

有色综述

引文格式:展开,李帅,郑永兴,等.废旧高温合金夹杂物的产生及净化工艺研究进展[J].中国有色冶金,2025,54(3):1-13.
ZHAN Kai, LI Shuai, ZHENG Yongxing, et al. Research progress on production and purification technology of waste superalloy inclusions[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2025, 54(3): 1-13.

废旧高温合金夹杂物的产生及净化工艺研究进展

展开^{1,2}, 李帅², 郑永兴¹, 袁方³, 王勇³, 杜令忠²

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650031;

2. 中国科学院过程工程研究所介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院过程工程研究所战略金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190)

[摘要] 高温合金在航天、航空、能源等高端制造业得到了广泛应用,每年产生大量的废旧料,废旧高温合金的净化与再生技术对推动我国高技术产业的健康发展具有重要意义。高温合金中的夹杂物主要来源于熔炼过程中的化学反应、服役环境中的元素污染以及加工存储过程中的外来杂质。这些夹杂物根据成分和形态可分为氧化物、硫化物、氮化物等多种类型,这些夹杂物的存在会显著降低材料的机械性能、耐腐蚀性和疲劳寿命,甚至导致关键部件失效。6种主流净化工艺包括机械滚磨、电渣重熔、真空感应熔炼、泡沫陶瓷过滤、电子束熔炼和底吹气泡浮选技术。其中,机械滚磨适用于表层夹杂物的去除,成本较低但处理深度有限;电渣重熔能有效去除大尺寸夹杂物,但存在能耗较高的问题;真空感应熔炼可显著降低氧、氮含量,但对已形成的夹杂物去除效果一般;泡沫陶瓷过滤对微米级夹杂物有良好拦截效果,但属于消耗性工艺;电子束熔炼净化效果优异但设备复杂且能耗巨大;底吹气泡浮选对小尺寸夹杂物去除效率高,但工艺稳定性有待提升。未来,废旧高温合金回收的研究应着重于开发高效低耗的新型复合净化工艺,提升工艺的连续性和自动化水平,同时建议建立完善的废料回收体系。

[关键词] 废弃高温合金; 夹杂物; 净化工艺; 真空熔炼炉; 电子束熔炼

[中图分类号] TF804; TF125.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2025)03-0001-13

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2025.03.001

随着现代工程技术的发展,研究人员不断探索和研发具有稳定微观结构、卓越力学性能、出色耐磨防腐以及更低维护成本的高性能材料和机械部件^[1-4]。高温合金是一种重要的金属材料,通常以铁、镍、钴为基体材料,通过添加铬、铝等强化元素,使其能够在600℃

以上的高温及应力作用下长期服役,同时高温合金具有优异的高温强度、抗氧化、耐热腐蚀、抗疲劳、断裂韧性等综合性能^[5-8],使其在航空发动机涡轮叶片、导向叶片、涡轮盘和燃烧室等热端部件被广泛应用,已占现代航空发动机总质量的40%以上^[9,10]。

在高温合金使用、加工、替换及维修过程中产生了大量的合金废料,我国每年产生的高温合金废料将近7000t,且在逐年增长^[11]。目前,我国对高温合金废料的回收意识相对落后,高温合金废料没有得到高值化利用且大部分废料被迫降级使用,浪费严重^[12]。欧美等发达国家早在20世纪70年代就开始对高温合金废弃材料的净化进行研究。1972

[收稿日期] 2024-09-26

[第一作者] 展开(1999—),山东枣庄人,硕士研究生,主要从事废旧高温合金回收再利用的研究。

[通信作者] 杜令忠(1976—),山东菏泽人,研究员,博士学位,主要从事粉体材料及再制造的研究。

[基金项目] 国家重点研发计划项目资助(2022YFC3902001);HY行动项目(JK2022HYB0710A)。

年,美国普拉特惠特尼公司在 PWA1422 合金生产中,开始将返回料合金加入新料合金熔铸母合金;1978 年,法国 P. Viatour 等^[13]通过控制铸造工艺,降低了 Mar-M002 重熔返回料合金中氧氮含量,并用热等静压消除疏松,使返回料浇注叶片的持久性能达到新料合金的水平。发达国家废旧高温合金净化回收研究已形成较为成熟的基础理论,并建立了较完善的废旧高温合金再生体系,形成了对高温合金从生产到回收的全过程追溯体系。我国虽然早在 20 世纪 70 年代末期就对 K3、K5、K17、K18、K19 合金回炉料的添加比例和熔炼工艺进行过探索,但研究成果大多数停留在实验室阶段,真正达到工程化、体系化应用的较少^[14]。进入 21 世纪,随着高温合金用量的快速增长,对废旧高温合金净化回收的研究成果需求迫切,需要高度重视。

本文详细介绍了废旧高温合金回收领域的研究进展,阐述了高温合金夹杂物的类型及其对合金材料造成的主要损害。同时,介绍了常见的废旧合金回收工艺,深入探讨了这些工艺的优缺点,最后展望了废旧高温合金回收发展的趋势和方向。

1 废旧高温合金的特性和分类

根据国内高温合金的使用情况,通常按照基体

元素将高温合金分为以下 3 类^[15]:①以镍基奥氏体为主体的镍基高温合金,以 K417G、GH4033 和 GH4742 为代表;②以铁元素为主导,镍元素为辅的铁基或铁镍基高温合金,其中镍的含量为 25% ~ 50%,主要牌号有 K214、K213 和 GH2135 等;③以钴基为主要元素的钴基高温合金,如 DZ640M、GH6159 及 K640 等。高温合金的组成十分复杂,且其具有高机械强度和硬度,因此通常服役于苛刻的工作环境,这就进一步导致产生的废料通常有如下一些特性^[16,17]:①高温合金牌号众多,元素组成复杂且含量差异较大,产生的废料种类繁多,元素组分复杂;②高温合金废料结构致密、硬度高、耐腐蚀性强,块状大尺寸的高温合金废料破碎困难;③高温合金废料回收价值高但现有回收技术成本高昂,回收利用率较低。高温合金的废料来源主要有以下 3 类^[18]:①在高温合金制备过程中,由于工艺不成熟,边试边生产,导致产品合格率低,产生大量的废料;②在高温合金铸造过程中料头、浇道和冒口占了很大比例,零部件车削、磨削等加工过程也产生了大量的切削屑;③我国的高温合金产品相对于国外先进水平还有一定差距,导致零件服役寿命短、可靠性低,产生了大量报废的零部件。高温合金废料的种类和特性梳理见表 1。

表 1 高温合金废料的种类和特性

Table 1 Types and characteristics of superalloy wastes

高温合金废料的种类	废弃的原因	成分	形态	处理方法
不合格品	生成的合金不符合产品要求	成分与正常产品相同,夹杂物含量很少	整体形态与合格产品类似,但是材料内部组织结构与要求不符合	降级使用
生产废料	合金铸造和零部件加工过程中产生的边角料	生产过程导致氧氮超标,形成小尺寸夹杂物	大多数废料尺寸较小,多为小块或者碎屑	回炉精炼; 真空感应熔炼工艺; 底吹气泡浮选工艺
回收废料	高温合金零部件受到污染无法使用或者是使用期限已过而被替换下来的材料	受到使用环境的污染,废料中产生氧、氮、硫化物。夹杂物尺寸较大,形态复杂多样	废料尺寸较大,形态复杂多样,需要破碎后在处理	电渣重熔工艺; 泡沫陶瓷过滤工艺; 电子束熔炼工艺

2 废旧高温合金中夹杂物的影响

由表 1 可知,高温合金在长期的使用过程中受到使用环境的影响,会形成夹杂物。这些夹杂物会对材料的稳定性产生不利影响,导致高温合金材料失效。夹杂物的基本物理性质与合金体有很大不同,如硬度、杨氏模量和热膨胀系数等,因此夹杂物

的存在会使得材料的微观结构和物理性能变得不连续,从而影响其性能和使用寿命^[19,20]。为避免夹杂物对合金造成危害,越来越多学者关注合金中夹杂物的形成机理和影响机制。

