



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106391747 B

(45)授权公告日 2018.03.16

(21)申请号 201611060590.2

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2016.11.28

B21C 37/04(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

G22F 1/18(2006.01)

申请公布号 CN 106391747 A

G25D 11/26(2006.01)

(43)申请公布日 2017.02.15

G22B 9/22(2006.01)

G22B 34/24(2006.01)

(73)专利权人 西安诺博尔稀贵金属材料有限公司

审查员 张帆

地址 710201 陕西省西安市西安经济技术开发区泾渭新城泾高北路中段18号

(72)发明人 刘倚天 武宇 郝小雷 赵鸿磊
姚修楠 于乐庆 张锬宇 惠红卫
韩吉庆

(74)专利代理机构 西安创知专利事务所 61213
代理人 谭文琰

权利要求书2页 说明书10页

(54)发明名称

以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法

(57)摘要

本发明提供了一种以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,包括以下步骤:一、对一般工业用铌条进行电子束熔炼,得到铸锭;二、车削加工;三、挤压,得到挤压棒坯;四、车削加工后进行第一阶段退火处理;五、旋锻,得到旋锻棒坯;六、进行第二阶段退火处理,然后进行表面砂光,得到砂光棒坯;七、辊模拉伸,得到丝材粗坯;八、表面处理后进行定模拉伸整形,得到半成品丝材;九、表面处理后进行矫直,得到直径为1.5mm~3.0mm、直线度<3mm/m的核燃料用高纯铌丝。本发明热处理火次少,热加工少,成品率高,采用该方法制备的高纯铌丝的尺寸、表检、成分均符合核级材料要求,可直接用于核燃料用铀铌合金的制备。

1. 一种以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一、利用电子束熔炼炉对工业用铌条进行电子束熔炼,得到截面形状为圆形的铸锭;所述铸锭的截面直径为70mm~90mm;

步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,得到光锭;

步骤三、在步骤二中所述光锭表面均匀涂覆润滑剂,然后将表面涂覆有润滑剂的光锭在温度为400℃~500℃的条件下保温1h,之后送入挤压机中进行挤压加工,得到挤压棒坯;所述挤压加工的挤压比为5.0~8.0;

步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,得到光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;

步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行旋锻,得到旋锻棒坯;所述旋锻的总加工率为77%~90%;

步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,得到砂光棒坯;

步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸,得到丝材粗坯;所述辊模拉伸的总加工率为90%~98%;

步骤八、对步骤七中丝材粗坯进行清洗,烘干后进行阳极氧化处理,然后将阳极氧化处理后的丝材粗坯送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形,得到半成品丝材;

步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理后,送入线材矫直机中进行矫直,最终得到截面形状为圆形的核燃料用高纯铌丝,该铌丝的截面直径为1.5mm~3.0mm、直线度 $<3\text{mm/m}$,该铌的化学成分满足: $\text{Cu}\leq 10\text{ppm}$, $\text{Al}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Fe}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Si}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Ni}\leq 10\text{ppm}$, $\text{Mo}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Zr}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Hf}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Ti}\leq 20\text{ppm}$, $\text{Mn}\leq 10\text{ppm}$, $\text{Cr}\leq 10\text{ppm}$, $\text{S}\leq 5\text{ppm}$, $\text{P}\leq 10\text{ppm}$, $\text{W}\leq 100\text{ppm}$, $\text{Ta}\leq 200\text{ppm}$, $\text{C}\leq 50\text{ppm}$, $\text{N}\leq 70\text{ppm}$, $\text{H}\leq 5\text{ppm}$, $\text{O}\leq 50\text{ppm}$,余量为铌。

2. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤一中所述工业用铌条中含有以下质量百分比的杂质: $\text{C} 0.005\%\sim 0.02\%$, $\text{N} 0.02\%\sim 0.05\%$, $\text{H} 0.001\%\sim 0.005\%$, $\text{O} 0.1\%\sim 0.3\%$, $\text{Si} 0.001\%\sim 0.003\%$, $\text{P} 0.001\%\sim 0.01\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤一中所述电子束熔炼的次数为三次,三次熔炼的速率均为15kg/h~20kg/h,三次熔炼的功率均为120kW~200kW。

4. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤三中所述挤压棒坯的截面形状为圆形,所述挤压棒坯的截面直径为30mm~40mm。

5. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤五中所述旋锻的道次数为多道次,其中第一道次旋锻的加工率为20%,其余道次旋锻的加工率均为10%~20%。

6. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤五中所述旋锻棒坯的截面形状为圆形,所述旋锻棒坯的截面直径为12mm~15mm。

