厚度为6-15mm。

[0024] 可选的,第四预设厚度为6-12mm。

[0025] 本发明实施例采用锆合金铸锭作为加工原料,进行了保温、锻造、热处理、第一次表面处理、锻造、第二次表面处理、多道次热轧和真空退火,得到锆合金热轧中厚板材。所制得锆合金热轧中厚板具有优异的抗腐蚀性能、机械性能、织构取向因子等,组织均匀,达到了核反应堆用锆合金中厚板材技术标准要求。本发明工艺简单、生产周期短,成本低,有望改变长期依赖进口的局面。

[0026] 本发明的上述技术方案具有如下有益的技术效果:

[0027] 1、本发明实施例采用大尺寸锆合金铸锭作为加工原料,制得组织均匀的锆合金热轧中厚板;

[0028] 2、淬火过程中转移时间可控,转移平稳、安全,热损失少,能保证淬火效果,使得锆合金材料获得优良的耐腐蚀性能;

[0029] 3、在锻造过程,采用红外测温仪进行实时监测,保证了锻造板坯的终锻温度,确保锻造板坯获得良好的平直度和表面质量;

[0030] 4、在多道次热轧过程,确保热轧板材获得良好的平直度和表面质量;

[0031] 5、本发明实施例工艺流程简单、工艺参数可控性强,可制得组织均匀的锆合金热轧中厚板,该成品板材具备优异的抗腐蚀性能、机械性能、织构取向因子等,达到了核反应堆用锆合金中厚板材技术标准要求。

## 附图说明

[0032] 图1为本发明具体实施方式的一种锆合金热轧板材的制备方法流程示意图;

[0033] 图2为现有技术制备的锆合金热轧板的金相组织图;

- [0034] 图3为本发明实施例一制备的规格为 $\delta 11.9\text{mm}$ 厚的锆合金热轧板的金相组织图；  
[0035] 图4为本发明实施例二制备的规格为 $\delta 11.9\text{mm}$ 厚的锆合金热轧板的金相组织图；  
[0036] 图5为本发明实施例三制备的规格为 $\delta 6.0\text{mm}$ 厚的锆合金热轧板的金相组织图。

### 具体实施方式

[0037] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了，下面结合具体实施方式并参照附图，对本发明进一步详细说明。应该理解，这些描述只是示例性的，而并非要限制本发明的范围。此外，在以下说明中，省略了对公知结构和技术的描述，以避免不必要地混淆本发明的概念。

[0038] 为解决上述技术问题，本发明具体实施例提供了一种锆合金热轧板材的制备方法。

[0039] 图1为本发明具体实施方式的一种锆合金热轧板材的制备方法流程示意图。如图1所示，该制备方法流程包括：

[0040] 步骤S101：将预设尺寸和预设重量的锆合金铸锭保温后进行锻造，得到第一预设厚度的锻造板坯；

[0041] 步骤S102：对锻造板坯进行热处理；

[0042] 步骤S103：对热处理后的锻造板坯进行第一次表面处理；

[0043] 步骤S104：对第一次表面处理后的锻造板坯保温后进行锻造，得到第二预设厚度的初级板坯；

[0044] 步骤S105：对初级板坯进行第二次表面处理；

[0045] 步骤S106：对第二次表面处理后的初级板坯保温后进行多道次热轧，得到第三预设厚度的中间板坯；

[0046] 步骤S107：对中间板坯进行真空退火，得到锆合金成品板材。

[0047] 在步骤S101中，可选的，锆合金铸锭的预设尺寸为直径 $>440\text{mm}$ ，优选 $450\text{--}600\text{mm}$ ；预设重量 $>2\text{吨}$ ，优选 $3\text{--}5\text{吨}$ 。

[0048] 可选的，锆合金铸锭成分均匀。

[0049] 可选的，保温的温度为 $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ ，优选 $980\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ，如 $1000^{\circ}\text{C}$ 、 $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ 。

[0050] 可选的，保温时间 $120\text{--}300\text{min}$ ，优选 $180\text{--}250\text{min}$ ，如 $180\text{min}$ 、 $200\text{min}$ 、 $250\text{min}$ 。

[0051] 通过上述步骤，可以确保锆合金铸锭的芯部温度到达 $900\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ ，以便下面步骤中的锻造能充分的破碎晶粒。如果保温温度过高，锆合金铸锭将会产生粗大的组织晶粒，导致晶间低熔点物质融化、过热和过烧现象；如果保温温度过低，锆合金铸锭的塑性将会降低，变形抗力增加，在下续的锻造的步骤中，锆合金铸锭容易断裂。保温时间过长，锆合金铸锭氧化增加，还会产生粗大的组织晶粒，影响锻造后的综合性能；而如果保温时间过短则会导致坯料未热透，坯料外部温度高，塑性好，变形大，而内部温度低，塑性差，变形小，产生不均匀变形，引起坯料心部开裂。

