

DOI:10.11784/tdxbz202505001

电弧增材制备的 304L/TC4 梯度材料组织性能分析

王志江^{1,2}, 郝丽娅^{1,2}, 王颖^{1,2}, 刘焯¹

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300350; 2. 天津市现代连接技术重点实验室, 天津 300350)

摘要: 不锈钢与钛合金作为典型工程材料, 在航空航天、化工、电力、核能及海洋装备等领域应用广泛. 二者制备的梯度材料兼具多种优异性能, 但目前电弧增材制造(WAAM)技术制备不锈钢/钛合金梯度材料的强度尤其是拉伸强度较低. 为此, 利用丝材电弧增材制造技术制备以 IN625 为中间材料的 304L/TC4 梯度材料, 并在 IN625/TC4 过渡区域引入少量 Nb 元素控制相组成, 系统研究其微观组织、元素分布及力学性能. 结果显示: 以 IN625 为中间材料可以成功制备 304L/TC4 梯度材料, 在 304L/IN625 侧, 随着材料成分的变化, 相组成由 γ -Fe + α -Fe 逐渐转变为 γ -Ni, 在 IN625/TC4 侧, 由于 Ti-Ni 互溶性差, 各区域材料的相结构依次为 γ -Ni \rightarrow γ -Ni + TiNi₃ + (Cr, Mo) + Laves \rightarrow TiNi + TiNi₃ (短棒状) + (Cr, Mo) \rightarrow TiNi + TiNi₃ (网状) + (Cr, Mo) \rightarrow TiNi + Ti₂Ni + (Cr, Mo) \rightarrow β -Ti + Ti₂Ni \rightarrow β -Ti + Ti₂Ni + α -Ti \rightarrow β -Ti + α -Ti; 梯度材料由 304L 至 TC4 显微硬度整体呈现先上升后下降的趋势, 在 40%TC4 熔敷层硬度达最大值 812HV_{0.5}, 归因于该熔敷层大量网状 TiNi₃ 相及 TiNi₃ + (Cr, Mo) 相的形成; 梯度材料平均抗拉强度为 201 MPa, 平均伸长率为 1.9%, 断裂方式为脆性断裂, 断裂于首层 100%TC4 熔敷层, 该层主要相组成为 β -Ti + Ti₂Ni. 本研究提出了通过电弧增材制造技术制备以 IN625 为中间材料的 304L/TC4 梯度材料, 在一定程度上提升了不锈钢/钛合金结合强度, 为其在更广泛工程领域的应用提供了支撑.

关键词: 电弧增材制造; 304L/TC4 梯度材料; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG402

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2026)04-0389-09

Analysis of the Microstructure and Properties of the 304L/TC4 Gradient Material Prepared by Wire Arc Additive Manufacturing

Wang Zhijiang^{1,2}, Hao Liya^{1,2}, Wang Ying^{1,2}, Liu Xuan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin 300350, China)

Abstract: As typical engineering materials, stainless steel and titanium alloy are widely used in the aerospace industry, chemical engineering, electric power, nuclear energy, marine equipment, and other fields. The gradient materials prepared from these two materials exhibit multiple excellent properties. However, the strength, especially the tensile strength, of stainless steel/titanium alloy gradient materials prepared by wire arc additive manufacturing(WAAM) is relatively low. Therefore, the 304L/TC4 gradient material with IN625 as the intermediate material was prepared by WAAM, and a small amount of Nb was introduced to the IN625-to-TC4 transition region to control the phases. The microstructure, elemental distribution, and mechanical properties were systematically investigated. The results show that the 304L/TC4 gradient material can be successfully prepared with IN625 as the intermediate material. On the 304L/IN625 side, with the change in material composition, the phase gradually transitions from γ -Fe + α -Fe to γ -Ni. On the IN625/TC4 side, because of the poor mutual solubility of Ti-Ni, the phases in different zones are as follows in sequence: γ -Ni \rightarrow γ -Ni + TiNi₃ + (Cr, Mo) + Laves \rightarrow TiNi + TiNi₃ (short rod-like) + (Cr, Mo) \rightarrow TiNi + TiNi₃ (network-like) + (Cr, Mo) \rightarrow TiNi + Ti₂Ni + (Cr, Mo) \rightarrow β -Ti + Ti₂Ni \rightarrow β -Ti + Ti₂Ni + α -Ti \rightarrow β -

收稿日期: 2025-05-01; 修回日期: 2025-05-18.

作者简介: 王志江(1981—), 男, 博士, 副教授.

通信作者: 王志江, wangzj@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52375374, 52174369).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52375374, No. 52174369).

Ti + α -Ti. The microhardness of the gradient material from 304L to TC4 first increases and then decreases as a whole. The maximum hardness of 812HV_{0.5} is reached in the 40% TC4 deposit layer, which is attributed to the formation of a large number of network-like TiNi₃ phases and TiNi₃ + (Cr, Mo) phases in this deposit layer. The average tensile strength of the gradient material is 201 MPa, and the average elongation is 1.9%. The fracture mode is a brittle fracture, and the fracture occurs in the first layer of the 100% TC4 deposit layer, whose main phase is β -Ti + Ti₂Ni. This study proposes the preparation of 304L/TC4 gradient materials with IN625 as the intermediate material through WAAM, which improves the tensile strength of stainless steel/titanium alloy to some extent and provides support for its application in a wider range of engineering fields.

