



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115652139 B

(45) 授权公告日 2023.11.24

(21) 申请号 202211347689.6

B21B 1/22 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.31

B21B 3/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B21B 37/28 (2006.01)

申请公布号 CN 115652139 A

B21B 37/56 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.01.31

(56) 对比文件

(73) 专利权人 宁夏中色金航钛业有限公司

CN 102703757 A, 2012.10.03

地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市大

CN 104313363 A, 2015.01.28

武口区冶金路119号

CN 114406607 A, 2022.04.29

(72) 发明人 朱宝辉 刘彦昌 沈立华 王培军

CN 109116712 A, 2019.01.01

韩伟松 胡革全

CN 113862513 A, 2021.12.31

(74) 专利代理机构 宁夏君创未来专利代理事务

CN 102011076 A, 2011.04.13

所(普通合伙) 64107

CN 104307888 A, 2015.01.28

专利代理师 周晓梅

CN 111519049 A, 2020.08.11

(51) Int. Cl.

CN 114696501 A, 2022.07.01

G22C 14/00 (2006.01)

FR 1472037 A, 1967.03.10

G22C 27/02 (2006.01)

US 2012021915 A1, 2012.01.26

审查员 阙吴梅

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

铌钛合金精密带材及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开一种铌钛合金精密带材及其制造方法,所述铌钛合金精密带材的成分中,按质量百分比计:Ti(46~57)%、Nb(43~54)%,所述铌钛合金精密带材厚度 ≤ 0.6 mm;铌钛合金精密带材制造方法,包括以下步骤:制备板坯:对铸锭进行开坯制得板坯,并对板坯进行锻造;板坯温轧:加热板坯,之后进行若干火次温轧,总加工率60~80%;表面处理:对温轧后板坯进行表面处理,以去除表面氧化皮,形成冷轧坯料;冷轧:利用专用轧辊对冷轧坯料进行卷式法冷轧,专用轧辊为中间直径边缘直径并平滑过渡的轧辊,冷轧后形成卷带成品。

1. 一种铌钛合金精密带材,其特征在于:所述铌钛合金精密带材的成分中,按质量百分比计:Ti:46~57%, $C\leq 0.04\%$, $N\leq 0.02\%$, $H\leq 0.0045\%$, $O\leq 0.10\%$, $Fe\leq 0.010\%$, $Ta\leq 0.10\%$,其他杂质元素 $\leq 0.03\%$,余量为Nb,所述铌钛合金精密带材的厚度0.09mm~0.12mm或0.12mm~0.6mm,壁厚偏差为 $\pm 0.02\text{mm}$;表面粗糙度 $\leq 0.4\mu\text{m}$,平面度 $\leq 2\%$,平面度的算法参见GB/T3630-2017中不平度测量方法,抗拉强度 $\geq 460\text{MPa}$,规定非比例延伸强度 $\geq 420\text{MPa}$,延伸率 $\geq 15\%$;

所述的铌钛合金精密带材采用如下方法制造,具体包括以下步骤:

制备板坯:对铸锭进行开坯制得板坯,并对板坯进行锻造;

板坯温轧:加热板坯,之后进行若干火次温轧,总加工率60~80%;所述加热板坯温度为400~550℃,保温0.7~1.5小时,之后进行1-3火次温轧,道次变形量为12%~30%,总加工率60~80%,温轧后带材坯料厚度大于1.2mm;

表面处理:对温轧后板坯进行表面处理,以去除表面氧化皮,形成冷轧坯料;

冷轧:利用专用轧辊对冷轧坯料进行冷轧,专用轧辊为中间直径大、边缘直径小、平滑过度的异形辊,冷轧后形成成品;在“冷轧”步骤中,冷轧次数为3~5次,冷轧时道次变形量为9%~25%,总加工率为35%~60%;所述专用轧辊中间的直径与边缘的直径差值范围为0.1~0.6mm。

2. 如权利要求1所述的铌钛合金精密带材的制造方法,其特征在于包括以下步骤:

制备板坯:对铸锭进行开坯制得板坯,并对板坯进行锻造;

板坯温轧:加热板坯,之后进行若干火次温轧,总加工率60~80%;所述加热板坯温度为400~550℃,保温0.7~1.5小时,之后进行1-3火次温轧,道次变形量为12%~30%,总加工率60~80%,温轧后带材坯料厚度大于1.2mm;

表面处理:对温轧后板坯进行表面处理,以去除表面氧化皮,形成冷轧坯料;

冷轧:利用专用轧辊对冷轧坯料进行冷轧,专用轧辊为中间直径大、边缘直径小、平滑过度的异形辊,冷轧后形成成品;在“冷轧”步骤中,冷轧次数为3~5次,冷轧时道次变形量为9%~25%,总加工率为35%~60%。

3. 如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:

“制备板坯”步骤中:对铸锭先进行开坯锻造,开坯温度为1050~1150℃,保温4~6小时,锻造比4~8,终锻温度 $\geq 800\text{℃}$,再进行板坯锻造,温度为800~1000℃,保温1~3小时,锻造比2~6,终锻温度 $\geq 750\text{℃}$,板坯锻造火次为2~4火次,板坯规格为厚度30~40×宽度300~650mm。

4. 如权利要求3所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:还在“制备板坯”步骤之前设置制备铸锭:将纯钛和纯铌按照Ti:46~57%、Nb:42~53%重量比配置,压制电极块,电极块组合焊接一次电极,然后进行3次真空自耗电弧炉熔炼出铌钛铸锭。

5. 如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:“表面处理”是对温轧板坯进行碱洗和/或酸洗,以去除表面氧化皮,之后水洗清洁。

6. 如权利要求5所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:碱洗采用质量配比为85~95%NaOH和15~5%NaNO₃的混合液,酸洗采用质量配比为HF:HNO₃:H₂O=5~10:30~40:余量的混合液。

7. 如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:冷轧后形成的带材的厚

度为小于等于0.12mm。

8.如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:冷轧后形成的带材的厚度为小于等于0.09mm。

9.如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:还在冷轧前采用真空热处理进行中间退火。

10.如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:两次冷轧之间进行除油处理和中间真空退火,成品轧制后进行成品真空退火处理。

11.如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:还在冷轧之后设置除油处理:对于冷轧后需要进行热处理的带材需要进行除油处理,除油处理为超声波清洗除油或除油剂清洗。

12.如权利要求2所述的钛合金精密带材制造方法,其特征在于:还在除油处理后设置中间软化和成品热处理:中间软化和成品热处理均采用真空退火热处理。

铌钛合金精密带材及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及铌钛合金制备技术领域,尤其涉及铌钛合金精密带材及其制造方法。

背景技术

[0002] 铌钛合金板材一般采用片式法温轧制备厚度不小于2mm的板材,多用于冲压或线切割加工壁厚较薄的环件,用于制作超导加速腔体连接的垫圈。这种板材由于后续还要进行尺寸和表面加工,加工精度和表面质量要求相对不高。对于铌钛合金带材,由于其轧制变形抗力比钛合金低、但又比纯铌高很多,导致带材加工时厚度无法做到很薄。

[0003] 铌钛合金精密带材的用途之一是用在低温超导磁体制备的关键材料,壁厚尺寸不仅要求非常薄,而且对带材的尺寸精度、表面质量要求也较高。现有技术中,虽然已经存在的铌钛合金带材壁厚达到0.6mm,但其其他指标为壁厚偏差 $\leq \pm 0.05\text{mm}$ 、表面粗糙度 $\leq 0.8\mu\text{m}$ 、平面度(H/L) $\leq 6\%$,均不理想,所以即使加工至厚度为0.6mm,也会存在表面起包、边部波浪、尺寸精度控制不高等问题。