[0052] 保温后，对锆合金铸锭进行锻造，其中控制终锻温度 $>600^{\circ}\text{C}$ 。

[0053] 可选的，第一预设厚度为 $80\text{--}120\text{mm}$ ，优选 $90\text{--}110\text{mm}$ ，如 $90\text{mm}$ 、 $100\text{mm}$ 、 $110\text{mm}$ 。

[0054] 可选的，在步骤S101，采用红外测温仪对锻造坯料的温度进行实时监测，保证了锻造板坯的终锻温度，可使得锻造板坯获得良好的平直度和表面质量。同时通过优化保温的温度和保温时间，确保了保温后锻造效果和质量。

[0055] 在步骤S102的热处理中,可选的,将锻造板坯在 $>950^{\circ}\text{C}$ 的温度下保温60–200min,然后进行淬火。

[0056] 步骤S102的保温温度可以确保锻造板坯的芯部温度到达 $>950^{\circ}\text{C}$ ,使得锻造板坯的合金元素分布和组织更均匀。保温温度过高,将会导致组织晶粒粗大、晶间低熔点物质融化、过热和过烧现象;而保温温度过低,将会导致坯料未热透,无法充分完成 $\beta$ 相转变,导致合金元素达不到过饱和溶解的效果,锻造板坯内将会产生偏析或金属间化合物,最终淬火后将得不到马氏体组织。

[0057] 在淬火步骤中,大于 $950^{\circ}\text{C}$ 温度范围是锆合金转换成 $\beta$ 相的温度,能够使锆合金产生的析出物充分溶解,并诱发合金元素较快扩散,从而使基体内具有均质的浓度分布。在本发明的一优选实施例中,保温的温度为 $1050\text{--}1150^{\circ}\text{C}$ ,如 $1050^{\circ}\text{C}$ 、 $1100^{\circ}\text{C}$ 、 $1150^{\circ}\text{C}$ 。

[0058] 保温时间也是一个很重要的参数,保温过长将导致锻造板坯氧化增加,还会导致内部组织晶粒粗大,从而影响产品的综合性能;而保温时间过短,加热不均匀,锻造板坯外部温度高,内部温度低,锻造板坯内析出物来溶解不充分和锻造板坯内成分分布达不到均质化,从而将导致锻造板坯内部组织均匀性差。

[0059] 优选的,保温时间为100–160min,如100min、130min、160min。

[0060] 在本发明的一优选实施例中,在步骤S102的保温过程中,将锻造板坯在 $1050^{\circ}\text{C}$ 的温度下保温80min,能取得锻造板坯内的组成均质化效果。

[0061] 可选的,步骤S102的淬火步骤为:控制淬火介质的温度不超过 $35^{\circ}\text{C}$ ;控制锻造板坯在淬火介质中停留时间 $>20\text{min}$ 。

[0062] 为了得到稳定而均匀的 $\beta$ 相,淬火需进行快速冷却,淬火介质的温度影响很大,淬火介质温度高,冷却速度就降低,则达不到理想的淬火效果。

[0063] 优选的,淬火介质的温度为 $0\text{--}35^{\circ}\text{C}$ ,如 $5^{\circ}\text{C}$ 、 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $35^{\circ}\text{C}$ ,可以得到稳定而均匀的 $\beta$ 相。

[0064] 锻造板坯在淬火介质中停留时间必须适当,如果锻造板坯在淬火介质中停留时间过短,则会出现锻造板坯的芯部与表面温差大,里外温度不平衡,会导致锻造板坯内部组织均匀性差,而停留时间过长,则浪费时间。

[0065] 可选的,锻造板坯在淬火介质中停留时间为20–60min,如20min、40min、60min。可以确保锻造板坯的芯部与表面温度平衡,有利于锻造板坯内部组织均匀性的提高。

[0066] 可选的,淬火介质为水。

[0067] 通过上述淬火步骤,获得马氏体组织,锻造板坯成分和内部组织分布更均匀。

[0068] 可选的,锻造板坯淬火前的温度 $>950^{\circ}\text{C}$ 。

[0069] 可选的,淬火可使用现有技术的淬火装置,如专利名为锆合金板坯淬火装置(专利号为ZL201220375516.0)的装置,可以实现淬火时转移时间可控,转移过程平稳安全,板坯与淬火装置接触面积小、热损失少,能确保获得马氏体组织,使得锻造板坯成分和内部组织分布更均匀。