7. 根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤八中所述阳极氧化处理的电流为25A~30A,所述阳极氧化处理的电压为110V~

160V,所述阳极氧化处理的时间为20s~30s,所述阳极氧化处理的电解液为质量浓度为1%~5%的硫酸溶液。

8.根据权利要求1所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤九中所述表面处理的具体过程为:利用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理,控制抛光磨削量为0.05mm~0.2mm,然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗。

9.根据权利要求8所述的以工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成。

以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料加工技术领域,具体涉及一种以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法。

背景技术

[0002] 金属铌属于稀有高熔点金属,其既是良好的结构材料,又是特殊的功能材料,能够广泛应用于冶金、化工、航空航天及原子能等领域。铌的中子俘获截面低,热导率良好,热强度高,是一种非常适合原子能反应堆用的材料。伴随我国科技的发展及社会的进步,核工业尤其是核能的开发及利用价值逐渐显著,而金属铌在原子能领域也得到更为广泛的应用。金属铌及合金作为核工程中的重要材料,兼具有结构与核性能两方面作用;铌的高温相- γ 相,具有各向同性的体心立方结构,对称性好,而金属铌与铀合金化后,可以使 γ 相保留至室温,从而明显改善铀的机械力学性能、尺寸稳定性及耐蚀性。在二元铀合金中,铌铀合金(如U-2.5wt%Nb)因其可形成高温固溶体并形成稳定的 γ 相而得到重要应用。铌元素则以铌丝及其截成的铌颗粒形式与金属铀配制熔炼生成二元合金;此外,也可以通过电镀、化学镀、高温离子注入、激光表面合金化等方法在金属铀表面形成铌或铌铀合金防护覆层,本专利所述的高纯铌丝也可用于此类方法的铌元素来源。

[0003] 铌与铀合金化很大程度改善了非合金铀的力学性能和抗氧化性能,但铌铀合金对杂质元素尤其是H、O等元素极为敏感,并且导致比较严重的腐蚀问题,而作为核用材料,在服役期间由于腐蚀导致组织变化进而引起材料力学性能变化,则可能带来灾难性后果。铌丝需通过特殊切断设备加工为标准铌颗粒,因此保证铌元素原材料的纯洁度及铌丝尺寸稳定性则具有重要意义。

[0004] 目前没有出现过以一般工业用铌原料制备核用铌丝的相关报道。常规铌及铌合金的熔炼方法为使用电子束熔炼炉熔炼,一般情况下(以500kw电子束熔炼炉、 $\Phi 120\text{mm}$ 的坩埚为例),采用不小于30~45kg/h的熔炼速率,比电能在4~7,在常规备料情况下熔炼次数以2次居多。该类熔炼方法的缺点如下:熔炼速率较快,杂质元素尤其是气体杂质元素挥发不充分,易造成铌铸锭化学成分局部不合格或偏要求上限,加之电子束熔炼炉区域熔炼的特点则增加了铌铸锭杂质含量不均匀的可能性,用此方法生产核级产品用的原材料铸锭是不可取的;此外,该类熔炼方法易产生疏松、缩孔等铸造缺陷,增大后期扒皮工序的工作量,所含缺陷如未消除会直接影响后期的拉伸工序及其产品质量,因此该类铸造缺陷在核级产品用原材料铸锭中需坚决避免。传统的铌及铌合金丝材制备工艺为锻造或精锻开坯,经过孔型轧制、辊模或固定模拉伸,加上多火次真空退火得到成品。该类传统制备工艺具有以下缺点:如果使用锻造开坯,普通锻锤模锻在锻造过程中无法保证表面质量,易形成大量夹杂、折叠等锻造缺陷,此外如果使用精锻机,除成本较高外,表面同样易形成大量的折叠等缺陷,以上两种锻造开坯方式均易造成锻后棒坯表层与芯部组织不均匀,基于材料加工的遗传性,会直接影响到后续丝材拉伸;锻棒进行孔型轧制得到细铌棒,轧制过程中易形成耳子等轧制缺陷,如没有及时消除则会形成折叠等缺陷并直接影响到后续丝材拉伸;传统的铌及铌

合金丝材工艺制备过程中,经过多次的真空退火,一方面气体杂质元素如O含量会有徒增风险,另一方面拉长了工序增加了加工成本,而考虑到核电安全,核级材料对杂质元素含量需严格控制,尽量避免非必要的增加杂质含量的风险,因此多火次工艺生产核用铌丝是不可取的;传统的铌及铌合金丝制备对于丝材拉伸前后的表面处理仅做酸洗、清洗剂洗涤等简单处理,无法除净表面氧化物及杂质,此类处理会直接影响到成品丝材表面质量与杂质含量。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于针对上述现有技术的不足,提供以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法。该方法热处理火次少,热加工少,表面质量良好,成品率高,采用该方法制备的高纯铌丝的尺寸、表检、成分均符合核级材料要求,可直接用于铀铌合金的制备。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是:一种以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