Keywords: wire arc additive manufacturing (WAAM); 304L/TC4 gradient material; microstructure; mechanical property

不锈钢与钛合金作为工程材料的典型代表,在航空航天、生物医疗及能源装备等领域占据不可替代的地位。TC4 钛合金以高比强度、优异的耐腐蚀性及生物相容性著称^[1-3],而 304L 不锈钢则具有高强度、良好的耐磨性和显著的低成本优势^[4]。二者制备的梯度材料可以在保证结构高强度、耐高温性及耐蚀性的同时,实现零件减重以及降低成本^[5],在航空航天、化工、电力、核能及海洋装备等领域有广泛应用。增材制造技术因其高度的设计灵活性,在梯度材料的制备中得到了广泛应用^[6-7]。在逐层熔敷过程中,通过灵活改变填充材料的合金成分或工艺参数,可使材料组织在微观层面逐步过渡,从而有效降低界面应力,并抑制有害金属间化合物的生成。

然而不锈钢与钛合金二者在热物理性质上存在显著差异,且在高温下反应易生成 Fe-Ti 金属间化合物,严重降低不锈钢/钛合金之间的强度。为解决这一问题,目前常采用的方法是添加中间层,以避免 Fe 和 Ti 大面积接触并发生反应生成金属间化合物。当前,针对不锈钢/钛合金梯度材料的研究主要集中于激光增材制造(laser additive manufacturing, LAM)技术^[8-10]。Onuike 等^[11]通过添加 Nb 中间层制备 TC4/SS410 梯度材料,两侧界面分别形成 β -Ti + Nb 和 FeNb 稳定相,所得到的梯度材料的界面剪切强度以及整体压缩屈服强度分别为 419 MPa 和 560 MPa。Sun 等^[12]通过 Ni 中间层制备了无裂纹的 316L/TC4 梯度材料,制备的试样平均强度达到 182 MPa, Ni 中间层/TC4 界面反应层由 TiNi₃、TiNi、Ti₂Ni 3 种金属间化合物反应层组成。此外,朱国强^[13]采用电子束熔

丝沉积(electron beam freeform fabrication, EBFF)制备添加 Cu 中间层的 TC4/SS316L 梯度材料时发现,在 TC4 与 Cu 的界面处出现了大量的 Cu-Ti 脆性相,所制备的试样最高拉伸强度仅为 151 MPa。Chen 等^[14]采用双丝电弧增材制造系统制备了 TC4/316L 梯度材料,但在 Fe 原子分数达到 50%时,由于形成 Fe₂Ti 金属间化合物,试样出现宏观裂纹,导致材料制备失效。目前对电弧增材制造(wire arc additive manufacturing, WAAM)技术制备不锈钢/钛合金梯度材料的研究尚浅,制备的不锈钢/钛合金梯度材料强度尤其是拉伸强度相对较低,严重限制其广泛应用。

与 LAM 和 EBFF 相比,WAAM 技术具有诸多优势。除了成形效率高、成本低、对零件尺寸的限制相对较少之外,由于丝材几乎全部被送入熔池,材料利用率大幅提高,并且能精确控制构件成分,充分确保梯度路径设计的灵活性^[15]。本文通过电弧增材制造技术制备以镍基高温合金 Inconel 625 (IN625)为中间材料的 304L/TC4 梯度材料,并在 IN625 与 TC4 过渡区域引入少量 Nb 元素控制相组成,系统研究其微观结构、元素分布和力学性能,以提升不锈钢/钛合金梯度材料强度,推动不锈钢/钛合金梯度材料在更广泛工程领域中的应用。

1 试验材料设备及方法

试验采用 200 mm × 100 mm × 10 mm 的 SS304 作为基板材料,试验材料包括直径为 1.2 mm 的 304L、IN625 和 TC4 丝材,其化学成分如表 1 所示。

表 1 试验基板与丝材的化学成分

Tab.1 Chemical composition of the test substrate and wire materials

%

材料	w _C	w _{Si}	w _{Ni}	w _{Cr}	w _{Mo}	w _{Nb}	w _{Ti}	w _{Fe}	w _{Al}	w _{Co}	w _V
SS304 基板	0.075	0.60	8.10	18.30	—	—	—	余量	—	—	—
304L 丝材	0.025	0.07	8.50	19.20	—	—	—	余量	—	—	—
IN625 丝材	0.040	0.06	余量	21.59	10.00	4.15	0.16	2.79	0.17	0.06	—
TC4 丝材	0.050	0.42	—	—	—	—	余量	0.10	6.10	—	4.07

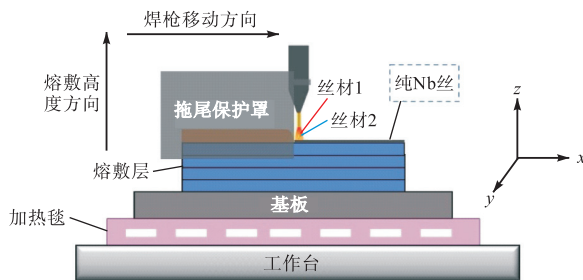
制备 304L/TC4 梯度材料的 WAAM 系统主要包括 Fronius International GmbH 公司设计制造的 Trans TIG 5000 Job G/F 电源、ABB IRB 2600 机器人、两台独立送丝机、由保护气体和拖尾保护罩组成的氩气保护系统以及预热加热毯。氩气保护系统采用纯度为 99.999% 的氩气,通过保护气体和拖尾保护罩为增材

过程提供稳定的氩气保护氛围,有效防止材料氧化。拖尾保护罩通过紧固件固定于焊枪上,通过独立气瓶从保护罩顶部通入氩气,对熔敷层冷却过程进行持续的气体保护。根据表 2 中工艺参数,制备从 304L 到 TC4 的梯度材料。制备过程及成形试样示意如图 1 所示。

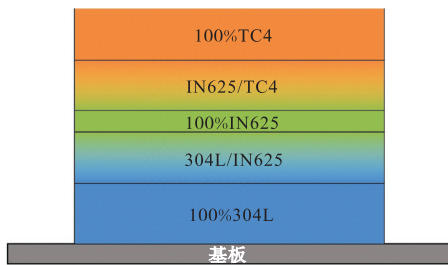
表 2 制备 304L/TC4 梯度材料工艺参数

Tab.2 Process parameters for preparing the 304L/TC4 gradient material

电流/A	熔敷速度/(mm/s)	热源保护气流速/(L/min)	拖尾保护气流速/(L/min)	预热温度/°C	钨极距工件距离/mm
130 ~ 135	2.0	15	25	400	6



