# 变形高温合金成分 调控与冶金制备技术研究

任  $\mu^{1,2}$ ,吕少敏<sup>2,3</sup>,谢兴飞<sup>2,3</sup>,曲敬龙<sup>2,3</sup>,唐 超<sup>2,3</sup>,张北江<sup>2,3</sup>,杜金辉<sup>2,3</sup>

(1. 钢铁研究总院高温材料研究所,北京 100081; 2. 北京钢研高纳科技股份有限公司,北京 100081; 3. 四川钢研高纳锻造有限责任公司,四川 德阳 618099)

摘要: 变形高温合金作为航空航天、能源及国防领域的关键材料,其高温强度、抗氧化性及抗蠕变性能直接决定了高端装备的服役极限与可靠性。近年来,国内外围绕合金成分设计、冶金工艺优化及先进制备技术,推动了变形高温合金性能的显著提升。在合金设计方面,通过高熵化、微量元素协同调控及计算材料学辅助,开发了新型Ni-Co-Cr基高熵合金及低密度合金(密度降低10%),显著拓展了高温适应性;在冶金制备技术中,国内建立了较为成熟的三联冶炼工艺,并针对单联和双联工艺进行对应的优化,通过后续电渣重熔与定向凝固技术相结合,快速凝固技术以及对返回料再利用技术的发展,生产高性能优质高温合金。未来,智能化设计、超高温(>1 200 ℃)合金开发及全生命周期绿色制造将成为重点方向。本文从材料成分和冶金制备技术方面综述了近些年来变形高温合金的研究进展,为高性能材料开发与工程应用提供理论支撑。

关键词: 变形高温合金; 冶金制备技术; 返回料再利用技术

#### 作者简介:

任帅(1989- ),男,博士 生,研究方向为高温合金。 电话: 15234151920, E-mail: 15234151920@163.com 通信作者:

曲敬龙,男,工学博士,正 高级工程师,博士生导师。 E-mail: qujinglong@cisri.cn

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)

07-0868-12

#### 基金项目:

国家重大专项基础研究项目(J2019-VI-0006-0120); 国家自然科学基金 (52074092)。

#### 收稿日期:

2025-02-27 收到初稿, 2025-04-09 收到修订稿。 变形高温合金(Wrought Superalloys)作为高温合金的重要分支,通过热加工(如锻造、轧制等)工艺制备,具有优异的综合性能。近年来,随着航空航天发动机和燃气轮机等高端装备对材料性能要求的不断提高,变形高温合金的研究与开发成为材料科学领域的热点之一<sup>[1-3]</sup>。现代航空发动机的涡轮盘和叶片等关键部件需要在高温、高压和复杂应力环境下长期工作,对材料的强度、蠕变抗力和疲劳性能等提出了极高要求。变形高温合金因其优异的综合性能,成为这些部件的首选材料。在能源领域中,燃气轮机和核反应堆等能源装备中的高温部件也需要使用变形高温合金,以提高效率和可靠性。我国化工领域对高温合金的需求量也在不断增加,尤其是在高温和腐蚀性环境下工作的化工设备,如裂解炉和换热器等<sup>[4]</sup>。

国际上,美国、欧洲和日本在变形高温合金领域的研究处于领先地位。美国通用电气(GE)、普惠(Pratt & Whitney)、欧洲的罗罗(Rolls-Royce)和日本的IHI等公司在航空发动机用变形高温合金的研发和应用方面积累了丰富经验。我国变形高温合金从引进吸收逐步形成体系化和规模化,目前已基本实现材料的自主可控,图1展示了我国航空发动机及燃气轮机盘锻件用变形高温合金的发展趋势。650 ℃以下使用的GH4169合金冶金质量和用量持续提升,成为"一材多用"的典范,支撑了三代航空发动机等装备的批产应用[5];承温700~750 ℃的GH4169D、GH4065A和GH4096等新一代合金研制成功并实现工程化应用,支撑了四代航空发动机以及商用涡扇发动机的研制;GH4720Li和GH4738等合金在多种中小型发动机中得到批量应用;舰用燃汽轮机和火箭发动机的研制与应用带动了GH4698、GH4742和GH4202等牌号的发展;为了满足更高代次发动机的应用需求,近期正在研制承温能力800 ℃以上的GH4151、GH4175和GH4975等合金,形成服役温度在600~900 ℃之间较完整的时效强化型变形高温合金体系[3,6]。

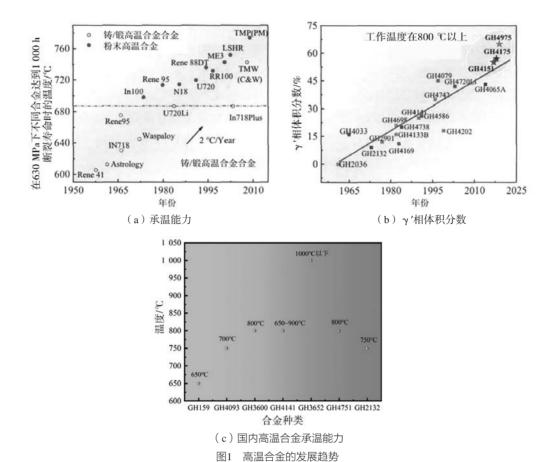


Fig. 1 Development trends of superalloys

# 1 合金成分设计方面

在航空航天应用中,高温合金用于制造涡轮部件。虽然航空发动机涡轮叶片的主要工作负荷分布与地面涡轮相似,但由于飞行机动和反复开关循环等原因,航空发动机涡轮叶片必须承受额外的负荷。用于地面涡轮机的高温合金一旦承受蠕变载荷和高温氧化,就必须运行更长的时间,长达10 000 h<sup>[7-10]</sup>。因此,合金设计是变形高温合金性能提升的核心,直接决定了材料的高温强度、抗氧化性、抗蠕变性和疲劳性能等关键指标。随着计算材料学、高通量试验技术和先进表征手段的快速发展,变形高温合金在合金设计方面取得了显著进展,以下从主要合金元素、微量元素和新型合金体系三个方面,详细描述这一期间的主要发展。

#### 1.1 调控主要合金元素含量,实现性能的全面提升

通过调整Ni含量并添加Co、Cr、Mo和W等元素,提高基体的固溶强化效果。增加Co含量可以提高  $\gamma$  '相(Ni<sub>3</sub>Al)的稳定性,从而提高合金的高温强度,但因其高成本,新合金的设计开始探索用Fe元素部分替代Co元素,同时保证合金的强度和韧性,这种替代的