2.1 夹杂物的形成

航空行业的发展需要更加先进的高温合金材料。科研人员通过加入 Cr、Al、Re、W、Mo、Nb、Ta、

Ti、Zr、Hf等十几种强化元素来提高合金的耐高温性能、抗疲劳性能和组织稳定性^[21]。这些合金制备成航空发动机高温合金部件(如涡轮盘、叶片等),服役过程合金中强化元素会与环境中的氧、氮、硫等元素发生作用,生成氧化物、氮化物、硫化物等夹杂,同时,燃料中铅、钠、氯、也会对合金产生污染;另外,高温合金废料在制备、储存和运输过程中还会与炉渣、耐火材料、泥沙及外来油脂的作用形成夹杂^[22]。

高温合金材料中夹杂物按形成原因可分为外来夹杂物和内生夹杂物^[23]。镍基合金中的夹杂物大多数是内生夹杂物,是熔炼过程中较为活泼的元素与氮氧元素反应生成的产物,在冷凝前未能完全上浮而滞留在合金材料中产生。Led等^[24,25]利用含Al脱氧剂时,发现形成的 Al_2O_3 夹杂物可以通过除渣的方式直接去除;但是,随着凝固过程中温度的逐

渐下降,合金溶液的溶解度降低,从而产生新的 Al_2O_3 夹杂物。少部分为外来夹杂物,是熔炼过程中使用的坩埚或耐火材料与合金液长时间接触使其发生侵蚀脱落至合金液中,从而形成的夹杂物杂质。Liu等^[26]发现各类氧化物耐火坩埚在使用过程中会被高温溶液物理腐蚀,造成坩埚结构不稳定,从而出现材料脱落;使用过程中还会将溶解氧引入高温合金,导致形成方形或者不规则形的质地坚硬夹杂物杂质。

2.2 夹杂物的分类

合金强化元素的加入极易形成夹杂物,常见合金元素所形成的夹杂物见表2。由于夹杂物的种类十分复杂多样,为了方便工艺处理和科学研究,根据形态、成分等差异对夹杂物进行多种分类,《GB/T10561—2023》将其分为5类^[27]:①A类(硫化物为

表2 高温合金的合金元素与形成的常见夹杂物^[29]

Table 2 Alloying elements and common inclusions formed in superalloys

元素	简单氧化物	复合氧化物	硅酸盐或硅酸玻璃	硫化物
Fe	FeO, (Fe, Mn)O	(Fe, Mn)O, (Fe, Mn)O, FeO-Fe ₂ O ₃ , FeO-TiO ₂ , FeO-Ti ₂ O ₃ , FeO-V ₂ O ₃ ,	(Fe, Mn)O-SiO ₂ , 3(Fe, Mn)O-Al ₂ O ₃ -3SiO ₂ , (ZrO ₂ -FeO) _x -SiO ₂ , (FeO-Cr ₂ O ₃) _x -SiO ₂ , 3FeO-SiO ₂ ,	FeS, (Fe, Mn)S
Si	SiO ₂	/	(Fe, Mn)O-SiO ₂ , 2MnO-SiO ₂ , (FeO-Al ₂ O ₃) _x -SiO ₂ , (ZrO-FeO)SiO ₂ , (FeO-Cr ₂ O ₃) _x -SiO ₂ , CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	/
Mn	MnO, (Fe, Mn)O,	MnO-Al ₂ O ₃	MnO-SiO ₂	MnS, (Fe, Mn)S
Cr	Cr _x O _y	(Fe, Mn)O-Cr ₂ O ₃ , FeO-Cr ₂ O ₃ ,	(FeCr ₂ O ₃) _x -SiO ₂	/
Ti	TiO, TiO ₂ , Ti _x O _y	FeO-TiO ₂ , FeO-Ti ₂ O ₃	/	TiS, Ti ₄ S ₃ , Ti ₄ (CN)S
Zr	ZrO ₂	/	/	ZrOS, ZrS
Hf	HfO ₂	/	/	HfOS, HfS
V	VO, V ₂ O ₃ , VO ₂	FeO-V ₂ O ₃	/	VS
Ta	Ta ₃ O ₅	FeO-Ta ₃ O ₅	/	/
Al	Al ₂ O ₃ ;	MgO-Al ₂ O ₃ , MnO-Al ₂ O ₃ , FeO-Al ₂ O ₃ , CaO-Al ₂ O ₃ ,	/	/
La	La ₂ O ₃	AlO _x N _y	/	LaOS, LaS, La ₂ S ₃
Ce	Ce ₂ O ₃	CeAlO ₃	/	CeOS, CeS, Ce ₂ S ₃

主),通常是具有较宽范围长宽比的独立灰色夹杂物,一般具有较高的延展性,端部呈现圆角状;②B类(氧化铝为主),大多数为带角且长宽比小于3的黑色或带蓝色的颗粒;③C类(硅酸盐为主),长宽比大于等于3,具有高延展性的单个黑色或深灰色夹杂物,端部呈现锐角;④D类(球型氧化物为主),无规则分布的黑色或带蓝色的颗粒,不变形,长宽比一般小于3,且带角或圆形;⑤DS类(单颗粒球状为主),直径不小于13 μm 的圆形或近似圆形的单颗粒夹杂物。目前,另外一种使用较为广泛的夹杂物分类方法,是根据夹杂物的成分分为5类^[28]:①简单氧化物类,如三氧化二铝、二氧化硅、氧化铁等;②复杂氧化物类,包括尖晶石类和各种钙的铝酸盐;③硅酸盐类;④硫化物类,如硫化锰、硫化钙等;⑤氮化物类,如氮化钛、氮化铝等。

2.3 对材料强度的影响

高温合金材料中的夹杂物会对材料结构造成严重危害,从而对最终产品的延展性、疲劳性和韧性造成不利影响,使材料的机械性能恶化^[30,31]。这是由于合金中存在的夹杂物在材料使用过程中会发生溶解和变形,使基体和夹杂物之间出现微孔,同时这些微孔在外界拉伸力、挤压力的作用下逐渐扩大。随后,高应力会沿着微小孔洞渗入到基体中,从而在基体内部产生垂直于拉伸方向的裂纹,这些裂纹会逐渐扩大,直到到达合金表面。如果存在高温溶液环境,溶液还会沿着裂纹流入基体内部,随即应力裂纹转变为腐蚀裂纹^[32]。

夹杂物主要包括氧化物、硫化物和氮化物等非金属相。部分学者针对各种类型夹杂物如何对合金材料造成影响的原因进行了相关研究。Li等^[33]发现,高温合金中形成的 Al_2O_3 夹杂物其特点是尺寸大、硬度高、脆性大、变形性差、易聚集成簇,在高强度应力作用下形成的裂纹源降低了最终产品的强度和延展性。Bao等^[34]发现应力开裂可能从微米级的TiN夹杂物开始,通常TiN会被 Al_2O_3 和MgO所包裹,由于 Al_2O_3 和MgO的热力学稳定性相对较差,会优先发生溶解,然后在包裹体中形成凹坑。高温溶液或者高应力通过凹坑中存在的裂缝接触基体,从而导致裂纹的快速产生^[35]。此外,因为夹杂物的存在,会导致材料结构的位错堆积造成应力集中。夹杂物尺寸低于某个临界值时,合金的疲劳寿命不会受影响,有些小夹杂物还能细化晶粒结构,从而提

高合金的强度和韧性;夹杂物尺寸等于或超过该临界值时,其将转变为夹杂物诱导成核,当集中的应力达到临界值,材料就会产生裂纹直到发生断裂^[36,37]。为了减小夹杂物对合金性能的影响,在材料制备过程中必须控制夹杂物的尺寸、数量和分布。