(a) 制备过程示意



(b) 304L/TC4 梯度材料成形试样示意

图 1 304L/TC4 梯度材料制备过程及成形试样的示意

Fig.1 Schematic of the preparation process and the formed specimen of the 304L/TC4 gradient material

制备过程如下:先在基板上熔敷 8 层 100% 304L 熔敷层,电流为 130 A,送丝速度设定为 2.0 m/min;熔敷第 9 层时采用两台独立送丝机分别送入 304L 丝材和 IN625 丝材,304L 的送丝速度设定为 1.6 m/min,而 IN625 的送丝速度则为 0.4 m/min,电流为 130 A,制备 80% 304L + 20% IN625 熔敷层;之后每一层改变一次送丝速度(步长为 20%),直到 100% IN625 熔敷层,电流均为 130 A;随后两台独立送丝机分别送入 IN625 丝材和 TC4 丝材,送丝速度分别为 1.6 m/min 和 0.4 m/min,并在熔敷层上放置直径为 1.2 mm 的纯 Nb 丝,使得 Nb 元素能够均匀地引入到梯度材料中,依据所设定的工艺参数展开计算,所添加的 Nb 元素在总体中所占的体积分数大致为 5.67%;之后每一层改变一次送丝速度(步长为

20%),直到 100% TC4 熔敷层,电流均为 135 A;最后熔敷 6 层 100% TC4,电流为 135 A。送丝速度策略如图 2 所示。在送丝过程中双丝相对位置呈上下布局,以避免因两种丝材送丝速度差异较大而引发的大滴自由过渡,确保双丝几乎在同一位置被送入熔池,送丝速度较小的丝材可以和送丝速度较大的丝材一同进入熔池,并结合熔池搅拌作用,为两种焊丝熔化后及时充分地混合提供了条件^[16]。

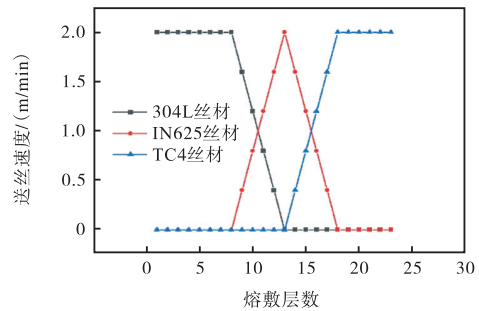


图 2 送丝速度策略示意

Fig.2 Schematic of the wire feeding velocity strategy

熔敷工序结束后,利用线切割设备对单壁墙的横截面(与水平方向相垂直)试样实施切割操作。取样的具体位置以及拉伸试样的尺寸详见图 3。之后对所获取样品的微观组织展开观察与分析,并开展显微硬度测试以及拉伸性能方面的测试工作,以评估 304L/TC4 梯度材料的性能。304L/TC4 梯度材料试样中 304L/IN625 过渡区域采用王水(10 mL HNO₃ + 30 mL HCl)擦拭腐蚀,IN625/TC4 过渡区域采用 Kroll 试剂擦拭腐蚀。各试样不同区域的微观组织观察采用蔡司 Smartzoom 超景深显微镜和蔡司 VERT A1 光学金相显微镜(optical microscope, OM)。运用 Thermo Fisher Scientific Quattro S 型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)搭配能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS),对微观组织形态、析出相的分布状况以及成分组成进行分析。在物相分析方面,使用 D8 Advanced 型 X 射线衍射仪

(X-ray diffraction, XRD), 该 XRD 测试所采用的衍射靶材为 Cu 靶, 射线类型为 $K\alpha$ 线. 测试过程中, 设定的工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围控制在 $20^\circ \sim 100^\circ$ 之间, 扫描速度保持为 $8^\circ/\text{min}$. 借助 HV-1000A 型维氏硬度计, 对各个试样的显微硬度开展测试与分析工作, 加载的载荷为 500g, 保压时间设定为 15 s. 通过 CSS-44001 型电子万能试验机, 对拉伸试样的拉伸性能进行测试, 测试期间的加载速率设定为 0.15 mm/min. 拉伸测试完成后, 利用 SEM 对拉伸断口形貌进行观测分析, SEM 测试条件及测试参数与微观组织试样相同.

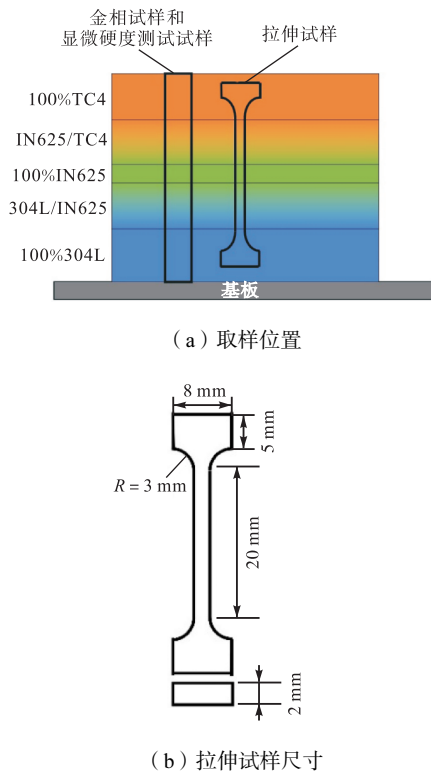


图 3 304L/TC4 梯度材料取样及拉伸试样示意

Fig.3 Schematic of the sampling of the 304L/TC4 gradient material and tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 304L/TC4 梯度材料宏观成形及组织分析

依据表 2 中列出的工艺参数, 成功制备了 304L/TC4 梯度材料单壁墙, 如图 4 所示, 熔敷层从下向上次序: 8 层为 100% 304L 熔敷层, 4 层 304L/IN625 梯度过渡熔敷层, 1 层 100% IN625 熔敷层, 4 层 IN625/TC4 梯度过渡熔敷层, 6 层 100% TC4 熔敷层. 所成形的 304L/TC4 梯度材料单壁墙墙体成形良好, 墙体未出现裂纹等宏观缺陷.