结果使得合金在不降低性能的情况下可以有效降低成本。Yang Zhibiao等人[11]发现Cr-Co-Ni基合金通过调整Co含量,成功实现了HCP+FCC双相结构,显著提高了强度和延展性,而在Cr-Mn-Fe-Co-Ni五元合金中,增加Co含量至超过27at.%,并减少Ni含量,可以触发TWIP和TRIP效应,进一步提升性能。为了增强抗氧化性和耐腐蚀性,逐步增加合金中Cr元素的比例,当合金中Cr含量达到15%以上时,可以提升合金在高温环境下的稳定性。Wang Xin等人[12]研究发现,Mo的添加可以显著提高合金的热稳定性,同时减少微观结构的粗化,W的添加虽然降低了γ"溶解温度,但增加了沉淀相的体积分数,从而提高了强度。Nb的减少显著降低了γ"相的体积分数,而不影响γ'相的体积分数。

Al、Ti、Ta和Nb等元素是  $\gamma$ '相的主要形成元素。通过优化这些元素的含量,可以调控  $\gamma$ '相的体积分数、尺寸和分布,从而提高合金的高温性能。增加Ta含量可以显著提高  $\gamma$  '相的高温稳定性。通过调整Ti/Al比可以显著改善高温合金的性能,高Ti/Al比(接近1)的合金表现出更高的晶格错配度、更低的  $\gamma$  '颗粒粗化率、更高的屈服强度和更好的蠕变抗力。然而,当Ti/Al比超过1时,例如8Ti合金,在高温下(如900 °C以

上), $\gamma$ '相会分解为 $\eta$ 相(D024结构),这对机械稳定性不利<sup>[13]</sup>。因此,在新合金设计时,保持Ti/Al比在I附近会更好地保持 $\gamma$ "相的稳定性,如图2所示。

如图3所示,(a)和(b)显示了CoNiCr-2Ta和CoNi-S3合金在850°C和950°C测试时的最小蠕变速率与压应力 $\sigma$ 的关系。研究人员发现<sup>[13]</sup>,添加高含量的Cr(9.5at.%)和Ta( $\geq$ 1.5at.%)可以进一步优化合金性能,新型CoNiCr基合金通过添加这些元素,实现了

规则立方  $\gamma$  '颗粒的形成,并保持较高的晶格错配度,如图3(c)所示,使得合金在850  $^{\circ}$  C和950  $^{\circ}$  飞下表现出优异的蠕变强度。如图3(d)所示,在高温下,例如 1000  $^{\circ}$  、在第1-3代镍基高温合金中,它们的最大晶格错配模量(小于0.4%)低于合金CoNiCr-2Ta,因此通过添加Ta元素可以使合金在高温下具有较长的蠕变寿命。

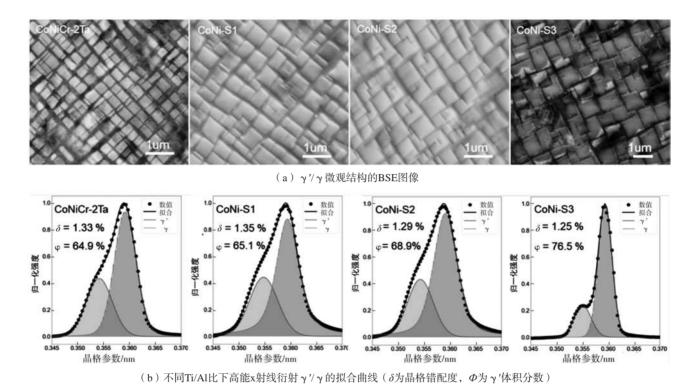


图  $2 \gamma'/\gamma$  微观结构的BSE图像及拟合曲线 Fig. 2 BSE images of the  $\gamma'/\gamma$  dual phase microstructure and HEXRD peaks with fitted peaks for phases  $\gamma'/\gamma$ 

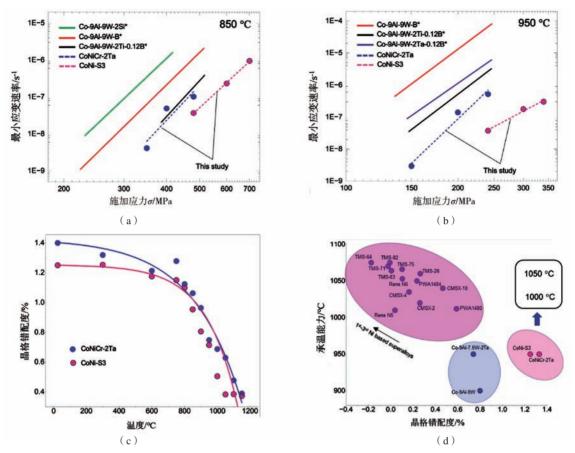
## 1.2 微量元素的添加

B、Zr和Hf等元素可以显著提高晶界强度,抑制晶界裂纹的萌生和扩展。添加微量Hf可以细化晶界碳化物,提高合金的蠕变性能。稀土元素(如La、Ce)和Y的添加可以形成致密的氧化膜,提高合金的高温抗氧化性。Darolia,R在合金中添加La,显著提高了其在1000℃下的抗氧化性能<sup>[14]</sup>。A Heckl等人发现Ru和Re的添加对镍基高温合金的强化效果显著<sup>[15]</sup>。Re的加入促进了更多的Rhenium(Re)分配到γ′相,而Ru则更多地分配到γ相,在高温条件下,Ru的强化效果优于Re。Wu等人通过添加0.000 7%~0.03%含量的B元素对高温合金的微观组织和断裂性能进行研究,结果表明,B的添加促进合金中块状硼化物析出,同时这种细小的硼化物倾向于在晶界处析出<sup>[16]</sup>。均匀化处理后,对添加B的合金进行断裂寿命测试,可以得出当B

含量在0.03%以下时,随着B的增加断裂寿命明显得到改善,但B的质量分数超出0.03%时,断裂寿命明显降低。介子奇等人研究B和Zr复合添加对IN718合金高温持久性能的影响,结果表明,合金中B和Zr含量分别为0.005 9%和0.042%(质量分数)时,持久寿命提高了77%<sup>[17]</sup>。刘启龙等人研究了Hf对高温合金组织和力学性能的影响,结果表明,合金中添加少量的Hf对力学性能是有利的,可以提升合金的极限强度和屈服强度,当Hf含量≥1%时,合金中产生了富Hf的有害相,从而降低合金强度<sup>[18]</sup>。

#### 1.3 新型合金体系

国内外通过多元合金化、高熵设计、轻量化策略 和功能化改性等手段,开发了多种新型变形高温合金 体系。首先是高熵合金体系,高熵合金(HEA)设计



(a)和(b)分别为新型CoNiCr-2Ta、CoNi-S3合金与典型Co-9Al-9W基合金在850℃和950℃不同应力下蠕变强度比较; (c)由HEXRD 测量得出的新型CoNiCr-2Ta、CoNi-S3合金晶格错配度δ与温度之间的函数关系; (d) 新型CoNiCr基高温合金与第一到第三代Ni基高温合 金在不同温度性能与晶格错配度的比较

