

激光冲击强化对 Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo 钛合金组织与性能的影响

罗高丽¹, 张凌峰^{1,2*}, 熊毅^{1,2}, 张保丰³, 陈雪鹏¹

¹河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023;

²有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南 洛阳 471023;

³黄河科技学院机械工程学院, 河南 郑州 450063

摘要 激光冲击强化(Laser shock peening, LSP)是一种新颖的非弹丸撞击式表面改性技术。利用 LSP 对片层组织 Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo(Ti80)钛合金进行表面处理,并研究了 LSP 对其微观组织、力学性能及耐腐蚀性能的影响。LSP 处理后 Ti80 钛合金发生了严重的塑性变形,表层片层组织中形成了位错缠结、形变孪晶及层错等晶体亚结构缺陷,晶粒发生细化。LSP 处理后表层显微硬度提高了 21.7%,残余压应力达到最大值(-334 MPa),且显微硬度和残余压应力都随深度的增加呈现梯度变化特征。LSP 处理后产生的加工硬化、细晶强化和残余压应力的作用改善了拉伸性能,断口形貌中的韧窝变得大而深且解理面变少。晶粒细化为钝化膜的形成提供更多的形核位置,同时杂质不容易在晶界偏析,延缓晶间腐蚀;高密度位错阻碍电子转移,降低腐蚀电流密度,使 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的耐腐蚀性能得到明显提高。

关键词 激光技术; 激光冲击强化; Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo 钛合金; 微观组织; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202249.0802020

1 引言

Ti80 钛合金是我国自主研发的一种新型的近 α 型高温钛合金,相比于传统的钛合金有着更优良的耐蚀性、强韧性、可焊性等^[1],被广泛用于制备海洋下的压力管道及承受较大载荷的结构件,如深潜器和舰船的耐压壳体等^[2]。这些结构件通常要受到深海海水的压力作用以及海水中的氯化物和硫化物的腐蚀,面临着表面损伤导致的失效问题,故通过表面改性技术来提高 Ti80 钛合金的力学性能和耐腐蚀性能,进而延长 Ti80 钛合金构件的使用寿命至关重要。

目前,利用表面改性技术来改善材料的组织和性能的研究已相对成熟,例如超声喷丸(Ultrasonic shot peening)^[3]、超声表面滚压(Ultrasonic surface rolling)^[4]、滑动摩擦处理(Sliding friction treatment)^[5]、表面机械研磨处理(Surface

mechanical attrition treatment)^[6]、激光冲击强化(Laser shock peening)^[7]等。LSP 是一种新型的表面处理技术,与其他技术相比,具有高压、高效^[8]、可控性好及强化效果显著^[9]等特点,能够引入更大的残余压应力且对表面粗糙度的影响较小^[10]。其原理是通过高功率密度、短脉冲的激光作用于材料表面,形成的高能量的冲击波使材料表层发生塑性变形,形成组织细化的变形层和残余压力层,显著改善材料的耐腐蚀^[11]、耐磨^[12-13]及抗疲劳^[14-15]等性能。

目前,LSP 处理已被广泛地应用于钛合金中。Wu 等^[16]发现,经 LSP 处理后,CP-Ti 晶粒细化,材料硬度、极限拉伸强度及塑性均得到提高。Qiao 等^[17]认为 LSP 处理使 TiAl 钛合金发生了层间滑移和织构的演变,提高了表面硬度且引入了较深的残余压应力层。Huang 等^[18]使用了不同能量的 LSP 处理 Ti-17 钛合金,发现 Ti-17 钛合金冲击韧

收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2021-10-22; 录用日期: 2021-11-08

基金项目: 国家自然科学基金(U1804146,52111530068)

通信作者: *zh_lingfeng@163.com

性的提高是由残余压应力和硬化层的增加引起的；此外，还发现微观结构中出现的低密度位错和形变孪晶提高了 Ti-17 钛合金的塑性。Yang 等^[19]发现，经 LSP 处理后，TC11 钛合金的微动疲劳寿命提高，激光功率密度的增加会使疲劳裂纹的位置从试样表面移动到内部。杨涛等^[20]发现，经 LSP 处理后，Ti-6Al-4V 钛合金的表面残余应力增加，出现高密度位错，晶粒细化，硬度提高。

利用 LSP 对传统钛合金进行表面改性的研究报道并不少见，然而关于 LSP 处理对 Ti80 钛合金组织和性能的影响研究还比较缺乏。因此，本文利用 LSP 对片层组织 Ti80 钛合金进行表面处理，对比研究了 LSP 处理前、后其微观组织演变及力学性能、耐腐蚀性能的变化规律。该工作旨在为深潜器

和舰船的耐压壳体表面结构的强化和 Ti80 钛合金关键部件的应用提供参考。

2 实验步骤

2.1 实验材料和样品制备

实验所选用的材料是锻态的 Ti80 钛合金棒材，其主要化学成分（质量分数）为 Al(5.8%)、Nb(3.0%)、Mo(1.1%)、Zr(1.9%)、Fe(0.10%)、C(0.05%)、Si(0.08%)、H(0.008%)、O(0.10%)、N(0.04%)和基体 Ti。将 Ti80 钛合金棒材放入人工智能箱式电阻炉(SGM)中进行退火处理，1040 °C 温度下保温 1.5 h，空冷，得到片层组织。随后切取几何尺寸为图 1 所示的拉伸试样，腐蚀试样的尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。

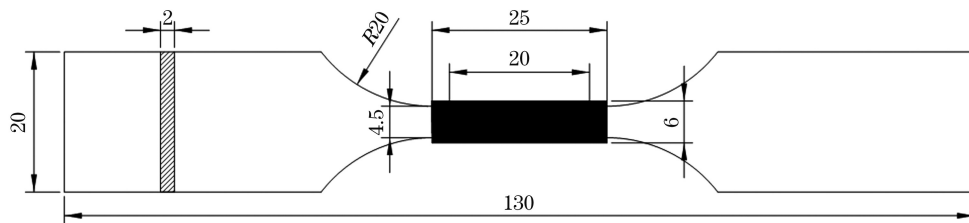


图 1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Dimension of tensile sample

2.2 激光冲击强化实验

选用 YS80-R200A 型激光冲击强化设备对图 1 所示拉伸试样阴影部分进行 LSP 双面处理，腐蚀试样 LSP 处理区域为 10 mm×10 mm。具体的激光冲击参数如表 1 所示，其中吸收层为黑胶带，约束层为超纯水。

表 1 LSP 工艺参数

Table 1 Process parameters of LSP

Parameter	Value
Output beam divergence angle / mrad	≤2
Laser wavelength / nm	1064
Repetition rate / Hz	4
Pulse duration / ns	20
Pulse energy / J	7
Spot diameter / mm	3
Overlapping rate / %	50
Pulse-to-pulse energy stability / %	<1
Power density / (GW·cm ⁻²)	4.95
Absorbing layer thickness / mm	0.12
Confining layer thickness / mm	1-2