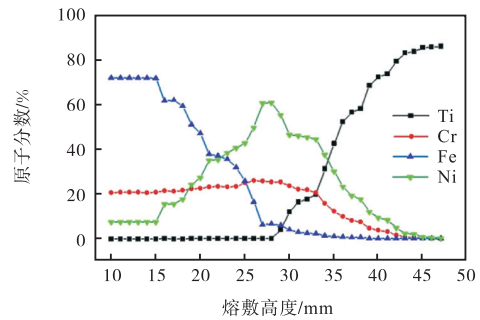
图 5 为 304L/TC4 梯度材料沿熔敷高度方向的



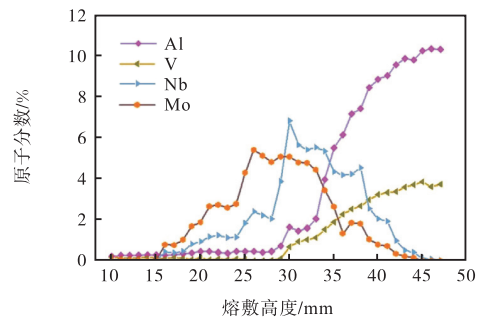
图 4 304L/TC4 梯度材料单壁墙试件

Fig.4 Thin-walled 304L/TC4 gradient material specimen

元素分布 EDS 扫描结果, 整个梯度区域的元素组成与预定的组成基本相符. 如图 5(a) 所示, Ti、Cr、Fe、Ni 等合金高含量元素沿熔敷高度方向呈现出明显的梯度变化趋势. 在 304L/IN625 侧, Fe 元素的比例随着熔敷高度的增加而逐渐减少, 与此同时, Ni 元素的比例随着熔敷高度的增加而逐渐上升; 在此区域 Ti 元素含量为 0, 并保持不变, 由于 304L 和 IN625 丝材中 Cr 元素的含量相近, 所以 Cr 元素含量变化不明显. 当熔敷高度为 26 mm 左右时, Ni 元素含量达到最高值, 即预设成分的 100% IN625 熔敷层. 在 IN625/TC4 侧, 随着 Ni、Cr 元素含量逐渐下降, Ti 元素含量逐渐上升, 直至 45 mm 左右, Ti 元素达到最大值, 之后基本保持不变. 以 IN625 为中间材料制备的 304L/TC4 梯度材料可以避免 Fe 与 Ti 的接触, 避免形成 Fe-Ti 金属间化合物. 图 5(b) 为 Al、V、Nb、Mo 等低含量元素沿熔敷高度方向的变化趋势. 观察



(a) 高含量元素分布



(b) 低含量元素分布

图 5 304L/TC4 梯度材料沿熔敷高度方向 EDS 分析

Fig.5 EDS analysis of the 304L/TC4 gradient material along the deposit direction

304L/IN625 和 IN625/TC4 两侧(即熔敷高度 26 mm 左右两侧)Nb 元素含量变化,可以发现 IN625/TC4 侧 Nb 元素含量明显高于 304L/IN625 侧,这证明在熔敷 IN625/TC4 侧时预置的 Nb 丝材能够被添加进熔敷层中,达到预计的合金化的效果。

图 6 为 304L/TC4 梯度材料在熔敷高度方向上距基板 35 mm 左右位置处水平方向上的元素分布 EDS 扫描结果. 结果显示,两种丝材熔化后合金元素在熔敷层水平方向实现了均匀扩散混合,熔敷层内未观察到明显的元素偏聚或宏观成分不均现象。

图 7 为 304L/TC4 梯度材料 304L 至 IN625 过渡区域各层微观组织图. 100% 304L 熔敷层主要构成成

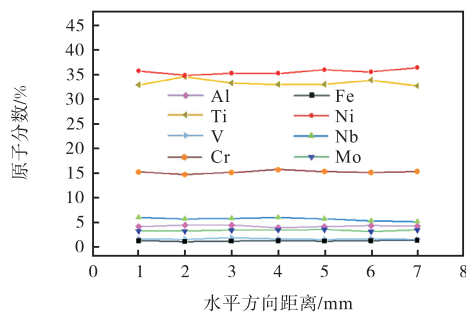


图 6 304L/TC4 梯度材料沿水平方向 EDS 分析
Fig.6 EDS analysis of the 304L/TC4 gradient material along the horizontal direction

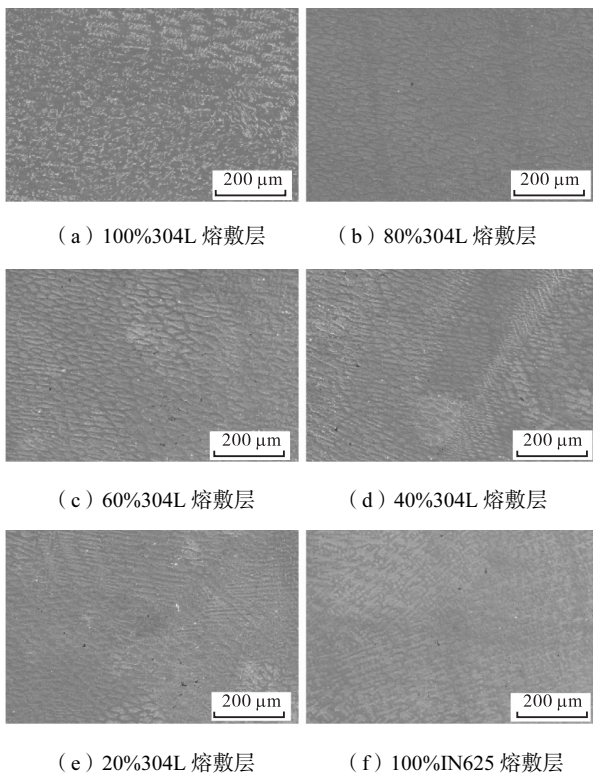


图 7 304L/TC4 梯度材料中 304L 至 IN625 过渡区域各层微观组织
Fig.7 Microstructure of each layer in the 304L-to-IN625 transition region of the 304L/TC4 gradient material