#### 图3 蠕变强度和晶格错配度的比较

Fig. 3 Comparison of creep strength and lattice misfit

理念被引入变形高温合金中,通过多元合金化(如Ni-Co-Cr-Fe-Al-Ti体系)实现固溶强化和析出强化的协同 作用,形成高构型熵的固溶体,对合金的高温强度、 抗氧化性以及抗蠕变性能均有明显提升。北京航空材 料研究院开发了一种新型Ni-Co-Cr基高熵变形高温合 金,其高温强度比传统合金提高了20%以上,同时保持 了优异的抗氧化性。该合金通过调控AI和Ti含量,形 成纳米级 y '相(Ni3Al)强化。针对航空发动机涡轮盘 需求,国内团队设计了一种高熵合金,通过添加Mo和 W实现固溶强化,其抗蠕变性能(850 ℃/300 MPa条件 下)提升了30%。国际上,美国NASA开发了一种Ni-Co-Cr-Mo-W-Ta高熵合金,在1 100 ℃下仍然保持优异 的高温抗氧化性和抗蠕变性能, 其氧化速率是传统的 IN718合金的一半左右。虽说高熵合金可以通过多元协 同效应显著提高高温性能,但其成分的复杂性导致其 工艺控制难度增大,同时含有较昂贵的Ta和Re元素, 成本相对来说较高,暂时不适宜广泛的推广。

为了降低航空发动机和航天飞行器的结构重量,

国内外还重点研发了低密度变形高温合金。通过添加 轻质元素(Al、Ti、Li),调控Al/Ti比例和降低高密度 元素(W和Mo)的含量,开发低密度变形高温合金, 密度相较于传统合金GH4169降低了12%左右,同时在 800 ℃下的抗拉强度还可以保持在800 MPa以上。欧洲 研究团队开发了一种低密度Ni-Al-Ti基合金,其密度比 传统合金降低了10%,同时保持了优异的高温性能。美 国和日本也相继通过添加Mg和Si以及研发Fe基低密度 高温合金,从而达到在保持合金高温性能的同时降低 重量。但是在合金轻量化的同时,一些轻质元素的加 入,如AI和Li,有可能会降低合金的高温性能,这就需 要通过后续的纳米析出相和晶界工程来平衡合金的高温 性能,这在未来会成为变形高温合金的一个研究方向。

针对核反应堆以及太空空间的辐射等辐照环境, 开发了抗辐照变形高温合金。国内团队通过优化Cr (18%~22%)和Mo(6%~8%)含量,显著提高了合金 的抗中子辐照能力。同时开发了Fe-Cr-Ni-Si体系的Fe基 抗辐照合金,通过Si的添加形成稳定的氧化物层,降低 辐照诱导脆化。日本研究团队开发了一种Ni-Cr-Mo-W-Ta合金,通过优化Cr和Mo的含量,显著提高了合金的抗辐照性能。美国的Ni-Cr-Re-Y体系:美国橡树岭国家实验室通过添加Re和Y,开发了一种抗辐照合金,其在高温(600 ℃)和辐照(5 dpa)下的断裂韧性提高25%。法国的Ni-Ti-Zr-Hf体系:法国CEA团队利用高熵设计开发了抗辐照合金,辐照后位错密度降低30%,抗肿胀性能优异。这种抗辐照合金在极端环境下表现比较稳定,但是其中含有高含量的Cr和Mo等元素可能会导致加工困难,需要通过后续的热加工工艺解决。

### 1.4 目前国内典型的难变形高温合金

GH4251合金为我国自主研发的一种镍钴基高温合金 $^{[19]}$ ,这种合金中Co元素约为24%~26%,W元素约为1%~1.3%,以增强耐高温的能力 $^{[20-21]}$ ,降低了倾向于形成  $\gamma$  '相的Nb含量,约为1%左右,而Al+Ti之和在

6.8%~7.0%之间。因此, $\gamma$ '成为主要的强化相,将工作温度范围提高到700~800 ℃。除了具有优异的高温力学性能外,GH4251还具有优异的热变形性能和焊接性能。

GH4141合金为较难加工的变形高温合金,其Co+Cr+Mo含量约为40%,Al+Ti含量约为5%,其综合强化元素总计高达约46%,这种较高的合金化程度造就了其加工的困难性,在151合金出现之前,曾一度被称为"高温合金之王",它在650~900 ℃范围内有较高的拉伸、持久、蠕变强度以及良好的抗氧化性能<sup>[22]</sup>。

GH4065合金是在FGH4069的基础上,针对国内铸锻工艺路线全面优化而研制的新型合金,该合金限制了Nb元素的添加,允许加入1%左右的Fe元素,对B元素的最大添加量进行限制,解决了B带来的宏观偏析,同时优化Zr元素添加改善合金的高温持久性能。合金成分如表1所示。

表1 几种难变形高温合金的名义成分
Tab. 1 Nominal compositions of several hard-deformed nickel-based wrought superalloys

 $w_{\rm B}/\%$ 

合金牌号	C	Co	Cr	W	Mo	Al	Ti	Nb	Fe	Ni
GH4065	0.011	12.98	15.93	4.02	4.03	2.12	3.78	0.72	1.01	余量
GH4720Li	0.012	14.96	16.03	1.23	3.09	2.42	5.06	-	-	余量
GH4068	0.015	25.00	14.00	1.20	2.80	2.20	5.70	-	-	余量
GH4738	0.035	13.25	19.40	-	4.25	1.30	3.00	-	-	余量
GH4151	0.060	14.93	10.86	2.93	4.41	3.62	2.73	3.26	-	余量
GH4175	0.060	15.50	10.00	3.00	4.50	4.00	2.50	4.50	0.10	余量
GH4975	0.115	15.58	7.96	10.22	1.18	5.01	2.49	1.66	0.10	余量
GH4742	0.052	10.40	14.15	-	5.03	2.51	2.56	2.62	0.53	余量
GH4586	0.057	11.12	18.94	3.00	7.87	1.53	3.29	0.08	0.11	余量
GH4251	0.03	25.2	13.0	1.2	2.6	7.0		1.0	0.5	余量

Rene65合金(国内牌号为GH4065),是由美国ATI与GE公司在Rene88DT的基础上通过调整Nb、C、Fe和B含量开发的一种新型铸锻镍基变形高温合金 $^{[23]}$ 。 其  $\gamma$  '相体积分数为42%,  $\gamma$  '完全溶解温度为1 119  $^{\circ}$ C,较U720Li合金有更宽的热加工区间。