2.3 拉伸实验

使用 Instron 5587 型拉伸试验机在 23 °C 下进行拉伸性能测试，拉伸速度为 0.5 mm/min。拉伸

实验结束后，将断口放入盛有乙醇的烧杯中，使用超声波清洗机进行清洗，每个试样清洗 20 min，清洗之后将其吹干，并借助 JSM-IT200 型扫描电子显微镜观察断口形貌，电子加速电压为 20 kV。

2.4 残余应力和显微硬度的测量

利用 X-350A 型 X 射线应力分析仪测量 LSP 前、后 Ti80 钛合金表层不同深度处的残余应力，应力衍射仪参数如下：选择 Cu K α 射线，X 射线管电压为 27 kV，管电流为 7 mA，管直径为 4 mm，衍射晶面为 α (213)，倾侧角 Ψ 角度选择为 0°、15°、30°、45°。分别对试样表面和纵向截面进行抛光，使用 MH-3 型显微硬度计对 Ti80 钛合金进行硬度测试，先测量表面硬度，测量步长为 20 μ m，从表面到基体测量硬度值。为了减小测量误差，选 5 点显微硬度的平均值作为最终显微硬度值。测量硬度的轨迹如图 2 所示。

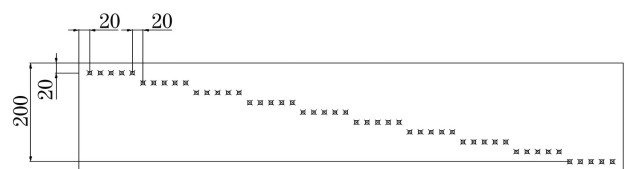


图 2 测量硬度的轨迹图

Fig. 2 Trajectory for hardness measurement

2.5 电化学实验

在室温下采用 Autolab PGSTAT 128N 电化学工作站进行电化学实验,采用标准的三电极系统,工作电极为试样,工作面积为 1 cm^2 ,对电极和参比电极分别为石墨电极和饱和甘汞电极,电解质为 5 mol/L HCL 溶液。极化曲线测量之前先进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量,频率测量范围为 $0.01 \sim 100000 \text{ Hz}$,激励信号的幅值为 10 mV 。极化曲线从 -0.55 V (相比于饱和甘汞电极的电极电势) 开始扫描,扫描速率为 0.001 V/s ,终止电位为 0.25 V 。

2.6 静态浸泡实验

用失重法计算 Ti80 钛合金在室温下 5 mol/L HCL 溶液中的腐蚀速率^[21],浸泡面积为 1 cm^2 。使用电子天平称量质量,精度为 $\pm 0.1 \text{ mg}$ 。试样每浸泡两天取出一次,以去除腐蚀产物,干燥并称量,然后放入新配溶液中放置 2 天,一共浸泡 10 天。借助 JSM-IT200 型扫描电子显微镜对腐蚀形貌进行观察。

2.7 微观结构的观察和表征

使用 OLYMPUS PMG3 型光学显微镜观察金相组织。借助 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对 Ti80 钛合金进行物相分析。采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线,加速电压为 40 kV ,扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$,步长为 0.02° ,扫描范围为 $30^\circ \sim 90^\circ$ 。用不同型号的

砂纸将 Ti80 钛合金机械磨削至厚度为 $50 \mu\text{m}$,冲裁成直径为 3 mm 的圆片之后用 Gatan 691 离子减薄仪减薄。采用 JEM-2010 透射电镜 (TEM) 对其微观结构进行分析,电子加速电压为 200 kV 。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

LSP 处理前、后 Ti80 钛合金的 XRD 图谱如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出,经 LSP 处理后, Ti80 钛合金没有发生相变,但可以明显观察到 $\alpha(0002)/\beta(110)$ 、 $\alpha(10\bar{1}2)$ 、 $\alpha(10\bar{1}3)$ 及 $\alpha(11\bar{2}0)$ 晶面的衍射峰强度增大,说明在 LSP 处理过程中,这些晶面上出现了形变织构^[22]。由 Jade 软件估算出经 LSP 处理后试样的微观应变增加了 1 倍,晶粒尺寸细化至 26.2 nm ,这与 LSP 处理后衍射峰的半峰全宽明显增大的现象相对应^[23]。从 $\alpha(10\bar{1}0)$ 、 $\alpha(0002)/\beta(110)$ 、 $\alpha(10\bar{1}1)$ 晶面的衍射峰放大图 [图 3(b)] 可以看出,经 LSP 处理后, Ti80 钛合金的衍射峰略微右移,衍射角增大。这是由于在 LSP 处理过程中, Ti80 钛合金表层组织在高能冲击波作用下发生了晶格畸变,其晶格常数减小,且塑性变形产生的较大残余压应力^[24]促使晶格各向异性收缩,导致衍射峰向右偏移。

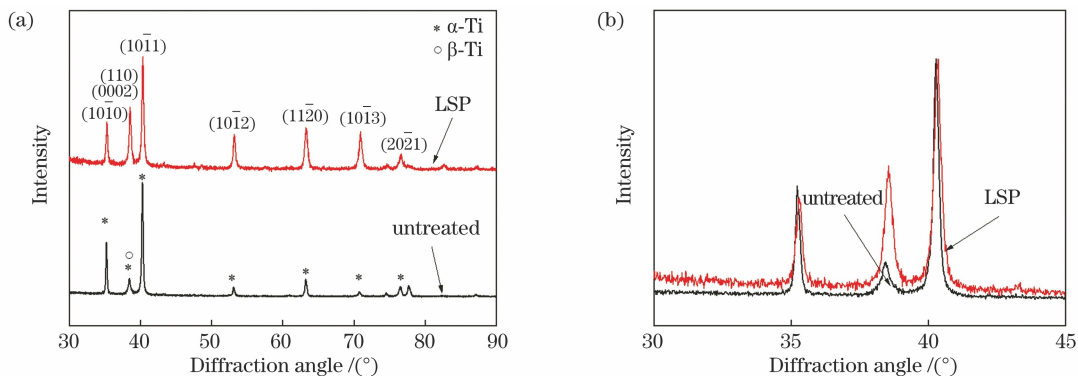


图 3 LSP 前后 Ti80 钛合金在不同衍射角区间的 XRD 图谱。(a) $30^\circ \sim 90^\circ$; (b) $30^\circ \sim 45^\circ$

Fig. 3 XRD patterns of Ti80 alloy before and after LSP at different angle ranges. (a) $30^\circ \sim 90^\circ$; (b) $30^\circ \sim 45^\circ$