分为呈柱状晶形态的奥氏体,而铁素体则是以骨架状形式分布于奥氏体枝晶之间;随着 IN625 的加入,304L/IN625 梯度过渡熔敷层主要由奥氏体组成,二者互溶性较好,在不同成分熔敷层没有出现明显金属间化合物或其他析出相,其枝晶形态以胞状晶为主,同时还存在少量的柱状晶;当熔敷层成分达到 100% IN625 时,该熔敷层主要由等轴晶组成。

图 8 呈现了 304L/TC4 梯度材料不同熔敷层 XRD 分析结果. 从图中可以清晰地看出,100% 304L 至 100% IN625 熔敷层,其主要相均为面心立方 (FCC) 奥氏体结构. 同时 100% 304L 熔敷层中,除了能检测到奥氏体的衍射峰外,也能发现铁素体的衍射峰,这一检测结果与从图 7(a)中所观察到的微观结构特征一致。

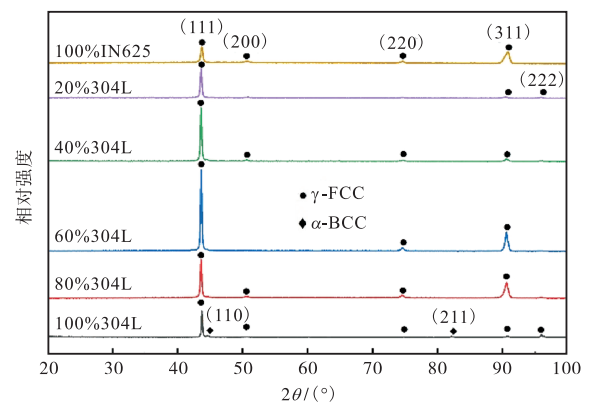


图 8 304L/TC4 梯度材料中 304L 至 IN625 过渡区域不同熔敷层的 XRD 分析结果
Fig.8 XRD analysis results of different deposit layers in the 304L-to-IN625 transition region of the 304L/TC4 gradient material

图 9 为 304L/TC4 梯度材料 IN625 至 TC4 过渡区域 XRD 分析结果. 图 10 为该区域各层微观组织图,由于 Ti、Ni 两种元素互溶性较差,在 IN625 至 TC4 过渡区域出现大量金属间化合物,组织变化复杂。

如图 10(a)所示,20% TC4 熔敷层组织构成主要为深灰色的枝晶组织,以及呈现灰白相间形态的共晶组织,在枝晶组织和共晶组织周围还分布着灰白色的链状析出物以及浅灰色块状析出物. 通过 XRD 和 EDS 分析,深灰色枝晶组织为 γ -Ni 基体, TiNi_3 金属间化合物以点状形式析出,和 γ -Ni 基体共同构成了灰白相间的共晶组织,同时在晶界析出大量 Laves 相以及以浅灰色块状形式存在的 (Cr, Mo) 相. 当 TC4 含量增加至 40% 时,熔敷层的微观组织如图 10(b)所示,深灰色基体上分布着网状析出相以及柱状枝晶. 在电弧增材的高冷却速率下,非平衡凝固过程导

致亚稳的 TiNi 优先形成, 而 TiNi₃ 在后续过程中通过共析反应析出, 以网状分布于 TiNi 相之间. Cr、Mo 等元素来不及扩散而富集在网隙中, 形成致密的柱状组织, 同时 Cr、Mo 的偏聚会降低枝晶间液相的熔点, 延长枝晶生长时间, 促进柱状晶的生长, 最终形成柱状 TiNi₃ + (Cr, Mo) 相组织. 当 TC4 含量继续增加至 60% 时, 熔敷层的微观结构如图 10(c) 所示, 深灰色基体上分布着块状以及短棒状析出相. 在这一熔敷层中, 由于 Ti 元素含量的进一步提升, 同时 Nb 元素抑制 TiNi 相的共析分解, 使得 TiNi₃ 相含量降低, 不再以网状形式分布于晶界, 而是以短棒状形式弥散分布于 TiNi 基体上, (Cr, Mo) 相以不连续分布的块状相析出. 随着 TC4 含量的进一步提升至 80% 时, 如图 10(d) 所示, 熔敷层基体上分布着尺寸较小的枝晶组织. 熔敷层基体由灰色部分与白色部分组成, 二者的区别是在白色部分 Cr 元素含量较高, 结合 XRD 分析, 此处为 TiNi + (Cr, Mo) 相. 枝晶组织 Ti、Ni 元素含量高, 经 EDS 分析为 Ti₂Ni. 当达到首层 100% TC4 熔敷层时, 熔敷层并未呈现出典型的 TC4 熔敷层组织结构, 主要由深灰色基体 β-Ti 以及

块状 Ti₂Ni 析出相构成, 如图 10(e) 所示. 结合图 5(a) 可知, 这是由于电弧增材局部重熔导致的 Ni 元素向上层熔敷金属扩散, 导致 Ni 元素在首层 100% TC4 熔敷层中含量较高, 形成高 Ti 低 Ni 区, 导致 Ti₂Ni 析出.

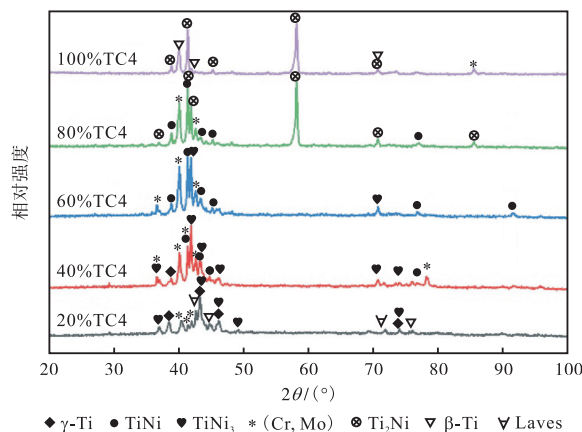


图 9 304L/TC4 梯度材料中 IN625 至 TC4 过渡区域不同熔敷层的 XRD 分析结果
Fig.9 XRD analysis results of different deposit layers in the IN625-to-TC4 transition region of the 304L/TC4 gradient material