2.4 对材料局部腐蚀的影响

高温合金制备的新型材料在极端环境下表现出优异的稳定性,但当合金材料中出现夹杂物时,会引发局部腐蚀^[38],显著削弱稳定性。这是由于夹杂物与合金基体在微观结构上不同,局部腐蚀的起因在于夹杂物与基体界面的晶格失配诱发局部应力缺陷导致基体溶解,形成腐蚀环境。在此条件下,夹杂物和基体的导电性、化学稳定性、电位差等因素的差异会引发材料整体性能的不均匀性,进而稳定区域转变为活化区域,从而引发局部腐蚀^[39]。Julio Villavicencio等^[40]发现存在于高温合金中的 Al_2O_3 和MgO夹杂物的自由电位通常低于基体,从而导致局部区域在热力学性质上的不稳定,引起局部腐蚀。

当夹杂物存在于基体时,Zhao等^[41]观察到高温合金材料出现了电偶腐蚀效应、位错区和位错缺陷,这些现象的出现为基体、夹杂物以及高温溶液之间产生电位差提供了条件。Meng等^[42]针对TiN夹杂物在合金中的电化学反应进行了研究,由于TiN出色的电化学稳定性,其在高温下保持惰性的保持惰性的特点使其在高温熔融环境中充当阴极,而夹杂物周围的基体材料作为阳极,从而在局部出现电化学反应。

3 夹杂物的净化工艺

在过去的数十年中,科技工作者一直在努力提高废旧高温合金的净化效率,针对高温合金中的夹杂物已经开发出多种技术,表3对这些净化工艺的原理及其净化效果进行了总结。

3.1 机械滚磨工艺

机械滚磨是一种通过较为简单的物理方法来有效去除废旧合金表污染层的工艺图1。研究发现,大多数的氮氧化物主要集中在材料表面50~100 μm 的范围,合金内部的氮氧成分含量通常较少^[49]。通过机械滚磨工艺可直接清除掉废旧合金材料表面的富氧层和富氮层。该工艺是将废旧金属、磨块和化学试剂按照一定比例加水混合后,装入滚筒中。设备启动后,分散状态的废旧合金和磨块在滚筒内

表3 现有夹杂物去除工艺特点

Table 3 Characteristics of existing inclusion removal processes

净化工业	去除机理	夹杂物处理效果	优势	缺点
机械滚磨工艺 ^[43]	通过机械物理打磨的方式, 将表层氧化层中夹杂物去除。	表层 50 ~ 100 μm 左右的夹杂物基本可以全部去除。	处理流程简单, 工艺成本低。	处理工艺仅仅对表层有较好的去除效果, 对材料内部的夹杂物很难去除。
电渣重熔工艺 ^[44]	利用电流通过熔渣时产生的电阻热作为热源, 通过重熔自耗电极去除杂质。	大于 30 μm 的夹杂物被完全去除。介于 2 ~ 20 μm 之间的夹杂物去除率高达 95%。	操作方法简单, 设备造价较低, 适合大规模应用。	随着凝固材料尺寸的增加, 其凝固时间显著增加, 这将导致材料形成宏观偏析以及夹杂物的夹陷。
真空感应熔炼工艺 ^[45]	在真空或惰性气氛下熔合金料或返回料, 以避免氧化和来自大气污染。	熔炼净化后, 大块夹杂物基本消失, 夹杂物的尺寸多集中在 5 ~ 10 μm 内。	在真空条件下进行, 对反应温度要求降低, 且因为在密闭环境, 少有外部气体参与, 对材料的污染小。	在真空条件下会存在温度梯度和溶质分布不均的现象, 从而造成制备的金属材料出现成分偏析。此外, 真空环境可能导致一些金属挥发损失。
泡沫陶瓷过滤工艺 ^[46]	通过选用合适孔径的泡沫陶瓷, 将合金液中存在的夹杂、熔渣等大块杂质采用机械的方式筛分过滤。	大于 10 μm 以上夹杂物过滤效率可达到 90% 以上。	针对不同腐蚀环境, 该工艺可以通过材质的选择和工艺控制进行处理; 陶瓷材料耐高温性能优异, 可以过滤熔融的金属溶液和高温燃气。	泡沫陶瓷在使用过程中为消耗性材料, 需要更换从而造成经济成本过高; 过滤去除的多为上浮到表面的夹杂物, 对细小的、残留在中底部的夹杂物去除效果并不理想。
电子束熔炼工艺 ^[47]	利用高能量密度的电子束轰击材料表面时产生热能, 使材料熔化, 通过高温高真空环境下发生脱气反应, 去除杂质和夹杂物。	处理后, 合金中的氮和氧含量可降低 90%, 夹杂物的数量密度也会大幅下降。	工艺容易实现自动化控制, 通过调节电子束能量密度还可实现深度精炼。	工艺所需能量密度极高, 因此耗能巨大; 同时, 电子束的精准调控仍是难题, 大规模除杂难以实现。
底吹气泡浮选工艺 ^[48]	通过气泡碰撞粘附夹杂物上浮和气泡尾流携带夹杂物上浮。	50 μm 以内的夹杂物去除效果最好。	气浮设备较为简单, 且操作方便; 其针对细小的夹杂物去除效果好, 适用性也很强。	气泡大小不易控制, 使得夹杂物去除效果不稳定; 当吹气量过大时, 还会引起合金液二次氧化。

受到运动产生的挤压力和液体形成的流动力, 使得滚筒内的材料相互碰撞、摩擦, 实现材料表面的磨削, 从而有效去除表层的富氧层和富氮层, 实现材料表面质量的提高^[50,51]。目前, 滚磨工艺多用于废弃材料的预处理, 该工艺只能对材料浅层中的夹杂物进行去除, 对深层的夹杂基本没有处理能力^[52]。Guo 等^[53]在加工含铝复合材料时发现, 传统工艺会造成合金表面出现凹坑、裂纹和划痕, 这些残缺的结构会促进氮氧元素的富集; 利用高速消磨处理改材料后, 材料的延展性和耐磨性都得到了提升。Yu 等^[54]利用表面机械消磨处理 TC4 钛合金材料, 发现材料表面的氧化层不光被去除, 还形成了纳米晶结构, 表面粗糙度大幅降低, 显著提高了合金材料表面的硬度和摩擦性能。

3.2 电渣重熔工艺

电渣重熔工艺目前被广泛应用于能源、航空和

高精度机械制备等多个领域。该工艺是将埋在渣层中的金属电极通电后产生渣阻热, 在电极顶端形成熔滴。形成的熔滴受到电动力和重力的影响, 当二者合力超过渣液界面张力时, 熔滴穿过渣层, 滴落进下方的金属槽中; 随着金属熔滴不断滴落, 水冷结晶器内金属液逐渐凝固成洁净材料^[56-58]。夹杂物的去除主要发生在熔滴穿过渣层的过程中, 金属液中的夹杂物会有团聚成更大颗粒的现象, 受到界面能的作用, 夹杂物会从内部迁移到熔渣界面中; 熔滴与熔渣的接触面积大, 反应温度高, 反应时间长, 会使液态合金与渣相间发生充分反应, 使得合金中的夹杂物大量减少^[59,60]。电渣重熔工艺对硫元素会出现熔渣脱硫、气化脱硫和电化学脱硫三种过程, 硫去除效率高达 75% 以上; 氧化物夹杂则会与熔渣发生反应被去除; 但是氮化物很难去除, 其脱氮效果并不理想^[61]。Podgornik 等^[62]研究表明, 通过优化电渣

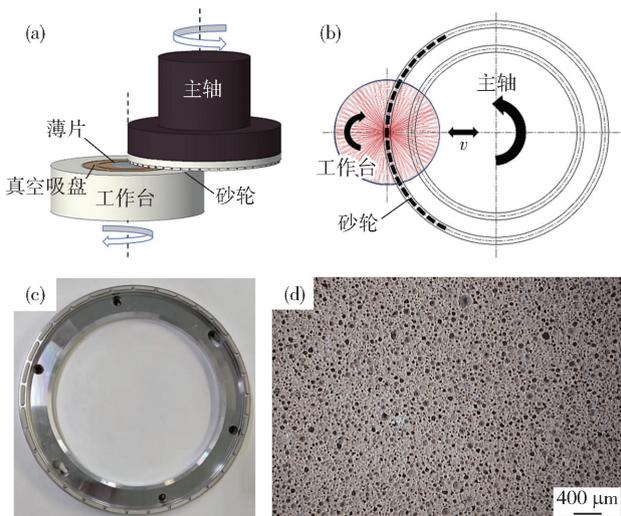


图1 机械滚磨工艺示意^[55]