3.2 微观组织的演变

图 4 所示为 Ti80 钛合金在 LSP 处理前、后的横截面的金相组织形貌。图 4(a) 所示是 Ti80 钛合金退火后的金相组织形貌,呈现出典型的片层组织形貌,由相互平行的片状 α 相和片状 α 相之间的 β 相组成。图 4(b) 所示为经 LSP 处理后 Ti80 钛合金的组织形貌,此时材料的相组成未发生变化,但由于高能量的冲击波垂直作用于表层片层组织,材料表层出现了塑性变形层。根据 Fabbro 模型^[25],评估得到激光诱导的峰值压力为 2.2 GPa ,通过 Hugoniot 弹性极限

(HEL) 模型^[26],得到 Ti80 钛合金的动态屈服强度 σ_{HEL} 约为 1.8 GPa ,激光冲击波的峰值压力超过了 Ti80 钛合金的 HEL,使 Ti80 钛合金发生了严重的塑性变形,出现了严重的塑性变形层。在严重塑性变形层中,片状 α 相被拉长,且出现扭折、破碎现象;此外,表层片状 α 相的间距变小,晶界模糊不清。随着层深的增加,激光冲击能量逐渐衰减,片层间距随着塑性变形的减弱而出现梯度变化的特征。

Ti80 钛合金表层的 TEM 微观组织形貌如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出, Ti80 合金经退火处理后

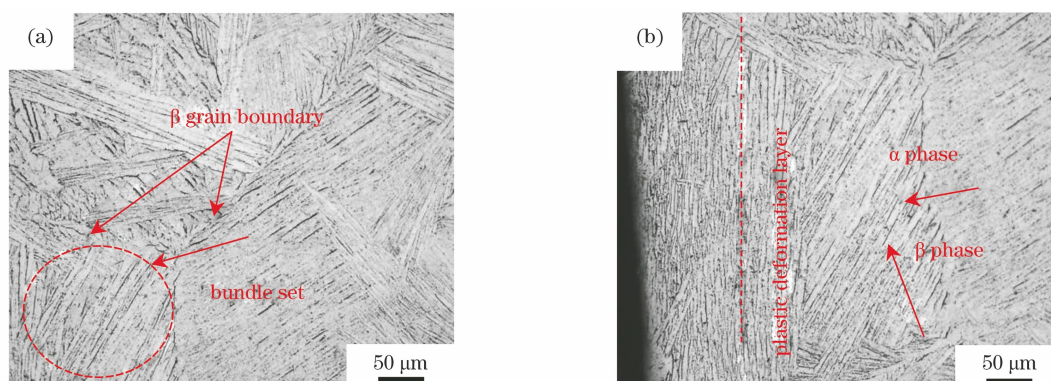


图 4 Ti80 合金的组织形貌。(a)LSP 前;(b)LSP 后

Fig. 4 Microstructural morphologies of Ti80 alloy. (a) Before LSP; (b) after LSP

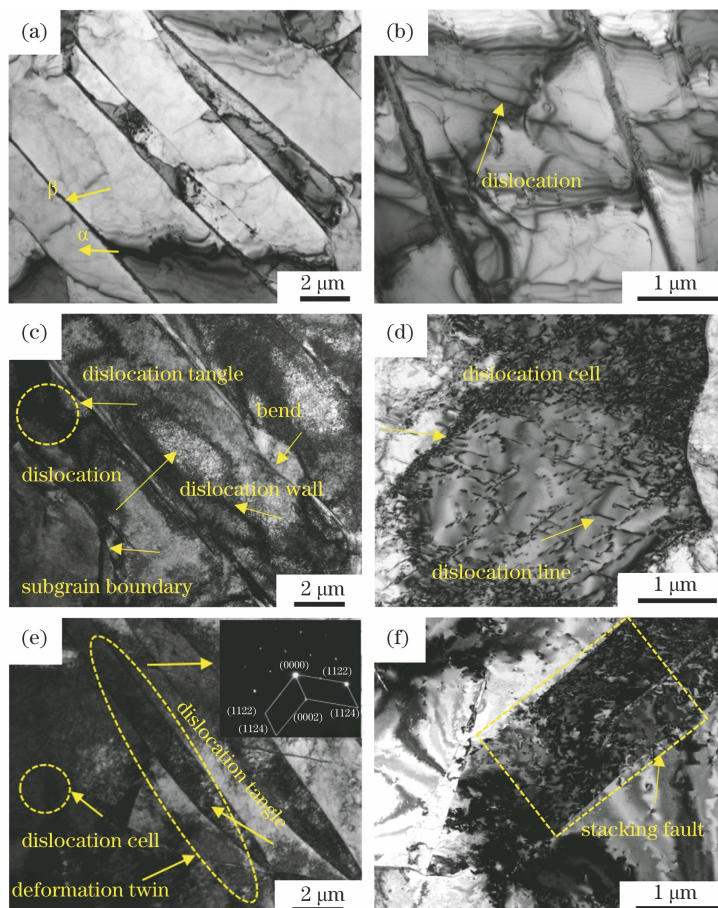


图 5 Ti80 钛合金微观组织形貌。(a)(b)LSP 前;(c)~(f)LSP 后

Fig. 5 Microstructural morphologies of Ti80 alloy. (a)(b) Before LSP; (c)–(f) after LSP

获得了典型的片层组织,浅色衬度的为 α 相,暗色衬度的为 β 相,这与图 4(a)所示的金相组织相对应。从图 5(b)可以看到, α 相内仅存在少量位错。LSP 处理后表层组织中出现了晶界弯曲的现象且出现大量的位错、位错线、位错墙、位错缠结及位错胞[图 5(c)和图 5(d)]等晶体亚结构缺陷。在 LSP 处理过程中,高能冲击波加载作用于 Ti80 钛合金的表面,局部片状 α 相晶界出现弯曲[图 5(c)],且组织中萌生大量的位错。同时,冲击波产生的多向负载

会改变位错在晶粒之间和晶粒内部的滑移方向,因此位错的相互作用不仅发生在同一滑移中,还会发生在不同的滑移系之间^[27],因此形成位错缠结[图 5(c)]。随着应变的持续作用,位错和位错缠结不断运动、重排,形成位错墙[图 5(c)]和位错胞[图 5(d)],演变成亚晶界[图 5(c)],进而分割晶粒,使晶粒细化。此外,可以看出,片层组织上出现了层错[图 5(f)]及高密度位错缠结与孪晶交互现象[图 5(e)]。对图 5(e)中的区域进行选区衍射斑点标定[图 5(e)右上角],可确定

为形变孪晶,孪晶面为 $\{0002\}$ 。钛合金具有较低的层错能,位错容易分解产生大量的层错,同时也容易发生变形机制的转换[图 5(e)中的形变孪晶]^[28]。在激光冲击的继续作用下,形变孪晶界和位错发生交互作用[图 5(f)],更有利于小角度晶界的形成^[29],进而分割晶粒,使得 Ti80 钛合金晶粒细化。

