



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114574703 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 30

(21) 申请号 202210191417.5

(22) 申请日 2022.02.28

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114574703 A

(43) 申请公布日 2022.06.03

(73) 专利权人 北京工业大学

地址 100022 北京市朝阳区平乐园100号

(72) 发明人 席晓丽 庞宝林 王曼 聂祚仁

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限

公司 11002

专利代理师 孙怡

(51) Int. Cl.

G22B 7/00 (2006.01)

G22C 1/02 (2006.01)

G22C 30/02 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110106374 A, 2019.08.09

CN 110408852 A, 2019.11.05

CN 113512654 A, 2021.10.19

CN 105420524 A, 2016.03.23

CN 108642399 A, 2018.10.12

CN 111500917 A, 2020.08.07

CN 111621675 A, 2020.09.04

WO 2019120347 A1, 2019.06.27

审查员 黄烨

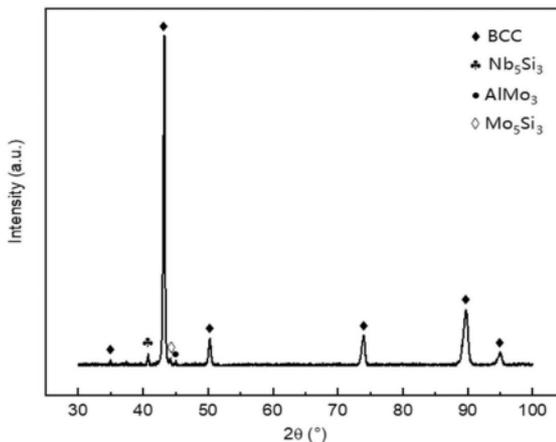
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种可同时、短流程回收利用高温合金废料的方法

(57) 摘要

本发明涉及资源循环利用领域,具体涉及一种可同时、短流程回收利用高温合金废料的方法。本发明所提供的高温合金废料的回收利用方法,是以高温合金废料作为高熵合金的制备原料,通过简单、短流程的加工工艺制得高熵合金;同时本发明还验证了该回收方法的可行性。研究表明,本发明所述的高温合金废料的回收方法不仅解决了现有高温合金废料回收工艺存在的工艺复杂、周期长、回收产品需要降级使用的问题,而且也大大降低了高熵合金的加工成本,扩展其应用领域。



1. 一种高温合金废料的回收利用方法,其特征在于,是以高温合金废料作为高熵合金的制备原料制得高熵合金;具体步骤如下:

(1) 预处理:

对铁基高温合金废料、镍基高温合金废料的表面进行铣削处理,以消除表面存在的氧化层;

所述铁基高温合金废料的成分为:Fe 59.309wt.%、Cr 23.042wt.%、Ni 15.589wt.%、Mn 1.607wt.%、Si 0.648wt.%、Co 0.435wt.%、Cu 0.295wt.%、Mo 0.156wt.%、V 0.101wt.%、Zn 0.092wt.%和Al 0.069wt.%;

所述镍基高温合金废料的成分为:Ni 49.353wt.%、Fe 18.754wt.%、Cr 18.161wt.%、Nb 7.097wt.%、Mo 4.290wt.%、Ti 1.022wt.%、Al 0.484wt.%、Co 0.459wt.%、Si 0.213wt.%和Cu 0.168wt.%;

(2) 成分调整:

对铣削后的高温合金废料进行成分测试;

根据高熵合金成分要求,通过成分计算向高温合金废料中补加20%的Mn,使得各主元元素含量在5%~35%之间;

(3) 制备高熵合金:

通过真空电弧熔炼加铜模铸造法制备成高熵合金。

2. 根据权利要求1所述的回收利用方法,其特征在于,所述铣削处理的深度为1-1.5mm。

3. 根据权利要求2所述的回收利用方法,其特征在于,根据目标所得高熵合金的成分、显微结构、力学性能测试结果作为依据,调整主元金属成分的含量;

所述铣削处理的深度为1mm。

## 一种可同时、短流程回收利用高温合金废料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及资源循环利用领域,具体涉及一种可同时、短流程回收利用高温合金废料的方法。

### 背景技术

[0002] 高温合金是指以铁、镍、钴为基,能在600℃以上的高温及一定应力作用下长期工作的一类金属材料,其具有优异的高温强度,良好的抗氧化和抗热腐蚀性能,良好的疲劳性能、断裂韧性等综合性能,又被称为“超合金”,主要应用于航空航天领域和能源领域。

[0003] 在高温合金的铸造过程中往往产生大量的废料,这些高温合金废料中含有大量有价金属元素,如Co、Ni等稀有贵金属元素,因此具有极高的回收利用价值。

[0004] 针对这些贵金属元素,现有技术提出多种回收工艺。目前最常用方法包括湿法冶金、火法冶金、湿法-火法联合工艺,尽管这些方法均能够不同程度上实现废弃合金回收利用,但也存在一些问题。