发明内容

[0004] 有鉴于此,有必要提供铌钛合金精密带材及其制造方法。

[0005] 一种铌钛合金精密带材,所述铌钛合金精密带材的成分中,按质量百分比计:Ti(46~57)%、Nb(42~53)%,其他为杂质,所述铌钛合金精密带材厚度 $\leq 0.6\text{mm}$ 。

[0006] 一种铌钛合金精密带材制造方法,包括以下步骤:

[0007] 制备板坯:对铸锭进行开坯制得板坯,并对板坯进行锻造;

[0008] 板坯温轧:加热板坯,之后进行若干火次温轧,总加工率60~80%;

[0009] 表面处理:对温轧后板坯进行表面处理,以去除表面氧化皮,形成冷轧坯料;

[0010] 冷轧:利用专用轧辊对冷轧坯料进行冷轧,专用轧辊为中间直径大、边缘直径小、平滑过度的异形辊,冷轧后形成成品。

[0011] 有益效果:采用本发明方法制备的铌钛带材,通过板坯温轧控制加工率,再采用专用微凸型轧辊冷轧,而且还精细化控制冷轧的道次变形量、总变形量,从而形成厚度较薄,小于0.6mm,较佳情况还可以达到小于0.09mm,且壁厚偏差 $\leq \pm 0.02\text{mm}$,平面度(H/L) $\leq 2\%$,抗拉强度 $\geq 460\text{MPa}$,规定非比例延伸强度 $\geq 420\text{MPa}$,延伸率 $\geq 15\%$,具有尺寸精度高、表面质量好、性能稳定等优点,完全满足低温超导磁体制备的精密要求。

具体实施方式

[0012] 本发明的铌钛合金精密带材,所述铌钛合金精密带材的成分中,按质量百分比计:Ti(46~57)%, $C \leq 0.04\%$, $N \leq 0.02\%$, $H \leq 0.0045\%$, $O \leq 0.10\%$, $Fe \leq 0.010\%$, $Ta \leq 0.10\%$,其他杂质元素 $\leq 0.03\%$,余量为Nb,所述铌钛合金精密带材厚度 $\leq 0.6\text{mm}$,优选的为0.12mm,0.09mm,壁厚偏差 $\leq \pm 0.02\text{mm}$ (典型的为带材中间位置和边缘之间的厚度差),表面粗糙度 $\leq 0.4\mu\text{m}$,平面度(H/L) $\leq 2\%$ (平面度的算法参见GB/T3630-2017中不平度测量方

法),抗拉强度 $\geq 460\text{MPa}$,规定非比例延伸强度 $\geq 420\text{MPa}$,延伸率 $\geq 15\%$,组织均匀。

[0013] 本发明还提出一种铌钛合金精密带材制造方法,包括以下步骤:

[0014] 制备板坯:对铸锭进行开坯制得板坯,并对板坯进行锻造;

[0015] 板坯温轧:加热板坯,之后进行若干火次温轧,总加工率 $60\sim 80\%$ (即该相邻两火次温轧变形量大,能够将粗大晶粒轧制细小,避免粗大、不均匀晶粒存在);

[0016] 表面处理:对温轧后板坯进行表面处理,以去除表面氧化皮,形成冷轧坯料;

[0017] 冷轧:利用专用轧辊对冷轧坯料进行卷式法冷轧,专用轧辊为中间直径略大于边缘直径并平滑过渡的微凸型轧辊,冷轧后形成卷带成品。

[0018] 优选的,“制备板坯”步骤中:对铸锭先进行开坯锻造,开坯温度为 $1050\sim 1150^\circ\text{C}$,保温 $4\sim 6$ 小时,锻造比 $4\sim 8$,终锻温度 $\geq 800^\circ\text{C}$,再进行板坯锻造,温度为 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 3$ 小时,锻造比 $2\sim 6$,终锻温度 $\geq 750^\circ\text{C}$,板坯锻造火次为 $2\sim 4$ 火次,板坯规格为厚度 $30\sim 40\times$ 宽度 $300\sim 650\text{mm}$ 。