3.3 Ti80 合金在 LSP 前、后的性能

3.3.1 显微硬度

LSP 前、后 Ti80 钛合金在不同层深处的显微硬度如图 6 所示。可以看出,在 LSP 处理前,各深度处的显微硬度值相差较小,平均值为 302.7 HV;在 LSP 处理后,表层的显微硬度值明显增大至 368.6 HV。塑性变形导致位错、孪晶等晶体缺陷,它们交互作用引起加工硬化与细晶强化效果,因此显微硬度提高^[30]。Ti80 钛合金的显微硬度随着深度的增加而逐渐降低,这是由于在 LSP 处理过程中,高能量冲击波作用于 Ti80 钛合金表面,冲击波会随着层深的增加而逐渐衰减,塑性变形程度逐渐降低,加工硬化和细晶强化效果逐渐减弱,故其硬度在冲击波的影响层内呈现梯度变化的特征,在冲击波的影响层外硬度便不会发生变化。

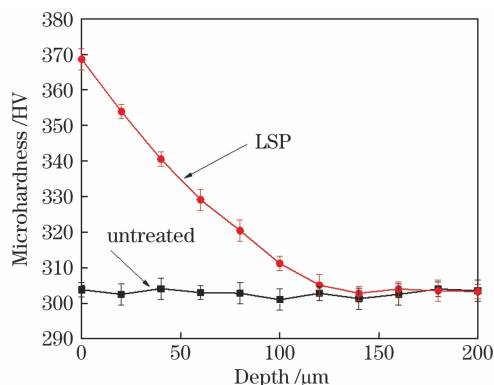


图 6 LSP 处理前后 Ti80 钛合金在不同层深处的显微硬度
Fig. 6 Microhardnesses of Ti80 alloy before and after LSP at different layer depths

LSP 前、后 Ti80 钛合金在不同层深处的残余应力分布图如图 7 所示。可以看出,在未处理试样表面,机加工效应引入了较小的残余拉应力,约为 7 MPa。LSP 处理后 Ti80 钛合金表层的残余压应力达到 -334 MPa,残余压应力层的深度为 175 μm 。由于冲击波的作用,Ti80 钛合金表层发生严重的塑性变形,根据机械效应的反作用原理,表层形成残余应力场^[31-32]。同时,激光冲击波随着深度的增加而逐渐衰减,塑性变形程度逐渐降低,因此残余压应力的分布随着深度的增加呈现梯度变化的特征。

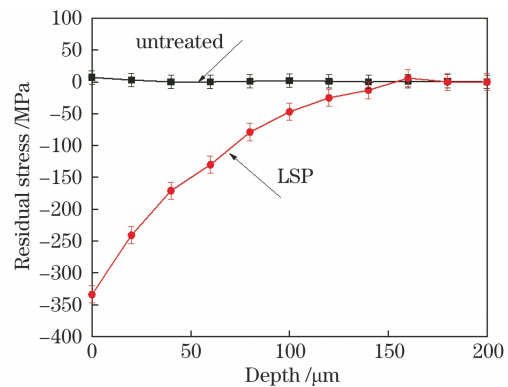


图 7 LSP 前后 Ti80 钛合金在不同层深处的残余应力
Fig. 7 Residual stresses of Ti80 alloy before and after LSP at different layer depths

3.3.2 拉伸性能

图 8 所示是 LSP 前、后 Ti80 钛合金的拉伸性能。可以看出,在 LSP 处理前,试样的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 727 MPa、628 MPa、15.0%;在 LSP 处理后,试样的抗拉强度、屈服强度和延伸率分别为 788 MPa、644 MPa、16.0%。在 LSP 处理后,Ti80 钛合金表层的片层组织中出现大量位错缠结、形变孪晶等晶体缺陷,这些缺陷的交互作用使片层组织发生细化,位错的平均自由程降低;同时,孪晶界和位错的交互作用也使位错的平均自由程降低,由文献^[33]可以得出,Ti80 钛合金的强度得到提高。残余压应力也可以通过减小裂纹的扩展速率及引起闭合效应来延长裂纹的扩展寿命^[34],LSP 处理使 Ti80 钛合金表层出现细晶强化现象,材料变形比较均匀,从而抑制应力集中,材料塑性得到改善。同时,表层中的孪晶界可以提供更多的移动位错,从而维持 Ti80 钛合金拉伸过程中的塑性变形,提高材料的延伸率^[35]。在这些因素的共同作用下,Ti80 钛合金获得了良好的强度-塑性匹配。图 9 所示为 Ti80 钛合金的拉伸断口形貌。图 9(a)显示,

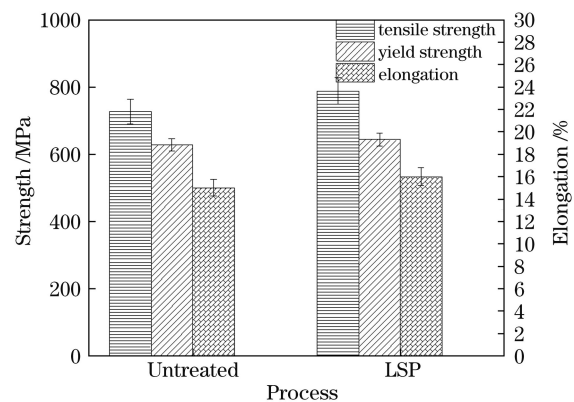


图 8 LSP 处理前后 Ti80 钛合金的拉伸性能

Fig. 8 Tensile properties of Ti80 alloy before and after LSP

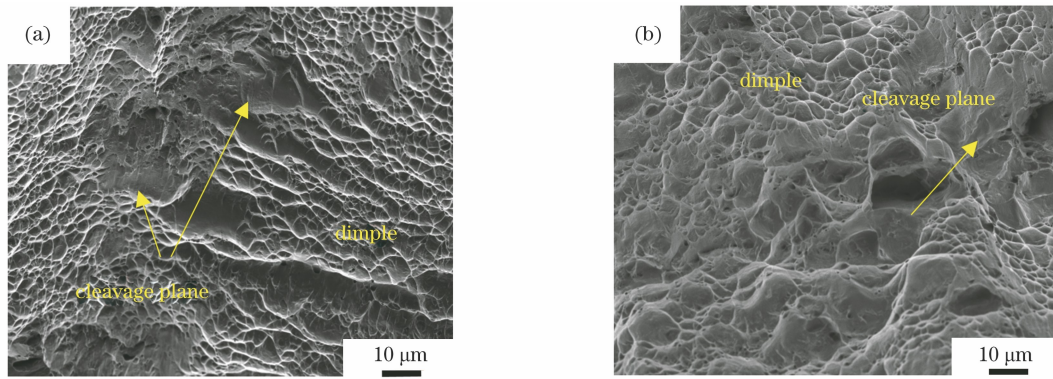


图 9 Ti80 钛合金的拉伸断口形貌。(a)LSP 前;(b)LSP 后

Fig. 9 Tensile fracture morphologies of Ti80 alloy. (a) Before LSP; (b) after LSP

