

# 稀土 $\text{La}_2\text{O}_3$ 对 CMT 堆焊 Inconel 625 合金显微组织和抗高温氧化性能影响

王晓玲<sup>1</sup>, 朱开阳<sup>1</sup>, 顾先锋<sup>1</sup>, 段君杰<sup>2</sup>, 杨克<sup>1,3</sup>, 邹晓东<sup>3</sup>, 李伟<sup>4</sup>, 易江龙<sup>3</sup>

(1.国能福泉发电有限公司, 贵州 福泉 550501; 2.广东博盈特焊技术股份有限公司, 广东 江门 529728; 3.广东省科学院中乌焊接研究所, 广州 510650; 4.北京金威焊材有限公司, 北京 102200)

**摘要:** **目的** 研究稀土氧化物对 CMT 堆焊镍基合金显微组织和性能的影响规律。**方法** 采用静电自组装工艺制备含有 1% (质量分数, 下同)  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 药芯焊丝, 再采用 CMT 堆焊工艺制备 Inconel 625 和 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 镍基合金试样。系统研究添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 Inconel 625 堆焊试样显微组织、显微硬度、拉伸强度及抗高温氧化性能的影响。**结果** 添加了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 堆焊试样的金相组织明显细化, 且显微组织由柱状晶转变为等轴晶。基体组织主要为  $\gamma$ -Ni 固溶体和少量 Laves 相, 且添加了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的镍基合金 Laves 相的尺寸更为粗大。随着稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加, 显微硬度值从  $(235.97 \pm 2.99)$  HV0.3 增加到  $(246.53 \pm 4.10)$  HV0.3, 抗拉强度从 543.12 MPa 增加到 564.25 MPa。在高温氧化试验条件下, CMT 堆焊 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的氧化速率明显小于未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 原始试样的氧化速率。**结论** 稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加产生了细晶强化以及柱状晶向等轴晶的转变, 使 Inconel 625 堆焊试样的显微硬度和抗拉强度都有了一定的提升。在高温氧化过程中, 稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  可作为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物的形核中心, 促进致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜生长, 相应提升了其表面的抗高温氧化性能。

**关键词:** 镍基高温涂层; 增材制造; 稀土氧化物; CMT; 高温氧化

**DOI:** 10.3969/j.issn.1674-6457.2023.07.021

**中图分类号:** TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2023)07-0190-10

## Effect of $\text{La}_2\text{O}_3$ on Microstructure and High-temperature Oxidation Resistance of Inconel 625 Alloy by CMT Surfacing

WANG Xiao-ling<sup>1</sup>, ZHU Kai-yang<sup>1</sup>, GU Xian-feng<sup>1</sup>, DUAN Jun-jie<sup>2</sup>, YANG Ke<sup>1,3</sup>,  
ZOU Xiao-dong<sup>3</sup>, LI Wei<sup>4</sup>, YI Jiang-long<sup>3</sup>

收稿日期: 2023-03-21

Received: 2023-03-21

基金项目: 广东省粤港澳大湾区国际科技创新中心建设项目 (2022A0505050052); 广东省基础与应用基础研究基金 (2021A1515011756)

Fund: Research Program of Guangdong Province(2022A0505050052); Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation(2021A1515011756)

作者简介: 王晓玲 (1978—), 男, 工程师, 主要研究为锅炉防磨防爆管理及四管材料的防磨创新应用。

**Biography:** WANG Xiao-ling(1978-), Male, Engineer, Research focus: boiler anti-wear and explosion-proof management and innovative anti-wear application of four-tube materials.

通讯作者: 易江龙 (1984—), 男, 博士, 正高级工程师, 主要研究方向为先进焊接材料。

**Corresponding author:** YI Jiang-long (1984-), Male, Doctor, Professor, Research focus: advanced welding materials.

引文格式: 王晓玲, 朱开阳, 顾先锋, 等. 稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 CMT 堆焊 Inconel 625 合金显微组织和抗高温氧化性能影响[J]. 精密成形工程, 2023, 15(7): 190-199.

WANG Xiao-ling, ZHU Kai-yang, GU Xian-feng, et al. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  on Microstructure and High-temperature Oxidation Resistance of Inconel 625 Alloy by CMT Surfacing[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2023, 15(7): 190-199.

(1. Guoneng Fuquan Power Generation Co., Ltd., Guizhou Fuquan 550501, China; 2. Pourin Special Welding Technology Co., Ltd., Guangdong Jiangmen 529728, China; 3. China-Ukraine Institute of Welding, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 4. Beijing Jinwei Welding Materials Co., Ltd., Beijing 102200, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the effect of rare earth oxide on the microstructure evolution and properties of nickel-based alloy by CMT surfacing. First of all, the electrostatic self-assembly process was used to prepare 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 flux-cored welding wire, and Inconel 625 and 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 nickel-based alloy samples were manufactured by CMT surfacing process. The effects of microstructure, microhardness, tensile strength, and high-temperature oxidation resistance were systematically analyzed. The microstructure of Inconel 625 surfacing sample was refined after addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, changing from columnar crystal to equiaxed crystal. The matrix structure was mainly composed of  $\gamma$ -Ni solid solution and a small amount of Laves phase, and the Laves phase size of nickel-based alloy with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was larger. With the addition of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the microhardness value increased from (235.97±2.99) HV0.3 to (246.53±4.10) HV0.3. The tensile strength increased from 543.12 MPa to 564.25 MPa. Under the high-temperature oxidation test conditions, the oxidation weight gain rate of CMT surfacing 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 sample was significantly lower than that of the original Inconel 625 sample. The microhardness and tensile strength are improved to a certain extent based on the fine grain strengthening and the transformation from columnar crystal to equiaxed crystal caused by the addition of rare earth La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the process of high-temperature oxidation, rare earth La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can also serve as the nucleation site of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide, promote the growth of dense Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide film, and correspondingly improve the high-temperature oxidation resistance.

**KEY WORDS:** nickel-based high-temperature coating; additive manufacturing; rare earth oxide; CMT; high-temperature oxidation

“十四五”是我国能源革命和转型的关键时期, 面向“双碳”目标, 新能源替代、节能减排、资源循环利用等将成为必然选择。近年来, 我国每年产生近 10 亿 t 的垃圾, 大量的垃圾对环境造成的污染日益严重。垃圾焚烧发电具有减量化、无害化和可资源利用的特点, 已成为目前主流的垃圾处理方式。由于生活垃圾组成复杂, 焚烧后会产生大量 HCl 及 Cl<sub>2</sub>, 同时还会有高腐蚀性的熔盐生成并附着在焚烧炉的换热管壁上。这些物质在高温环境下会不断与管道基体发生反应, 使换热管管壁被腐蚀, 进而引起管壁减薄, 当减薄到临界值后, 在蒸气介质的持续作用下, 有可能引发爆管事故, 这会产生直接的经济损失和人身伤害。现有研究及实际应用情况表明, 在焚烧炉管壁熔覆耐高温、抗腐蚀的防护材料, 可显著提升换热管的抗高温腐蚀能力, 延长换热管寿命并减小事故发生的概率。同时, 防护涂层的使用还需考虑提升现有焚烧炉管内的介质温度, 即在电厂规划设计时就通过提高主蒸气参数, 进而提升汽轮机发电效率, 达到降本增效的目的。