[0005] 其中湿法冶金是采用液态溶剂(有机溶剂或无机溶剂),进行废弃合金浸出、分离和提取出金属及其化合物的方式。湿法冶金主要包括废料的预处理、废料浸取、固液分离、溶液的净化、富集与分离、从溶液中制取出金属或化合物、浸取渣及废液的处置等步骤。因此,该方法存在工艺流程较长、生产过程复杂、需要多种化学试剂等问题。

[0006] 火法冶金是指在高温条件下矿石或精矿经受一系列的物理化学变化过程,使其中金属与脉石或其它杂质分离,而得到金属的冶金方法,其过程包括焙烧、熔炼、吹炼、蒸馏与精馏、火法精炼、熔盐电解等过程。该方法可以有效地实现成分较为单一的镍基合金废料的循环利用,但是对于成分较为复杂的镍基高温合金,所回收回来的金属性能较低,一般降级使用。

[0007] 而且,采用火法冶金进行废料处理过程中对设备也具有较高的要求,需要使用高温熔炼设备。该方法的优点是生产效率高,流程短,但是能耗较高,资源化程度也比较低,而且不能实现稀有金属资源的回收利用。

[0008] 湿法-火法联合工艺结合了湿法及火法的优点,能够实现废弃高温合金废料的高效回收,进而提高资源回收利用率,但也存在工艺流程长、过程复杂等问题。此外,高温合金废料中还有一些微量元素,这些微量元素因含量较低而往往被忽略,造成一定程度的浪费。

[0009] 因此,迫切需要寻找一种新方法进而克服现存问题。为此,特提出本发明。

### 发明内容

[0010] 为了解决现有高温合金废料回收利用时存在的上述技术问题,本发明提供一种新的回收利用高温合金废料的方法。该方法具有多种高温合金废料可同时回收,回收工艺流程简单且周期明显缩短,所得回收产品利用价值更高,废料中微量元素充分利用等多种优点,解决了现有高温合金废料回收利用存在的问题。

[0011] 本发明所提供的高温合金废料的回收利用方法,是将高温合金废料作为高熵合金

的制备原料,通过熔炼及铸造制得高熵合金,实现高温合金废料的回收利用目的。

[0012] 本领域技术人员知晓,传统合金是以一种元素为主元,向其中加入微量性能元素来改善合金性能,而当合金中杂质元素较多或者杂质元素不能提供改善合金性能时还会导致合金中产生大量夹杂相,从而降低合金综合性能。因此,杂质元素存在对传统合金而言弊大于利。这也是现有高温合金废料的回收利用思路通常是提取其中的贵金属,而放弃其中的微量元素的原因所在。

[0013] 高熵合金(High-entropy alloys)简称HEA,是一种新兴的合金,该合金是由五种及五种以上元素、按照等原子比或者接近等原子比制备得到的一种合金。该合金具有优于传统合金独特的四大效应,即高熵效应、晶格畸变效应、迟滞扩散效应以及鸡尾酒效应,因此能够在高温环境下保持较高的组织稳定性,从而扩大合金使用范围,并为极端恶劣环境下服役提供可能。由于高熵合金是一种新兴的合金,制备工艺还不成熟,目前制备该合金都是采用高纯料按照等原子比制备,以保证所得高熵合金的性能。

[0014] 由此可见,现有技术通常不会选择合金废料作为合金的加工原料。但本发明克服了这一技术偏见,提出以高温合金废料作为合金加工原料,而且是以含非等原子比元素的高温合金废料作为高熵合金的加工原料,仅通过简单的加工处理即可实现高温合金废料的回收,大大简化了回收流程,缩短了回收周期;同时该方法实现了包括贵金属与微量元素的全部元素的同时回收,大大提高了现有高温合金废料的回收利用价值及回收效率。

[0015] 同时,本发明将高温合金废料转作为高熵合金的加工原料,能够降低现有高熵合金制备对加工原料的要求,而且还可利用微量元素形成的第二相进一步提高高熵合金的性能,扩大了所制备高熵合金的应用领域,提高了其利用价值。

[0016] 综上,相比现有高温合金废料均是以提炼回收废料中部分贵金属为目的的回收思路,本发明提出的直接以高温合金废料为原料制备高熵合金的回收思路是首创的。

[0017] 同时,相比现有高熵合金采用五种或五种以上金属新料,以等量或大约等量混配比例制备的加工思路,本发明提出的以多种高温合金废料元素为原料,利用微量元素形成的第二相的非等量配比制备的加工思路也是首创的。