在 LSP 处理前, Ti80 钛合金的断口中分布着小而浅的韧窝, 同时局部出现了解理面, 显示出明显的韧脆混合断裂特征。在 LSP 处理后, 试样的断裂形貌仍然显示为韧脆混合断裂特征[9(b)], 但韧窝大而深, 且解理面变少, 因此塑性得到改善, 这与前面延伸率增加的现象吻合。

3.3.3 耐腐蚀性能

图 10 所示为 LSP 处理前、后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的极化曲线, 其中 I 为腐蚀电流密度。在具有不同塔菲尔斜率的阴极分支中, 试样都表现出相似的电化学行为; 在阳极分支中, 试样直接进入钝化区。Ti80 钛合金在电解质中的腐蚀电位逐渐升高, 腐蚀电流密度随着腐蚀电位的增加而急速增加, 这是因为原有的钝化膜被破坏, 钛合金发生了活性溶解, 此时也是形成点蚀的开始阶段^[36]。当自腐蚀电位达到一个临界值时, Ti80 钛合金从阳极进入钝化区, 腐蚀电流密度逐渐趋于稳定, 这是因为形成的新钝化膜对 Ti80 钛合金有保护作用, 当钝化膜的形成和破坏达到平衡时, 腐蚀电流密

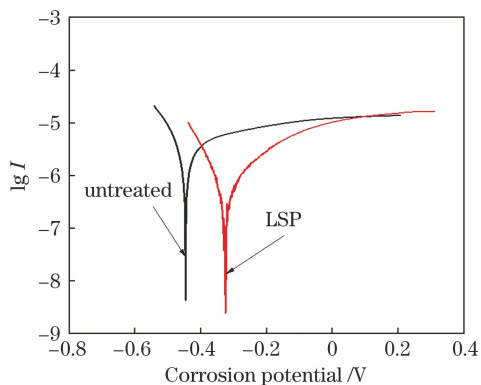


图 10 LSP 处理前后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的极化曲线

Fig. 10 Polarization curves of Ti80 alloy before and after LSP in 5 mol/L HCL solution

度进入稳定状态。通过 Tafel 外推法, 得到 LSP 前、后试样在 5 mol/L HCL 溶液中的腐蚀电位和腐蚀电流密度, 如表 2 所示。通过图 10 和表 2 可以看到, 在 5 mol/L HCL 溶液中, LSP 处理后自腐蚀电位正移了 119 mV, 腐蚀电流密度减小了 $0.52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。自腐蚀电位发生正移, 说明 Ti80 钛合金的热力学稳定性在 LSP 处理后得到增强。同时, 较低的腐蚀电流密度表明 LSP 处理后 Ti80 钛合金更容易钝化且钝化膜的稳定性好。上述结果表明, LSP 处理后的 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的耐腐蚀性能得到提高。

表 2 LSP 处理前后 Ti80 钛合金的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 2 Corrosion potential and corrosion current density of Ti80 alloy before and after LSP

Specimen	Corrosion potential /mV	Corrosion current density /($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Untreated	-445.6	1.54
LSP	-326.6	1.02

图 11 所示为 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的电化学阻抗谱。图 11(a)为 Nyquist 图, Z_{re} 是阻抗的实部, Z_{im} 是阻抗的虚部, 显示出单一的电容阻抗环。LSP 处理后的 Ti80 钛合金的电容阻抗环的半径大于未处理 Ti80 钛合金, 这表明 LSP 处理后 Ti80 钛合金的阻抗增加^[37]。这可能是 LSP 处理后组织中出现的大量位错引起的, 阻抗的增加会使腐蚀电流密度减小, 从而提高 Ti80 钛合金的耐腐蚀性。图 11(b)为 Bode 幅值图, Z 为阻抗, $\lg f$ 为正弦频率的对数, 图 11(c)为 Bode 相位图。图 11(b)、(c)显示, 在高频率范围($10^5 \sim 10^3$ Hz)内, LSP 前、后 Ti80 钛合金的相位和阻抗保持恒定且趋于零, 说明电解质的电阻可以忽略不计。在低频率

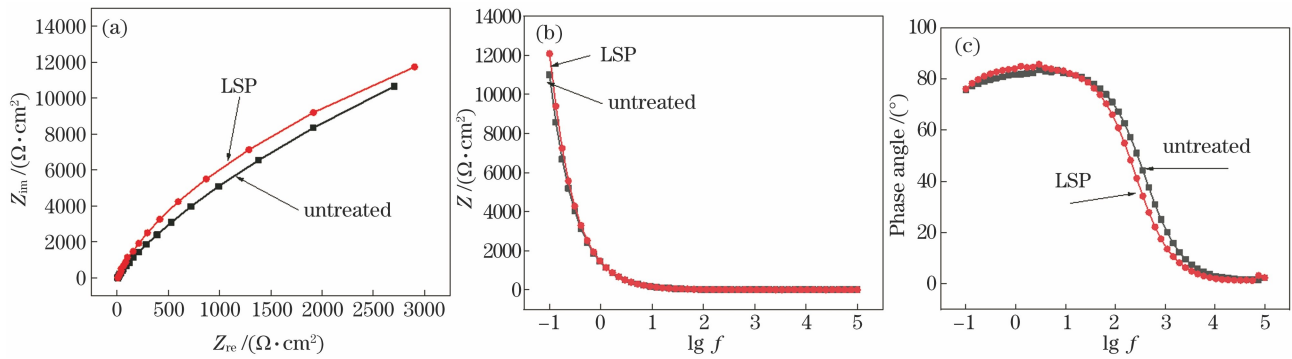


图 11 LSP 处理前后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的电化学阻抗谱。(a) Nyquist 图; (b) Bode 幅值图; (c) Bode 相位图

Fig. 11 Electrochemical impedance spectra of Ti80 alloy before and after LSP in 5 mol/L HCL solution. (a) Nyquist plots; (b) Bode magnitude plots; (c) Bode phase plots

范围($10^{-1} \sim 10$ Hz)内, Ti80 钛合金的阻抗随频率的降低而迅速增大, 说明试样表面形成的钝化膜具有优异的耐腐蚀性^[36]。经 LSP 处理后 Ti80 钛合金在终止频率处的阻抗值比 LSP 处理前大, 说明经 LSP 处理后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的耐腐蚀性能得到提高, 这与极化结果一致。