[0070] 步骤S103中,第一次表面处理的步骤包括:对热处理后的锻造板坯进行刨铣以去除表面氧化层,以使锻造板坯表面呈光亮的金属色。

[0071] 热处理后,通常会在锻造板坯形成氧化表面层,需要进行去除,另一方面,本发明实施例中的锆合金中厚板材产品的厚度需达到6–12mm,所以适当的刨铣可以加速达到这一

厚度。

[0072] 可选的,去除表面氧化层的厚度不小于5mm,优选为1-4mm,如1mm,2mm,4mm。

[0073] 在步骤S104中,进行锻造之前需对锻造板坯保温。

[0074] 可选的,保温是在800-1000℃的温度条件下进行的,优选900℃。在该步骤中,可以避免保温温度过低时,在接下来的锻造导致的锻造板坯塑性低、变形抗力增加、容易轧裂等不良后果;也可以避免保温温度过高导致第二相析出、组织晶粒粗大,从而影响产品的综合性能。所以保温温度在800-1000℃时,可获得良好的金属塑性,板坯表层和芯部变形均匀一致,有利于获得组织均匀的中厚板材。

[0075] 可选的,保温时间为60-150min,优选105min。一方面可以确保锻造板坯内外受热均匀,保证板坯获得良好的组织均匀性,另一方面,可以避免增加锻造板坯的氧化和导致内部组织晶粒粗大,确保锻造板坯的综合性能。

[0076] 保温后对锻造板坯进行锻造,得到第二预设厚度的初级板坯。

[0077] 可选的,在锻造中,控制终锻温度 $>600^{\circ}\text{C}$ ,优选650-750℃,如700℃。终锻温度的控制可以获得良好的金属塑性,均匀一致的板坯表层和芯部变形,确保获得板坯内部组织均匀。

[0078] 步骤S104进行锻造后得到第二预设厚度的初级板坯。

[0079] 可选的,第二预设厚度为30-60mm,优选40-50mm,如40mm、45mm、50mm。

[0080] 可选的,在步骤S104中,使用红外测温仪对板坯温度进行实时监测,保证了板坯的终锻温度,同时通过优化保温的温度和保温时间,确保了保温后锻造效果和质量。

[0081] 步骤S105中,第二次表面处理步骤包括:对初级板坯进行刨铣以去除另一表面氧化层,以使锻造板坯表面呈光亮的金属色。

[0082] 热处理后,通常会形成氧化表面层,需要进行去除,另一方面,本发明实施例中的锆合金中厚板材产品的厚度需达到6-12mm,所以适当的刨铣可以加速达到这一厚度。

[0083] 可选的,去除表面氧化层的厚度不小于5mm,优选为1-4mm,如1mm,2mm,4mm。

[0084] 在步骤S106中,多道次热轧前需对所得初级板坯进行保温。

[0085] 可选的,保温是在600-800℃的温度条件下进行的,优选700℃。可获得良好的金属塑性以及板坯表层和芯部变形均匀一致,有利于获得组织均匀的中厚板材。

[0086] 可选的,保温时间为60-120min,优选105min。一方面可以确保板坯内外受热均匀,保证板坯获得良好的组织均匀性,另一方面,可以避免增加板坯的氧化和导致内部组织晶粒粗大,确保锻造板坯良好的综合性能。

[0087] 保温后进行多道次热轧,得到第三预设厚度的中间板坯。

[0088] 可选的,在步骤S106的多道次热轧的过程中,控制终轧温度 $>600^{\circ}\text{C}$ ,优选650-750℃,如700℃。终轧温度的控制可以获得良好的金属塑性,均匀一致的板坯表层和芯部变形,确保获得板坯内部组织均匀。

[0089] 可选的,多道次热轧为2-5道次热轧。

[0090] 可选的,每道次热轧变形量为10-40%,优选为20-30%。

[0091] 可选的,第三预设厚度为6-15mm,优选6.5-12mm,如6.5mm、9mm、12mm。

[0092] 步骤S107的真空退火的条件为:温度为550-750℃,优选650℃;真空度 $\leq 1.0 \times 10^{-1}\text{Pa}$ ,优选 $0.5 \times 10^{-1}\text{Pa}$ ;退火时间为180-240min,优选210min。



[0093] 真空退火温度的控制保证成品板材能促使再结晶充分,确保产品的综合性能满足要求,一方面可以避免真空退火温度过低导致成品板材再结晶程度低,从而影响成品性能,另一方面可以避免退火温度过高易导致组织晶粒粗大。