Fig. 1 Schematic diagram of mechanical tumbling process^[55]

重熔可调节夹杂物的型态以及 O、S、Al 含量,保障回收合金材料的洁净度。Guo 等^[63,64]指出,电渣重熔工艺不仅可大幅消除合金中非金属夹杂物,还能细化材料内粗大树枝状结构,增强了料结构强度。Liu 等^[65]研究了电渣重熔过程中操作条件对夹杂物去除的影响,发现增强电流、电压均有利于夹杂物的去除。电渣重熔设备示意图见图 2。

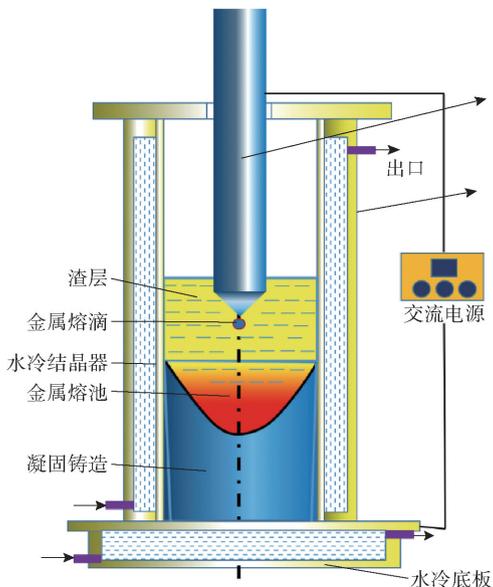


图2 电渣重熔设备示意^[66]

Fig. 2 Electroslag remelting process^[66]

3.3 真空感应熔炼工艺

真空感应熔炼,是一种在真空或惰性气氛下熔化合金料或者返回料,以避免氧化和来自大气污染的熔炼方法,常用于生产高温合金、精密合金以及其他特种合金^[67]。该工艺通常是由真空系统、熔炼系统和铸锭系统三部分组成。工艺进行时,通过真空系统对密闭环境产生一定真空度,随后利用电磁感应原理在围绕坩埚的感应线圈中产生电动势,使炉料内部形成涡流并产生电阻热,随着热量的不断聚集,使炉料温度升高熔化^[68]。在真空条件下,废弃合金料的熔炼和铸锭过程会大幅降低了高温合金溶液与炉内残留的氧、氮等气体发生接触反应,阻断合金材料内亲氧、亲氮等活性元素的消耗,还可以避免合金材料中产生更多的夹杂物和孔洞,也为一些脱氧、脱氮化学反应提供了动力学条件,进而促进除杂反应的进行^[69,70]。但是,真空感应熔炼工艺多为降低氮氧含量,从而影响氧化夹杂物物和氮化夹杂物的形成,针对已经形成的夹杂物颗粒,其去除效果并不是很好,这是此工艺目前局限的地方。Bai 等^[71]使用 Y_2O_3 坩埚净化高温合金废料并研究其效果,发现由于 Y_2O_3 具有超常的高温稳定性,使用 Y_2O_3 坩埚熔炼后的合金 O 和 N 含量比使用 MgO 坩埚低 80%。Khiavy 等^[72]基于真空感应熔炼,通过加入钙去除高温合金中的 O 和 N,由于 CaO 的有效沉淀和对 Al_2O_3 的改性,可将 O 和 N 的含量分别控制在 13ppmw 和 10ppmw。Qiu 等^[73]针对合金中 Y 和 Zr 容易聚集形成的富钇-钇夹杂物,采用真空感应熔炼的方法处理,使得大于 $10\ \mu\text{m}$ 夹杂物基本消失,而且形成了晶粒尺寸小和分布均匀的小夹杂物,增强了合金材料的屈服强度和韧性。真空熔炼设备示意图见图 3。

3.4 泡沫陶瓷过滤工艺

泡沫陶瓷过滤器是以陶瓷作为基体,在其结构中形成大量密集孔洞,从而用于过滤去除合金中微米级的颗粒状夹杂物,其能有效去除氧化物、氮化物和硫化物夹杂^[75,76]。如今的工艺已经使得陶瓷过滤器的开孔率高达 70% 以上^[77],泡沫开孔结构或气泡表面结构的陶瓷过滤器已成功应用于净化熔融态合金。该工艺过滤除杂的机理主要有两个方面^[78]:首先是孔隙的直接阻挡作用,由于熔融合金中尺寸大于过滤孔隙直径的夹杂物颗粒,其在渗滤过程中无法穿过,从而实现夹杂物与熔体的分离;其

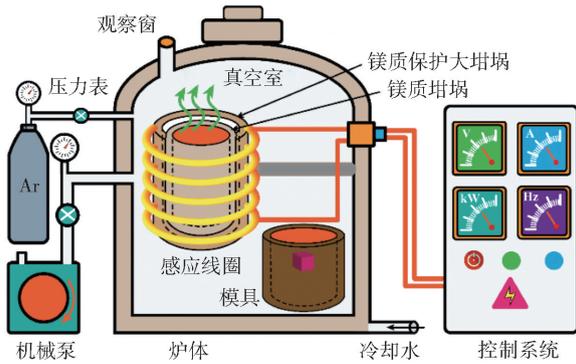
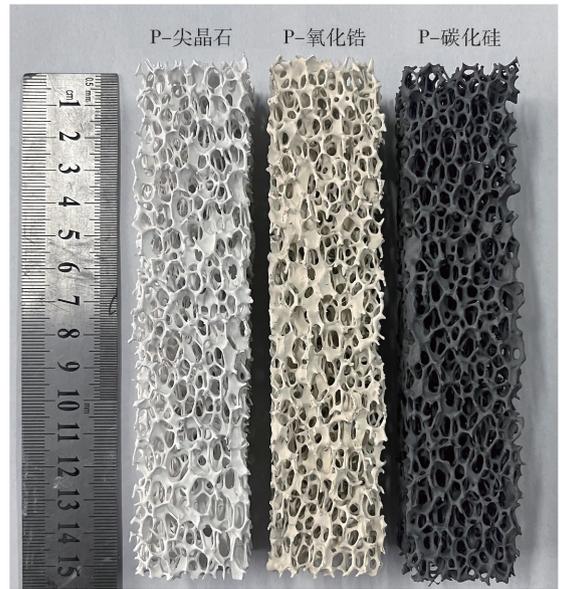
图3 真空熔炼设备示意^[74]

Fig. 3 Vacuum melting furnace

次是物理吸附和烧结作用,熔体通过密集孔隙时,小尺寸夹杂物会被吸附到泡沫陶瓷过滤器的孔壁上,同时因为高温作用,被吸附的微小夹杂物也会被烧结在孔隙内壁。由于此工艺存在物理吸附和化学反应两种作用,对降低氮化物和氧化物含量明显,处理后的高温合金显微疏松数量也大幅度下降,材料特性得到明显提升。大量学者针对陶瓷过滤器净化高温合金的影响进行了相关研究。有研究发现^[79,80],氧化镁基过滤材料与合金溶液中的 Al_2O_3 和 SiO_2 等夹杂物具有很高的反应活性,合金溶液通过高熔点镁铝尖晶石的界面反应层可提高洁净度;Peng 等^[81]研究了氧化锆基泡沫陶瓷过滤器去除铝脱氧钢中夹杂物的效率,发现材料中残留的 Al_2O_3 夹杂物数量密度和平均尺寸都显著降低;Hao 等^[82]研究指出,由于夹杂物、基体材料和陶瓷过滤材料之间的润湿性不同,夹杂物很容易沉积在陶瓷过滤材料表面从而被去除。图4为1450℃下烧制的三种泡沫陶瓷过滤器的外观形貌。