U720Li(国内牌号GH4720Li)属于Ni-Cr-Co系合金,是美国Special Metal公司于1980年通过降低U720合金中的C、B和Cr含量开发而来 $^{[24-25]}$ 。由表1可知,U720Li合金中Al+Ti含量高达7.5%(质量分数),Ti/Al质量比约为2.0,主强化相 $\gamma$ '-Ni $_3$ (Al,Ti)的体积分数约为45%。 $\gamma$ '相完全溶解温度高达1 156  $^{\circ}$ C,使该合金的热加工窗口缩窄,热变形过程的组织控制十分困难。

TMW(国内牌号GH4068)是由日本国立材料科学研究所在U720Li合金的基础上通过提高Co和Ti含量开发而来的一种新型Ni-Co基高温合金。其中Co元素的添加提高了合金的微观结构稳定性,Ti元素的添加提高了合金的强度,该合金的力学性能相比U720Li有极大提升。此外合金的Al+Ti含量可达8%(质量分数), $\gamma$ '相的体积分数约为45%,溶解温度约为1 141  $^{\circ}$ C。

GH4738合金<sup>[26-27]</sup>是以 γ '相强化的Ni基高温合金,合金中Ni元素质量分数在50%以上,加入Co、Cr和Mo元素进行固溶强化,占合金元素组成33.5%以上,加入3%左右的Al和Ti元素进行沉淀强化,为了净化和强化晶界,还加入了微量的B和Zr元素,其余的一些杂质元素控制在一定的范围内。在760~870 ℃范围内具有优异

的强韧性匹配和抗蠕变疲劳交互作用的能力以及良好的组织稳定性,在870 ℃以下的环境下工作具备优异的抗腐蚀和抗氧化性能。

Э K 151(国内牌号GH4151) $^{[28-29]}$ 是俄罗斯在20世纪90年代研发的一种高热强性镍基高温合金。该合金的主强化元素AI、Ti和Nb含量之和约为10%(质量分数),这使  $\gamma$  '相体积分数高达55%。此外,多种稀土元素(La、Sc、Ce)的添加在极大地提高该合金高温性能的同时也使其元素偏析更加严重,变形抗力增大, $\gamma$  '相完全溶解温度达到1 166.5 ℃。

GH4175合金<sup>[30-31]</sup>作为GH4151合金的升级版,其合金中W+Mo含量超过7%(质量分数),Al+Ti+Nb含量超过10.5%(质量分数),时效状态下 $\gamma$ ′质量分数超过58%,超过部分铸造高温合金<sup>[36]</sup>。GH4175合金中析出相主要为 $\gamma$ ′相和一次碳化物,相比GH4151而言, $\gamma$ ′相的回溶温度要高出15~20 ℃左右,最终可达到1 185 ℃。

Э Л975合金(国内牌号GH4975)合金化程度最高,热强性好 $^{[32-33]}$ ,其中主强化元素AI、Ti和Nb含量之和约为9.2%(质量分数),W含量约10%,C含量约0.1%。多种强化元素的添加使其比普通高温合金的高温强度及抗蠕变性能更高,其强化相  $\gamma$ '体积分数达到63%, $\gamma$ '完全溶解温度高达1 200  $^{\circ}$ C,使用该合金制备的涡轮盘使用温度超过800  $^{\circ}$ C,短时使用温度达到1 000  $^{\circ}$ C。GH4975合金中的C的质量分数大约在0.1%左右,因此后续对GH4975合金制备过程中,需要注意合金内碳化物的演变规律。

GH4742合金[34]是一种以 y '相为主要强化相的镍

基变形高温合金,使用温度可以达到750~800 ℃。该合金是在俄罗斯 Э Л742合金的基础上,加入了较多的 AI、Nb和Ti等强化相形成元素,三种元素相加大约为7.8%,再加上Co和Mo等形成固溶强化的合金元素,La、B和Ce等微合金元素净化晶界,使得该合金在高温下具有良好的强度、抗蠕变和抗疲劳性能<sup>[35]</sup>。

为了满足航空航天工业中提高部件工作温度的要求,Cao和Kennedy R对GH4169合金的化学成分进行了改性,发明了具有比GH4169合金更高的Al+Ti量和Al/Ti比的GH4169D合金 $^{[37]}$ (Allvac 718Plus合金)。Co和W含量分别提高到9%和1%。此外,通过添加P和B对GH4169D合金进行了改性,有利于提高合金的抗蠕变性能。GH4169D合金中析出相主要为 $\gamma$ '相强化,临界应用温度提高到704  $^{\circ}$ C。良好的力学性能、良好的耐腐蚀性能、满意的焊接性能和合理的成本使其成为先进航空发动机的潜在应用材料。

# 2 冶金方面

### 2.1 冶金熔炼设备方面

作为航空发动机重要部件之一的盘件(包括高压压气机盘和涡轮盘),要求其合金材料具有很高的纯净度、极低的气体含量、优异的力学性能和良好的抗氧化及耐腐蚀性等。变形高温合金盘的制备是一个系统工程(图4),包括合金熔炼、铸锭开坯、盘件锻造、热处理<sup>[38-40]</sup>、机加工和无损检测等工序。其中,熔炼是十分关键的第一步工序,若合金熔炼过程中夹杂物含量超标,根本无法制备出高性能的航空发动机盘。

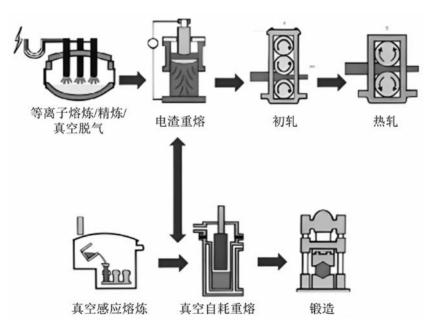


图4 高温合金的制备工艺流程图<sup>[26]</sup> Fig. 4 Superalloy preparation process flow chart

变形高温合金使用的熔炼设备主要是真空感应熔 炼炉、保护气氛电渣炉和真空自耗炉,此外还有使用 较少的电子束熔炉和等离子冷床炉等, 国外学者近年 十分关注基于数值模型控制系统的电渣炉和真空自耗 炉的研究开发[41],对进一步提高变形高温合金铸锭内 部的冶金质量具有显著效果。

### 2.2 冶金熔炼质量控制

高温合金的冶金熔炼质量直接影响其纯净度、组 织均匀性及服役性能。提升熔炼质量需从原料控制、 工艺优化及设备升级三方面协同作用。首先从原材料 考虑,采用超高纯度金属(如电解镍纯度>99.99%、海 绵钛氧含量 $<500 \times 10^{-6}$ ),减少杂质元素(S、P、Pb、 Bi)引入,同时对易氧化元素(Al、Ti、Zr)进行真空 脱气或表面钝化处理、降低熔炼过程氧化烧损(烧损 率可控制在1%以下)[42]。