[0094] 真空退火的时间控制能确保成品板材再结晶充分完全和组织均匀,此外真空度的控制则避免板材表面氧化,有利于金属脱气,实现光亮退火,从而保证板材表面质量和成品性能。

[0095] 可选的,本发明的锆合金热轧板材的制备方法,在步骤106和步骤107之间,还包括:对多道次热轧后的中间板坯进行喷砂或扒皮,然后再进行酸洗,得到第四预设厚度的中间板坯。

[0096] 多道次热轧后会在中间板坯表面形成氧化皮,压痕等表面缺陷,采用喷砂可以有效去除氧化皮,酸洗一方面可以进一步去除氧化皮,另一方面可以去除表面缺陷,如压痕等。

[0097] 可选的,喷砂采用目数不小于20#的砂粒。

[0098] 可选的,用于酸洗的酸洗液按体积配比包括:10-35%硝酸,0.5-5.0%氢氟酸,余量为水;

[0099] 可选的,经喷砂及酸洗处理后,可去除厚度为0.4-1.0mm的表层。

[0100] 通过上述的喷砂和酸洗处理,可获得表面质量良好的板坯。

[0101] 可选的,第四预设厚度为6-12mm,优选6-9mm,如6mm、7mm、9mm。

[0102] 可选的,在步骤S104和步骤105之间,该锆合金热轧板材的制备方法还包括:在 $>950^{\circ}\text{C}$ 的温度条件下,将步骤S104所得的初级板坯保温60-150min,然后进行淬火。

[0103] 可选的,在步骤S107之后,该锆合金热轧板材的制备方法还包括:进行无损检测及刀切定尺寸。

[0104] 为将本发明实施例提供的一种锆合金热轧板材的制备方法描述地更清楚更明白,现以几个具体的实施例进行说明。

#### [0105] 【实施例一】

[0106] 在本实施例中,采用直径为700mm、重量为4吨成分均匀的Zr-4合金铸锭作为加工原料,制备了一种锆合金热轧板材,该制备方法包括:

[0107] S201、先将Zr-4合金铸锭表面清理干净,在 $1050^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,保温180min,然后锻造,得到厚度为110mm的Zr-4合金板坯。

[0108] Zr-4合金铸锭化学成分如下表1所示。

[0109] 表1Zr-4合金铸锭化学成分

化学元素	Sn	Fe	Cr	O	Zr
含量	1.3-1.8	0.18-0.24	0.07-0.13	$<0.16$	余量

[0111] S202、在 $1030-1050^{\circ}\text{C}$ 温度条件下,将锻造所得Zr-4合金板坯保温60-90min,然后将之转移到温度为 $30^{\circ}\text{C}$ 的淬火介质中进行淬火;

[0112] 其中转移时间45s,Zr-4合金板坯在淬火介质中的停留时间25min;

[0113] 其中淬火介质为普通自来水;

[0114] S203、将淬火后的Zr-4合金板坯进行表面刨铣,去除氧化表面层的厚度10mm,使板

坯表面呈光亮的金属色,得到厚度约100mm板坯;

[0115] S204、在850℃温度条件下,将步骤S203得到的厚度约100mm板坯保温90min进行锻造,得到厚度约45mm板坯;

[0116] S205、将上述厚度约45mm板坯沿长度方向进行表面刨铣,去除氧化表面层的厚度5mm,使板坯表面呈光亮的金属色,得到厚度为40mm板坯;

[0117] S206、在温度750℃下,将步骤S205中得到的厚度为40mm板坯保温60-90min,然后沿板坯长度方向进行多道次热轧,得到厚度为12.5mm的板材;

[0118] 其中,该板坯各道次热轧加工率为10%-30%;

[0119] 其中,多道次热轧需通过回炉加热,回炉加热时间取决于板材厚度,此外需对轧制速度和温度进行控制;

[0120] S207、将步骤S206制得的厚度为12.5mm的板材进行喷砂处理,然后进行酸洗,得到厚度11.9mm的Zr-4合金板材;

[0121] 其中通过喷砂和酸洗,厚度为12.5mm的板材被去除了厚度为0.4-0.6mm的表层;

[0122] 其中喷砂采用目数为20的砂粒,酸洗所采用的酸洗液按体积配比包括:15-30%硝酸:0.5-1.5%氢氟酸:余量为软化水;

[0123] S208、在660-700℃温度条件下,将步骤S207中得到的厚度11.9mm的Zr-4合金板材进行真空退火180-210min,制得组织均匀的成品Zr-4合金板材;