为了进一步说明 LSP 处理对 Ti80 钛合金的耐腐蚀性能的影响, 在 5 mol/L HCL 溶液中进行了浸泡实验。LSP 处理前、后 Ti80 钛合金质量损失与浸泡时间的关系如图 12(a) 所示, 在 5 mol/L HCL 溶液中浸泡 10 天后, LSP 处理前试样质量累计减少了 4.8 mg, LSP 处理后试样质量累计减少了 2.8 mg, 可以看出腐蚀速率是恒定的。材料的腐蚀

速率^[21]可表示为

$$I' = KW / (AT\rho), \quad (1)$$

式中: K 是常数 (8.76×10^4); W 是质量 (g); A 是浸泡面积 (cm^2); T 是浸泡时间 (h); ρ 是试样的密度 (g/cm^3)。在本实验中, A 为 1 cm^2 , T 为 240 h, ρ 为 $4.51 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。如图 12(b) 所示, 在 5 mol/L HCL 溶液中, LSP 处理前、后 Ti80 钛合金的腐蚀速率分别为 $0.39 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 、 $0.23 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 证明 LSP 处理可以提高 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的耐腐蚀性。LSP 使合金表层晶粒发生严重细化, 晶界增加, 为 Ti80 钛合金钝化膜的形成提供更多的形核位置^[38], 同时残余压应力使钝化膜的致密度提高, 钝化膜不易被破坏^[39-40], 从而 Ti80 钛合金更耐蚀。

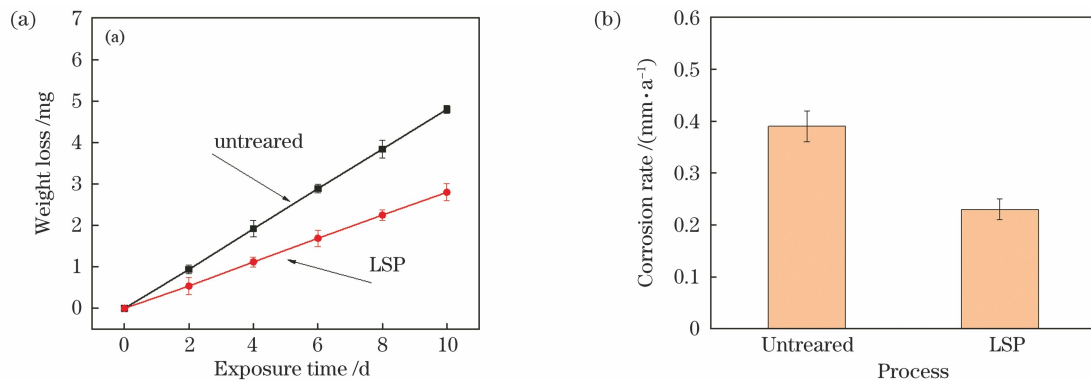


图 12 LSP 处理前后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的耐腐蚀性能。(a) 质量损失随时间的变化; (b) 腐蚀速率

Fig. 12 Anticorrosion properties of Ti80 alloy before and after LSP in 5 mol/L HCL solution. (a) Weight loss versus time; (b) corrosion rate

图 13 所示是 LSP 处理前、后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中浸泡 10 天后的腐蚀形貌。从图 13(a) 中可以观察到, 在 LSP 处理前, 试样的腐蚀形貌出现晶间腐蚀和大量的点蚀。图 13(b) 是图 13(a) 中 A 区域的放大图, 可以更加清晰地看到点蚀深度较深, 尺寸较大, 尺寸约为 $24.5 \mu\text{m}$ 。图 13(c) 是 LSP 处理后试样在 5 mol/L HCL 溶液

中浸泡后的腐蚀形貌, 图 13(d) 是图 13(c) 中 B 区域的放大图。可以观察到晶间腐蚀但未发现点蚀, 证明 LSP 处理可以提高 Ti80 钛合金的耐腐蚀性。LSP 处理后试样晶粒细化, 晶粒尺寸变小, 杂质不容易在晶界偏析, 延缓了晶间腐蚀, 同时使点蚀不容易形成。LSP 诱导的高密度位错阻碍了电子的转移, 使腐蚀电流密度降低, 阻碍了点蚀的扩散^[41], 使

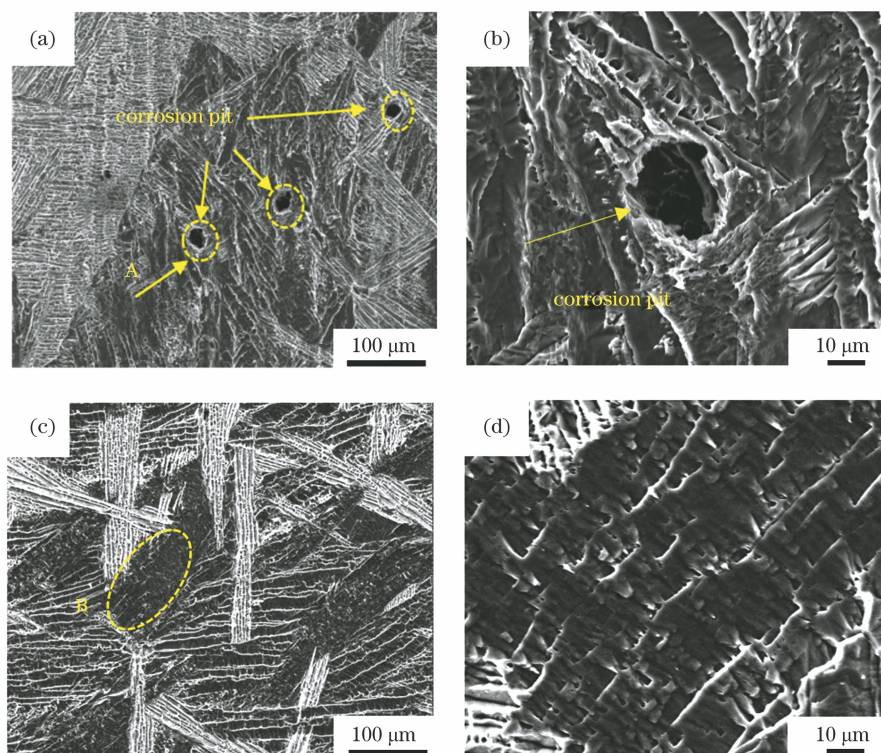


图 13 LSP 处理前后 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的表面腐蚀形貌。(a)(b)LSP 前;(c)(d)LSP 后
Fig. 13 Surface corrosion profiles of Ti80 alloy before and after LSP in 5 mol/L HCl solution. (a)(b) Before LSP;
(c)(d) after LSP