[0007] 步骤一、利用电子束熔炼炉对一般工业用铌条进行电子束熔炼,得到截面形状为圆形的铸锭;所述铸锭的截面直径为70mm~90mm;

[0008] 步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,得到光锭;

[0009] 步骤三、在步骤二中所述光锭表面均匀涂覆润滑剂,然后将表面涂覆有润滑剂的光锭在温度为400℃~500℃的条件下保温1h,之后送入挤压机中进行挤压加工,得到挤压棒坯;所述挤压加工的挤压比为5.0~8.0;

[0010] 步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,得到光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;

[0011] 步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行旋锻,得到旋锻棒坯;所述旋锻的总加工率为77%~90%;

[0012] 步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,得到砂光棒坯;

[0013] 步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸,得到丝材粗坯;所述辊模拉伸的总加工率为90%~98%;

[0014] 步骤八、对步骤七中丝材粗坯进行清洗,烘干后进行阳极氧化处理,然后将阳极氧化处理后的丝材粗坯送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形,得到半成品丝材;

[0015] 步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理后,送入线材矫直机中进行矫直,最终得到截面形状为圆形的核燃料用高纯铌丝,该铌丝的截面直径为1.5mm~3.0mm、直线度<3mm/m,该铌丝的化学成分满足:Cu≤10ppm,Al≤20ppm,Fe≤20ppm,Si≤20ppm,Ni≤10ppm,Mo≤20ppm,Zr≤20ppm,Hf≤20ppm,Ti≤20ppm,Mn≤10ppm,Cr≤10ppm,S≤5ppm,P≤10ppm,W≤100ppm,Ta≤200ppm,C≤50ppm,N≤70ppm,H≤5ppm,O≤50ppm,余量为铌。

[0016] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤一中所述一般工业用铌条中含有以下质量百分比的杂质:C 0.005%~0.02%,N 0.02%~0.05%,H 0.001%~0.005%,O 0.1%~0.3%,Si 0.001%~0.003%,P 0.001%~0.01%。

[0017] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤一中所述电子束熔炼的次数为三次,三次熔炼的速率均为15kg/h~20kg/h,三次熔炼的功率均为120kW~200kW。

[0018] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤三中所述挤压棒坯的截面形状为圆形,所述挤压棒坯的截面直径为30mm~40mm。

[0019] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤五中所述旋锻的道次数为多道次,其中第一道次旋锻的加工率为20%,其余道次旋锻的加工率均为10%~20%。

[0020] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤五中所述旋锻棒坯的截面形状为圆形,所述旋锻棒坯的截面直径为12mm~15mm。

[0021] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤八中所述阳极氧化处理的电流为25A~30A,所述阳极氧化处理的电压为110V~160V,所述阳极氧化处理的时间为20s~30s,所述阳极氧化处理的电解液为质量浓度为1%~5%的硫酸溶液。

[0022] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,步骤九中所述表面处理的具体过程为:利用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理,控制抛光磨削量为0.05mm~0.2mm,然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗。

[0023] 上述的以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝的方法,其特征在于,所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成。

[0024] 本发明与现有技术相比具有以下优点:

[0025] 1、本发明采取三次电子束熔炼,熔炼速率较传统工艺慢,比电能较传统工艺大,熔炼过程中能够有效促进铸锭中杂质元素尤其是气体杂质元素的挥发,并能够很大程度减少疏松、缩孔等铸造缺陷的出现。

[0026] 2、本发明采用大挤压比低温挤压的开坯方式,并采用特殊的润滑剂(鳞片石墨、二硫化钼、耐高温润滑脂以等质量比例混合),相比较于传统高温挤压、锻造开坯方式,可以充分破碎晶粒得到相对均匀的组织,为后续加工尤其是丝材拉伸提供良好组织;低温加工有效防止铌材高温吸氧,保证材料在本工序加工过程中,0含量维持在相对较低的水平。

[0027] 3、本发明较传统工艺增加:熔炼、挤压后分别对铸锭和挤压棒坯进行表面车削加工并要求加工深度;在旋锻后对锻造棒坯进行砂光处理;对成品丝材进行表面抛光处理。以上三种在高纯铌丝生产过程中的表面处理工序,可以有效消除加工后表面缺陷、氧化皮等对后续加工及成品质量可产生严重影响的问题,间接或直接的提高了高纯铌丝的产品表面质量并满足成分要求。