[0124] 其中上述真空退火是在退火炉中进行,真空度不大于 $1.0 \times 10^{-1}$ Pa。

[0125] S209、将真空退火后所得的成品Zr-4合金板材进行无损检测及刀切定尺寸。

[0126] 对本实施例制得的成品Zr-4合金板材进行内部组织结构、力学性能、腐蚀性能检测。

[0127] 图2为现有技术制备的锆合金热轧板的金相组织图。

[0128] 图3为本发明实施例一制备的规格为 $\delta 11.9$ mm厚的锆合金热轧板的金相组织图。

[0129] 如图2所示,现有技术制备的锆合金热轧板的金相组织粗大且不均匀,而对比图3所示,本发明实施例一制备的锆合金热轧板的金相组织细小且呈均匀分布。通过比较可以看出,本发明实施例不仅得到了厚度为11.9mm的锆合金热轧中厚板材,而且制得的锆合金热轧板材的组织均匀,按照ASTME112评级标准,达到9.5级。

[0130] 本发明实施例一制备的锆合金热轧板材的力学性能检测结果见表2。

[0131] 表2成品Zr-4合金热轧板材室温力学性能

[0132]

规格/mm	室温拉伸 (纵)			
	试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
$\delta 11.9$	1#	335	528	28.5
	2#	332	530	29.5

[0133] 如表2所示,本发明实施例一制备的锆合金热轧板材的厚度为11.9mm,其中两个所制备的锆合金热轧板材试样的屈服强度分别为335MPa、332MPa,抗拉强度分别为528、530MPa,延伸率分别为28.5、29.5%,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的力学性能。

[0134] 本发明实施例一制备的锆合金热轧板材的腐蚀性能检测结果见表3。

[0135] 表3成品Zr-4合金热轧板材腐蚀性能

[0136]

规格/mm	试样编号	腐蚀增重/ (mg/dm <sup>2</sup> )	试样表面观察	
			试验前	试验后
δ 11.9	1#	15.92	白、光、亮	黑、光、亮
	2#	16.46	白、光、亮	黑、光、亮

[0137] 如表2所示,两个本发明实施例一制备的锆合金热轧板材试样的腐蚀增重分别为15.92mg/dm<sup>2</sup>、16.46mg/dm<sup>2</sup>,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的抗腐蚀性能。

[0138] 【实施例二】

[0139] 在本实施例中,将直径为700mm、重量为4吨成分均匀的Zr-Sn-Nb合金铸锭作为加工原料,制备了一种锆合金热轧板材,该制备方法包括:

[0140] S301、先将Zr-Sn-Nb合金铸锭表面清理干净,在1070℃温度条件下,保温180min,然后锻造,得到厚度为120mm的Zr-Sn-Nb合金板坯。

[0141] Zr-Sn-Nb合金铸锭化学成分如下表4所示。

[0142] 表4Zr-Sn-Nb合金铸锭化学成分

化学元素	Sn	Nb	Fe	O	Zr
[0143] 含量	0.8-1.1	0.8-1.2	0.09-0.13	<0.16	余量

[0144] S302、在1030-1050℃温度条件下,将锻造所得Zr-Sn-Nb合金板坯保温120-180min,然后将之转移到温度为28℃的淬火介质中进行淬火;

[0145] 其中转移时间45s,Zr-Sn-Nb合金板坯在淬火介质中的停留时间25min;

[0146] 其中淬火介质为普通自来水;

[0147] S303、将淬火后的Zr-Sn-Nb合金板坯进行表面刨铣,去除氧化表面层的厚度10mm,使板坯表面呈光亮的金属色,得到厚度约110mm板坯;

[0148] S304、在850℃温度条件下,将S303得到的厚度约110mm板坯保温90min进行锻造,得到厚度约45mm板坯;

[0149] S305、将上述厚度约45mm板坯沿长度方向进行表面刨铣,去除氧化层的厚度5mm,使板坯表面呈光亮的金属色,得到厚度为40mm板坯;

[0150] S306、在600℃温度条件下,将S305中得到的厚度为40mm板坯保温60-90min,然后沿板坯长度方向进行多道次热轧,得到厚度为12.5mm的板材;

[0151] 其中,多道次热轧需通过回炉加热,回炉加热时间取决于板材厚度,此外需对轧制速度和温度进行控制;

[0152] S307、将S306制得的厚度为12.5mm的板材进行喷砂处理,然后进行酸洗,得到厚度11.9mm成品板材;

[0153] 其中通过喷砂和酸洗,厚度为12.5mm的板材被去除了厚度为0.6mm的表层;

[0154] 其中喷砂采用目数为30-60的砂粒,酸洗所采用的酸洗液按体积配比包括:15-30%硝酸:0.5-1.5%氢氟酸:余量为软化水;