目前国内多家垃圾焚烧发电厂选择采用 Inconel 625 为管壁防护材料, 在换热管、水冷壁管等易发生高温腐蚀的外壁进行堆焊防护。从近几年防护后的管道实际运行状况来看, 水冷壁防护涂层的抗腐蚀和延寿效果十分显著。然而, 垃圾焚烧炉过热器部分的管壁腐蚀依然严重。为进一步提升垃圾焚烧炉换热管的高温腐蚀防护性能, 国内外学者研发了多种新型合金防护材料。Li 等<sup>[1]</sup>采用激光熔覆工艺在 Inconel 625 表面制备了 NiCoCrAlYSi 涂层, 并采用强流脉冲电

子束 (HCPEB) 对涂层表面进行了辐照处理, 结果表明, 在 1 000 °C 氧化 100 h 后, 涂层表面形成了稳定、连续并缓慢生长的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 热生长氧化物 (TGO), 与未进行辐照处理的原始涂层相比, 热生长氧化物的生长速度降低了 43.9%。Ardali 等<sup>[2]</sup>采用热喷涂工艺在 Inconel 625 表面制备了 NiCrAlSiTaY 涂层和 NiCrAlSiTaY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层, 研究表明, 单一的 NiCrAlSiTaY 涂层能提升 Inconel 625 基体的热防护性能, 而双层的 NiCrAlSiTaY/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合涂层具有最低的热氧化增重。综合来看, 上述研究主要通过 Inconel 625 合金中添加一定量的 Al 以及 Y 元素, 从而形成具有保护性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 连续膜或是促进保护性 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 层的形成并提高氧化膜的黏附性, 进而提升 Inconel 625 合金的抗高温腐蚀性能。为进一步提升镍基防护涂层的综合性能, 国内外学者针对颗粒增强的镍基复合涂层也开展了大量工作, 包括 WC、TiC、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稀土氧化物等颗粒。Zhou 等<sup>[3]</sup>采用激光熔覆工艺制备了颗粒增强的 Inconel 625 复合涂层, 分别研究了添加碳化钨 (WC) 和碳纳米管 (CNTs) 对显微组织和性能的影响规律, 研究表明, 颗粒增强的 Inconel 625 复合涂层具有更好的润湿性, 力学性能也有较大提升。与 Inconel 625 涂层相比, 添加碳化钨和碳纳米管的复合涂层的屈服强度分别提升了 36.3% 和 23.4%。其中 WC/Inconel 625 复合涂层的显微硬度增加到 589HV。刘佳等<sup>[4]</sup>采用激光熔覆工艺制备了含有稀土 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Ni 基 WC 熔覆层, 结果表明, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加能增强熔池流动性、洁净熔覆层, 同时可以提高熔覆层的硬度和耐磨性能, 当添加量为

1.0% (质量分数) 时, 复合涂层的缺陷最少, 耐磨性能最佳。Zhao 等<sup>[5]</sup>研究了稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 Ni60A 复合涂层显微组织和耐磨性能的影响, 结果表明, 稀土 La 能洁净熔覆金属, 同时易在晶界处偏析, 抑制枝晶生长, 起到细化基体组织的效果。复合涂层的显微硬度是基体的 4 倍以上, 磨损率比基体的 1/10 还低。

与现有垃圾焚烧发电厂管壁表面防护采用的传统电弧堆焊工艺 MIG 焊 (熔化极惰性气体保护焊)、MAG 焊 (熔化极活性气体保护焊) 相比, 冷金属过渡 (Cold Metal Transfer, CMT) 堆焊工艺具有焊接过程工艺稳定、热输入小及稀释率低等优点。与激光熔覆工艺相比, CMT 堆焊工艺成本低且焊接效率高, 综合来看, CMT 堆焊工艺可制备稀释率低及综合性能优异的防护涂层, 并在垃圾焚烧发电厂管壁表面防护领域获得了大规模应用<sup>[6-7]</sup>。因此, 本文采用 CMT 堆焊工艺制备 Inconel 625 镍基合金试样, 并系统研究添加稀土氧化镧对 Inconel 625 堆焊层显微组织和抗高温腐蚀性能的影响机制, 以期对垃圾焚烧发电厂耐高温抗蚀防护层的开发和应用提供理论支撑。

## 1 试验

### 1.1 材料

选择 12Cr1MoV 钢为堆焊基板材料, 其化学成分如表 1 所示, 尺寸为 150 mm×100 mm×15 mm。堆焊前采用砂轮机对板材表面进行机械打磨, 除去表层氧化膜后用酒精擦拭清洗表面。

表 1 堆焊基板 12Cr1MoV 钢的化学成分  
Tab.1 Chemical composition of 12Cr1MoV steel of surfacing substrate wt.%

C	Cr	Mo	V	Mn	Si	P	S	Fe
0.09	1.1	0.28	0.22	0.62	0.20	≤0.03	≤0.03	Bal.

为研究添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  氧化物对 Inconel 625 合金的影响规律, 试验中先采用静电自组装工艺制备均匀负载有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的镍基复合粉末, 再将复合粉末添加至 Inconel 625 药芯焊丝中。制备含有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的镍基复合粉末的静电自组装工艺如下: (1) 取粒径为 100~200 目的纯镍粉, 将其分散在 1 000 mL 乙醇水溶液 (质量比为 1:1) 中, 按照质量分数为 1% 的比例添加; (2) 将上述溶液在磁力搅拌器上搅拌 10 min, 加入 10 mL 的 3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES), 在室温下搅拌 1 h 后升温至 60 °C 继续搅拌 6 h, 待充分反应后, 将溶液进行真空抽滤, 并分别用乙醇和去离子水充分洗涤 3 遍, 以去除未反应的残留物, 制备得到带有正电荷的镍粉末; (3) 在另一容器中加入去离子水, 随后加入十二烷基硫酸钠, 制备质量分数为 2% 的十二烷基硫酸钠水溶液, 接着按照每 1 g WC 分散在 1 000 mL 十二烷基硫酸钠水溶液的比例添加  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 在室温条

件下超声分散 30 min, 得到分散有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的水溶液; (4) 将第 (2) 步骤制备的带有正电荷的镍粉末加入去离子水中, 在冰水浴中超声分散 30 min, 在不断搅拌作用下, 将分散有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的水溶液缓慢加入镍粉水溶液中, 在室温下搅拌 1 h、真空抽滤后放入冷冻干燥机中进行干燥, 12 h 后获得所需质量比的  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Ni 复合粉末。

本文  $\text{La}_2\text{O}_3$  的质量分数为 1%, 按照此添加量在 Inconel 625 药芯焊丝中加入所需的镍基复合粉末, Inconel 625 药芯焊丝和添加有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 药芯焊丝由北京金威焊材有限公司提供, 镍基药芯焊丝熔敷金属的化学成分如表 2 所示。

表 2 镍基药芯焊丝熔敷金属的化学成分  
Tab.2 Chemical composition of Ni-based flux-cored welding wires wt.%

Base metal	Cr	Mo	Nb	Fe	Si	Ni
Inconel 625	20.70	8.70	3.43	2.16	0.45	Bal.
$\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625	20.00	8.72	3.23	1.61	0.32	Bal.