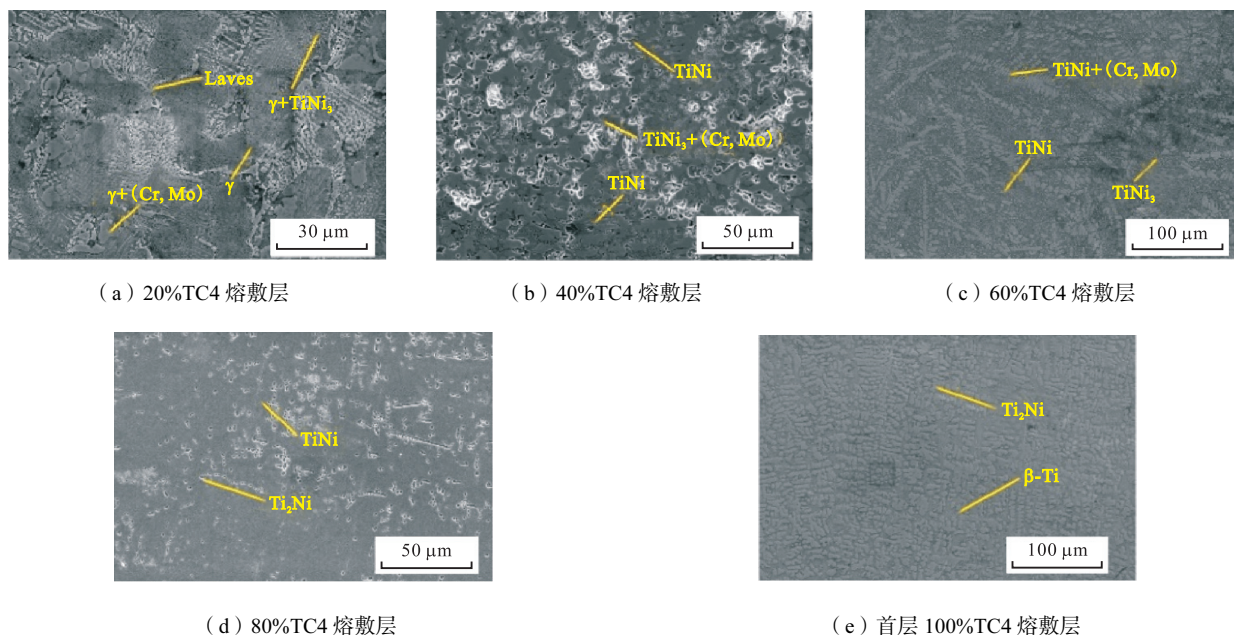
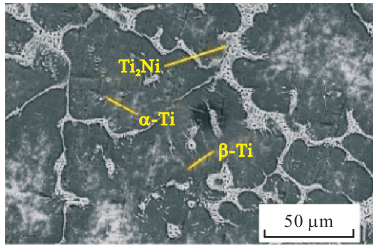


图 10 IN625 至 TC4 过渡区域各层微观组织
Fig.10 Microstructure of each layer in the IN625-to-TC4 transition region

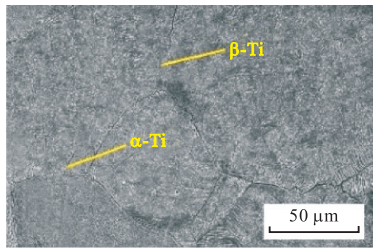
图 11 为 304L/TC4 梯度材料 100% TC4 不同部位微观组织图. TC4 熔敷层微观形貌主要由胞状晶组成, 随着熔敷高度的增加, Ni 含量逐渐降低, Ti₂Ni 析出量逐渐减少, 主要沿晶界以网状的形态析出, 仅有少量 α-Ti 在晶粒内部以点状或针状的形式析出. 位于上层的 TC4 熔敷层微观形貌由 α-Ti 和 β-Ti 组成, 在晶粒内部呈现出具有典型特征的魏氏组织形态.

2.2 304L/TC4 梯度材料力学性能分析

304L/TC4 梯度材料沿熔敷高度方向显微硬度的分布特征如图 12 所示. 在 304L 至 IN625 侧, 梯度材料硬度整体变化不大, 随着 IN625 含量的增加, 硬度先下降后逐渐上升, 整体硬度值在 170HV_{0.5} 附近; 在 80% 304L 和 60% 304L 熔敷层中硬度较低, 这是由于随着少量 IN625 的加入, Ni 含量增加, 致使铬当量和



(a) 中部 TC4 熔敷层



(b) 上部 TC4 熔敷层

图 11 TC4 侧不同位置微观组织

Fig.11 Microstructure of different positions on the TC4 side

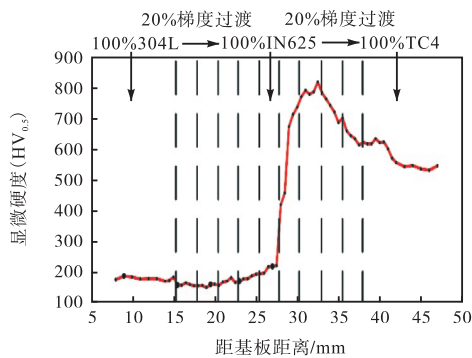


图 12 304L/TC4 梯度材料沿熔敷高度方向显微硬度分布
Fig.12 Microhardness distribution of the 304L/TC4 gradient material along the deposit direction

镍当量的比例有所下降,进而使凝固模式从 F-A 模式转变为 A 模式,铁素体的生成量因此减少^[17].此外,IN625 中强化元素的含量相对较低,固溶强化的效果并不显著,最终造成材料硬度的下降.然而,当 IN625 的含量进一步增多时,固溶强化元素的含量也会提升,固溶强化的作用得以增强,从而使得熔敷层硬度呈现上升趋势.