得 Ti80 钛合金的耐腐蚀性提高。这也与图 9 极化曲线所示的腐蚀电位正移(延缓腐蚀的发生)、腐蚀电流密度减小(推迟腐蚀的扩散)的现象相符。

4 结 论

对 Ti80 钛合金进行了 LSP 表面处理,并系统地研究了 Ti80 钛合金相应的微观结构演变和性能。结果显示,经过 LSP 处理,Ti80 钛合金的表层组织中出现了大量的缺陷,如位错缠结、层错和形变孪晶,晶粒得到明显细化。晶体缺陷强化与细晶强化的共同作用使表层显微硬度增加了 21.7%,同时形成了很大的残余压应力,使 Ti80 钛合金的强度和延伸率增加,综合力学性能变好。晶粒细化和晶界增加为 Ti80 钛合金钝化膜的形成提供了更多的形核位置,同时残余压应力使钝化膜的致密度提高,钝化膜不易被破坏,从而 Ti80 钛合金在 5 mol/L HCL 溶液中的腐蚀电位正移了 119 mV,腐蚀电流密度降低了 $0.52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,腐蚀速率减小了 $0.16 \text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$,耐腐蚀性能得到提高。

参 考 文 献

- [1] Quan S J, Song K X, Zhang B B, et al. Effect of heat treatment process on microstructure of Ti80 alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2018, 39(5): 44-52.
- [2] 权思佳, 宋克兴, 张斌斌, 等. 热处理工艺对 Ti80 合金显微组织的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(5): 44-52.
- [2] Zhao Y Q. The new main titanium alloys used for shipbuilding developed in China and their applications [J]. Materials China, 2014, 33(7): 398-404.
- 赵永庆. 我国创新研制的主要船用钛合金及其应用 [J]. 中国材料进展, 2014, 33(7): 398-404.
- [3] Singh V, Singh S R, Chattopadhyay K, et al. Surface nanostructuring of Ti-6Al-4V alloy through ultrasonic shot peening [J]. International Journal of Surface Science and Engineering, 2017, 11(1): 23-35.
- [4] Ren Z J, Lai F Q, Qu S G, et al. Effect of ultrasonic surface rolling on surface layer properties and fretting wear properties of titanium alloy Ti5Al4Mo6V2Nb1Fe [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 389: 125612.
- [5] Zhang Y S, Wei Q M, Niu H Z, et al. Formation of nanocrystalline structure in tantalum by sliding friction treatment [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, 45: 71-75.
- [6] Alikhani C S, Miresmaeili R, Aliofkhazraei M.

- Improvement in tribological behavior of commercial pure titanium (CP-Ti) by surface mechanical attrition treatment (SMAT) [J]. *Tribology International*, 2018, 119: 744-752.
- [7] Tong Z P, Ren X D, Ren Y P, et al. Effect of laser shock peening on microstructure and hot corrosion of TC11 alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 335: 32-40.
- [8] Wang J, Li M, Wang J X, et al. Effects of laser shock processing on fatigue life of 304 stainless steel [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46 (1): 0102003.
汪军, 李民, 汪静雪, 等. 激光冲击强化对 304 不锈钢疲劳寿命的影响 [J]. *中国激光*, 2019, 46 (1): 0102003.
- [9] Ning C Y, Huang Y H, Zhang G Y, et al. Wear resistance and electrochemical properties of 6061 aluminum alloys treated by laser shock peening [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55 (6): 061403.
宁成义, 黄亿辉, 张广义, 等. 激光冲击强化 6061 铝合金的耐磨性能及电化学性能 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(6): 061403.
- [10] Chattopadhyay A, Muvvala G, Sarkar S, et al. Effect of laser shock peening on microstructural, mechanical and corrosion properties of laser beam welded commercially pure titanium [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 133: 106527.
- [11] Jia W J, Hong Q, Zhao H Z, et al. Effect of laser shock peening on the mechanical properties of a near- α titanium alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 606: 354-359.
- [12] Lan L, Xin R Y, Jin X Y, et al. Effects of laser shock peening on microstructure and properties of Ti-6Al-4V titanium alloy fabricated via selective laser melting [J]. *Materials*, 2020, 13(15): 3261.
- [13] Li J K, Wang S R, Wang G Q, et al. Effect of laser shock peening on surface modification and tribological properties of Ti6Al4V titanium alloy bone Plates [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2022, 49(2): 0202010.
李金坤, 王守仁, 王高琦, 等. 激光冲击强化对 Ti6Al4V 钛合金骨板表面改性及摩擦学性能的影响 [J]. *中国激光*, 2022, 49(2): 0202010.
- [14] Duan H F, Luo K Y, Lu J Z. Friction and wear properties of H62 brass subjected to laser shock peening [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38 (10): 1014002.
段海峰, 罗开玉, 鲁金忠. 激光冲击强化 H62 黄铜摩擦磨损性能研究 [J]. *光学学报*, 2018, 38(10): 1014002.
- [15] Jiang Q H, Li S, Zhou C, et al. Effects of laser shock peening on the ultra-high cycle fatigue performance of additively manufactured Ti6Al4V alloy [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 144: 107391.
- [16] Wu L J, Luo K Y, Liu Y, et al. Effects of laser shock peening on the micro-hardness, tensile properties, and fracture morphologies of CP-Ti alloy at different temperatures [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 431: 122-134.
- [17] Qiao H C, Zhao J B, Zhang G X, et al. Effects of laser shock peening on microstructure and residual stress evolution in Ti-45Al-2Cr-2Nb-0.2B alloy [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 276: 145-151.
- [18] Huang S, Zhu Y, Guo W, et al. Impact toughness and microstructural response of Ti-17 titanium alloy subjected to laser shock peening [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 327: 32-41.
- [19] Yang X F, Zhang H J, Cui H T, et al. Effect of laser shock peening on fretting fatigue life of TC11 titanium alloy [J]. *Materials*, 2020, 13(21): 4711.
- [20] Yang T, Zhou W F, Yang J D, et al. Effect of laser shot peening on high temperature property of Ti-6Al-4V titanium alloy [J]. *Laser Technology*, 2017, 41 (4): 526-530.
杨涛, 周王凡, 杨进德, 等. 激光喷丸对 Ti-6Al-4V 钛合金中高温性能影响研究 [J]. *激光技术*, 2017, 41(4): 526-530.
- [21] Su B X, Luo L S, Wang B B, et al. Annealed microstructure dependent corrosion behavior of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 62: 234-248.
- [22] Pan X L, Xu D W, Tian Z, et al. Effect of dynamic recrystallization on texture orientation and grain refinement of Ti6Al4V titanium alloy subjected to laser shock peening [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 850: 156672.
- [23] Kheradmandfar M, Kashani-Bozorg S F, Kang K H, et al. Simultaneous grain refinement and nanoscale spinodal decomposition of β phase in Ti-Nb-Ta-Zr alloy induced by ultrasonic mechanical impacts [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 738: 540-549.
- [24] Sundar R, Sudha C, Rai A K, et al. Effect of laser shock peening on the microstructure, tensile and heat transport properties of alloy D9 [J]. *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, 2020, 7 (3): 259-277.
- [25] Fabbro R, Fournier J, Ballard P, et al. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry [J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(2): 775-