### 1.2 方法

采用 KUKA 六轴联动机器人 (KUKA KR60HA) 和焊机 (CMT Advance 4000 R nc) 进行镍基合金的堆焊, 沿着 y 轴方向进行堆焊。堆焊层间温度为 (100±10) °C, 采用 Ar (体积分数为 80%) + CO<sub>2</sub> (体积分数为 20%) 为保护气体, 气流量为 18 L/min, 焊接速度为 0.42 m/min, 送丝速度为 6 m/min, 焊接电流为 115~125 A, 焊接电压为 18~21 V。

### 1.3 微观组织及性能

通过线切割设备将制备的堆焊样品沿纵截面切成 10 mm×10 mm×8 mm 的金相试样, 具体取样位置如图 1 中位置 1 所示, 随后使用 SiC 金相砂纸进行打磨、抛光。使用王水溶液 (HCl 和 HNO<sub>3</sub> 的体积比为 3:1) 进行腐蚀, 腐蚀时间约为 25 s, 随后观察组织。利用光学显微镜 (OM, Ario Imger M2m) 和扫描电子显微镜 (SEM, Gemini SEM 300) 观察堆焊层的表面形貌与微观组织。采用 SmartLab X 射线衍射仪 (XRD, 日本 Rigaku Global 公司) 对堆焊层进行物相分析, 角度范围为 10°~90°, 步长为 0.01°, 利用 Jade 软件对结果进行标定。使用维氏硬度计 (WILSON VH1205) 以 300 g 的载荷和 10 s 的保压时间测量镍基合金堆焊层的维氏硬度, 显微硬度的取样位置如图 1 中位置 2 所示。

对堆焊后的墙体试样进行抗拉强度和伸长率测试, 按照图 1 所示的示意图尺寸进行板条状拉伸试样取样。抗拉强度值等于拉伸试样断裂前的最大加载力  $F$  与拉伸试样拉伸前截面积  $S$  的比值。在图 1 所示平行于堆焊方向的位置取拉伸件。在室温条件下使用万

能试验机 (HVS-1000Z) 以 1 mm/min 的拉伸速度对镍基合金堆焊层进行拉伸试验, 试样的拉伸结果为 3 个试样的平均值。

在 CMT 堆焊的墙体试样中进行取样以进行高温氧化试验, 取样的尺寸为 20 mm×10 mm×3 mm, 具体取样位置如图 1 中位置 3 所示, 采用 200<sup>#</sup>—2000<sup>#</sup> 的 SiC 金相砂纸对截取试样的 6 个面进行逐级打磨, 并进行抛光处理和表面清洗, 以保证高温试样表面洁净、光滑。采用 CMT 堆焊的 2 组试样, 每组分别取 3 个平行试样。高温氧化试验在普通的高温马弗炉中进行, 分别保温 1、5、10、25、50、75、100、150 h 后, 将样品取出, 冷却后对 3 组平行样进行称重并取其平均值, 即得到 CMT 堆焊试样高温氧化试验增加的质量。在高温试验完成后, 采用 SEM 直接观察表面氧化物的形貌和成分, 通过 XRD 和 XPS 测试推测形成的氧化物物相和组成。同时, 对高温氧化后的试样进行冷镶嵌, 经过金相试样的磨抛处理后, 确定表面氧化物的组成、厚度及元素分布情况。

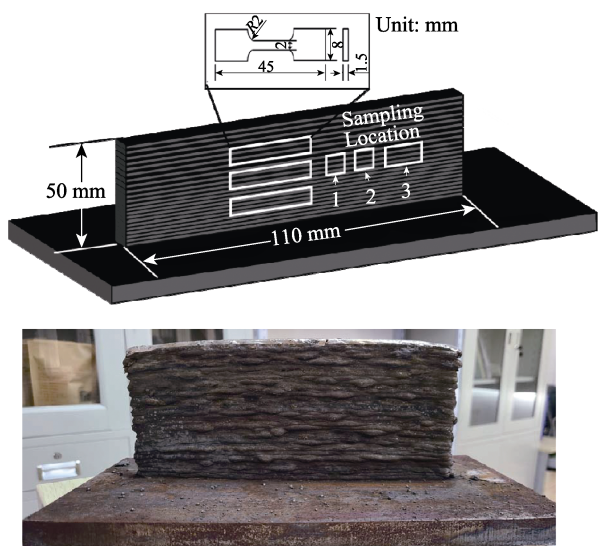


图 1 性能测试试样取样和尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram for sampling and size of performance test samples

## 2 结果与分析

采用 CMT 堆焊工艺制备的不同镍基堆焊试样的金相组织如图 2 所示, 由图 2a 可知, 未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的原始 Inconel 625 堆焊试样的金相组织为典型的电弧增材镍基合金组织。在金相组织观察区域中未发现明显的气孔、夹杂及未熔合缺陷, 组织主要由沿着高度方向生长的粗大柱状晶组成, 亦能观察到明显的熔池交界处。对比来看, 添加有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 堆焊试样的金相组织明显细化, CMT 电弧增材的典型柱状晶组织转变为无明显取向生长的等轴晶组织, 在金相组织观察的区域内同样没有观察到明显的冶

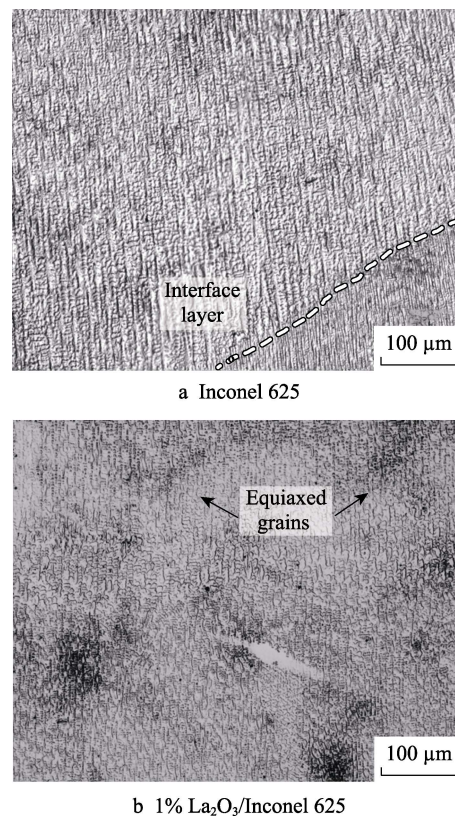


图 2 CMT 堆焊镍基合金金相组织

Fig.2 OM micrographs of Ni-based alloy by CMT surfacing: a) Inconel 625; b) 1wt.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625