[0155] S308、在温度为600-650℃条件下,将S307中得到的厚度11.9mm成品板材进行真空

退火180-210min,制得组织均匀的成品Zr-Sn-Nb合金板材;

[0156] 其中上述真空退火是在退火炉中进行,真空度不大于 $1.0 \times 10^{-1}$ Pa。

[0157] S309、将真空退火后的成品Zr-Sn-Nb合金板材进行无损检测及刀切定尺寸。

[0158] 对本实施例制得的成品Zr-Sn-Nb合金板材进行内部组织结构、力学性能、腐蚀性能检测。

[0159] 图4为本发明实施例二制备的规格为 $\delta 11.9$ mm厚的锆合金热轧板的金相组织图。

[0160] 与图2相比,图4所示的本发明实施例二制备的锆合金热轧板的金相组织细小且呈均匀分布。通过比较可以看出,本发明实施例不仅得到了厚度为11.9mm的锆合金热轧中厚板材,而且制得的锆合金热轧板材的组织均匀,按照ASTME112评级标准,达到9.5级。

[0161] 本发明实施例二制备的锆合金热轧板材的力学性能检测结果见表5。

[0162] 表5成品Zr-Sn-Nb合金热轧板材室温力学性能

规格/mm	室温拉伸(纵)			
	试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
$\delta 11.9$	1#	315	509	27.5
	2#	312	504	28.5

[0164] 如表5所示,本发明实施例二制备的锆合金热轧板材的厚度为11.9mm,其中两个所制备的锆合金热轧板材试样的屈服强度分别为315MPa、312MPa,抗拉强度分别为509、504MPa,延伸率分别为27.5、28.5%,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的力学性能。

[0165] 本发明实施例二制备的锆合金热轧板材的腐蚀性能检测结果见表6。

[0166] 表6成品Zr-Sn-Nb合金热轧板材腐蚀性能

[0167]

规格/mm	试样编号	腐蚀增重/(mg/dm <sup>2</sup> )	试样表面观察	
			试验前	试验后
$\delta 11.9$	1#	16.82	白、光、亮	黑、光、亮
	2#	17.56	白、光、亮	黑、光、亮

[0168] 如表6所示,两个本发明实施例二制备的锆合金热轧板材试样的腐蚀增重分别为16.82mg/dm<sup>2</sup>、17.56mg/dm<sup>2</sup>,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的抗腐蚀性能。

[0169] 【实施例三】

[0170] 在本实施例中,采用直径为700mm,重量为4吨成分均匀的Zr-4合金铸锭作为加工原料,该Zr-4合金铸锭的化学成分与实施例一中的Zr-4合金铸锭的化学成分相同,制备了一种锆合金热轧板材,该制备方法包括:

[0171] S401、先将Zr-4合金铸锭表面清理干净,在1070℃温度条件下,保温180-240min,然后锻造,得到厚度为110mm的Zr-4合金板坯。

[0172] S402、在1030-1050℃温度条件下,将锻造所得Zr-4合金板坯保温120-150min,然后将之转移到温度为25℃的淬火介质中进行淬火;

[0173] 其中转移时间45s,Zr-4合金板坯在淬火介质中的停留时间25min;

[0174] 其中淬火介质为普通自来水;

[0175] S403、将淬火后的Zr-4合金板坯进行表面刨铣,去除氧化表面层的厚度10mm,使板坯表面呈光亮的金属色,得到厚度约100mm板坯;

[0176] S404、在850℃温度条件下,将步骤S403得到的厚度约100mm板坯保温90min进行锻造,得到厚度约45mm板坯;

[0177] S405、将上述厚度约45mm板坯沿长度方向进行表面刨铣,去除氧化表面层的厚度5mm,使板坯表面呈光亮的金属色,得到厚度为40mm板坯;

[0178] S406、在750℃温度条件下,将S405中得到的厚度为40mm板坯保温60min,然后沿板坯长度方向进行多道次热轧,得到厚度为6.5mm的板材;

[0179] 其中,该板坯各道次热轧加工率为15%-30%;

[0180] 其中,多道次热轧需通过回炉加热,回炉加热时间取决于板材厚度,此外需对轧制速度和温度进行控制;

[0181] S407、将S406制得的厚度为6.5mm的板材进行喷砂处理,然后进行酸洗,得到厚度6.0mm的Zr-4合金板材;

[0182] 其中通过喷砂和酸洗,厚度为6.5mm的板材被去除了厚度为0.5mm的表层;

[0183] 其中喷砂采用目数为30-60的碳化硅砂粒,酸洗所采用的酸洗液按体积配比包括:15-30%硝酸:0.5-1.5%氢氟酸:余量为软化水;