其次从工艺优化方面考虑,针对不同需求的高 温合金, 国内外对提升纯净熔炼过程一般采用四种方 法: 单联(VIM)工艺、双联(VIM+IESR)工艺或 双联(VIM+VAR)工艺、三联(VIM+ESR+VAR)工 艺。

#### 2.2.1 单联(VIM)工艺

真空感应熔炼(VIM)是所有高温合金熔炼的首 要步骤,其主要目的是精准控制制备铸锭合金中的化 学成分,并对高温合金的返回料进行重新熔炼净化回 收再利用。但由于在真空感应熔炼过程中,合金熔体 与耐火材料的坩埚壁在高温下易发生化学反应生成含 有AI、Zr、Cr以及稀土元素的氧化物,因此国外通过 提高陶瓷过滤、氧化钙(CaO)坩埚精炼、电磁搅拌、 旋转铸锭、复合熔盐净化、电磁软接触成形净化[43]等 丁艺措施提高高温合金熔炼过程的纯净度。经国内研 究, Niu以及王信才等相继用CaO坩埚脱除高温合金中 O、N、S元素,提升合金熔炼纯净度[44-45],但制备的 铸锭仍然存在一些偏析、孔洞和疏松等问题,因此需 要通过后续的电渣、自耗重熔熔炼。如图5所示,杜金 辉等人对真空感应熔炼炉中流槽装置进行重新设计优 化,增加了合金熔体在优化后的流槽的停留时间,提 升了合金中夹杂物上浮的机会,同时改善流槽内部温 度分布,进而提高熔炼铸锭的质量与纯净度[1]。

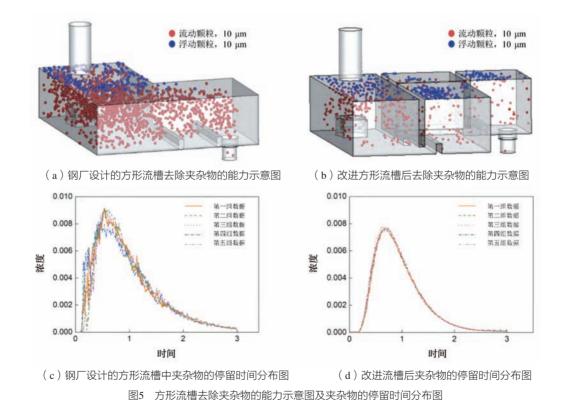


Fig. 5 Schematic of the ability of square flow channel to remove inclusions and Residence time distribution of inclusions

# 2.2.2 双联(VIM+IESR)工艺或双联(VIM+VAR) 工艺

VIM+IESR的组合工艺可以将真空感应熔炼的成分

控制与纯净熔炼优势结合在一起,有效去除合金中的 S与大颗粒夹杂物,可以有效提高合金纯净度,近年国 内外对电渣重熔工艺研发出导电结晶、快速电渣重熔 和保护气氛电渣重熔等新技术[46]。

真空自耗重熔工艺可以改善变形高温合金铸锭的组织结构,细化晶粒,改善合金热变形塑性。真空自耗重熔工艺中,熔速控制要适当的"慢",同时冷速控制则需要"尽量快"。赵长虹等研究了真空自耗(VAR)工艺对GH4169合金组织性能的影响,认为"慢"熔速情况下,同时采用He气提高冷却凝固速率,可以降低合金中各元素偏析,有效防止合金中黑、白斑的产生<sup>[47]</sup>。杨玉军等发现适宜的He气可以使合金熔池形状扁平化,从而降低熔池深度,细化枝晶组织<sup>[48]</sup>。仲增墉、Jairo Valdés和Hafid El Mir等人均认为若熔化速率发生周期性变化,会导致合金内部出现缩孔和裂纹等冶金缺陷,导致合金中黑、白斑的产生<sup>[49-51]</sup>。

#### 2.2.3 三联(VIM+IESR+VAR)工艺

三联(VIM+IESR+VAR)熔炼工艺的组合技术优势已经被国际变形高温合金界证实,美、英、法、德和日等国各个航空发动机公司与材料研究单位均认为,三联熔炼是变形高温合金零部件长寿命和高可靠性的基础,用于涡轮发动机的变形高温合金转动部件必须通过三联熔炼工艺制备。近年来,国内冶金厂和研究所等单位积极引进先进的感应炉、保护气氛电渣炉和真空自耗炉等,也是为满足航空发动机对高温合金纯净熔炼发展的需要。

三联熔炼工艺已经用于开发新型变形高温合金材料,包括提高材料性能和降低成本等。美国采用三联(VIM+IESR+VAR)熔炼工艺成功制备出冶金质量良好、尺寸达到 $\Phi$ 508 mm的 René65合金自耗锭<sup>[52]</sup>,开坯后锻造出性能合格的盘件,目前已通过考核。

我国已经开展高温合金三联纯净熔炼的研究工作。陈国胜、王庆增和张北江等均通过三联熔炼工艺制备出相关合金,结果表明,利用三联熔炼工艺浇出的合金铸锭,各元素偏析系数明显下降,内部组织致密,纯净度高,三联工艺制备出的合金不仅改善了铸锭内部的组织,还提高了热加工塑性<sup>[53-55]</sup>。

# 3 制备技术方面

国外发达国家的锻造产业成熟,具有全产业链优势,技术上对成形技术的要求越来越高,塑性成形技术向精密、整体、复杂、高性能、高可靠和低成本方向发展。美国航空工业中的精密模锻件占零件品种的80%以上,俄罗斯占到70%~75%,精密数控卧式辗环机等大型设备是其重要的工业设备且其所需原材料具有稀有性。

目前以美国为代表的发达国家在环件精密辗轧技

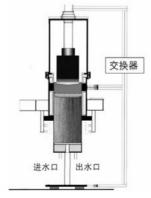
术、钛合金和高温合金等难变形材料整体复杂构件的 等温锻造技术以及精密热模锻造技术等方面形成了领 先的技术优势。基本形成原材料、熔炼合金、锻造成 形、机加和装配等完整的航空零部件产业链条。

近年来,随着航空航天和能源等高端领域对镍基 变形高温合金性能要求的提高,国内外在镍基高温合金的制备技术方面进行了大量研究与创新,提出了多种新型制备技术。这些技术不仅提高了合金的性能,还有效解决了传统制造工艺中的一些局限性。以下是几种具有代表性的镍基变形高温合金的新型制备技术的详细分析。