在 IN625 至 TC4 侧,随着 TC4 的加入,梯度材料硬度变化趋势为先上升后下降,在 40% TC4 熔敷层达到最大值 812 HV_{0.5},这样的硬度变化规律和金属间化合物的构成情况及其在材料中的分布特点存在紧密的联系.具体而言,Ni-Ti 金属间化合物的硬度在其 Ni 与 Ti 的原子比为 3 : 1 时达到最大,这是因为其具有较强的化学键和较低的弹性模量.而 TiNi 作为一种等原子比例的合金,其硬度介于 TiNi₃

和 Ti₂Ni 之间.在这 3 种金属间化合物中,Ti₂Ni 的化学键强度相对于其他两者而言较弱,所表现出的硬度在 3 者中也是最低的^[18].结合图 10(b)可以发现,在 40%TC4 熔敷层形成大量网状 TiNi₃ 以及 TiNi₃ + (Cr, Mo)相,随着 TC4 含量的进一步提升,TiNi₃ 含量逐渐降低,相组成逐渐转变为 TiNi、Ti₂Ni,最后转变为不含金属间化合物的α-Ti + β-Ti,梯度材料的硬度也逐渐降低,最终稳定在 530 HV_{0.5} 附近.

图 13 展示了 304L/TC4 梯度材料室温拉伸应力-应变曲线. 304L/TC4 材料均断裂在首层 100%TC4 熔敷层. 该试样的平均抗拉强度为 201 MPa,平均伸长率为 1.9%. 就应力-应变曲线的特征而言,在拉伸过程中应力和应变之间未呈现出显著的屈服平台. 根据图 14 所示,304L/TC4 梯度材料的拉伸试样断口处存在明显的河流状花样以及解理台阶,表现出典型的脆性断裂特点. 同时在断口中发现二次裂纹,经过对二次裂纹附近 EDS 分析,发现断口存在大量 Ti₂Ni 相.

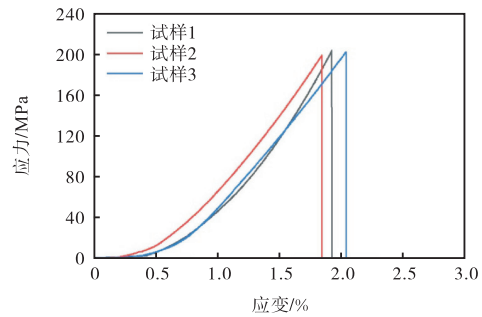


图 13 304L/TC4 梯度材料应力-应变曲线

Fig.13 Stress-strain curve of the 304L/TC4 gradient material

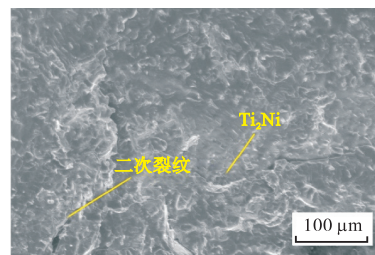


图 14 304L/TC4 梯度材料断口形貌

Fig.14 Fracture morphology of the 304L/TC4 gradient material

在 304L/TC4 梯度材料中,不同成分层中的相组成及分布各不相同. 304L 至 IN625 侧虽然硬度较低,但主要由奥氏体组成,不存在大量的金属间化合物;IN625 至 TC4 侧虽然硬度较高,但其主要是由于金属间化合物的析出导致硬度提升,金属间化合物本身呈脆性,裂纹易萌生和扩展,同时不同种类的金属间化合物之间以及与基体之间变形能力存在较大差

异,在相界面易产生应力集中导致裂纹的萌生,因此断裂位置为高硬度的 IN625 至 TC4 侧. 相关研究显示,在 Ti-Ni 系的 3 种金属间化合物中,其体模量、剪切模量以及弹性模量的相对大小排序相同,从大到小依次为 $TiNi_3$ 、 $TiNi$ 、 Ti_2Ni . 由于体模量体现的是材料抗断裂的能力,所以 Ti_2Ni 在这方面的能力最弱^[19]. 同时观察微观组织形貌,在首层 100%熔敷层,微观组织为 Ti_2Ni 块状相与 β -Ti 基体,相较于 $TiNi$ 与 $TiNi_3$ 以及 $TiNi$ 与 Ti_2Ni , Ti_2Ni 和 β -Ti 二者的晶体结构和变形能力差异较大,相界面处更容易产生应力集中,导致裂纹萌生. 同时 Ti_2Ni 块状相分布较为密集,相界面产生裂纹后易于连接导致快速扩展. 因此,首层 100%TC4 熔敷层与其他熔敷层相比,抗断裂能力最低,成为 304L/TC4 梯度材料最薄弱区域.

采用 WAAM 制备以 IN625 为中间材料的 304L/TC4 梯度材料,通过多层梯度成分设计有效阻断了 Fe 和 Ti 元素的直接接触,抑制了有害的 Fe-Ti 脆性金属间化合物的生成;同时利用 IN625 的线膨胀系数介于 304L 与 TC4 之间的特性,所设计的梯度过渡路径实现了成分与相组成的逐渐变化,缓解热应力,从而成功克服了 WAAM 制备 304L/TC4 梯度材料在无中间材料情况下界面开裂、无法成功制备的问题,并使材料拉伸强度提升至 201 MPa.

3 结 论

(1) 采用 IN625 作为中间材料,通过抑制 Fe-Ti 脆性相形成和协调热膨胀差异,成功实现 WAAM 制备 304L/TC4 梯度材料.

(2) 在 304L/IN625 侧各区域材料相结构由 γ -Fe + α -Fe 逐渐变为 γ -Ni;在 IN625/TC4 侧各区域材料的相结构依次为 γ -Ni \rightarrow γ -Ni + $TiNi_3$ + (Cr, Mo) + Laves \rightarrow $TiNi$ + $TiNi_3$ (短棒状) + (Cr, Mo) \rightarrow $TiNi$ + $TiNi_3$ (网状) + (Cr, Mo) \rightarrow $TiNi$ + Ti_2Ni + (Cr, Mo) \rightarrow β -Ti + Ti_2Ni \rightarrow β -Ti + Ti_2Ni + α -Ti \rightarrow β -Ti + α -Ti.