[0019] 优选的,还在“制备板坯”步骤之前设置制备铸锭:将纯钛和纯铌按照Ti:($46\sim 57$)%、Nb:($43\sim 54$)%重量比配置,压制电极块,电极块组合焊接一次电极,然后进行3次真空自耗电弧炉熔炼出铌钛铸锭。

[0020] 优选的,加热板坯温度为 $400\sim 550^\circ\text{C}$,保温 $0.7\sim 1.5$ 小时,之后进行 $1\sim 3$ 火次温轧,道次变形量为 $12\%\sim 30\%$,总加工率 $60\sim 80\%$,温轧后带材坯料厚度大于 1.2mm (即该相邻两火次温轧变形量大,能够将粗大晶粒轧制细小,避免粗大、不均匀晶粒存在)。

[0021] 优选的,对温轧板坯进行碱洗和/或酸洗,以去除表面氧化皮,之后水洗清洁,再进行表面修磨,至表面无肉眼可见的缺陷。

[0022] 优选的,碱洗采用质量配比为 $85\sim 95\%$ NaOH和 $15\sim 5\%$ NaNO₃的混合熔融液(保持熔融液温度 $420\sim 480^\circ\text{C}$),酸洗采用体积配比为HF:HNO₃:H₂O= $5\sim 10:30\sim 40$:余量的混合液。

[0023] 优选的,在“冷轧”步骤中,冷轧次数为 $3\sim 5$ 次,冷轧时道次变形量为 $9\%\sim 25\%$ (相邻两次冷轧的变形量),总加工率为 $35\%\sim 60\%$ (两次退火之间轧后与冷轧前坯料的变形量),冷轧后形成的带材的厚度为小于等于 0.6mm ,道次变形量和总加工率变形量均较大,目的在于细化晶粒,且该变形量为冷态轧制的变形量。冷轧厚度达到 0.6mm ,道次变形量及总加工率受到带材厚度的影响较大,各工艺控制要求严格,否则,很容易在冷轧时造成带材的开裂或断带。

[0024] 优选的,冷轧后形成的带材的厚度为小于 0.12mm 。

[0025] 优选的,还在冷轧前采用真空热处理进行中间退火。

[0026] 优选的,真空退火前先进行除油处理,两个轧程(从退火后初始道次轧制到加工硬化必须软化退火的最后一道次轧制之间为一个轧程)之间必须进行中间真空退火,成品轧制后为了调控力学性能必须进行成品真空退火处理。

[0027] 优选的,还在完成一个轧程之后设置除油处理:对于冷轧后需要进行热处理的板带材需要进行除油处理,除油处理为超声波清洗除油或除油剂清洗。

[0028] 优选的,还在除油处理后设置中间软化和成品热处理:中间软化和成品热处理均采用真空退火热处理。(中间退火温度为 $750\sim 900^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 3$ 小时,真空度不低于 $1\times 10^{-1}\text{Pa}$ 。成品退火温度为 $300\sim 450^\circ\text{C}$,保温 $1\sim 3$ 小时,真空度不低于 $5\times 10^{-2}\text{Pa}$)

[0029] 优选的,所述专用轧辊的中间直径略大于边缘中间的直径0.1~0.6mm。(通过采用专用微凸型轧辊冷轧,形成边缘和中间厚度接近一致的带材,使带材壁厚偏差 $\leq \pm 0.02\text{mm}$)

[0030] 实施例1Nb-50Ti铌钛合金厚0.6mm \times 宽600mm \times 20000mm($\geq 20000\text{mm}$ 的任意长度,不做具体限定)带材

[0031] (1) 铸锭制备

[0032] 纯钛坯和纯铌按照以下配比:Ti:50%;Nb:50%;压制电极块,电极块组合焊接一次电极,然后进行3次真空自耗电弧炉熔炼出 $\phi 600\text{mm}$ 。