金缺陷, 如图 2b 所示。

为进一步明确添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  对 CMT 堆焊 Inconel 625 显微组织的演变规律, 对堆焊试样进行 SEM 显微组织观察, 具体结果如图 3 所示。与图 2 的金相组织类似, 添加有  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 CMT 堆焊镍基合金的组织晶粒显著细化, 且由柱状晶转变为等轴晶, 在 2 种堆焊试样的晶界处均未观察到显微裂纹缺陷。研究表明, La 元素的添加能提高镍基合金的凝固温度, 降低其凝固区间, 抑制枝晶的生长。此外,  $\text{La}_2\text{O}_3$  的熔点为 2 500  $^{\circ}\text{C}$ , 在 CMT 熔池凝固过程中可作为  $\gamma$ -Ni 固溶体的异质形核剂, 降低凝固界面能和枝晶生长速度, 同时诱导柱状晶往等轴晶转变<sup>[8-10]</sup>。如图 3b 和图 3d 所示, 晶界处有大量第二相析出, 包含具有圆形和长条形形貌的颗粒。为确定基体相和晶界处第二相析出相成分, 选择基体相和具有不同形貌的第二相颗粒进行 SEM-EDS 的组织 and 成分分析, 其结果如图 4 所示。

CMT 堆焊 Inconel 625 合金典型区域的 SEM 图和 EDS 元素分布如图 4 所示。由 SEM 和 EDS 元素分布结果可知, 其显微组织主要由灰色富含 Ni 和 Cr 的  $\gamma$  基体相和亮白色富含 Nb 和 Mo 的不规则条状 Laves 相组成。图 4 中点 1 和点 2 的 EDS 能谱如表 3 所示, 表 3 中点 1 的能谱结果表明, 基体相为  $\gamma$ -Ni 固溶体, 大量的 Cr 元素和少量的 Mo 和 Fe 元素倾向于分配到  $\gamma$  相中, 从而稳定基体奥氏体  $\gamma$  相。对比来看, 点 2 中的 Ni 和 Cr 元素含量较低, 而 Nb 和 Mo

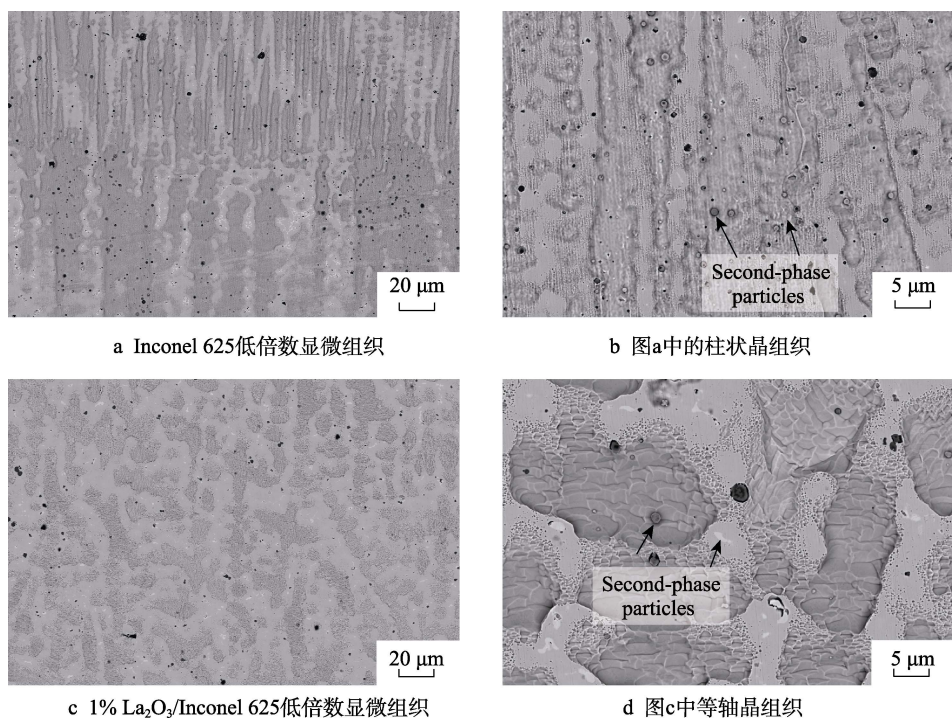


图3 CMT堆焊镍基合金SEM组织

Fig.3 SEM micrographs of Ni-based alloy by CMT surfacing: a) low magnification microstructure of Inconel 625; b) columnar crystal microstructure in a; c) low magnification microstructure of 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625; d) equiaxed crystal microstructure in c

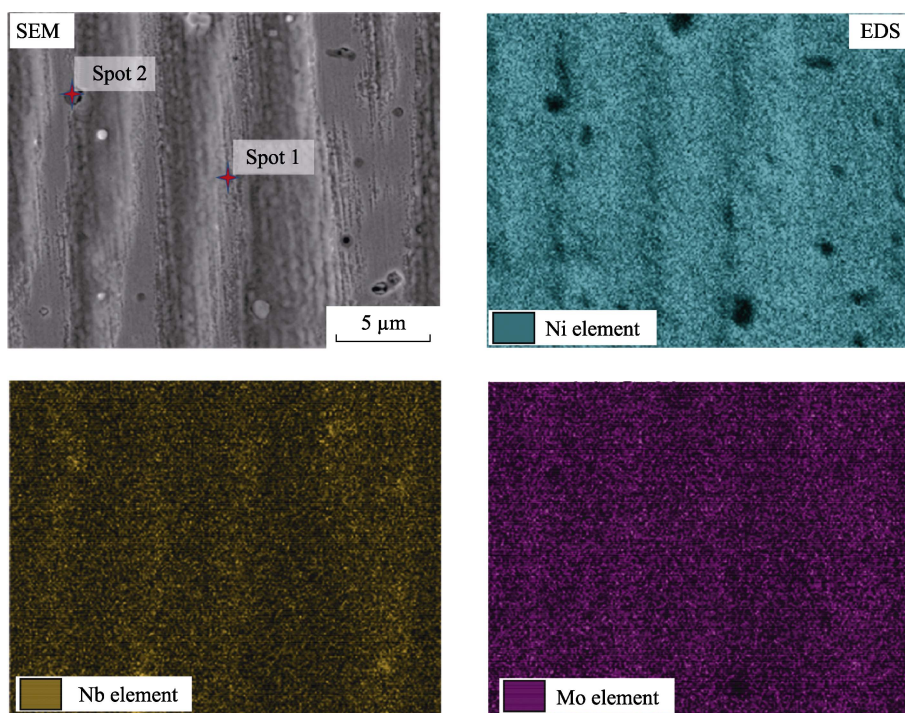


图4 CMT堆焊Inconel 625合金典型区域SEM图和EDS元素分布

Fig.4 SEM micrographs and EDS element distribution of typical area of Inconel 625 alloy by CMT surfacing