[0028] 4、本发明相比较于传统的单一拉伸方式,采用以辊模拉伸为主、固定模拉伸整形的拉伸方式,增加成品矫直、截定尺工艺。考虑到本发明所述的高纯铌丝用途,良好的尺寸公差与直线度可以使其应用于线材切割机通过定长来定重量,可方便于铌合金的配料。

[0029] 5、本发明采用减少退火次数、大加工率冷加工、低温加工、无热加工方式,并参考本发明所述高纯铌丝的用途,采取Y态成品交货以省略成品退火工序,从加工及热处理次数减少铌材O、H、N等气体杂质元素的吸附,从而保证成品质量。

[0030] 6、采用本发明制备的核燃料用高纯铌丝的直径为1.5mm~3mm,尺寸偏差为±0.05mm,圆度为0.01mm,直线度<3mm/m,优于ASTM B392《铌和铌合金扁材、棒材和线材》和YS/T 656《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的标准要求,并满足:Cu≤10ppm,Al≤20ppm,Fe≤20ppm,Si≤20ppm,Ni≤10ppm,Mo≤20ppm,Zr≤20ppm,Hf≤20ppm,Ti≤20ppm,Mn≤10ppm,Cr≤10ppm,S≤5ppm,P≤10ppm,W≤100ppm,Ta≤200ppm,C≤50ppm,N≤70ppm,H≤5ppm,O≤50ppm。

[0031] 下面结合实施例对本发明作进一步详细说明。

具体实施方式

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝,该一般工业用铌条中含有杂质:C、N、H、O、Si、P,各杂质在铌条中所占的质量百分含量分别为:C 0.005%~0.02%,N 0.02%~0.05%,H 0.001%~0.003%,O 0.1%~0.3%,Si 0.001%~0.003%,P 0.006%~0.008%。所述核燃料用高纯铌丝的具体制备方法包括以下步骤:

[0034] 步骤一、采用电子束熔炼炉对铌条进行电子束熔炼,具体熔炼工艺见表1,从而得到截面形状为圆形、截面直径为70mm的铸锭,经检测,该铸锭中含有以下质量含量的成分:W≤100ppm,Ta≤200ppm,C≤50ppm,N≤70ppm,H≤5ppm,O≤50ppm;

[0035] 表1实施例1熔炼工艺参数

[0036]

熔炼次数	坩埚尺寸 mm	真空度, ≤Pa ⁻²				熔炼速率 kg/h	补缩时间 ≥min	冷却时间 ≥h	电子枪电流, A	
		熔前		熔炼					枪1	枪2
		熔室	铸锭室	熔室	铸锭室					
一次	Φ70	2	60	3	50	15~20	2	4	22.5~3.0	
二次										
三次										

[0037]

其余参数:漏率:≤1×10⁻² Pa/min;冷却水流量:坩埚 600L/min;熔炼功率:120kW~200kW,电子束熔炼炉最大功率:300kW。

[0038] 步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,车削加工的深度为3mm,视检查表面无缺陷,得到规格为Φ67mm的光锭;

[0039] 步骤三、将鳞片石墨、二硫化钼和耐高温润滑脂等质量混合均匀,由此得到的混合物作为润滑剂,再将该润滑剂均匀涂覆在步骤二中所述光锭表面,涂覆厚度为1.0mm,然后将涂覆有润滑剂的光锭在温度为430℃的条件下保温1h,之后送入3150吨挤压机中进行挤压,得到挤压棒坯;所述挤压的挤压比为5.0;所述挤压棒坯的规格为Φ30mm;

[0040] 步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,车削加工的深度为2mm,目视检查表面无缺陷,得到规格为Φ28mm的洁净光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;退火处理的温度为1100℃,保温时间为90min;

[0041] 步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行多道次旋锻,旋锻的道次数为11道次,各道次旋锻的加工率分别为:20%,20%,15%,15%,15%,15%,12%,12%,12%,10%,10%,旋锻总加工率为81.6%,得到截面形状为圆形的旋锻棒坯,所

述旋锻棒坯的直径为 $\Phi 12\text{mm}$;

[0042] 步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用配有120#砂带的砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,砂光磨削量为0.1mm,得到砂光棒坯;退火处理的温度为1050℃,保温时间为90min;

[0043] 步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸,得到直径为 $\Phi 1.7\text{mm}$ 丝材粗坯;所述辊模拉伸的总加工率为97.6%;