[0018] 进一步地,本发明所述的回收利用方法,具体包括:对高温合金废料的预处理、成分调配、熔炼及铸造。

[0019] 具体来讲,本发明所述预处理为铣削处理,以去除废料表面的氧化层;优选地,所述铣削处理的深度为1-1.5mm。

[0020] 本发明所述的成分调配的目的是使主元金属成分的含量控制在5-35%之间,而微量金属成分含量则随之改变。

[0021] 优选地,根据目标所得高熵合金的成分、显微结构、力学性能测试结果作为依据,调整主元金属成分的含量。

[0022] 进一步优选地,为了满足高熵合金元素要求,本发明还向原料中加入Mn元素,在保证高熵合金强度的同时改善其塑性,从而使高熵合金具有优异的综合性能。

[0023] 本发明所述的熔炼为真空电弧熔炼;所述的铸造为铜模铸造;所述真空电弧熔炼及铜模铸造可采用高熵合金制造领域常规操作条件。

[0024] 作为本发明的具体实施方式之一,以铁基高温合金废料、镍基高温合金废料作为高熵合金加工原料为例,所述高温合金废料的回收利用方法包括:

[0025] (1) 预处理:

[0026] 对铁基高温合金废料、镍基高温合金废料的表面进行铣削处理,铣削深度为1mm,目的是消除表面存在的氧化层;

[0027] (2) 成分调整:

[0028] 对铣削后的高温合金废料进行成分测试;

[0029] 根据高熵合金成分要求,通过成分计算向高温合金废料中补加主元金属成分,一方面可以达到高熵合金最低元素要求,另一方面也可以从侧面降低原料中微量元素含量。

[0030] (3) 制备高熵合金:

[0031] 通过真空电弧熔炼加铜模铸造法制备成高熵合金。

[0032] 此外,本发明还提供针对上述方法所得高熵合金的性能检测方法,包括:

[0033] 进一步地,使用X射线荧光光谱仪对所制备高熵合金进行成分测试,使用燃烧法对所制备高熵合金中杂质C、N、O、S元素进行测试。

[0034] 进一步地,使用光学显微镜、扫描电子显微镜对所制备高熵合金的金相显微组织进行观察,使用X射线衍射仪对所制备高熵合金的物相结构进行分析,使用维氏硬度仪对所制备高熵合金的硬度进行测试。

[0035] 进一步地,使用拉伸试验机对所制备高熵合金在不同温度下的拉伸性能进行测试,并对拉伸后断口形貌进行观察。

[0036] 通过上述各项测试结果可以得出所得合金具有以下特征:

[0037] (1) 成分:本发明所得合金具有至少五种主要元素,且主要元素含量在5%~35%之间,满足高熵合金的成分要求;

[0038] (2) 金相组织:本发明所得合金具有典型树枝晶形貌,符合高熵合金的形貌特征,且枝晶尺寸较小,因而具有良好的压缩性能;所得合金的主相表现为BCC晶体结构,同时还含有 $Nb_5Si_3$ 、AlMo以及 $Mo_5Si_3$ 第二相析出;

[0039] (3) 硬度:本发明所得合金具有较高的硬度,这是由于大原子半径加入可能使合金出现严重晶格畸变,从而起到固溶强化作用。而晶格畸变效应是高熵合金具有的显著特征;

[0040] (4) 力学性能:本发明所得合金室温下具有较高的力学性能,但随着温度升高,合金强度略有降低,而韧性则表现为先升高后降低趋势;

[0041] (5) 拉伸断裂类型:随着温度变化,拉伸断裂类型发生变化,室温及450℃下拉伸断裂类型为穿晶准解离断裂,但当温度升高到650℃时伸断裂类型变为沿晶断裂;

[0042] (6) 与成分相似的Cantor合金比较,本发明所得高熵合金具有较高的抗拉强度和屈服强度;断裂延伸率略低,但仍能满足实际工艺需求。

[0043] 本发明的有益效果如下:

[0044] 本发明首次提出以高温合金废料作为高熵合金的加工原料以实现高温合金废料的回收利用目的,不仅简化了回收工艺的流程、缩短回收周期,而且提高的回收价值;同时也大大降低了高熵合金的加工成本,扩展其应用领域。

## 附图说明

[0045] 图1为高熵合金X射线衍射图谱。

[0046] 图2为高熵合金金相组织结构。

- [0047] 图3为高熵合金显微组织结构及对应元素分布。  
 [0048] 图4为高熵合金不同温度下拉伸应力-应变曲线(a)及局部放大图(b)。  
 [0049] 图5为高熵合金不同温度下拉伸断口形貌。  
 [0050] 图6为合金XRD图谱(a:高熵合金,b:Cantor合金)。  
 [0051] 图7为合金金相组织形貌(a:高熵合金,b:Cantor合金)。  
 [0052] 图8为450℃下合金拉伸应力-应变曲线。