2种元素的含量有所增加,其中Nb元素的原子数分数为13.74%,Mo元素的原子数分数为11.60%。研究表明,当Inconel 625镍基合金中Nb和Mo元素发生偏聚,且Nb元素的原子数分数超过10%时,可推测该相为Laves相<sup>[11-15]</sup>。

表3 图4中点1和点2的EDS能谱  
Tab.3 EDS spectra of spot 1 and spot 2 in Fig.4 at.%

Test point	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
1	58.78	30.12	5.74	3.75	1.61
2	47.44	18.79	11.60	13.74	8.42

CMT 堆焊 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 试样典型区域 SEM 图和 EDS 元素分布如图 5 所示。可以看出, 与未添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Inconel 625 堆焊试样相比, 添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Inconel 625 堆焊试样的基体组织仍为富含 Ni 和 Cr 的  $\gamma$ -Ni 固溶体, 少量的 Mo、Nb 和 Fe 作为奥氏体基体相的稳定元素。对比来看, 在添加了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Inconel 625 堆焊试样中, Nb 和 Mo 的偏析进一步加剧, 枝晶间生长的富含 Nb 和 Mo 的不规则条状 Laves 相更为粗大。图 5 中点 3 和点 4 的 EDS 能谱如表 4 所示, 可以看到, 添加了 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Inconel 625 堆焊试样的 Nb 元素的原子数分数为 27.44%, Mo 元素的原子数分数为 14.34%。

为进一步确认图 3 中 2 种堆焊试样的 SEM 显微组织, 观察大量圆形第二相的颗粒形貌及元素分布, 对 CMT 堆焊 Inconel 625 和 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 试样中圆形第二相颗粒做进一步 SEM-EDS 分析, 结果分别如图 6 和表 5 所示。结果表明, 在堆焊层中均观察到圆形第二相颗粒析出, 尺寸大小为 0.3~0.8  $\mu\text{m}$ 。两者相比, 在 Inconel 625 显微组织观察区域中圆形第二相颗粒析出相的数量更多。结合圆形颗粒 EDS 能谱分析结果可知, 该颗粒主要成分为 O、Ni、Cr、Ti 和 Al 等元素, 除去基体  $\gamma$ -Ni 固溶体中的 Ni 和 Cr 元素外, 推测该颗粒主要为 Ti 和 Al 的氧化物。这主要与镍基药芯焊丝中加入的金红石和铝矾土造渣

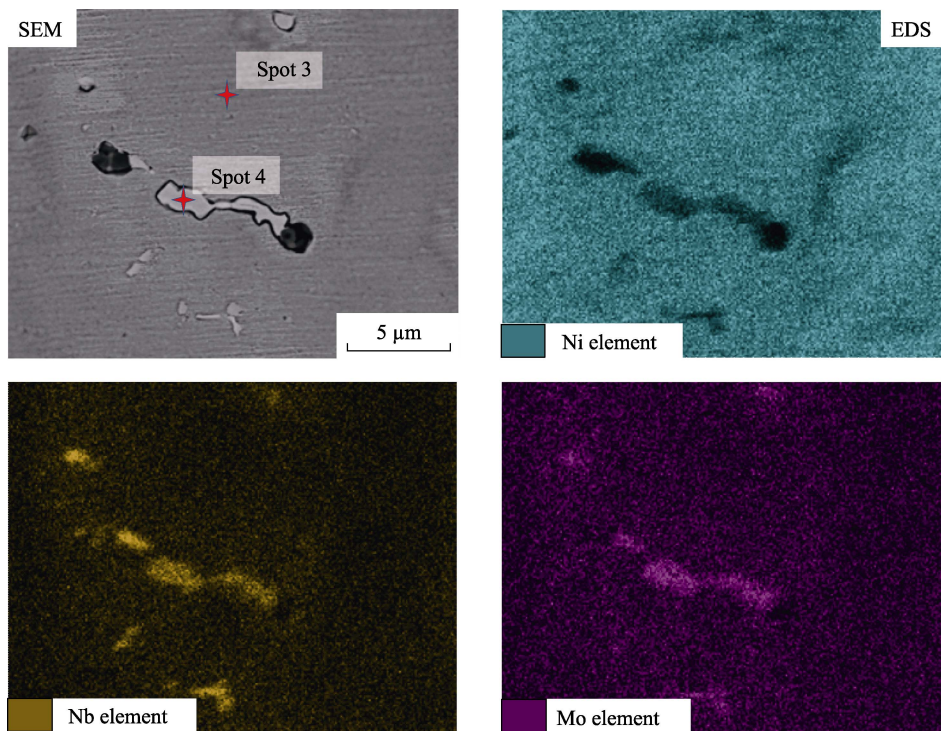


图 5 CMT 堆焊 1% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 试样典型区域 SEM 图和 EDS 元素分布

Fig.5 SEM micrographs and EDS element distribution of typical area of 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625 sample by CMT surfacing

表 4 图 5 中点 3 和点 4 的 EDS 能谱

Tab.4 EDS spectra of spot 3 and spot 4 in Fig.5 at.%

Test point	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
3	58.62	31.17	5.41	3.04	1.76
4	34.49	18.53	14.34	27.44	5.20

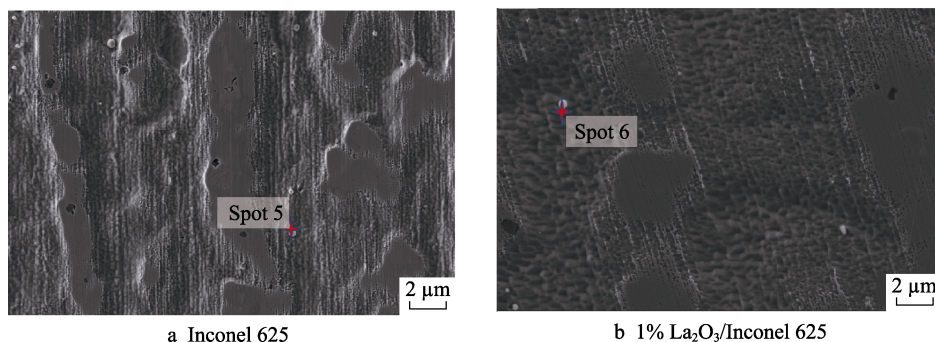


图 6 CMT 堆焊镍基试样第二相颗粒 SEM 图

Fig.6 SEM micrographs of the second-phase particles in Ni-based sample by CMT surfacing: a) Inconel 625; b) 1wt.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Inconel 625

表5 图6中点5和点6的EDS能谱  
Tab.5 EDS spectra of spot 5 and spot 6 in Fig.6

Test point	Ni	Cr	Nb	Ti	Al	Si	O
5	2.73	15.34	0.93	9.85	5.34	0.78	65.02
6	13.20	18.68	1.04	6.47	3.11	0.26	57.24

剂有关,研究表明,在电弧作用下,药芯中的金红石和铝矾土一方面会形成钛酸铝的复合氧化物熔渣,对熔池进行保护,另一方面,熔池中的液态金属会与熔渣产生交互作用,未溢出的钛铝复合氧化物保留在熔池中,最终形成圆形的夹杂物颗粒<sup>[16-18]</sup>。