#### 3.1 电渣重溶与定向凝固技术相结合

电渣重熔是一种通过电流加热金属并熔化其表面,重熔过程可以有效去除合金中的杂质和气体,如硫、磷和气体(如氮),同时也可以有效减少偏析,提升合金的均匀性,改善合金的纯度和均匀性,尤其在生产要求严格的高温合金时至关重要。经过电渣重熔的合金具有更好的抗腐蚀性、抗氧化性以及更高的抗拉强度和疲劳强度。该技术常用于生产高性能的镍基合金,尤其是在高温合金和涡轮叶片等关键部件中应用广泛。但该设备需要维持高温和电流,设备投资和运行成本较高且生产效率相对较低,且需要较长的重熔时间。

定向凝固技术通过控制温度梯度和凝固速度,使得合金在凝固过程中朝特定方面排列,优化晶粒结构(图6)。合金的凝固过程易于控制,可以减少合金中空隙和成分偏析,进一步提高了合金的均匀性和质量,从而改善合金的力学性能,特别是抗拉强度、抗疲劳强度和蠕变性能。采用这种凝固技术制备的合金由于其晶粒沿特定方向排列,减少合金表面氧化物的积累,进而提升合金抗氧化性和抗腐蚀性能。常用于制造高温合金的涡轮叶片和燃气轮机叶片等关键部



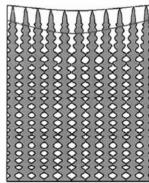


图6 定向凝固技术设备图及铸锭组织示意图 Fig. 6 Technical principle and cast structure of ESR-CDS

876

件。但这项技术也需克服一定的困难,例如工艺控制要求较高,需要精确控制温度和冷却速率,因而设备成本相对较高;定向凝固的铸件尺寸相对较小,难以应用于大型部件的制备过程。

### 3.2 快速凝固技术

快速凝固技术通过超高速冷却(例如通过喷射金 属液体,或使用冷却介质)喷射金属液体的机理为合 金在真空或保护气氛下加热至熔点以上, 形成均匀液 态熔体,通过气压将熔体压入喷嘴,形成高速液流或 者利用高速旋转的圆盘将熔体甩出形成液滴,之后被 雾化喷嘴出口处的高速气流破碎,雾化为细小弥漫的 熔滴射流。迅速将合金熔体凝固,使合金的晶粒尺寸 显著减小,这种细小的晶粒和更高的相对密度使得合 金的抗氧化性和耐腐蚀性大幅提升,也能显著提高合 金的蠕变、疲劳强度、硬度以及耐磨性。这种技术能 在极短时间内达到所需的微观结构,从而优化镍基高 温合金的性能。但快速凝固的材料和设备成本较高, 尤其是在需要精确控制凝固速率和温度的情况下。虽 然能够精确控制合金的微观结构,但该技术通常用于 小尺寸的合金部件, 限制了其在大型结构件中的应 用。

#### 3.3 高温合金返回料再利用技术

高温合金产业长期被美国ATI和PCC等公司垄断,同时西方国家通过技术封锁限制我国获取高性能合金材料,使得我国对高温合金的生产长期处于成本高、杂质控制差、高温性能不足的处境。而美国自20世纪70年代发展返回料闭环模式,使用比例达70%~90%,再生材料纯净度及稳定性优于新料,成本降低30%以上。美国ATI公司采用真空感应熔炼(VIM)结合电渣重熔(ESR)技术,返回料利用率达90%,利用返回料生成的GH4169合金的晶粒度级差和夹杂物控制优于新料。

反观我国返回料综合利用率不足15%~20%,存在分级标准缺失和氢脆控制薄弱等问题。但随着我国多年来在高温合金领域的迅猛发展,逐渐突破国外的技术封锁,在一定程度上实现了高温合金自我突破以及技术创新,例如中航上大通过"真空感应熔炼(VIM)+电渣重溶(IESR)"双联工艺,使GH4738合金含氧量从15×10-6降低到3×10-6,同时使夹杂物等级≤0.5级,同时中航上大自主研发建立了包含真空提纯、重熔以及锻铸造高温合金全流程返回料再生体系,含70%返回料的GH4169合金已通过航空发动机装机试车;张华霞等人利用DZ125(DZ125在锻造方面的应用主要集中在航空发动机叶片部位的局部强化和修

复领域, 例如可以对DZ125制备的叶片边缘通过锻造优 化其致密度从而提升力学性能; 对服役过程中受损的 DZ125叶片通过激光熔覆和局部锻造进行修复)返回料 进行重新熔炼后的铸锭与新料熔炼产生的铸锭相比, 化学成分、室温拉伸和锻造性能均相差不大,且纯净 度达到新料合金的水平[56]。满延林等人采用新料和返 回料比例为1:1的炼料模式,在真空感应炉中反复进 行4次返回料熔炼K4169合金,结果显示,随着熔炼次 数增加,化学成分无明显变化,合金中气体含量总体 下降[57]。中国锻压协会主导制定了《航空航天用变形 高温合金返回料管理规范》,明确返回料分类、清洗 及加工标准,推动行业规范化。中航上大在积极构建 立足干航空、军工和民用等全方面领域的返回料回收 再利用,与此同时,中航重机和西部超导等公司也纷 纷开拓"返回料生产优质高温合金"的研究,为我国 探寻一条以高温合金返回料循环再利用技术为基础生 产优质高性能高温合金的工艺路线。因此,返回料的 高效再生产利用不仅是降低成本的必由之路,同时也 是保障我国战略资源安全的关键路径。

# 4 结语

近年来,随着航空航天及能源领域对高温材料性能要求的不断提升,镍基变形高温合金逐渐成为研究与应用的热点。各国专家凭借先进的熔炼技术和深厚的材料科学基础,从合金成分优化、微观结构调控及加工工艺创新等方面出发,不断推出新型镍基合金,以满足现代高性能发动机对材料的严苛要求。

- (1)发展多种合金体系。例如Ni-Co-Fe基合金,适当降低Ni含量至(30%~45%),提高Co含量、Fe含量,在提高合金高温稳定性的同时,降低成本。适当提高Al/Ti比可以适当抑制合金中η有害相的析出,但当Al含量过高时,会引发合金脆性,后续通过双级时效工艺优化进行消除。提高Nb和Ta元素含量可以提升合金高温稳定性以及蠕变抗力,但Ta的添加后期需要平衡成本。适当调整Mo以及W(10%~15%)含量,提高合金强度的同时提升耐腐蚀性。合金中添加Cr和稀土元素(La、Ce、Y)提升合金抗氧化性,适量的B(~0.001 5%)可以净化晶界,减少合金裂纹敏感性。以目前的熔炼技术已经能很好地控制合金中有害元素含量在10×10°以下。
- (2)轻量化发展。开发更多低密度合金(如含Al、Ti、Li等轻质合金)或者复合材料(金属基复合材料)。但是当Al、Ti和Li等代替部分Ni和Co等元素时,如何平衡合金轻量化与高温性能之间的关系成为了未来高温合金轻量化的一个重要课题。
  - (3)低能耗绿色发展。可以通过合金优化,添加