### 具体实施方式

- [0053] 以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。  
 [0054] 实施例1  
 [0055] 本实施例提供一种高温合金废料的回收利用方法,以铁基高温合金废料、镍基高温合金废料为例,包括如下步骤:

[0056] (1) 预处理:

[0057] 对铁基高温合金废料、镍基高温合金废料的表面进行铣削处理,铣削深度为1mm,目的是消除表面存在的氧化层;

[0058] (2) 成分调整:

[0059] 对铣削后的高温合金废料进行成分测试;如表1和表2;

[0060] 表1铁基高温合金废料的成分(wt.%)

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Co	Cu	Mo	V	Zn	Al
59.309	23.042	15.589	1.607	0.648	0.435	0.295	0.156	0.101	0.092	0.069

[0062] 表2镍基高温合金废料的成分(wt.%)

Ni	Fe	Cr	Nb	Mo	Ti	Al	Co	Si	Cu
49.353	18.754	18.161	7.097	4.290	1.022	0.484	0.459	0.213	0.168

[0064] 根据高熵合金成分要求,通过成分计算向高温合金废料中补加20%的Mn,既使得各主元元素含量在5%~35%之间,又提高材料的硬度、强度以及耐磨性,同时还降低合金中微量杂质元素含量;

[0065] (3) 制备高熵合金:

[0066] 通过真空电弧熔炼加铜模铸造法制备成高熵合金。

[0067] 效果验证:

[0068] 1、合金成分的测试:

[0069] 测试结果如表3。

[0070] 表3所得高熵合金成分(wt.%)

Ni	Fe	Mn	Cr	Nb	Mo	Ti	Co
28.572	25.362	21.285	15.649	5.544	2.229	0.369	0.331
Si	Al	Cu	V	C	N	O	S
0.237	0.186	0.170	0.066	0.050	0.012	0.001	0.010

[0072] 由表3可知,所制备合金的成分满足高熵合金的成分要求,即5个主元素及各主元含量均在5%~35%之间。

## [0073] 2、金相组织

[0074] 由于多种主要元素形成固溶体合金的高混合熵加强了元素之间的相容性,从而避免发生相分离以及金属间化合物或复杂相的形成,因而所制备高熵合金主相表现为BCC晶体结构,如图1所示。此外,还可以观察到有 $Nb_5Si_3$ 、AlMo以及 $Mo_5Si_3$ 析出相出现。

[0075] 如图2所示,所得合金为典型树枝晶形貌,且枝晶尺寸较小。这是由于各元素熔点差异较大,液态金属冷却凝固过程中,高熔点金属元素优先凝固,从而阻碍低熔点金属元素凝固。

[0076] 如图3所示,所得高熵合金中存在严重元素偏析现象,高熔点Cr、Fe元素主要富集在枝晶区域,而低熔点Mn、Ni元素主要富集在枝晶间区域,其中元素偏析现象是高熵合金常见的一种现象。

## [0077] 3、硬度

[0078] 表4高熵合金硬度 (HV)

1	2	3	4	5	6	7	8	平均
237.9	233.9	210.2	241.0	237.9	253.9	263.1	243.1	240.1

[0080] 如表4所示,测量8次,所得高熵合金的平均硬度较高。这是由于高熵合金形成的枝晶尺寸比较细小,而且合金有大量第二相析出,第二相能够钉扎位错,阻碍晶界的迁移,从而起到强化作用。

[0081] 此外,高熵合金特有的晶格畸变效应,导致Mo、Nb、Ti、Al等大原子半径元素的加入,使合金发生严重的晶格畸变,从而起到固溶强化作用。

## [0082] 4、不同温度下拉伸性能

[0083] 具有枝晶形貌的高熵合金一般具有良好的压缩性能,而实际使用过程中需要高熵合金具有优异的拉伸性能。为此,本发明对高熵合金不同温度下拉伸性能进行分析。

[0084] 如图4所示,室温下高熵合金的力学性能较高,抗拉强度和屈服强度分别达到446MPa和321MPa,断裂延伸率也保持较高水平,为27%。

[0085] 但随着温度升高,合金抗拉强度和屈服强度分别呈降低趋势。合金抗拉强度由室温的446MPa降低到450℃的421MPa和650℃的269MPa,屈服强度则由室温的321MPa降低到450℃的172MPa和156MPa。

[0086] 而合金的断裂延伸率则随温度升高表现为先升高后降低的趋势。断裂延伸率由室温的27%升高到450℃的35.2%,之后又降低到650℃的24.5%。

[0087] 这是由于温度主要影响位错的湮灭,随着温度升高,位错的湮灭速率增大,相应的晶粒内部积累的位错密度减小,表现为在高温下应变硬化率较低。高温下晶格热振动能较高,位错运动阻力减小,位错动态恢复速率降低,从而使拉伸过程中应变硬化率较低。