沿着 CMT 堆焊墙体生长方向,从基板到堆焊墙体不同高度的显微硬度如图 7 所示。可以看到,不同镍基 CMT 堆焊层的显微硬度不同。当添加了稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  时,显微硬度值显著提升,从 Inconel 625 堆焊试样的  $(235.97 \pm 2.99)$  HV0.3 增加到 1%  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Inconel 625}$  堆焊试样的  $(246.53 \pm 4.10)$  HV0.3。显微硬度的提升一方面与稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加对堆焊试样产生的晶粒细化作用有关,另一方面也与 1%  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Inconel 625}$  堆焊试样中存在较大尺寸的 Laves 相有关。研究表明,因 Laves 相为一种脆性金属间化合物,硬度较大,因此枝晶间存在尺寸较大的 Laves 条带,会引起镍基合金显微硬度数值波动和提升<sup>[19]</sup>。

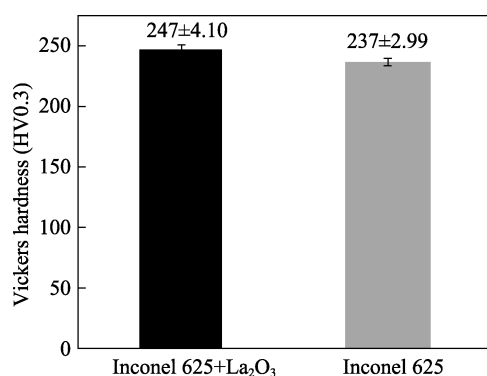


图7 沿着 CMT 堆焊墙体生长方向的镍基试样平均显微硬度  
Fig.7 Vickers hardness values of Ni-based sample along CMT surfacing direction

沿着 CMT 堆焊方向位置取样的拉伸试样应力-应变曲线如图 8 所示。可以看到, CMT 堆焊 Inconel 625 合金试样的抗拉强度为 543.12 MPa, 伸长率为 29.80%, 而 CMT 堆焊 1%  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Inconel 625}$  试样的抗拉强度为 564.25 MPa, 伸长率为 40.82%。二者的抗拉强度值均低于铸态 Inconel 625 合金的抗拉强度值, 强度的差值一方面是由于 CMT 堆焊试样中存在有一定量的 Laves 脆性相, 另一方面也与堆焊试样中还存在有大量夹杂物有关。对比来看, 添加 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的镍基合金试样的力学性能和伸长率均有一定程度的提升, 这一方面归因于  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加产生了晶粒细化效果, 另一方面柱状晶向等轴晶转变, 在一定程度上降低了 CMT 堆焊 Inconel 625 合金试样显微组织中

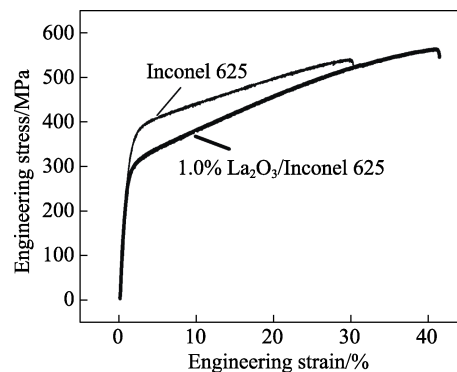


图8 沿着 CMT 堆焊方向位置取样的拉伸试样应力-应变曲线

Fig.8 Stress-strain curves of the tensile samples along CMT surfacing direction

沿着生长高度方向的柱状晶性能的各向异性,使其在平行于堆焊方向的拉伸性能也有一定的提升<sup>[7,20]</sup>。

CMT 堆焊镍基试样在 700 °C 下的高温氧化动力学曲线如图 9 所示,该曲线表现出典型的抛物线氧化规律。在本试验的氧化初期,即 1~25 h 阶段,2 种试样的氧化质量增加得都比较明显,呈现质量陡增的现象。这与氧化前期试样表面经磨抛后氧化物较少有关。随着氧化时间的延长,氧化后期 2 组试样氧化质量增加得都较为平缓,在 100~150 h 的氧化阶段,几乎不再增加质量。这主要是因为随着氧化时间的增加,试样表面的氧化膜厚度增加,降低了基体试样的氧化速度。同时,氧化膜厚度的增加会阻碍空气中的氧向基体合金内部进一步扩散,同时也会阻止基体合金中的金属元素向表面扩散,进而阻止了进一步氧化,因此在高温氧化的试验后期, CMT 堆焊镍基试样的氧化速率较为平稳<sup>[21]</sup>。对比两者的氧化动力学曲线可以看出,在氧化过程的前期(约 10 h), CMT 堆焊

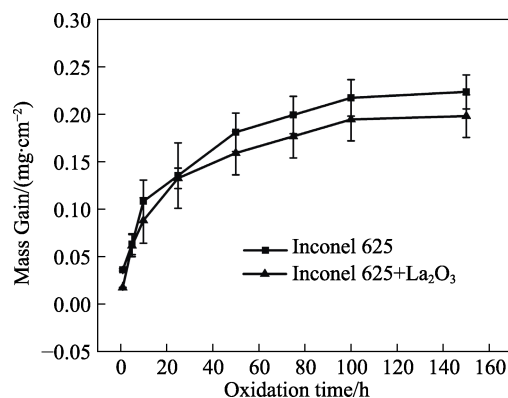
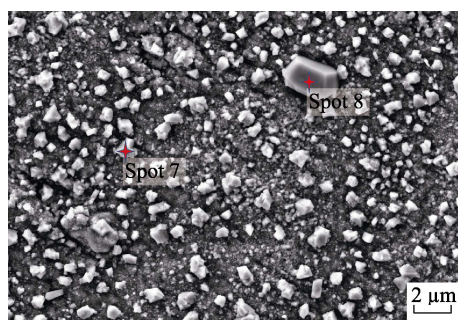


图9 CMT 堆焊镍基试样在 700 °C 下的高温氧化动力学曲线  
Fig.9 Oxidation kinetics curves of Ni-based samples by CMT surfacing at temperature of 700 °C

1% $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的高温氧化动力曲线的斜率明显大于未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 合金的, 表明添加了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的试样在氧化前期更为活跃, 在合金表面迅速形成氧化层。这主要与稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  具有较低的吉布斯自由能, 在氧化初始阶段会优先在镍基表面生成有关<sup>[8]</sup>。在 10 h 以后的氧化后期, CMT 堆焊 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的氧化速率都明显小于未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 原始试样的氧化速率。