[0044] 步骤八、对步骤七中所述丝材粗坯进行表面处理后,送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形,得到直径为 $\Phi 1.7\text{mm}$ 的半成品丝材;所述表面处理的具体过程为:使用清洗剂对丝材粗坯表面的油污和杂质进行清洗,再置于80℃烘箱中烘干,然后对烘干后的丝材粗坯进行阳极氧化处理,所述阳极氧化处理的电流 $<30\text{A}$,电压为110V,时间为20s,氧化介质为质量浓度为2%的硫酸溶液,要求 $\Phi 1.7\text{mm}$ 丝材表面均匀覆盖氧化膜;

[0045] 步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理,具体过程为:使用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理,抛光磨削量为0.2mm,然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗,所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成;之后将表面处理后的半成品丝材送入线材矫直机中进行矫直,最终得到尺寸为 $\Phi 1.5_{-0.05}^{+0.05}\text{mm}$ 、直线度 $<3\text{mm/m}$ 的核燃料用高纯铌丝。

[0046] 采用本实施例制备的核燃料用高纯铌丝的成品化学成分分析数据见表2。

[0047] 表2实施例1铌丝成品化学成分分析(单位:ppm)

[0048]

成分	Fe	Si	Ni	Ti	Ta	Cr	Cu	Al	S	P
GB/T 15076, 上限值	20	20	10	20	200	10	10	20	5	10
实施例 1	10	10	<10	<10	100	<10	10	<10	<5	<10
成分	Mn	Hf	Zr	W	Mo	C	N	H	O	
GB/T 15076, 上限值	10	20	20	100	20	50	70	5	50	
实施例 1	<10	<20	<20	<30	<20	10	10	<5	20	

[0049] 结合表2可知,采用本发明制备的核燃料用高纯铌丝的直径在1.5mm~3mm范围内,尺寸偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$,圆度为0.01mm,直线度 $<3\text{mm/m}$,优于ASTM B392《铌和铌合金扁材、棒材和线材》和YS/T 656《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的标准要求,并且满足:Cu $\leq 10\text{ppm}$,Al $\leq 20\text{ppm}$,Fe $\leq 20\text{ppm}$,Si $\leq 20\text{ppm}$,Ni $\leq 10\text{ppm}$,Mo $\leq 20\text{ppm}$,Zr $\leq 20\text{ppm}$,Hf $\leq 20\text{ppm}$,Ti $\leq 20\text{ppm}$,Mn $\leq 10\text{ppm}$,Cr $\leq 10\text{ppm}$,S $\leq 5\text{ppm}$,P $\leq 10\text{ppm}$,W $\leq 100\text{ppm}$,Ta $\leq 200\text{ppm}$,C $\leq 50\text{ppm}$,N $\leq 70\text{ppm}$,H $\leq 5\text{ppm}$,O $\leq 50\text{ppm}$,由此能够证实本实施例制备的铌丝为高纯铌丝,满足核燃料相关技术要求。

[0050] 实施例2

[0051] 本实施例以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝,该一般工业用铌条中含有杂质:C、N、H、O、Si、P,各杂质在铌条中所占的质量百分含量分别为:C 0.005%~0.02%,N 0.02%~0.05%,H 0.001%~0.003%,O 0.1%~0.3%,Si 0.001%~

0.003%, P 0.006%~0.01%。所述核燃料用高纯铌丝的具体制备方法包括以下步骤:

[0052] 步骤一、采用电子束熔炼炉(300kW为例)对铌条进行电子束熔炼,具体熔炼工艺见表1,得到截面形状为圆形、截面直径为90mm的铸锭,经检测该铸锭中含有以下质量含量的成分:W≤100ppm, Ta≤200ppm, C≤50ppm, N≤70ppm, H≤5ppm, O≤50ppm;

[0053] 步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,车削加工的深度为5mm,视检查表面无缺陷,得到规格为Φ85mm的光锭;

[0054] 步骤三、将鳞片石墨、二硫化钼和耐高温润滑脂等质量混合均匀,由此得到的混合物作为润滑剂,再将该润滑剂均匀涂覆在步骤二中所述光锭表面,涂覆厚度为1.5mm,然后将涂覆有润滑剂的光锭在温度为500℃的条件下保温1h,之后送入3150吨挤压机中进行挤压,得到挤压棒坯;所述挤压的挤压比为8.0;挤压棒坯的截面形状为圆形且规格为Φ30mm;

[0055] 步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,车削加工的深度为5mm,目视检查表面无缺陷,得到规格为Φ25mm的洁净光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;退火处理的温度为1100℃,保温时间为90min;

[0056] 步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行多道次旋锻,得到旋锻棒坯,所述旋锻的道次数为9道次,各道次旋锻的加工率分别为:20%, 20%, 15%, 15%, 15%, 15%, 12%, 12%, 10%, 旋锻的总加工率为77%,所述旋锻棒坯的直径为Φ12mm;