[0033] (2) 制备板坯

[0034] 铸锭表面进行涂层,锻造开坯温度为1100 $^{\circ}\text{C}$,保温6小时,锻造比8,终锻温度850 $^{\circ}\text{C}$,板坯锻造温度为850~900 $^{\circ}\text{C}$,保温2~3小时(具体的3次锻造,保温时间依次为3、2.5、2h),锻造比3~4(具体的3次锻造,锻造比依次为4、3.8、3),终锻温度800 $^{\circ}\text{C}$,板坯规格为厚度30mm \times 宽度630mm $\times \geq 700\text{mm}$,板坯锻造火次为3火次。

[0035] (3) 板坯温轧:采用3火次加热,温度为450~500 $^{\circ}\text{C}$,保温1小时,总加工率60~70%,最终轧制厚度到1.8mm。

[0036] (4) 表面处理:对板坯进行碱洗(配比为95%NaOH+5%NaNO₃)和酸洗(配比为HF:HNO₃:H₂O=10:40:50),水洗清洁后进行表面修磨。

[0037] (5) 中间真空退火:退火温度为800 $^{\circ}\text{C}$,保温1小时,真空度不低于 $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 。

[0038] (6) 冷轧:严格控制道次变形量和总加工率,道次变形量为12%~18%,总加工率为40%~50%。采用带凸度(具体的为0.3~0.6mm的0.3、0.4、0.5、0.6mm的平辊)的工作轧辊经过2个轧程的冷轧,最终加工至成品厚度 $0.6 \pm 0.02\text{mm}$ (2个轧程的厚度分别为1.0mm和0.6mm)。

[0039] (7) 成品热处理:成品退火温度为350 $^{\circ}\text{C}$,保温2小时,真空度不低于 $5 \times 10^{-2}\text{Pa}$,随炉冷却。

[0040] (8) 精整:对成品退火后的带材进行切边、复绕成卷状成品。

[0041] (9) 成品性能检测。检测数据参见表格1。

[0042] 对比例1

[0043] 在实施例1基础上,改变以下步骤的控制:

[0044] 冷轧采用平辊轧制,当轧制厚度减薄到0.6mm左右时就出现了表面起包、边部波浪(平面度(H/L)约6%)、壁厚偏差较大(带材中间位置厚度0.69mm,边缘厚度为0.59mm,壁厚偏差0.1mm)等问题,甚至产生断带,导致轧制难于继续进行。

[0045] 由于基于轧辊和变形金属在轧制过程中都会产生一定的变形,即轧辊虽然刚性比较高,但仍然要产生弹性变形,而被轧制的金属会产生塑形和弹性变形。所以,当采用平辊轧制时就会由于轧辊中间部位远离固定支撑点而发生的弹性变形量最大导致板带材中间部位的压下厚度在宽度方向上也最小,即相当于凹辊轧制,从而产生中间位置和边缘位置厚度偏差增大的现象。为了解决这个问题,可以采用对平辊磨抛一定的凸度,在轧制变形过程中正好平衡相应的弹性变形从而变成平辊轧制,从而可以极大的降低板带材中间位置和边缘位置的厚度偏差。

[0046] 实施例2Nb-55Ti铌钛合金厚0.12mm \times 宽500mm \times 20000mm($\geq 20000\text{mm}$ 的任意长度,不做具体限定)带材

[0047] (1) 铸锭制备

[0048] 纯钛坯和纯铌按照以下配比:Ti:55%、Nb:45%;压制电极块,电极块组合焊接一次电极,然后进行3次真空自耗电弧炉熔炼出 ϕ 600mm。

[0049] (2) 制备板坯

[0050] 铸锭表面进行涂层,锻造开坯温度为1100℃,保温6小时,锻造比6,终锻温度800℃,板坯锻造温度为900~950℃,保温2~3小时,锻造比3~4,终锻温度750℃,板坯规格为厚度30mm×宽度530mm× \geq 600mm,板坯锻造火次为3火次。

[0051] (3) 板坯温轧:采用3火次加热,温度为450~500℃(具体的依次为例如480、450、400℃),保温1小时,总加工率60~75%(具体的依次例如75、70、65%),最终轧制厚度到1.25mm。