[0088] 此外,随着变形温度升高,热激活发生一定的动态回复,导致位错湮灭速率增加,从而使滑移阻力减小。随着温度升高,高熵合金屈服强度降低,这是由于屈服强度的变化主要是材料晶格摩擦应力的变化导致,随着温度升高,晶格摩擦应力降低。随着温度升高,高熵合金断裂延伸率逐渐降低。

## [0089] 5、断裂类型

[0090] 观察到合金在450℃和650℃下拉伸曲线均出现锯齿状,为了确定不同温度下高熵合金断裂类型,对断裂后合金断口形貌进行观察。

[0091] 结果如图5所示,室温下合金断口形貌主要表现为山脊状,并有部分韧窝可以观察到,说明此时合金表现为穿晶准解离断裂,如图5(b)所示。

[0092] 450℃下合金断口由许多准解离小平面以及类河流状花样组成,并有部分韧窝存在,说明此时合金表现为穿晶准解离断裂,如图5(d)所示。

[0093] 650℃下合金断口开始由穿晶断裂向沿晶断裂转变,结果如图5(f)所示。

[0094] 6、与Cantor合金的比较

[0095] Cantor合金的成分为CrMnFeCoNi,各元素为等原子比。Cantor合金是目前研究最为广泛的一种高熵合金,且其成分与本发明所得高熵合金的成分较为接近,因此以Cantor合金作为参比对象。

[0096] 将所制备高熵合金与Cantor合金分别在显微组织结构与力学性能进行对比。

[0097] 如图6所示,高熵合金主相为BCC晶体结构,Cantor合金为单一FCC晶体结构。这是由于相比传统合金,高熵合金易于形成简单结构,如面心立方、体心立方等。两种合金形成不同晶体结构与合金价电子浓度有关。

[0098] 此外,不同于Cantor合金,高熵合金中还观察到 $Nb_5Si_3$ 、 $AlMo_3$ 等相析出。这是由于高熵合金中掺杂大量杂质元素,而且高熵效应并不能完全抑制金属间化合物的生成。

[0099] 如图7所示,两种合金均为典型树枝晶形貌。这是由于高熵合金中含有主元数较多,而且各主元之间元素熔点差异较大,因而容易形成枝晶尺寸。

[0100] 如图8所示,高熵合金的强度明显高于Cantor合金。抗拉强度和屈服强度相比Cantor合金分别提高了约56.1%和49.6%。这是由于一方面所制备高熵合金组织细小,另一方面杂质元素存在使高熵合金中出现大量第二相,从而起到析出强化作用。此外,Cantor合金中各元素原子半径相差较小,因而晶格畸变效应较小,而所制备高熵合金中存在较多原子半径较大的微量杂质元素,使合金内部出现严重晶格畸变,从而对合金起到固溶强化作用。

[0101] 但高熵合金的断裂延伸率则从53%降低到35.2%。尽管高熵合金断裂延伸率发生明显降低,但仍保持较高水平,而且合金仍然满足实际工艺需求。

[0102] 综上,本发明提出的以高温合金废料作为原料制备高熵合金的回收工艺具有可行性,而且解决了现有高温合金废料的回收工艺存在的缺陷,以及降低了高熵合金的原料成本,并扩展了高熵合金的应用。

[0103] 虽然,上文中已经用一般性说明及具体实施方案对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对之作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的范围。