[0057] 步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用配有120#砂带的砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,得到砂光棒坯;

[0058] 步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸,得到直径为2.0mm的丝材粗坯;所述辊模拉伸的总加工率为97.12%;

[0059] 步骤八、对步骤七中所述丝材粗坯进行表面处理,送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形,得到直径为2.0mm的半成品丝材;所述表面处理的具体过程为:使用清洗剂对丝材粗坯表面的油污和杂质进行清洗,再置于80℃烘箱中烘干,然后对烘干后的丝材粗坯进行阳极氧化处理,所述阳极氧化处理的电流<30A,电压为160V,时间为30s,氧化介质为质量浓度为1%的硫酸溶液;

[0060] 步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理,具体过程为:使用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理,要求抛光磨削量为0.1mm,然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗,所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成;之后将表面处理后的半成品丝材送入线材矫直机中进行矫直,最终得到直径为 $\Phi 1.9_{-0.05}^{+0.05}$ mm、直线度<3mm/m的核燃料用高纯铌丝。

[0061] 采用本实施例制备的核燃料用高纯铌丝的成品化学成分分析数据见表2。

[0062] 表3实施例2铌丝成品化学成分分析(单位:ppm)

[0063]

成分	Fe	Si	Ni	Ti	Ta	Cr	Cu	Al	S	P
GB/T 15076, 上限值	20	20	10	20	200	10	10	20	5	10
实施例 2	10	10	< 10	< 10	100	< 10	10	< 10	< 5	< 10
成分	Mn	Hf	Zr	W	Mo	C	N	H	O	
GB/T 15076, 上限值	10	20	20	100	20	50	70	5	50	
实施例 2	< 10	< 20	< 20	< 30	< 20	20	10	< 5	30	

[0064] 结合表3可知,采用本发明制备的核燃料用高纯铌丝的直径在1.5mm~3mm范围内,尺寸偏差为 $\pm 0.05\text{mm}$,圆度为0.01mm,直线度 $< 3\text{mm/m}$,优于ASTM B392《铌和铌合金扁材、棒材和线材》和YS/T 656《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的标准要求,并且满足:Cu $\leq 10\text{ppm}$,Al $\leq 20\text{ppm}$,Fe $\leq 20\text{ppm}$,Si $\leq 20\text{ppm}$,Ni $\leq 10\text{ppm}$,Mo $\leq 20\text{ppm}$,Zr $\leq 20\text{ppm}$,Hf $\leq 20\text{ppm}$,Ti $\leq 20\text{ppm}$,Mn $\leq 10\text{ppm}$,Cr $\leq 10\text{ppm}$,S $\leq 5\text{ppm}$,P $\leq 10\text{ppm}$,W $\leq 100\text{ppm}$,Ta $\leq 200\text{ppm}$,C $\leq 50\text{ppm}$,N $\leq 70\text{ppm}$,H $\leq 5\text{ppm}$,O $\leq 50\text{ppm}$,由此能够证实本实施例制备的铌丝为高纯铌丝,满足核燃料相关技术要求。

[0065] 实施例3

[0066] 本实施例以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝,该一般工业用铌条中含有杂质:C、N、H、O、Si、P,各杂质在铌条中所占的质量百分含量分别为:C 0.005%~0.02%,N 0.02%~0.05%,H 0.004%~0.005%,O 0.1%~0.3%,Si 0.001%~0.003%,P 0.001%~0.008%。所述核燃料用高纯铌丝的具体制备方法包括以下步骤:

[0067] 步骤一、采用电子束熔炼炉(300kW为例)对铌条进行电子束熔炼,具体熔炼工艺见表1,得到截面形状为圆形、截面直径为90mm的铸锭,经检测该铸锭中含有以下质量含量的成分:W $\leq 100\text{ppm}$,Ta $\leq 200\text{ppm}$,C $\leq 50\text{ppm}$,N $\leq 70\text{ppm}$,H $\leq 5\text{ppm}$,O $\leq 50\text{ppm}$;

[0068] 步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,车削加工的深度为2mm,视检查表面无缺陷,得到规格为 $\Phi 88\text{mm}$ 的光锭;

[0069] 步骤三、将鳞片石墨、二硫化钨和耐高温润滑脂等质量混合均匀,由此得到的混合物作为润滑剂,再将该润滑剂均匀涂覆在步骤二中所述光锭表面,涂覆厚度为1mm,然后将涂覆有润滑剂的光锭在温度为400℃的条件下保温1h,之后送入3150吨挤压机中进行挤压,得到挤压棒坯;所述挤压的挤压比为5.0;挤压棒坯的截面形状为圆形且规格为 $\Phi 39\text{mm}$;