(3) 304L/TC4 梯度材料硬度变化趋势为先上升后下降,在 40%TC4 熔敷层达到最大值 812 HV_{0.5},主要是由于 40%TC4 熔敷层形成了大量网状 $TiNi_3$ 相以及 $TiNi_3$ + (Cr, Mo)相.

(4) 304L/TC4 梯度材料的平均抗拉强度达到 201 MPa,平均伸长率为 1.9%,断裂方式为脆性断裂,断裂位置位于首层 100%TC4 熔敷层.

参考文献:

[1] 陈超,张梦莹,李文龙,等. 钛合金熔丝增材制造

的研究现状与应用领域[J]. 南京航空航天大学学报(自然科学版), 2025, 57(1): 1-19.

Chen Chao, Zhang Mengying, Li Wenlong, et al. Research status and application fields of additive manufacturing of titanium alloy fused wires[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (Natural Science Edition), 2025, 57(1): 1-19 (in Chinese).

[2] 杨桂军,刘厚江,刘天盛,等. 3D 打印生物医用多孔钛合金骨植入物表面微纳结构活性层制备及其抑菌性能研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2024, 57(12): 1289-1297.

Yang Guijun, Liu Houjiang, Liu Tiansheng, et al. Creation of a microstructured-nanostructured active layer and its antibacterial characteristics on the surface of a 3D-printed biomedical porous titanium-alloy bone implant[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2024, 57(12): 1289-1297 (in Chinese).

[3] 程方杰,武昊,武少杰,等. 钛合金脉冲熔化极焊接的氧化防护研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2024, 57(11): 1124-1132.

Cheng Fangjie, Wu Hao, Wu Shaojie, et al. Oxidation protection in gas metal arc welding-pulsed of titanium alloy[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2024, 57(11): 1124-1132 (in Chinese).

[4] 王长军,刘雨,周健,等. 金属增材技术在钢铁领域的研究进展[J]. 中国冶金, 2022, 32(5): 7-15.

Wang Changjun, Liu Yu, Zhou Jian, et al. Research progress of metal additive technology in iron and steel field[J]. China Metallurgy, 2022, 32(5): 7-15 (in Chinese).

[5] 范海洋,汪翀昊. 钛/钢多材料增材制造研究进展[J]. 包装学报, 2025, 17(1): 1-11.

Fan Haiyang, Wang Chonghao. Progress in multi-material additive manufacturing of titanium/steel components[J]. Packaging Journal, 2025, 17(1): 1-11 (in Chinese).

[6] Tian X X, Zhao Z, Wang H B, et al. Progresses on the additive manufacturing of functionally graded metallic materials[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170687.

[7] 申俊琦,张帆,胡绳荪,等. 基于动网格技术的 CMT-WAAM 熔池温度场与流场数值模拟[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2025, 58(2): 147-156.

Shen Junqi, Zhang Fan, Hu Shengsun, et al. Numerical simulation of temperature and flow field of molten pool during CMT-WAAM process based on dynamic mesh technique[J]. Journal of Tianjin University (Sci-

- ence and Technology), 2025, 58(2): 147-156 (in Chinese).
- [8] Bobbio L D, Bocklund B, Otis R, et al. Characterization of a functionally graded material of Ti-6Al-4V to 304L stainless steel with an intermediate V section[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 1031-1036.
- [9] Li W, Yan L, Karnati S, et al. Ti-Fe intermetallics analysis and control in joining titanium alloy and stainless steel by laser metal deposition[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 242: 39-48.
- [10] Meng W, Zhang W H, Zhang W, et al. Additive fabrication of 316L/Inconel625/Ti6Al4V functionally graded materials by laser synchronous preheating[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2019, 104(58): 2525-2538.
- [11] Onuik B, Bandyopadhyay A. Functional bimetallic joints of Ti6Al4V to SS410[J]. Additive Manufacturing, 2020, 31: 100931.
- [12] Sun C L, Shen J Q, Hu S S, et al. 316L/Ti6Al4V bimetallic structure with Ni interlayer fabricated by laser melting deposition[J]. Materials Letters, 2022, 321: 132451.
- [13] 朱国强. 电子束熔丝沉积 Ti6Al4V/SS316L 双金属界面调控及组织性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- Zhu Guoqiang. Research on Control and Microstructure Properties of Ti6Al4V/SS316L Bimetallic Interface by Electron Beam Freeform Fabrication[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022 (in Chinese).
- [14] Chen X Y, Han J, Wang J, et al. A functionally graded material from TC4 to 316L stainless steel fabricated by double-wire + arc additive manufacturing[J]. Materials Letters, 2021, 300: 130141.
- [15] 程方杰, 李璐菲, 武少杰. 基于逐层建模的电弧增材制造过程有限元仿真方法[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2022, 55(4): 337-342.
- Cheng Fangjie, Li Lufei, Wu Shaojie. Finite element simulation method of wire arc additive manufacturing process based on layer-by-layer modeling[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2022, 55(4): 337-342 (in Chinese).
- [16] Li T X, Wang Z J, Yang Z W, et al. Effect of different wire feeding strategies on the preparation of functionally graded materials by dual-wire arc additive manufacturing [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2023, 54(1): 43-49.
- [17] Rodrigues T A, Farias F W C, Zhang K P, et al. Wire and arc additive manufacturing of 316L stainless steel/Inconel 625 functionally graded material: Development and characterization[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 237-251.
- [18] Wang P, Li J, Lin C Z, et al. First-principles calculations of electronic structure and mechanical properties of Ti-Ni intermetallic compounds[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(12): 2546-2554.
- [19] Liu Z, Zhang L, Fu C Y, et al. Structural, mechanical, and thermodynamic properties of Ni-Ti intermetallic compounds: First-principle calculation[J]. Journal of Applied Physics, 2023, 134(8): 085107.

(责任编辑: 田 军)