[0184] S408、在温度为630℃条件下,将S407中得到的厚度6.0mm的Zr-4合金板材进行真空退火210min,制得组织均匀的成品Zr-4合金板材;

[0185] 其中上述真空退火是在退火炉中进行,真空度不大于 $1.0 \times 10^{-1}$ Pa。

[0186] S409、将真空退火后所得的成品Zr-4合金板材进行无损检测及刀切定尺寸。

[0187] 对本实施例制得的成品Zr-4合金板材进行内部组织结构、力学性能、腐蚀性能检测。

[0188] 图5为本发明实施例三制备的规格为 $\delta 6.0$ mm厚的锆合金热轧板的金相组织图。

[0189] 与图2相比,图5所示的实施例三制备的规格为 $\delta 6.0$ mm厚的锆合金热轧板的金相组织细小且呈均匀分布。通过比较可以看出,本发明实施例不仅得到了厚度为6.0mm的锆合金热轧中厚板材,而且制得的锆合金热轧板材的组织均匀,按照ASTME112评级标准,达到9.5级。

[0190] 本发明实施例三制备的锆合金热轧板材的力学性能检测结果见表7。

[0191] 表7成品Zr-4合金热轧板材室温力学性能

[0192]

规格/mm	室温拉伸(纵)			
	试样编号	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
$\delta 6.0$	1#	366	481	18.5
	2#	361	491	19.5

[0193] 如表7所示,本发明实施例三制备的锆合金热轧板材的厚度为6.0mm,其中两个所制备的锆合金热轧板材试样的屈服强度分别为366MPa、361MPa,抗拉强度分别为481、491MPa,延伸率分别为18.5、19.5%,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的力学性能。

[0194] 本发明实施例三制备的锆合金热轧板材的腐蚀性能检测结果见表8。

[0195] 表8成品Zr-4合金热轧板材腐蚀性能

[0196]

规格/mm	试样编号	腐蚀增重/ (mg/dm <sup>2</sup> )	试样表面观察	
			试验前	试验后
δ 6.0	1#	14.21	白、光、亮	黑、光、亮
	2#	14.37	白、光、亮	黑、光、亮

[0197] 如表8所示,两个本发明实施例三制备的锆合金热轧板材试样的腐蚀增重分别为14.21mg/dm<sup>2</sup>、14.37mg/dm<sup>2</sup>,表明本发明实施例制备的锆合金热轧板材具有良好的抗腐蚀性。

[0198] 在本发明的具体实施方式及实施例一到实施三,采用直径>440mm、重量>2吨的锆合金铸锭作为加工原料,经过锻造、淬火、表面刨铣、锻造、多道次热轧、真空退火等步骤,制得了组织均匀的锆合金热轧中厚板材。其中锻造能确保锻造板坯合金元素分布和组织均匀,避免组织晶粒粗大;通过表面刨铣去除板坯表面氧化层;淬火工序能够实现转移时间可控,转移过程平稳、安全,板坯与淬火装置接触面积小,热损失少,确保充分完成β相转变以获得马氏体组织,锻造以及多道次热轧工序确保板坯获得良好的金属塑性以及组织均匀,确保成品获得良好的综合性能,其中热轧采用等温轧制的热轧方式;此外上述锻造、淬火、锻造、多道次热轧工序采用红外测温仪进行实时监测,确保了上述热加工的各个阶段的温度的精度,一方面确保所制备的锆合金热轧中厚板材具有良好的平直度和表面质量,其组织结构细小而均匀,另一方面,制得的锆合金热轧板材获得优良的抗腐蚀性能和力学性能。

[0199] 应当理解的是,本发明的上述具体实施方式仅仅用于示例性说明或解释本发明的原理,而不构成对本发明的限制。因此,在不偏离本发明的精神和范围的情况下所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。此外,本发明所附权利要求旨在涵盖落入所附权利要求范围和边界、或者这种范围和边界的等同形式内的全部变化和修改例。