[0070] 步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,车削加工的深度为2mm,目视检查表面无缺陷,得到规格为 $\Phi 37\text{mm}$ 的洁净光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;退火处理的温度为1100℃,保温时间为90min;

[0071] 步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行多道次旋锻,得到旋锻棒坯,所述旋锻的道次数为12道次,各道次旋锻的加工率分别为:20%,20%,15%,15%,15%,15%,12%,12%,12%,10%,10%,10%,所述旋锻的总加工率为83.6%;所述旋锻棒坯的直径为15mm;

[0072] 步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用配有120#砂带的砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,得

到直径为14.8mm的砂光棒坯；

[0073] 步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸，得到直径为3.0mm的丝材粗坯；所述辊模拉伸的总加工率为96.0%；

[0074] 步骤八、对步骤七中所述丝材粗坯进行表面处理，送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形，得到直径为3.05mm的半成品丝材；所述表面处理的具体过程为：使用清洗剂对丝材粗坯表面的油污和杂质进行清洗，再置于80℃烘箱中烘干，然后对烘干后的丝材粗坯进行阳极氧化处理，所述阳极氧化处理的电流<30A，电压为110V，时间为20s，氧化介质为质量浓度为5%的硫酸溶液；

[0075] 步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理，具体过程为：使用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理，要求抛光磨削量为0.05mm，然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗，所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成；之后将表面处理后的半成品丝材送入线材矫直机中进行矫直，最终得到 $\Phi 3.0_{-0.05}^{+0.05}$ mm、直线度<3mm/m的核燃料用高纯铌丝。

[0076] 采用本实施例制备的核燃料用高纯铌丝的成品化学成分分析数据见表4。

[0077] 表4实施例3铌丝成品化学成分分析(单位:ppm)

[0078]

成分	Fe	Si	Ni	Ti	Ta	Cr	Cu	Al	S	P
GB/T 15076, 上限值	20	20	10	20	200	10	10	20	5	10

[0079]

实施例 3	10	10	< 10	< 10	100	< 10	10	< 10	< 5	< 10
成分	Mn	Hf	Zr	W	Mo	C	N	H	O	
GB/T 15076, 上限值	10	20	20	100	20	50	70	5	50	
实施例 3	< 10	< 20	< 20	< 30	< 20	10	20	< 5	30	

[0080] 结合表4可知，采用本发明制备的核燃料用高纯铌丝的直径在1.5mm~3mm范围内，尺寸偏差为±0.05mm，圆度为0.01mm，直线度<3mm/m，优于ASTM B392《铌和铌合金扁材、棒材和线材》和YS/T 656《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的标准要求，并且满足：Cu≤10ppm，Al≤20ppm，Fe≤20ppm，Si≤20ppm，Ni≤10ppm，Mo≤20ppm，Zr≤20ppm，Hf≤20ppm，Ti≤20ppm，Mn≤10ppm，Cr≤10ppm，S≤5ppm，P≤10ppm，W≤100ppm，Ta≤200ppm，C≤50ppm，N≤70ppm，H≤5ppm，O≤50ppm，由此能够证实本实施例制备的铌丝为高纯铌丝，满足核燃料相关技术要求。

[0081] 实施例4

[0082] 本实施例以一般工业用铌条为原料制备核燃料用高纯铌丝，该一般工业用铌条中含有杂质：C、N、H、O、Si、P，各杂质在铌条中所占的质量百分含量分别为：C 0.005%~0.02%，N 0.02%~0.05%，H 0.002%~0.004%，O 0.1%~0.3%，Si 0.001%~0.003%，P 0.005%~0.008%。所述核燃料用高纯铌丝的具体制备方法包括以下步骤：

[0083] 步骤一、采用电子束熔炼炉(300kW为例)对铌条进行电子束熔炼，具体熔炼工艺见

表1,得到截面形状为圆形、截面直径为75mm的铸锭,经检测该铸锭中含有以下质量含量的成分: $W \leq 100\text{ppm}$, $Ta \leq 200\text{ppm}$, $C \leq 50\text{ppm}$, $N \leq 70\text{ppm}$, $H \leq 5\text{ppm}$, $O \leq 50\text{ppm}$;

[0084] 步骤二、利用车床对步骤一中所述铸锭进行车削加工,车削加工的深度为3mm,视检查表面无缺陷,得到规格为 $\Phi 72\text{mm}$ 的光锭;