3.5 电子束熔炼工艺

电子束熔炼是在高真空条件下,将高速运动电子束流的动能转换为热能作为热源来进行金属熔炼的一种真空熔炼方法。该工艺可以有效去除金属杂质、非金属杂质与大多数金属中的氧和氢元素,从而提升材料的塑性、韧性等机械性能^[84],是一种制备高性能高温合金的有效手段。该工艺首先将废旧高温合金放入熔炼区域进行熔化和初步精炼,随后流入精炼区利用高能量电子束进行充分精炼,消除原料中可能混杂的高低密度夹杂物,净化后在水冷铜坩埚内冷凝成铸锭^[85],完成净化工艺。在整个工艺过程中,电子束在极高真空条件下射在合金表面,造

图4 在1450℃下烧制的三个过滤器预制件的外观形态^[83]Fig. 4 Appearance of three filter preforms fired at 1450℃^[83]

成熔体局部过热从而溶解夹杂物^[86]。某些难溶夹杂物在强烈的自然对流和马兰戈尼对流作用下,会在熔体表面移动。后续工艺中,通过诱导凝固,夹杂物可以被收集到铸锭表面中心或者边缘,在熔体表面张力的作用下,夹杂物聚集成筏,冷凝后直接切除^[87]。电子束能量密度可高达 $103 \sim 106 \text{ W/cm}^2$,可有效去除挥发性杂质元素,又因为熔炼过程中的熔炼功率和速度可以单独调节,对处理材料的尺寸和形状没有特定要求。对低密度夹杂物(碳、氮、氧形成的夹杂物)会通过高温溶解去除,而对于高密度夹杂物(Ta、Mo、Nb形成的夹杂物)会被引导到凝壳层内,最后去除^[88,89]。电子束工艺的出现为夹杂物的深度去除提供了一种潜在的方法^[90]。You 等^[91]证明了在电子束熔炼过程中采用诱导定向凝固的方式可以在最后的凝固区域富集夹杂物,通过切断最终凝固区,可以完全去除夹杂物。Dong 等^[92]发现在电子束轰击和局部过热的作用下,针对DD98M合金熔炼30min后,氧和氮含量分别降低了92.5%和88.4%,并且在材料组织中没有发现明显的夹杂物颗粒。Yijiala Yiliti 等^[93]对单晶高温合金的母合金进行了电子束熔炼,统计了6组数据集的平均值,发现合金中O和N的含量分别降低82%和

72% ,获得了更高纯度的合金。图 5 为电子束熔炼 工艺示意。

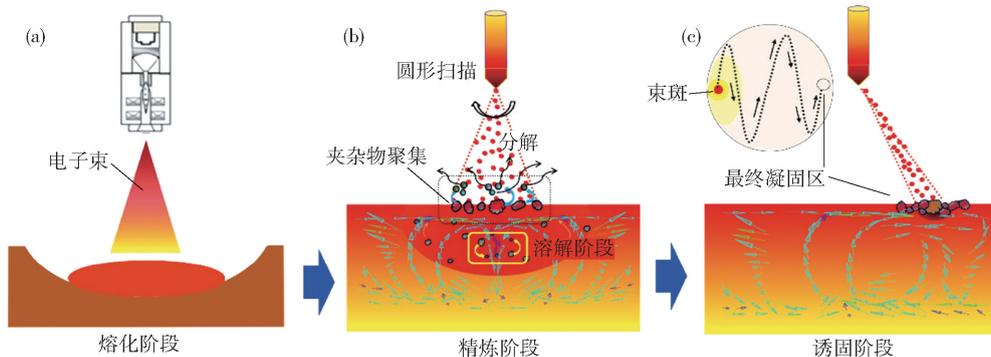


图 5 电子束熔炼工艺^[94]

Fig. 5 Electron beam melting process^[94]

3.6 底吹气泡浮选工艺

底吹气泡浮选法最早被用于去除钢中夹杂物,从而制备洁净钢。因其处理效果优异而被延伸到高温合金中夹杂物的去除。其去除机理主要有两种^[95]:其一是利用孔径小、透气性高的耐火材料形成的微小气泡通过碰撞粘附夹杂物上浮;其二是气泡在上浮过程中,位于其尾部的液体会填充由于气泡脱离和上升所导致的空间,从而在气泡尾部形成回旋区,回旋区内的流体形成了气泡尾流,如果夹杂物位于该回旋区内或其附近区域中,就会被卷入回旋区随气泡一起上浮运动。为了探究孔隙耐火材料形成的气泡如何影响工艺效果, Hao 等^[96]通过建立数学模型进行分析发现,孔隙耐火材料表面形成的气泡尺寸越小、数量越多,其在上浮过程中捕获的微小夹杂物也就越多,夹杂物去除效率更高。张杰^[97]对各类的气泡去除夹杂物技术进行了比较,发现此工艺对各种夹杂物都有一定的去除效果,效果好坏与气泡大小和混沌程度有直接的关系,气泡尺寸越小,整体混沌程度越高,夹杂物去除的效果越好。Zhang 等^[98]发现,气泡的微型化延长了气泡在合金熔液内的停留时间,使得小气泡与夹杂物的碰撞机会增加,从而获得更好的夹杂物去除效果。图 6 为底吹气泡浮选设备示意。

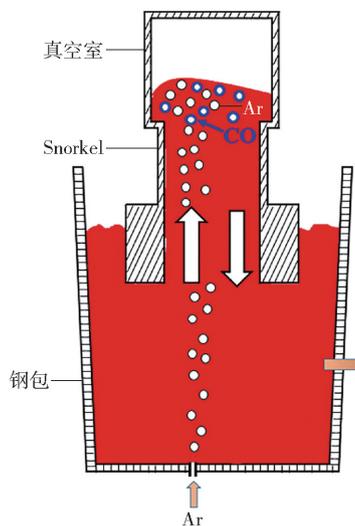


图 6 底吹气泡浮选设备示意^[99]

Fig. 6 Bottom blown bubble flotation process^[99]

4 结语

对于废旧高温合金的净化回收技术以及设备生产的连续化等方面,发达国家已经建立起完善的制度及产业体系,能够实现废旧高温合金的高效回收。而我国目前的废旧高温合金回收量以及处理工艺水

平方面仍存在较大差距。因此绿色、高效、低能耗的废旧高温合金的回收工艺技术则显得尤为重要。针对废旧高温合金的各类回收工艺,当前已经发展到一定水平,可以处理不同类型的废旧高温合金,但仍需进一步深入研究。首先扩大其对废旧高温合金种类的适应范围,研发高连续性、高系统性的先进净化处理工艺,为我国高温合金的发展提供充足的战略性资源;同时相关部门及企业应积极倡导和鼓励废旧高温合金回收的相关研究工作的开展,在较短的时间内建立起具有自主知识产权的再生回收保障体系,增强国内企业的核心竞争力,形成达到国际化同等水平的产业化平台;逐步建立和完善我国高温合金材料的循环体系,达到节约资源、循环利用、协调

发展的战略目标。

[参考文献]