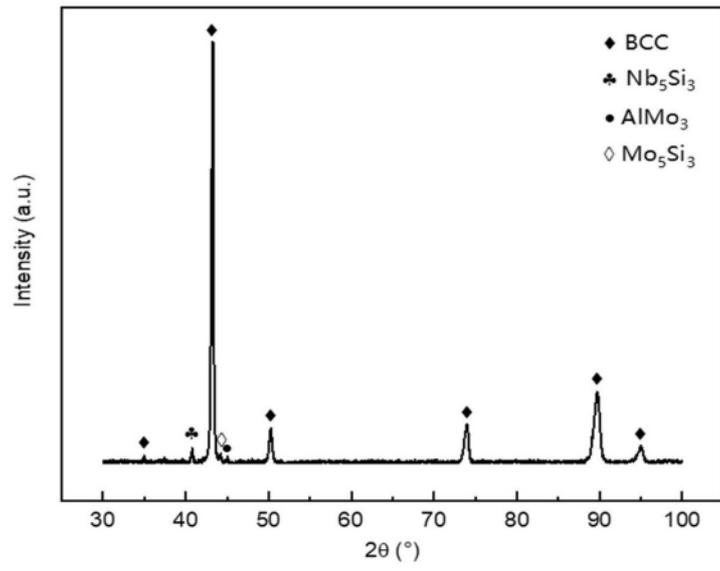


图1

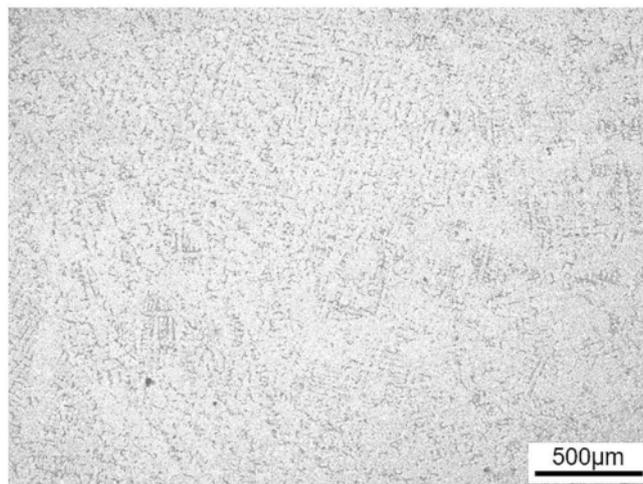


图2

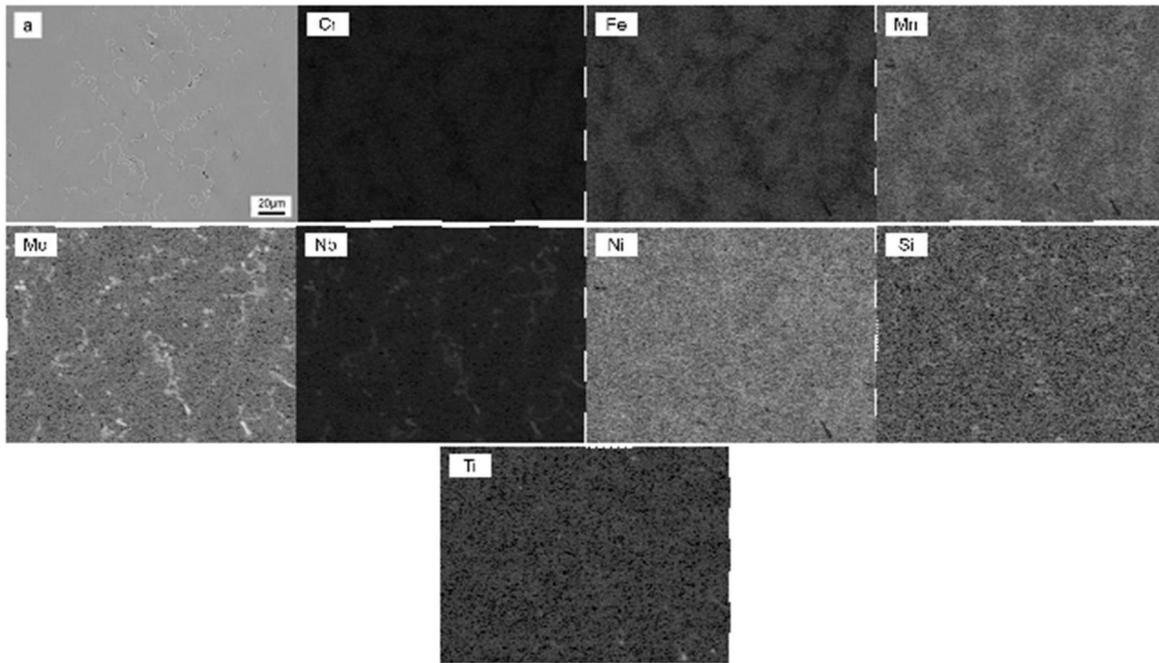