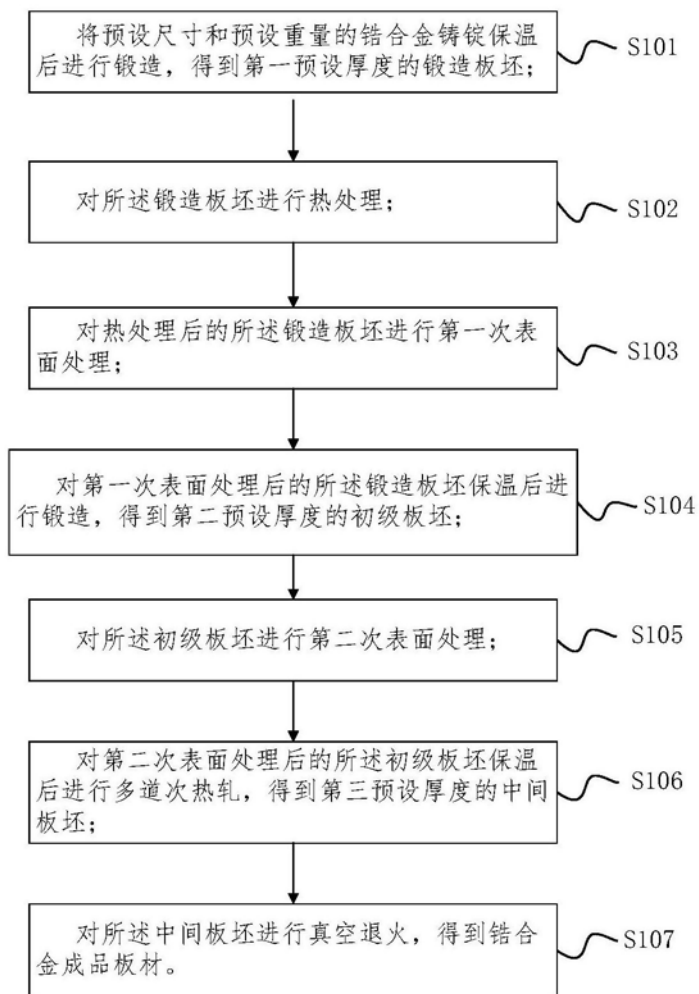


图1

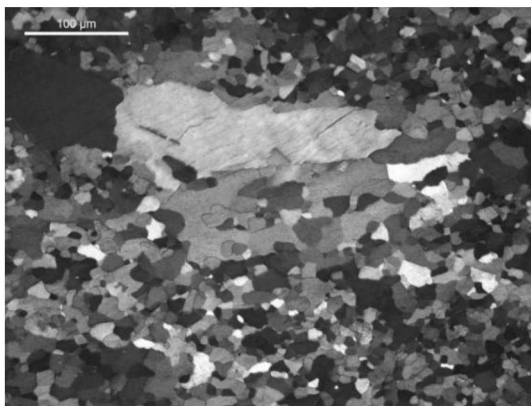


图2

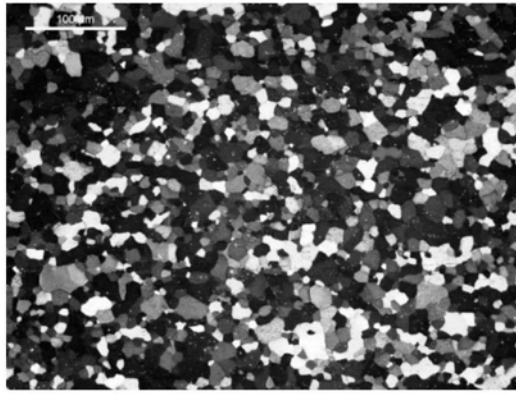


图3

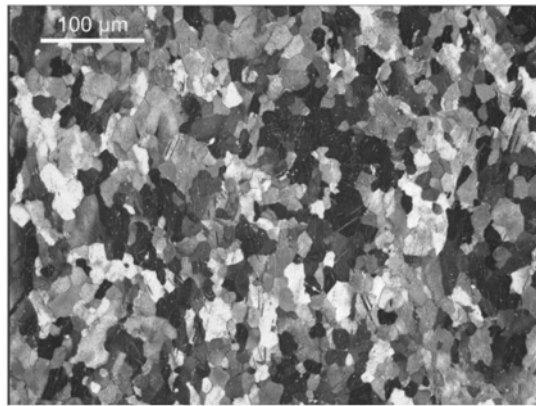


图4

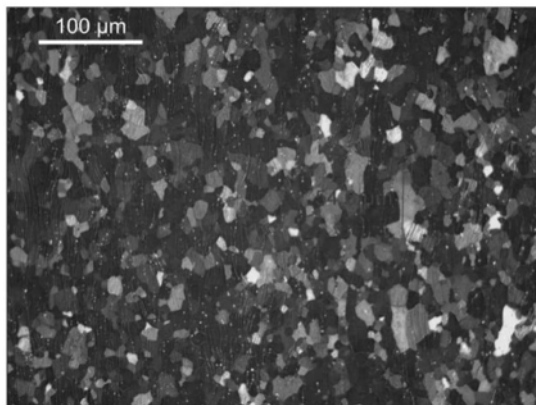


图5