- [1] SHAHWAZ Md, NATH Prekshya, SEN Indrani. Recent advances in additive manufacturing technologies for Ni-Based Inconel superalloys: a comprehensive review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1010: 177654.
- [2] SUN D, MA G, WAN Z, et al. Study on creep-fatigue interaction mechanism and life prediction of aero-engine turbine blade [J/OL]. *Engineering Failure Analysis*, 2023, 154: 107715.
- [3] ZHANG Z, YU J, XUE Y, et al. Recent research and development on forming for large magnesium alloy components with high mechanical properties [J/OL]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2023, 11(11): 4054–4081.
- [4] LIU X, XU Y, YIN H, et al. Microstructural evolution of a titanium- and cobalt-modified nickel-based repair alloy during exposure to high temperatures [J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 779–786.
- [5] SHAHWAZ Md, NATH P, SEN I. A critical review on the microstructure and mechanical properties correlation of additively manufactured nickel-based superalloys [J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907: 164530.
- [6] 陈曦, 代文彬, 祁永峰, 等. 基于响应面法的矿用高铬磨球热处理参数优化设计 [J]. *中国矿山工程*, 2023, 52(4): 1–9, 23.
CHEN Xi, DAI Wenbin, QI Yongfeng, et al. Optimization design of heat treatment parameters for mining high chromium grinding balls based on response surface methodology [J]. *China Mining Engineering*, 2023, 52(4): 1–9, 23.
- [7] LI J G, WANG N, LIU J D, et al. Influence of rare earth elements (Y, La and Ce) on the mechanical properties and oxidation resistance of nickel-based superalloys: A critical review [J/OL]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 195: 9–21.
- [8] SU R, HAO D, HE P, et al. Effect of Co on creep and stress rupture properties of nickel-based superalloys—A review [J/OL]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 967: 171744.
- [9] 张国庆, 张义文, 郑亮, 等. 航空发动机用粉末高温合金及制备技术研究进展 [J]. *金属学报*, 2019, 55(9): 12.
ZHANG Guoqing, ZHANG Yiwen, ZHENG Liang, et al. Aircraft engine with high temperature alloy powder preparation technology and research progress [J]. *Journal of metals*, 2019, 55(9): 12.
- [10] 杨秀清, 周承恩, 李媛媛, 等. 粉末高温合金大规格空心坯料制备技术 [J]. *锻压技术*, 2025, 50(3): 197–204.
YANG Xiuqing, ZHOU Chengen, LI Yuanyuan, et al. Preparation technology of large-sized hollow billets of powder superalloys [J]. *Forging & Stamping Technology*, 2025, 50(3): 197–204.
- [11] 陈长军, 陈振斌. 高温合金废料再生技术的研究进展 [J]. *稀有金属*, 2022, 46(11): 1479–1492.
CHEN Changjun, CHEN Zhenbin. Research progress of superalloy waste recycling technology [J]. *Rare Metals*, 2022, 46(11): 1479–1492.
- [12] 王俊杰. 液态金属去合金化从废旧镍基单晶高温合金中分离回收有价金属的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2023.
WANG Junjie. Research on the separation and recovery of valuable metals from waste nickel-based single crystal superalloys by liquid metal dealloying [D]. Changsha: Central South University, 2023.
- [13] 蒲永亮. 高温合金 K418 和 GH4169 返回料的净化与成分调控 [D]. 兰州理工大学 [2024–06–21].
PU Yongliang. Purification and composition control of the return materials of Superalloys K418 and GH4169 [D]. Lanzhou university of science and technology [2024–06–21].
- [14] 孟晗琪, 陈昆昆, 吴贤, 等. 高温合金及其再生回收现状 [J]. *广州化工*, 2015, 43(18): 3.
MENG Hanqi, CHEN Kunkun, WU Xian, et al. High temperature alloy and its regeneration recycling status [J]. *Journal of chemical industry in guangzhou*, 2015, 43(18): 3.
- [15] 王曼, 席晓丽, 王亚楠, 等. 典型合金循环利用研究进展及挑战 [J]. *化学进展*, 2021, 40(10): 5270–5280.
WANG Man, XI Xiaoli, WANG Yanan, et al. Research progress and challenges in recycling of typical alloys [J]. *Progress in Chemistry*, 2021, 40(10): 5270–5280.
- [16] 姜周华, 张新法, 刘福斌, 等. 镍基高温合金生产用原材料有害杂质的控制 [J]. *钢铁*, 2017, 52(09): 1–10.
JIANG Zhouhua, ZHANG Xinfa, LIU Fubin, et al. Control of harmful impurities in raw materials for nickel-based superalloy production [J]. *Iron and Steel*, 2017, 52(9): 1–10.
- [17] 吴贤, 吴永谦, 孟晗琪. 高温合金废料回收处理技术现状 [J]. *中国铝业*, 2015, 39(1): 8–11.
WU Xian, WU Yongqian, MENG Hanqi. Current status of superalloy waste recovery and treatment technology [J]. *China Molybdenum*, 2015, 39(1): 8–11.
- [18] 陈长军, 陈振斌, 孙元, 等. 高温合金废料回收再利用的研究进展及未来发展方向 [J]. *材料导报*, 2019, 33(21): 8.
CHEN Changjun, CHEN Zhenbin, SHUN Yuan, et al. The research progress of high temperature alloy waste recycling and the future development direction [J]. *Materials Review*, 2019, 33(21): 8.
- [19] LI Z, JI Y, CHEN J, et al. Local corrosion characteristics of CaS/CaO–MgO–Al₂O₃ inclusions in low-alloy steel under multi-factor mechanisms [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 2469–2481.
- [20] PEELA Agastya, MIKITISIN Adrian, STEINWEG Florian, et al. Influence of subsurface non-metallic inclusions on rolling contact fatigue behavior in bearing steels—Experimental and numerical investigations [J]. *Wear*, 2025, 205767: 566–567.
- [21] 祝国梁, 罗桦, 贺戩, 等. 镍基高温合金增材制造研究进展 [J]. *材料工程*, 2024, 52(2): 1–15.
ZHU Guoliang, LUO Hua, HE Ji, et al. Thickening of nickel-based superalloy material manufacturing research progress [J].

- Journal of Materials Engineering, 2024, 52(2): 1-15.
- [22] 姜周华, 张新法, 刘福斌, 等. 镍基高温合金生产用原材料有害杂质的控制[J]. 钢铁, 2017, 52(9): 10.
JIANG Zhouhua, ZHANG Xinfu, LIU Fubin, et al. Nickel base superalloy and raw materials for production of harmful impurity control [J]. Journal of Iron and Steel, 2017, 52(9): 10.
- [23] HUANG Y, GAO X, LIU Y, et al. A qualitative and quantitative investigation of nonmetallic inclusions in molten Al-Mg, Al-Cu, and Al-Zn-Mg-Cu alloys [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 87-96.
- [24] CASTRO-ROMÁN M, MATA-RODRÍGUEZ M A, HERRERA-TREJO M, et al. Evolution of inclusion populations in Al-killed steel during the steelmaking process [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 3870-3884.
- [25] LI X, ZHAO Y, WANG L, et al. Study on the stability of different refractories during the melting process of a K4169 Ni-based superalloy [J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 29573-29583.
- [26] LIU Y, GAO Y, WANG E, et al. Interaction between CA6-MA crucible and molten wrought Ni-based superalloys [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(4): 1714-1722.
- [27] 全国钢标准化技术委员会. 钢中非金属夹杂物含量的测定标准评级图显微检验法: GB/T 10561—2005 [S]. 2005.
National Steel Standardization Technical Committee. Determination of nonmetallic inclusions in steel—Standard grading chart—microscopic test method: GB/T10561—2005 [S]. 2005.
- [28] 宋维锡. 金属学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 87-89.
SONG Weixi. Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980: 87-89.
- [29] 李代钟. 钢中的非金属夹杂物 [M]. 北京: 科学出版社, 1983: 331-339.
LI Daizhong. Nonmetallic inclusions in Steel [M]. Beijing: Science Press, 1983: 331-339.
- [30] XU Y, WU Y G, ZHANG C J, et al. Precipitation and growth of inclusions in solidification process of steel [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2015, 22(9): 804-811.
- [31] ZERBST U, MADIA M, KLINGER C, et al. Defects as a root cause of fatigue failure of metallic components. II: Non-metallic inclusions [J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 98: 228-239.
- [32] DOAN D Q, FANG T H, CHEN T H, et al. Effects of void and inclusion sizes on mechanical response and failure mechanism of AlCrCuFeNi₂ high-entropy alloy [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2021, 252: 107848.
- [33] 宋庆忠, 潜坤, 舒磊, 等. 镍基高温合金 K417G 与氧化物耐火材料的界面反应 [J]. 金属学报, 2022, 58(7): 15.
ZHPNG Qingzhong, QIAN Kun, SHU Lei, et al. Nickel-based superalloy K417G interface reaction and oxide refractory materials [J]. Journal of Metals, 2022, 58(7): 15.
- [34] ZHU J J, JIANG L, ZHAI L H, et al. Effect of TiN inclusions on oxidation behavior of austenitic stainless steels [J]. Materials Letters, 2023, 335: 133761.
- [35] LI X, ZHAO Y, WANG L, et al. Study on the stability of different refractories during the melting process of a K4169 Ni-based superalloy [J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 29573-29583.
- [36] LIU P, JIANG H, DONG J, et al. Effect of micron-scale nonmetallic inclusions on fatigue crack nucleation in a nickel-based superalloy [J]. International Journal of Solids and Structures, 2023, 279: 112368.
- [37] AWE S A. Premature failure of an automobile brake disc: Effect of nonmetallic inclusions [J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 137: 106263.
- [38] YANHUI H, ZHI N, GUANGQIANG LI. The influence of alloying elements segregation on heterogeneous nucleation of TiN on Al₂O₃ and its local corrosion resistance [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 338-346.
- [39] YANG W, PENG K, ZHANG L, et al. Deformation and fracture of non-metallic inclusions in steel at different temperatures [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15016-15022.
- [40] VILLAVICENCIO J, ULLOA N, LOZADA L, et al. The role of non-metallic Al₂O₃ inclusions, heat treatments and microstructure on the corrosion resistance of an API 5L X42 steel [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(3): 5894-5911.
- [41] ZHAO Y, ZHAO X, XIA F, et al. Unraveling the effect of sulfide-oxide complex inclusions on the localized corrosion mechanism for carbon steel [J]. Corrosion Science, 2023, 224: 111555.
- [42] MENG F, WANG J, HAN E H, et al. The role of TiN inclusions in stress corrosion crack initiation for Alloy 690TT in high-temperature and high-pressure water [J]. Corrosion Science, 2010, 52(3): 927-932.
- [43] MISHRA R K, THOMAS J, SRINIVASAN K, et al. Failure analysis of an un-cooled turbine blade in an aero gas turbine engine [J]. Engineering Failure Analysis, 2017, 79: 836-844.
- [44] HUANG X, LI B, LIU Z, et al. Oxygen transport behavior and characteristics of nonmetallic inclusions during vacuum electroslag remelting [J]. Vacuum, 2019, 164: 114-120.
- [45] LIU Y, WANG X, LI G, et al. Role of vacuum on cleanliness improvement of steel during electroslag remelting [J]. Vacuum, 2018, 154: 351-358.
- [46] BERGIN A, VOIGT C, FRITZSCH R, et al. Investigation of mechanical and thermo-mechanical strength of ceramic foam filters (CFFs) [J]. Ceramics International, 2023, 49(5): 8022-8031.
- [47] DONG G, YILITI Y, LIU X, et al. Mechanisms for removing impurities in a single crystal superalloy by electron beam drip