图3

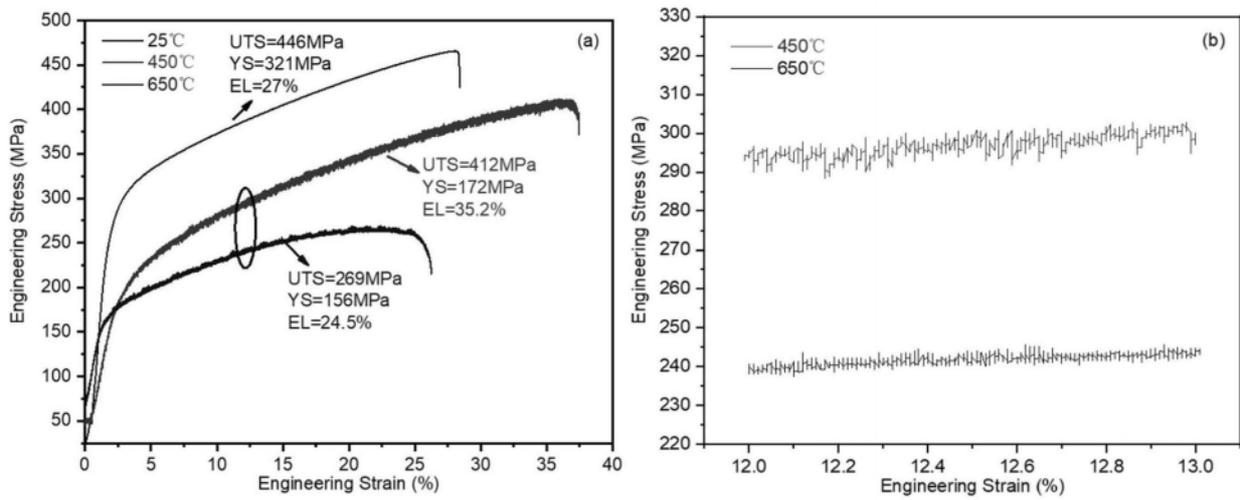


图4

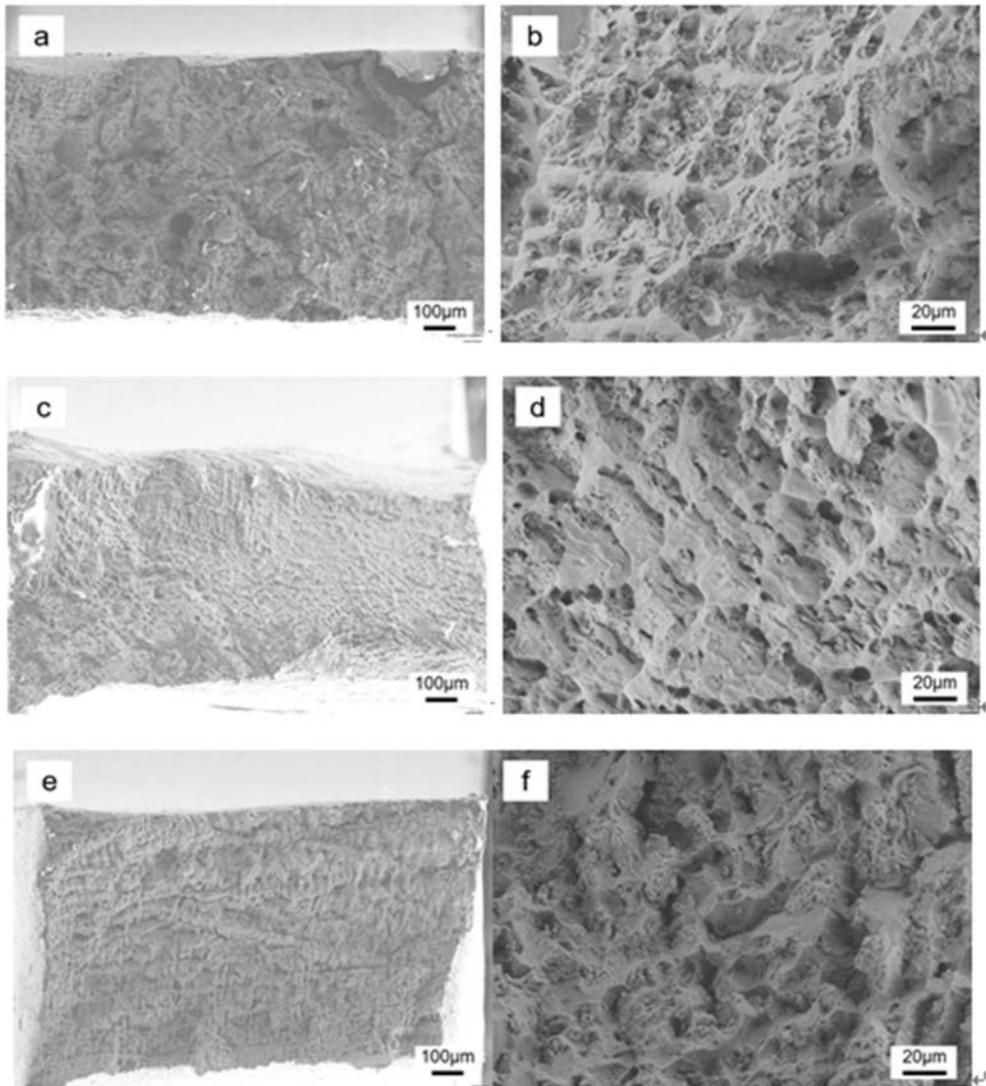


图5