CMT 堆焊镍基试样 700 °C 氧化 150 h 后表面的 SEM 图如图 10 所示。对比两者的氧化膜微观形貌可以看到, 未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 原始试样表面的氧化物较为疏松, 而 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样表面的氧化物较为致密。图 10a 中的表面氧化物主要有 2 种形态, 包括大量的粒状物和少量具有棱角形貌的大尺寸颗粒。图 10 中的测试点 EDS 能谱如表 6 所示。经 EDS 能谱分析, 点 7 主要为含 Cr 的氧化物, 而点 8 为含有 Cr 和 Ni 的复合氧化物。研究表明, Inconel 625 镍基合金高温氧化后主要形成了稳定的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物和具有尖晶石结构的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  复合氧化物。其中  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  复合氧化物主要是由氧化初期形成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{NiO}$  氧化物经过进一步的固相反应而形成的<sup>[22-24]</sup>。对比图 10b 可以看出, 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的氧化物尺寸较为均一, 经 EDS 能谱分析推测主要为富含 Cr 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的氧化物, 在点 10 还检测到少量的 Nb 和 Mo 氧化物。研究表明, 镍基高温合金表面形成的致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物有助于提升抗高温腐蚀性能,



a Inconel 625

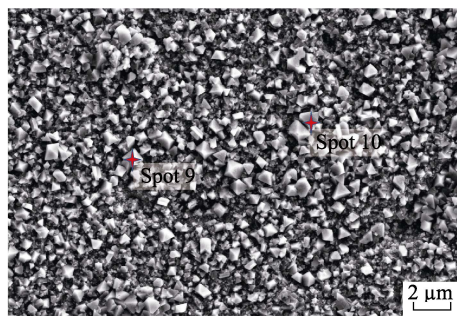
b 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625

图 10 CMT 堆焊镍基试样 700 °C 氧化 150 h 后表面的 SEM 图

Fig.10 SEM micrographs of Ni-based sample by CMT surfacing after oxidation at 700 °C for 150 h: a) Inconel 625; b) 1wt.%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625

而与  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物相比, 尖晶石相的  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  复合氧化物的抗高温腐蚀性能较弱<sup>[25]</sup>。而在 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样中, 由于稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  具有较低的吉布斯自由能, 在氧化初始阶段会优先在镍基表面生成, 并可在继续氧化过程作为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物的形核中心, 促进其生长, 因此在 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样中形成了大量的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜, 相应提升了其表面抗高温氧化性能。高温氧化前后 CMT 堆焊镍基试样的 XRD 图如图 11 所示。由于稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加量较少, 高温氧化前的 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的 XRD 谱图与 Inconel 625 试样的一致, 主要为 Ni 和 Cr 的  $\gamma$  基体相, 没有明显  $\text{La}_2\text{O}_3$  相的峰。经高温氧化后, Inconel 625 试样的表面氧化物主要由  $\text{NiO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相组成, 而添加 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$  的试样的表面氧化物主要由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相组成, 这与 SEM 和 EDS 观察到的结果一致。

表 6 图 10 中的测试点 EDS 能谱  
Tab.6 EDS spectra of test spot in Fig.10 at.%

Test point	O	Ni	Cr	Mo	Nb
7	66.73	3.13	29.44	—	0.70
8	67.27	21.38	11.36	—	—
9	67.94	2.67	29.39	—	—
10	62.18	3.74	33.47	0.34	0.26

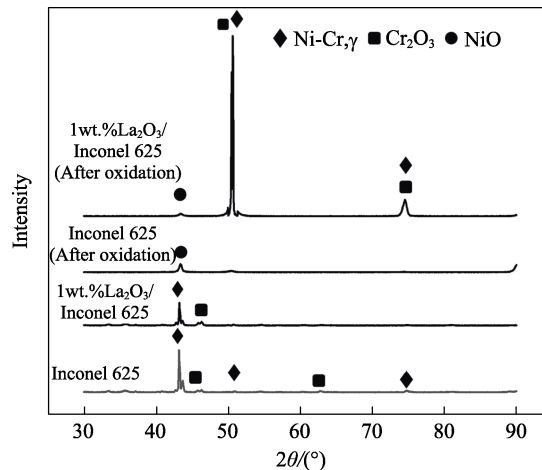


图 11 高温氧化前后 CMT 堆焊镍基试样的 XRD 图  
Fig.11 XRD patterns of Ni-based samples by CMT surfacing before and after high-temperature oxidation

### 3 结论

采用静电自组装工艺在 Inconel 625 药芯焊丝中添加质量分数为 1% 的  $\text{La}_2\text{O}_3$  稀土氧化物, 并采用 CMT 堆焊工艺制备了 Inconel 625 和 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 镍基合金试样。系统研究了稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加对 Inconel 625 显微组织、显微硬度、拉伸强度及抗高温氧化性能的影响, 阐明了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加对组织演变和抗高温性能的影响规律, 主要有以下结论。

1) 未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的原始 Inconel 625 堆焊试样的

金相组织为典型的电弧增材镍基合金组织,主要由沿着高度方向生长的粗大柱状晶组成。而添加了  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 堆焊试样的金相组织明显细化,柱状晶组织转变为无明显取向生长的等轴晶组织。两者的基体组织均为富含 Ni 和 Cr 的  $\gamma$ -Ni 固溶体,以及因 Nb 和 Mo 的偏析而导致在枝晶间生长的富含 Nb 和 Mo 的不规则条状 Laves 相。其中 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的 Laves 相尺寸更为粗大。

2) 随着稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加,显微硬度值显著提升,从 Inconel 625 堆焊试样的 ( $235.97 \pm 2.99$ ) HV0.3 增加到 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 堆焊试样的 ( $246.53 \pm 4.10$ ) HV0.3。显微硬度的提升一方面与稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  对堆焊试样产生的晶粒细化作用有关,另一方面也与 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 堆焊试样中存在较大尺寸的 Laves 相有关。

3) 由于稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  的添加产生了细晶强化和柱状晶往等轴晶的转变,CMT 堆焊 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的抗拉强度由原始 Inconel 625 合金试样的 543.12 MPa 增加到 564.25 MPa,伸长率也从 29.80% 升高到 40.82%。

4) 在本试验的高温氧化试验条件下 ( $700\text{ }^\circ\text{C}$ , 1~150 h), CMT 堆焊 1%  $\text{La}_2\text{O}_3$ /Inconel 625 试样的氧化速率明显小于未添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  的 Inconel 625 原始试样的。根据 SEM 和 EDS 能谱分析结果可知,添加的稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  可作为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化物的形核中心,进而促进了致密  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜的生长,相应提升了其表面的抗高温氧化性能。