- melting[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, 28: 2008–2020.
- [48] ZHANG J, HE Y, LIU J, et al. The effects of soluble gas floatation technology on the flow field of ladle and inclusion removal in RH refine process [J]. *Vacuum*, 2019, 168: 108803.
- [49] VOYSHNIS S, SEYEUX A, ZANNA S, et al. Oxide layer growth on nickel-base alloy surfaces in high temperature water and in O₂ studied by ToF-SIMS with isotopic tracers [J]. *Corrosion Science*, 2018, 145: 212–219.
- [50] DEGROOT H P, HANUSA T P. Solvate-assisted grinding: metal solvates as solvent sources in mechanochemically driven organometallic reactions [J]. *Organometallics*, 2021, 40(21): 3516–3525.
- [51] DHAMI H S, PANDA P R, VISWANATHAN K. Production of powders for metal additive manufacturing applications using surface grinding [J]. *Manufacturing Letters*, 2022, 32: 54–58.
- [52] GUO J, BAI J, LIU K, et al. Surface quality improvement of selective laser sintered polyamide 12 by precision grinding and magnetic field-assisted finishing [J]. *Materials & Design*, 2018, 138: 39–45.
- [53] GUO S, LU S, ZHANG B, et al. Surface integrity and material removal mechanisms in high-speed grinding of Al/SiCp metal matrix composites [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2022, 178: 103906.
- [54] YU H, LI F, WANG Z, et al. Surface finishing, hot isostatic pressing and heat treatments [J]. *International Journal of Fatigue*, 2019.
- [55] XIN Y, LU J, LI C, et al. Effects of processing parameters and grinding direction on the material removal mechanism of (100) surface single crystal diamond in self-rotating mechanical grinding [J]. *Diamond and Related Materials*, 2024, 141: 110685.
- [56] 郭建亭. 高温合金材料科学(制备工艺) [M]. 北京: 科学出版社, 2008: 107
- GUO Jianting. *Science of superalloy materials (Preparation technology)* [M]. Beijing: Science Press, 2008: 107.
- [57] WANG F, TAN J, LIU Z, et al. Effect of dynamic formation of multiphase slag skin on heat transfer and magneto-hydrodynamic flow in electroslag remelting process [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 1696–1708.
- [58] SHI H, TU M, CHEN Q, et al. Insight into droplet formation in electroslag remelting process by numerical simulation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 158: 119713.
- [59] HUANG X, LI B, LIU Z, et al. Modeling of fluid flow, heat transfer and inclusion removal in electroslag remelting process with a rotating electrode [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 163: 120473.
- [60] HUANG X, LI B, LIU Z, et al. Numerical study on the removal and distribution of non-metallic inclusions in electroslag remelting process [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 135: 1300–1311.
- [61] HUANG Xuechi, CEN Zhenglie, LIU Zhongqiu et al. Analysis of the influence of electrode rotation on the desulfurization behavior during electroslag remelting process [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024.
- [62] PODGORNİK B, LESKOVŠEK V, GODEC M, et al. Microstructure refinement and its effect on properties of spring steel [J]. *Materials Science and Engineering; A*, 2014, 599: 81–86.
- [63] GUO Y, XIA Z, LI Q, et al. Motion and removal behavior of inclusions in electrode tip during magnetically controlled electroslag remelting: X-ray microtomography characterization and modeling verification [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 96: 1–10.
- [64] GUO Y, XIA Z, SHEN Z, et al. Enhancement of removing inclusions from liquid melt film during the ESR process assisted by a static magnetic field [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 290: 116962.
- [65] LIU C S, RAN X G, ZHANG H, et al. Influence of refining slag on transformation and separation of nonmetallic inclusions in 316L stainless steel [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 7199–7212.
- [66] WANG F, TAN J, LIU Z, et al. Effect of dynamic formation of multiphase slag skin on heat transfer and magneto-hydrodynamic flow in electroslag remelting process [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 25: 1696–1708.
- [67] 严建强, 白志宇, 张志勇, 等. 真空感应悬浮熔炼技术在高纯材料制备中的应用 [J]. *铸造*, 2024(2): 73.
- YAN Jianqiang, BAI Zhiyu, ZHANG Zhiyong, et al. Application of vacuum induced suspension melting technology in the preparation of high purity materials [J]. *Foundry*, 2024(2): 73.
- [68] GARCIA-MICHELENA P, RUIZ-REINA E, HERRERO-DORCA N, et al. Multiphysics modeling and experimental validation of heat and mass transfer for the vacuum induction melting process [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 243: 122562.
- [69] SHARMA O, GUPTA P, KUMAR T. Characterization of AA6063-T6/SiC/Walnut shell powder hybrid composite fabricated by electromagnetic stir-casting process with vacuum [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2023, 76: 630–635.
- [70] YAN Jianwu, LUO Liang, PENG A-fang, et al. Behavior of element vaporization and composition control of Fe-Ga alloy during vacuum smelting [J]. *Journal of Iron and Steel Research, (International)*, 2015, 22(11): 983–989.
- [71] LI J, ZHANG H, GAO M, et al. Effect of vacuum level on the interfacial reactions between K417 superalloy and Y₂O₃ crucibles [J]. *Vacuum*, 2020, 182: 109701.
- [72] PENG B, HUARUI Z, YIMING L, et al. Effect of Y₂O₃