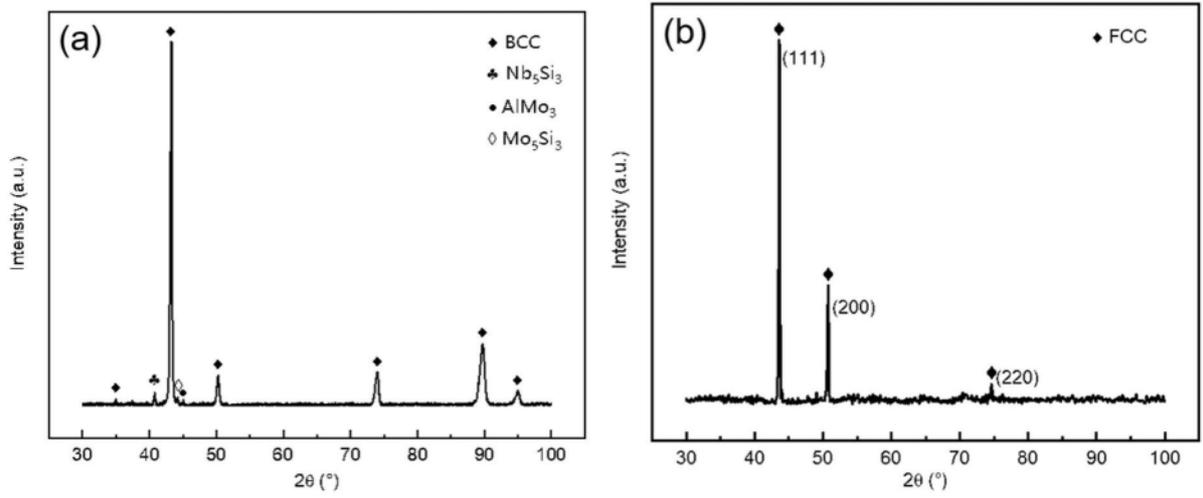


图6

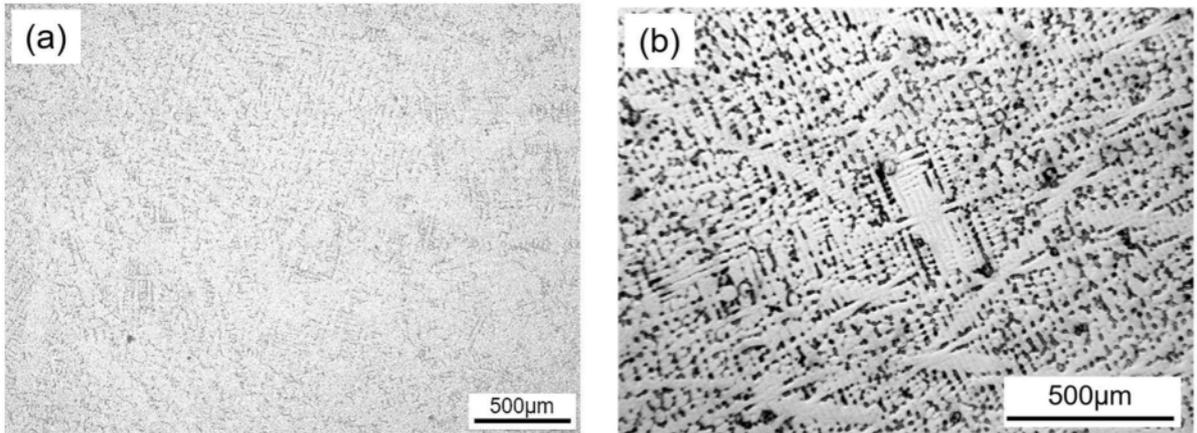


图7

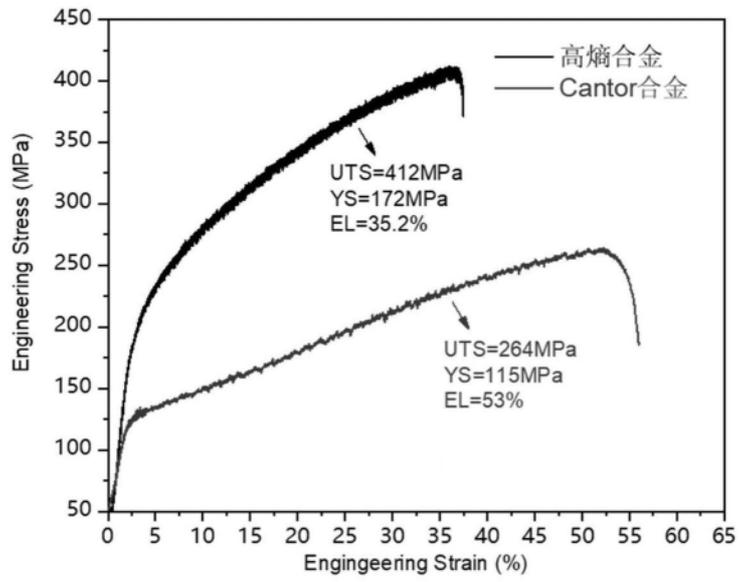


图8