#### 参考文献:

- [1] LI Xiang-cheng, ZHU Wen-kai, SHEN Hao, et al. Microstructures and High-Temperature Oxidation Behavior of Laser Cladded NiCoCrAlYSi Coating on Inconel 625 Ni-Based Superalloy Modified via High Current Pulsed Electron Beam[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 427: 127796.
- [2] ARDALI A M, LOTFI B. Evaluation of Metal Dusting Resistance of Thermal Sprayed NiCrAlSiTaY and NiCrAlSiTaY/Laser Re-Melted  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coatings on Inconel 625[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 448: 128894.
- [3] ZHOU Shao-wei, XU Tian-yu, HU Chang, et al. A Comparative Study of Tungsten Carbide and Carbon Nanotubes Reinforced Inconel 625 Composite Coatings Fabricated by Laser Cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 140: 106967.
- [4] 刘佳, 林晨, 徐欢欢, 等. 稀土  $\text{Y}_2\text{O}_3$  对激光熔覆 Ni 基 WC 熔覆层的组织与性能影响[J]. 应用激光, 2021, 41(5): 948-954.  
LIU Jia, LIN Chen, XU Huan-huan, et al. Effect of Rare Earth  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on the Structure and Properties of Laser Cladding Ni-Based WC Cladding Layer[J]. Applied Laser, 2021, 41(5): 948-954.
- [5] ZHAO Ning, TAO Li, GUO Hui, et al. Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladded Ni-Based Coatings with Nanometer  $\text{La}_2\text{O}_3$  Addition[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(8): 2092-2096.
- [6] 徐连勇, 邵春盛, 荆洪阳, 等. 焊接方法对镍基合金耐晶间腐蚀性能的影响[J]. 天津大学学报, 2023, 56(1): 11-17.  
XU Lian-yong, SHAO Chun-sheng, JING Hong-yang, et al. Effects of Different Welding Methods on the Intergranular Corrosion Resistance Performance of Nickel-Based Alloy[J]. Journal of Tianjin University, 2023, 56(1): 11-17.
- [7] 林筱鹏, 罗金山, 顾小燕, 等. 基于冷金属过渡的电弧熔丝增材 Inconel 625 合金的组织与性能研究[J]. 材料保护, 2022, 55(10): 17-23.  
LIN Xiao-peng, LUO Jin-shan, GU Xiao-yan, et al. Study on Microstructure and Properties of Inconel 625 Alloy Fabricated by CMT-Based Wire and Arc Additive Manufacturing[J]. Materials Protection, 2022, 55(10): 17-23.
- [8] QUAZI M M, FAZAL M A, HASEEB A S M A, et al. Effect of Rare Earth Elements and Their Oxides on Tribo-Mechanical Performance of Laser Claddings: A Review[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 549-564.
- [9] SHARMA S P, DWIVEDI D K, JAIN P K. Effect of  $\text{La}_2\text{O}_3$  Addition on the Microstructure, Hardness and Abrasive Wear Behavior of Flame Sprayed Ni Based Coatings[J]. Wear, 2009, 267(5/6/7/8): 853-859.
- [10] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L, et al. Rare Earth Elements Modification of Laser-Clad Nickel-Based Alloy Coatings[J]. Applied Surface Science, 2001, 174(3/4): 191-200.
- [11] 唐斌. CMT 电弧熔丝增材 Inconel 625 镍基合金组织性能及热处理工艺研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2022: 36-40.  
TANG Bin. Study on Microstructure, Properties and Heat Treatment Process of Inconel 625 Nickel-Based Alloy for CMT Arc Fuse Additive[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2022: 36-40.
- [12] JANAKI R G D, VENUGOPAL R A, PRASAD R K, et al. Control of Laves Phase in Inconel 718 GTA Welds with Current Pulsing[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2004, 9(5): 390-398.
- [13] LIANG Yao-jian, CHENG Xu, WANG Hua-ming. A New Microsegregation Model for Rapid Solidification Multicomponent Alloys and Its Application to Single-Crystal Nickel-Base Superalloys of Laser Rapid Directional Solidification[J]. Acta Materialia, 2016, 118: 17-27.
- [14] CHEEPU M, LEE C I, CHO S M. Microstructural Characteristics of Wire Arc Additive Manufacturing

- with Inconel 625 by Super-TIG Welding[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2020, 73(6): 1475-1479.
- [15] DINDA G P, DASGUPTA A K, MAZUMDER J. Laser Aided Direct Metal Deposition of Inconel 625 Superalloy: Microstructural Evolution and Thermal Stability[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 509(1/2): 98-104.
- [16] 朱官朋, 郭纯, 姚润钢. Al 对金红石型药芯焊丝熔敷金属组织性能的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(21): 24-27.  
ZHU Guan-peng, GUO Chun, YAO Run-gang. Influence of Al on Microstructure and Mechanical Properties of Weld Metal Deposited with Rutile-Type Flux Cored Wire[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(21): 24-27.
- [17] 刘政军, 武丹, 苏允海, 等. Al 元素对高强钢药芯焊丝焊缝金属组织和性能的影响[J]. 焊接, 2019(4): 60-64.  
LIU Zheng-jun, WU Dan, SU Yun-hai, et al. Influence of Aluminium Content on Microstructure and Mechanical Properties of Weld Metal with Flux-Cored Wires for High Strength Steel[J]. Welding & Joining, 2019(4): 60-64.
- [18] 谢卫平, 王欢, 陈纪城, 等. 熔渣含量对微渣气保护药芯焊丝性能的影响[J]. 机械制造文摘-焊接分册, 2020(3): 1-6.  
XIE Wei-ping, WANG Huan, CHEN Ji-cheng, et al. Effect of Slag Content on Performance of Micro-Slag Gas-Shielded Flux-Cored Wire[J]. Jixie Zhizao Wenzhai (Hanjie Fence), 2020(3): 1-6.
- [19] 高钰璧, 丁雨田, 孟斌, 等. Inconel625 合金中析出相演变研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(5): 13-22.  
GAO Yu-bi, DING Yu-tian, MENG Bin, et al. Research Progress in Evolution of Precipitated Phases in Inconel 625 Superalloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2020, 48(5): 13-22.
- [20] VIJAYAKUMAR M, MARISELVAN P, MUTHUKRISHNAN M, et al. Mechanical Properties of Deep Cryogenic Treated Ni-Al-B Alloy Fabricated by CMT Process[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 66: 731-737.
- [21] 谢霄, 王晓军, 夏天东. 稀土 Y 对  $\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{80}$  电热合金高温抗氧化性的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(4): 482-485.  
XIE Xiao, WANG Xiao-jun, XIA Tian-dong. Effects of Rare Earth Y on Oxidation Resistance of  $\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{80}$  Electrothermal Alloy at High Temperature[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(4): 482-485.
- [22] SONG Xiu, WANG Lei, LIU Yang, et al. Effects of Temperature and Rare Earth Content on Oxidation Resistance of Ni-Based Superalloy[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2011, 21(3): 227-235.
- [23] ZHANG Jian, LIU Zong-de, MA He-rong, et al. Effect of Si on High Temperature Oxidation Characteristics of Laser Cladding 625 Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(10): 3602-3610.
- [24] 陶明生, 任延杰, 黄杰, 等. 激光选区熔化与轧制 Inconel 625 合金的微观组织与高温氧化性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2022, 30(4): 1-10.  
TAO Ming-sheng, REN Yan-jie, HUANG Jie, et al. Microstructure and High Temperature Oxidation Properties of Inconel 625 Alloy Fabricated by Rolling and Selective Laser Melting[J]. Materials Science and Technology, 2022, 30(4): 1-10.
- [25] TIAN Zhi-hua, ZHAO Yong-tao, JIANG Ya-jun, et al. Microstructure and Properties of Inconel 625+WC Composite Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Rare Metals, 2021, 40(8): 2281-2291.

责任编辑: 蒋红晨