Cr、Ta和稀十元素等增强合金抗氧化和抗蠕变性能, 在提升热效率的同时减少能源浪费; 进一步推动我国 绿色制造工艺技术的优化与快速发展(如超塑性成 形、增材制造等),从而降低加工能耗,同时促进高 温合金返回料再利用技术的更新迭代,降低对资源的 依赖性。

(4)未来变形高温合金的发展会围绕着更高的 使用温度、更强的合金性能和更低的研制成本展开, 通过融合材料基因工程、人工智能和环境科学,开发 "设计-制造-服役-回收"一体化解决方案,持续推动 航空航天和新能源领域的发展,为全球材料科学的进 步贡献新的力量。

#### 参考文献:

- [1] 杜金辉,吕旭东,董建新,等.国内变形高温合金研制进展[J].金属学报,2019,55(9):1115-1132.
- [2] 曲选辉,张国庆,章林. 粉末冶金技术在航空发动机中的应用 [J]. 航空材料学报,2014,34(1):1-10.
- [3] 张北江,黄烁,张文云,等.变形高温合金盘材及其制备技术研究进展[J]. 金属学报,2019,55(9):1095-1114.
- [4] LOGUNOV A V, ZAVODOV S A, DANILOV D V. The challenges in development of nickel-based heat-resistant superalloys for gas turbine disks and creation of a new superalloy with increased operational characteristics scienceDirect [J]. Materials Today: Proceedings, 11 (Part 1), 2019: 459-464.
- [5] 谷月峰,崔传勇,袁勇,等. 一种高性能航空涡轮盘用铸锻合金的研究进展 [J]. 金属学报,2015,51(10): 1191-1206.
- [6] 杜金辉,赵光普,邓群,等.中国变形高温合金研制进展[J].航空材料学报,2016,36(3):27-39.
- [7] HAN Q, GUY, HUANG J, et al. Selective laser melting of Hastelloy X nanocomposite: effects of TiC reinforcement on crack elimination and strength improvement [J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 202: 108442.
- [8] KÖRNER C, RAMSPERGER M, MEID C, et al. Microstructure and mechanical properties of CMSX-4 single crystals prepared by additive manufacturing [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2018; 3781-3792.
- [9] WANG K, DU D, LIU G, et al. Microstructure and mechanical properties of high chromium nickel-based superalloy fabricated by laser metal deposition [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 780.
- [10] YU X, LIN X, LIU F, et al. Influence of post-heat-treatment on the microstructure and fracture toughness properties of Inconel 718 fabricated with laser directed energy deposition additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 798 (17):
- [11] YANG Z, LUS, TIAN Y, et al. Designing transformation-induced plasticity and twinning-induced plasticity Cr-Co-Ni medium entropy alloys: theory and experiment [J]. Arxiv Preprint Arxiv: 2020, 2002: 05900.
- [12] WANG X, XIONG W. Uncertainty quantification and composition optimization for alloy additive manufacturing through a calphad-based icme framework [J]. Npj Computational Materials, 2020 (1): 11.
- [13] LIANG Z, STARK A, PYCZAK F. Extreme high lattice-misfit superalloys with regular cubic L12 particles and excellent creep resistance [J]. Arxiv Preprint Arxiv: (2024): 2405: 05851.
- [14] DAROLIA R. Development of strong, oxidation and corrosion resistant nickel-based superalloys: critical review of challenges, progress and prospects [J]. Taylor & Francis, 2019: 355-380.
- [15] HECKLA, NEUMEIER S, GOKEN M, et al. The effect of Re and Ru on  $\gamma/\gamma'$  microstructure,  $\gamma$ -solid solution strengthening and creep strength in nickel-base superalloys [J]. Materials Science & Engineering A, 2011, 528 (9): 3435-3444.
- [16] WU B P, LI L H, WU J T, et al. Effect of boron addition on the microstructure and stress-rupture properties of directionally solidified superalloys [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014: 1120-1126.
- [17] 介子奇,刘鼎元,张军.B、Zr复合添加对IN718高温合金流动性的影响[J].金属学报,2024,60(12):1615-1621.
- [18] 刘启龙,夏宏彬,罗坤杰,等.复合添加Ni和Hf元素对沉淀强化Co-Al-W高温合金组织和力学性能的影响[J].铸造,2024,73(3):
- [19] 胡嘉豪. Nb和Ta对镍钴基高温合金GH4251组织演变的影响 [D]. 烟台:烟台大学,2023.
- [20] XUL, SUNCQ, CUICY, et al. Effects of microstructure on the creep properties of a new Ni-Co base superalloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2016: 110-115.