[0052] (4) 表面处理:对板坯进行碱洗(配比为88%NaOH+12%NaNO₃)和酸洗(配比为HF:HNO₃:H₂O=6:32:62),水洗清洁后进行表面修磨。

[0053] (5) 中间真空退火:退火温度为750℃,保温1小时,真空度不低于 1×10^{-1} Pa。

[0054] (6) 冷轧:严格控制道次加工率和总加工率,道次变形量为12%~20%,总加工率为45%~60%。采用带凸度(0.2~0.5mm)的工作轧辊经过3个轧程的冷轧最终加工至成品厚度 0.12 ± 0.012 mm(3个轧程的厚度分别为0.48mm、0.22mm和0.12mm)。

[0055] (7) 成品热处理:成品退火温度为350℃,保温3小时,真空度不低于 5×10^{-2} Pa,随炉冷却。

[0056] (8) 精整:对成品退火后的带材进行切边、复绕成卷状成品。

[0057] (9) 成品性能检测。检测数据参见表格1。

[0058] 实施例3Nb-47Ti铌钛合金厚0.09mm×宽300mm× \geq 30000mm带材的制造方法

[0059] (1) 铸锭制备

[0060] 纯钛坯和纯铌按照以下质量配比:Ti:47%、Nb:53%;压制电极块,电极块组合焊接一次电极,然后进行3次真空自耗电弧炉熔炼出 ϕ 530mm。

[0061] (2) 制备板坯

[0062] 铸锭表面进行涂层,锻造开坯温度为1150℃,保温6小时,锻造比5,终锻温度800℃,板坯锻造温度为850~900℃,保温1~3小时,锻造比3~4,终锻温度750℃,板坯规格为厚度40mm×宽度350mm× \geq 800mm,板坯锻造火次为2火次。

[0063] (3) 板坯温轧:采用3火次加热,温度为450~500℃,保温1小时,总加工率70~80%,最终轧制厚度到1.2mm。

[0064] (4) 表面处理:对板坯进行碱洗(配比为85%NaOH+15%NaNO₃)和酸洗(配比为HF:HNO₃:H₂O=10:40:50),水洗清洁后进行表面修磨。

[0065] (5) 中间真空退火:退火温度为850℃,保温1小时,真空度不低于 1×10^{-1} Pa。

[0066] (6) 冷轧:严格控制道次加工率和总加工率,道次变形量为12%~20%,总加工率为35%~60%(冷轧道次变形量及总加工率控制在上述区间内,太小则塑形不能充分发挥,达不到工艺要求,太大则容易出现裂纹或断裂缺陷)。采用带凸度(0.1~0.4mm)的工作轧辊经过4个轧程最终加工至成品厚度 0.09 ± 0.01 mm(4个轧程的厚度分别为0.48mm、0.24mm、0.14mm和0.09mm)。

[0067] (7) 成品热处理:成品退火温度为450℃,保温2小时,真空度不低于 5×10^{-2} Pa,随炉

冷却。

[0068] (8) 精整:对成品退火后的带材进行切边、复绕成卷状成品。

[0069] (9) 成品性能检测,检测数据参见表格1。

[0070] 表1

	抗拉强度	规定非比例 延伸强度	延伸率 %	成品 厚度	壁厚偏差	表面粗糙度	平面度
	/MPa	/MPa		/mm	/mm	/ μm	
[0071] 实施例 1	537	486	17	0.6	0.02	0.4	2.0%
实施例 2	485	432	19	0.09	0.01	0.3	1.8%
实施例 3	566	514	16	0.12	0.012	0.3	2.0%

[0072] 以上所揭露的仅为本发明较佳实施例而已,当然不能以此来限定本发明之权利范围,本领域普通技术人员可以理解实现上述实施例的全部或部分流程,并依本发明权利要求所作的等同变化,仍属于发明所涵盖的范围。