[0085] 步骤三、将鳞片石墨、二硫化钼和耐高温润滑脂等质量混合均匀,由此得到的混合物作为润滑剂,再将该润滑剂均匀涂覆在步骤二中所述光锭表面,涂覆厚度为1.5mm,然后将涂覆有润滑剂的光锭在温度为 500°C 的条件下保温1h,之后送入3150吨挤压机中进行挤压,得到挤压棒坯;所述挤压的挤压比为3.2;挤压棒坯的截面形状为圆形且直径为40mm;

[0086] 步骤四、利用车床对步骤三中挤压棒坯进行车削加工,车削加工的深度为3mm,目视检查表面无缺陷,得到规格为 $\Phi 37\text{mm}$ 的洁净光棒,然后将所述光棒置于真空退火炉中进行第一阶段退火处理;退火处理的温度为 1100°C ,保温时间为90min;

[0087] 步骤五、利用旋锻机对步骤四中经第一阶段退火处理后的光棒进行多道次旋锻,得到旋锻棒坯,所述旋锻的道次数为14道次,各道次旋锻的加工率分别为:20%,20%,18%,18%,18%,15%,15%,15%,12%,10%,10%,11%,12%,13%,所述旋锻的总加工率为89.5%,所述旋锻棒坯的直径为12mm;

[0088] 步骤六、将步骤五中所述旋锻棒坯置于真空退火炉中进行第二阶段退火处理,然后采用配有120#砂带的砂带抛光机对经第二阶段退火处理后的旋锻棒坯进行表面砂光,砂光磨耗量为0.2mm,得到直径为11.8mm的砂光棒坯;

[0089] 步骤七、采用辊模拉伸机对步骤六中所述砂光棒坯进行辊模拉伸,得到直径为2.2mm的丝材粗坯;所述辊模拉伸的总加工率为96.5%;

[0090] 步骤八、对步骤七中所述丝材粗坯进行表面处理后,送入连续直进式拉丝机中进行定模拉伸整形,得到直径为2.2mm的半成品丝材;所述表面处理的具体过程为:使用清洗剂对丝材粗坯表面的油污和杂质进行清洗,再置于 80°C 烘箱中烘干,然后对烘干后的丝材粗坯进行阳极氧化处理,所述阳极氧化处理的电流 $< 30\text{A}$,电压为130V,时间为25s,氧化介质为质量浓度为3%的硫酸溶液;

[0091] 步骤九、对步骤八中所述半成品丝材进行表面处理,具体过程为:使用线材抛光机对半成品丝材进行抛光处理,要求抛光磨削量为0.2mm,然后采用酸液对抛光后的半成品丝材进行酸洗,所述酸液由水、质量浓度为68%的浓硝酸和质量浓度为50%的氢氟酸按体积比15:4:1混合均匀而成;之后将表面处理后的半成品丝材送入线材矫直机中进行矫直,最终得到直径为 $\Phi 2.0_{-0.05}^{+0.05}\text{mm}$ 、直线度 $< 3\text{mm/m}$ 的核燃料用高纯铌丝。

[0092] 采用本实施例制备的核燃料用高纯铌丝的成品化学成分分析数据见表5。

[0093] 表5实施例4铌丝成品化学成分分析(单位:ppm)

[0094]

成分	Fe	Si	Ni	Ti	Ta	Cr	Cu	Al	S	P
GB/T 15076, 上限值	20	20	10	20	200	10	10	20	5	10
实施例 4	10	10	< 10	< 10	100	< 10	10	< 10	< 5	< 10
成分	Mn	Hf	Zr	W	Mo	C	N	H	O	
GB/T 15076, 上限值	10	20	20	100	20	50	70	5	50	
实施例 4	< 10	< 20	< 20	< 30	< 20	10	20	< 5	30	

[0095] 结合表5可知,采用本发明制备的核燃料用高纯铌丝的直径在1.5mm~3mm范围内,尺寸偏差为±0.05mm,圆度为0.01mm,直线度<3mm/m,优于ASTM B392《铌和铌合金扁材、棒材和线材》和YS/T 656《铌及铌合金加工产品牌号和化学成分》的标准要求,并且满足:Cu≤10ppm,Al≤20ppm,Fe≤20ppm,Si≤20ppm,Ni≤10ppm,Mo≤20ppm,Zr≤20ppm,Hf≤20ppm,Ti≤20ppm,Mn≤10ppm,Cr≤10ppm,S≤5ppm,P≤10ppm,W≤100ppm,Ta≤200ppm,C≤50ppm,N≤70ppm,H≤5ppm,O≤50ppm,由此能够证实本实施例制备的铌丝为高纯铌丝,满足核燃料相关技术要求。

[0096] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何限制。凡是根据发明技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、变更以及等效变化,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。