- crucible on purification of Ni₃Al-based superalloy scraps[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019.
- [73] QIU G, ZHAN D, LI C, et al. Development of a micro-scale Y-Zr-O oxide-dispersion-strengthened steel fabricated via vacuum induction melting and electro-slag remelting [J]. Nuclear Engineering and Technology, 2019, 51(6): 1589-1595.
- [74] CHU J, NIAN Y, ZHANG L, et al. Formation, evolution and remove behavior of manganese-containing inclusions in medium/high manganese steels [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 22: 1505-1521.
- [75] FALSETTI L O Z, FERREIRA MUCHE D N, SANTOS JUNIOR T D, et al. Thermodynamics of smart bubbles: the role of interfacial energies in porous ceramic production and non-metallic inclusion removal[J]. Ceramics International, 2021, 47(10): 14216-14225.
- [76] GUMBAN C G, HUBÁLKOVÁ J, FANKHÁNEL B, et al. Wetting properties and chemical interactions of copper with industrial filter materials[J]. Ceramics International, 2023, 49(19): 31445-31455.
- [77] DAI Yajie, VOIGT Claudia, STORTI Enrico, et al. Open-cell ceramic foam filters for melt filtration: Processing, characterization, improvement and application [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 32: 3402-3422.
- [78] ZHANG W, ZHENG W, LI G, et al. Removal behavior of Al-Ti-O inclusions in aluminum deoxidized molten steel containing titanium by microporous magnesium foam ceramic filters [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 4503-4512.
- [79] HUANG Di, SCHRAMM Alina, GUMBAN Celaida Gayle, et al. Ceramic foam filters with concentrated carbon binder surfaces for copper melt filtration [J]. Ceramics International, 51, Issue 4: 4838-4846.
- [80] YUAN C, LIU Y, LI G, et al. Adsorption mechanism of oxide inclusions by microporous magnesia aggregates in tundish [J]. Ceramics International, 2022, 48(1): 427-435.
- [81] 闫学强, 郑万, 王国伟, 等. 微孔 MgO 耐火材料对钢液洁净度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(6): 8.
YAN Xueqiang, ZHENG Wan, WANG Guowei, et al. Microporous MgO style refractory effect on molten steel cleanliness [J]. Journal of iron and steel research, 2020, 32(6): 8.
- [82] PENG W, CHEN Z, YAN W, et al. Microstructure and properties of ceramic filter containing porous MgO coating and its filtration of Al₂O₃ inclusions in molten steel [J]. Ceramics International, 2024, 50(1): 218-229.
- [83] KHIAMI F B, SOLTANIEH M, ABBASI S M. The effect of refining time and calcium addition on the removal of oxygen, nitrogen, and hydrogen from IN713LC during vacuum induction refining[J]. Vacuum, 2022, 197: 110752.
- [84] JIA Y, MEHTA S T, LI R, et al. Additive manufacturing of ZrB₂-ZrSi₂ ultra-high temperature ceramic composites using an electron beam melting process [J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2397-2405.
- [85] YOU X, DONG G, ZHOU H, et al. Removal of oxygen, nitrogen, and inclusions in powder superalloy scraps by electron beam smelting and induced solidification and the purification mechanisms[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122290.
- [86] DONG G, YILITI Y, LIU X, et al. Mechanisms for removing impurities in a single crystal superalloy by electron beam drip melting [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 2008-2020.
- [87] WANG Y, TAN Y, LI X, et al. Microstructures and homogenization behavior of a nickel-based superalloy used for 850°C turbine disc prepared by electron beam smelting layered solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 935: 168119.
- [88] NING Lidian, TAN Yi, WEN Shutao, et al. Numerical analysis and process optimization of electron beam melting for superalloys [J]. Energy, 2024, 300: 131481.
- [89] SYED A K, PARFITT D, WIMPENNY D, et al. Cyclic plasticity and damage mechanisms of Ti-6Al-4V processed by electron beam melting [J]. International Journal of Fatigue, 2022, 160: 106883.
- [90] KIM Hyun chul, KWON Namhun, SHIN Jae-Hong, et al. Titanium deoxidation mechanism probed using an electron beam melting method [J]. Electrochemistry Communications, 2025, 170: 107856.
- [91] DONG G, YOU X, DONG L, et al. The inclusion removal behavior during electron beam smelting of DD98M alloy [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 4297-4305.
- [92] YOU Q, YUAN H, ZHAO L, et al. Removal of inclusions from nickel-based superalloy by induced directional solidification during electron beam smelting[J]. Vacuum, 2018, 156: 39-47.
- [93] YILITI Y, DONG G, LIU X, et al. The high temperature oxidation behavior of a superalloy prepared by vacuum induction melting and electron beam smelting: a comparative study [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 6977-6991.
- [94] DIÉGUEZ SALGADO U, DORRER P, MICHELIC S K, et al. Experimental investigation of the system nonmetallic inclusion-molten steel-refractory system at high temperatures[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(10): 4983-4988.
- [95] JUNG M U, KIM Y C, BOURNIVAL G, et al. Industrial application of microbubble generation methods for recovering fine particles through froth flotation: a review of the state-of-the-art and perspectives[J]. Advances in Colloid and Interface Science,

2023, 322: 103047.

[96] HAO M, YANG D, MENG H, et al. A microporous MgO – MgAl₂O₄ functional refractory for small inclusions removal of tundish: preparation and parameters optimization [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(5): 8622 – 8633.

[97] 张杰. 溶气气浮技术去除钢中夹杂物研究[D]. 北京科技大学, 2020.

ZHANG Jie. Research on removal of inclusions from Steel by dissolved air flotation [D]. University of Science and Technology

Beijing, 2020.

[98] ZHANG J, HE Y, LIU J, et al. The effects of soluble gas floatation technology on the flow field of ladle and inclusion removal in RH refine process [J]. *Vacuum*, 2019, 168: 108803.

[99] CHEN S, LEI H, WANG M, et al. Ar-CO-liquid steel flow with decarburization chemical reaction in single snorkel refining furnace [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 146: 118857.

Research progress on production and purification technology of waste superalloy inclusions

ZHAN Kai^{1,2}, LI Shuai², ZHENG Yongxing¹, YUAN Fang³, WANG Yong³, DU Lingzhong²

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Mesoscience and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China;

3. National Engineering Research Center of Green Recycling for Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Abstract: Superalloys have been widely used in aerospace, aviation, energy and other high-end manufacturing industries. A large amount of waste superalloys are produced every year. The purification and regeneration technology of waste superalloys is of great significance to promote the healthy development of China's high-tech industry. Research indicates that inclusions in superalloys primarily originate from chemical reactions during the melting process, elemental contamination from service environments, and foreign impurities introduced during processing and storage. These inclusions can be categorized into various types such as oxides, sulfides, and nitrides based on their composition and morphology. The presence of these inclusions significantly degrades the mechanical performance, corrosion resistance, and fatigue life of materials, potentially leading to failure in critical components. In response to this issue, this paper focuses on a comparative analysis of the advantages and disadvantages of six mainstream purification processes, including mechanical grinding, electroslag remelting, vacuum induction melting, foam ceramic filtration, electron beam melting, and bottom-blown bubble flotation technology. Among these methods, mechanical grinding is suitable for the removal of surface inclusions; it is cost-effective but has limited processing depth. Electroslag remelting can effectively eliminate large-sized inclusions; however, it poses challenges due to high energy consumption. Vacuum induction melting significantly reduces oxygen and nitrogen content but generally shows moderate effectiveness in removing already formed inclusions. Foam ceramic filtration demonstrates excellent interception capabilities for micron-sized inclusions but is classified as a consumable process. Electron beam melting offers outstanding purification results yet involves complex equipment and substantial energy requirements. Lastly, bottom-blown bubble flotation exhibits high efficiency in removing small-sized inclusions; nevertheless, its process stability requires further improvement. In the future, the research on the recovery of waste superalloys should focus on the development of new composite purification processes with high efficiency and low consumption, improve the continuity and automation level of the process, and suggest the establishment of a sound waste recovery system.

Key words: waste superalloy; inclusion; purification technology; vacuum smelting furnace; electron-beam smelting