- [21] LÜY, WANGY, SHIY, et al. Investigating the anisotropic behavior and high-temperature mechanical properties of GH4251 nickel-based superalloy prepared by selective laser melting and post heat treatment [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2025.
- [22] 牛永吉, 张志伟, 安宁, 等. GH141合金工艺特性研究 [J]. 航空制造技术, 2021, 64(Z1): 57-61.
- [23] HEANEY J A, LASONDE M L, POWELL A M, et al. Development of a new cast and wrought alloy (rené 65) for high temperature disk applications [M]. John Wiley & Sons, Inc, 2014.
- [24] MARCHIONNI M. High temperature low cycle fatigue behaviour of UDIMET 720 Li superalloy [J]. International Journal of Fatigue, 2002.
- [25] BASHIR S, THOMAS M C. Effect of interstitial content on high-temperature fatigue crack propagation and low-cycle fatigue of alloy 720 [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 1993, 2 (4): 545–550.
- [26] 高锦国. 三联冶炼含返回料GH4738高温合金工艺基础研究 [D]. 北京:北京科技大学.
- [27] 谷雨,杨树峰,赵朋,等. 镍基高温合金GH4738的凝固偏析和碳化物析出行为 [J]. 中国冶金,2021, 31 (7): 13-21.
- [28] 毕中南,曲敬龙,杜金辉,等. 新型难变形高温合金  $_9$   $_{\rm K}$  151的组织特征及平衡析出相热力学计算 [J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(5): 919–924.
- [29] TAN Y G. Element segregation and solidification behavior of a Nb, Ti, Al Co-strengthened superalloy  $\Im$  K 151 [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2019, 32 (10): 120–130.
- [30] ZHANG W, HUANG S, TIAN Q, et al. Microstructure control and mechanical properties of new developed c&w superalloy GH4175 at 800 ℃ [C]// IOP Publishing Ltd.IOP Publishing Ltd, 2018: 022123 (7).
- [31] MIN P G, VADEEV V E, KALITSEV V A, et al. Technology of alloy vzh175 preparation for gte disks from conditioned waste [J]. Metallurgist, 2016, 59 (9-10): 823-828.
- [32] 毕中南,秦海龙,董志国,等. 高温合金盘锻件制备过程残余应力的演化规律及机制 [J]. 金属学报, 2019, 55(9): 1160-1174.
- [33] 张勇,李鑫旭,韦康,等. 850℃涡轮盘用新型变形高温合金GH4975挤压棒材热变形规律研究 [J]. 金属学报,2020,56(10): 1401-1410
- [34] 秦鹤勇,李振团,赵光普,等. 锻态GH4742合金的热变形行为及组织性能演变 [J]. 稀有金属材料与工程,2022,51(11): 4227–4236
- [35] 杨曙磊. GH4742合金真空自耗重熔中夹杂物的行为基础研究 [D]. 北京:北京科技大学.
- [36] XU L, SUN C Q, CUI C Y, et al. Effects of microstructure on the creep properties of a new ni-co base superalloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2016: 110–115.
- [37] CAOWD, KENNEDY R. Role of chemistry in 718-type alloys—Allvac 718Plus alloy development [J]. Superalloys, 2004, 2004: 91-99.
- [38] FURRER D U, SHANKAR R, WHITE C. Optimizing the heat treatment of ni-based superalloy turbine discs [J]. JOM, 2003, 55 (3): 32–34.
- [39] 田世藩,张国庆,李周,等. 先进航空发动机涡轮盘合金及涡轮盘制造 [J]. 航空材料学报,2003 (S1):233-238.
- [40] TIAN S F, ZHANG G Q, LI Z, et al. The disk superalloys and disk manufacturing technologies for advanced aero engine [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2003, 23: 233–238.
- [41] OTT E A, GROH J R, BANIK A, et al. An overview of SMPC research programs to improve remelt ingot quality [M]. John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [42] 张勇,李佩桓,贾崇林,等.变形高温合金纯净熔炼设备及工艺研究进展[J].材料导报,2018,32(9):1496-1506.
- [43] YIN Z D, DAI B Y, LIU Z B, et al. Research status on purification technology of superalloy [J]. Foundry, 2011, 60 (5): 462-465.
- [44] NIU J P, SUN X F, JIN T, et al. Investigation into deoxidation during vacuum induction melting refining of nickel base superalloy using CaO crucible [J]. Metal Science Journal, 2003, 19 (4): 435–439.
- [45] WANG X C, WEI J X, H E Y H, et al. Study on desulphurization process in vacuum induction melting GH4169 alloy for turbine Disk [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011 (S2): 174–177.
- [46] MITCHELL A. Solidification in remelting processes [J]. Materials Science and Engineering: A, 2005 (12): 10-18.
- [47] 赵长虹,孙恺红,王继红,等. GH4169合金大锭型真空自耗锭的锻造开坯工艺及组织 [J]. 钢铁研究学报,2003(z1): 351-356.
- [48] 杨玉军,李爱民,赵长虹,等. 氦气冷却对高温合金真空自耗重熔的影响 [C]// 动力与能源用高温结构材料——第十一届中国高温合金年会论文集,2007.
- [49] 仲增墉,庄景云. 变形高温合金生产工艺中几个重要问题的研究和进展 [J]. 钢铁研究学报,2003(z1): 1-9.
- [50] JAIRO VALDéS, KING P, LIU X. On the Formulation of a freckling criterion for ni-based superalloy vacuum arc remelting ingots [J]. Metallurgical & Materials Transactions. Part A, 2010, 41 (9): 2408–2416.
- [51] MIR H E, JARDY A, BELLOT J P, et al. Thermal behaviour of the consumable electrode in the vacuum arc remelting process [J]. Journal of Materials Processing Tech, 2010, 210 (3): 564–572.
- [52] OTT E, BANIK A, ANDERSSON J, et al. René 65 billet material for forged turbine components [M]. John Wiley & Sons, Inc, 2014.

- [53] CHEN G S , LIU F J , WANG Q Z, et al. Metallurgical quality of GH4169 alloy by the VIM+PESR+VAR triad-smelting process [J]. Baosteel Technology, 2012 (1): 6–10.
- [54] 王庆增,陈国胜,张月红,等. VIM+PESR+VAR三联工艺GH720Li合金的冶金质量 [C]// 中国金属学会高温材料分会第十三届中国高温合金年会摘要文集. 宝钢特钢有限公司,2015: 224.
- [55] 张北江,赵光普,张文云,等.高性能涡轮盘材料GH4065及其先进制备技术研究[J].金属学报,2015,51(10):1227-1234.
- [56] 张华霞,吴昌新,桂忠楼. 纯净化DZ125合金返回料研究 [J]. 材料工程,2009 (8):68-70.
- [57] 满延林,王宇飞,杨刚,等.返回次数对镍基K4169合金组织及性能的影响 [J].稀有金属,2012,36(1):54-60.

# Research on the Regulation of the Composition and Metallurgical Preparation Technology of Deformed Superalloys

REN Shuai<sup>1, 2</sup>, LÜ Shao-min<sup>2, 3</sup>, XIE Xing-fei<sup>2, 3</sup>, QU Jing-long<sup>2, 3</sup>, TANG Chao<sup>2, 3</sup>, ZHANG Bei-jiang<sup>2, 3</sup>, DU Jin-bui<sup>2, 3</sup>

(1. Research Institute of High-Temperature Materials, Central Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. Beijing Gaona Materials and Technology Co., Ltd., Beijing 100081, China; 3. Sichuan CISRI-Gaona Forging Co., Ltd., Deyang 618000, Sichuan, China)

#### **Abstract:**

As key materials in the aerospace, energy, and national defense industries, the high-temperature strength, oxidation resistance, and creep resistance of deformed superalloys directly determine high-end equipment's service limits and reliability. In recent years, significant improvements in the properties of deformed superalloys have been driven by research at home and abroad focusing on alloy composition design, metallurgical process optimization, and advanced preparation techniques. In terms of alloy design, through high-entropy alloying, synergistic regulation of trace elements, and the aid of computational materials science, new Ni-Co-Cr-based high-entropy alloys and low-density alloys (density reduced by 10%) have been developed, significantly expanding high-temperature adaptability. In metallurgical preparation technology, a relatively mature three-stage smelting process has been established in China, and corresponding optimizations have been carried out for the one-stage and two-stage processes. High-performance, high-quality superalloys are produced through the combination of subsequent electro-slag remelting and directional solidification technology, rapid solidification technology, and the development of recycling technology for returned materials. In the future, intelligent design, developing ultra-high temperature (>1 200 °C) alloys, and green manufacturing throughout the entire life cycle will become key focus areas. This paper reviews the progress of research on deformed superalloys in recent years from material composition and metallurgical preparation technology, providing theoretical support for the development and engineering application of high-performance materials.

#### Key words:

deformed superalloy; metallurgical preparation technology; reclaimed material recycling technology