- 784.
- [26] Johnson J N, Rohde R W. Dynamic deformation twinning in shock-loaded iron[J]. *Journal of Applied Physics*, 1971, 42(11): 4171-4182.
- [27] Zhou L C, Li Y H, He W F, et al. Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 578: 181-186.
- [28] Huang P. In situ TEM investigation of size and temperature effect on deformation mechanisms in titanium alloys[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 11-20.
黄鹏. 钛合金变形机制的尺寸效应和温度效应的原位透射电镜研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 11-20.
- [29] Zan Y X, Jia W J, Zhao H Z, et al. Microstructure evolution of Ti834 alloy subjected to laser shock processing in strengthening layer [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2020, 49(1): 343-348.
咎垚旭, 贾蔚菊, 赵恒章, 等. 激光冲击 Ti834 合金强化层显微组织演变[J]. *稀有金属材料与工程*, 2020, 49(1): 343-348.
- [30] Liu Y G, Li M Q, Liu H J. Surface nanocrystallization and gradient structure developed in the bulk TC4 alloy processed by shot peening [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685: 186-193.
- [31] Jiao Q Y, Han P P, Lu Y, et al. Effect of laser shock peening on residual stress and mechanical properties of TA15 titanium alloy [J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2021, 28(3): 146-152.
焦清洋, 韩培培, 陆莹, 等. 激光冲击强化对 TA15 钛合金残余应力和力学性能的影响[J]. *塑性工程学报*, 2021, 28(3): 146-152.
- [32] Liu Y P, Shi Z J, Zhao Y Z, et al. Cut-off value of detail fatigue rated strength of TC4 titanium alloy with compound strengthening treatment by laser shock peening and shot peening[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0502006.
刘亚鹏, 史志俊, 赵一昭, 等. 激光冲击与喷丸复合强化对 TC4 钛合金细节疲劳额定强度截止值 DFR_{cutoff} 的影响 [J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0502006.
- [33] Wu Y L, Xiong Y, Liu W, et al. Effect of supersonic fine particle bombardment on microstructure and fatigue properties of Ti-6. 5Al-3.5Mo-1. 5Zr-0. 3Si titanium alloy at different temperatures[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 421: 127473.
- [34] Ren X D, Zhang Y K, Yongzhuo H F, et al. Effect of laser shock processing on the fatigue crack initiation and propagation of 7050-T7451 aluminum alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(6): 2899-2903.
- [35] Ye C, Telang A, Gill A S, et al. Gradient nanostructure and residual stresses induced by ultrasonic nano-crystal surface modification in 304 austenitic stainless steel for high strength and high ductility[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 613: 274-288.
- [36] Liu H, Yang J J, Zhao X Y, et al. Microstructure, mechanical properties and corrosion behaviors of biomedical Ti-Zr-Mo-xMn alloys for dental application [J]. *Corrosion Science*, 2019, 161: 108195.
- [37] Trdan U, Grum J. Evaluation of corrosion resistance of AA6082-T651 aluminium alloy after laser shock peening by means of cyclic polarisation and EIS methods[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 324-333.
- [38] Meng K. Study on corrosion behavior of TA31 alloy in hydrochloric acid solution [D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2019: 20-30.
孟康. TA31 合金在盐酸溶液中的腐蚀行为研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2019: 20-30.
- [39] Deng Z H, Liu Q B, Xu P, et al. Corrosion resistance and mechanism of metallic surface processed by square-spot laser shock peening [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(8): 140-147.
邓仲华, 刘其斌, 徐鹏, 等. 方形光斑激光冲击强化金属表面的耐腐蚀性能及机理[J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 140-147.
- [40] Li X C, Zhang Y K. Effect of laser shock times on electrochemical performance of AZ31 magnesium alloy[J]. *Laser Technology*, 2015, 39(4): 466-470.
李兴成, 张永康. 激光冲击次数对镁合金电化学特性的影响[J]. *激光技术*, 2015, 39(4): 466-470.
- [41] Yang Y, Zhou W F, Tong Z P, et al. Electrochemical corrosion behavior of 5083 aluminum alloy subjected to laser shock peening[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2019, 28(10): 6081-6091.

Effect of Laser Shock Peening on Microstructure and Properties of Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo Titanium Alloy

Luo Gaoli¹, Zhang Lingfeng^{1,2*}, Xiong Yi^{1,2}, Zhang Baofeng³, Chen Xuepeng¹

¹ School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China;

² Provincial and Ministerial Co-construction of Collaborative Innovation Center for Non-Ferrous Metal New Materials and Advanced Processing Technology, Luoyang, Henan 471023, China;

³ School of Mechanical Engineering, Huanghe Science and Technology University, Zhengzhou, Henan 450063, China

Abstract

Objective Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo (Ti80) alloy has been widely used in pressure pipelines and structural parts subjected to relatively large loads in the marine environment such as pressure hulls of bathyscaphs. However, high pressure and salinity of deep seawater can easily cause corrosion and premature failure of the parts due to the surface damage of the materials. Hence, it is very urgent to ameliorate the mechanical and corrosion properties of such an alloy to extend its service life. Recently, the studies on surface modification technologies, such as ultrasonic shot peening (USP), sliding friction treatment (SFT), ultrasonic surface rolling (USL), and laser shock peening (LSP), to improve the properties of Ti alloys have been intensively done. In this work, the microstructural evolution and mechanical and corrosion properties of Ti80 alloys treated by LSP are investigated with the hope to broaden the surface treatment methods of Ti80 alloys and satisfy the property requirements of pressure hulls of bathyscaphs. This study aims at providing decisive insights for the surface structural enhancement of the pressure hulls of bathyscaphs and the application of the key components of Ti80 alloys treated by LSP, and bringing obvious social and economic benefits to the shipbuilding industry.

Methods In this work, the Ti80 alloy is first heat-treated to obtain the lamellar microstructure consisting of lamellar α clusters with different phases parallel to each other and β phases between them. Then it is subjected to the LSP surface modification treatment, and the Ti80 alloys before and after LSP are subjected to a physical phase analysis with the aid of an X-ray diffractometer (XRD). In addition, the metallographic microstructure is observed using an optical microscope (OM), and subsequently the Ti80 alloy is mechanically ground to 50 μm with different types of sandpapers, punched into discs of $\phi 3$ mm, and thinned using a Gatan 691 ion thinning instrument. The microstructure is investigated using a JEM-2010 transmission electron microscope (TEM). The mechanical properties (strength, elongation, compressive residual stress, and microhardness) are characterized using a tensile tester, an X-ray stress analyzer, and a microhardness tester. Finally, the electrochemical impedance spectroscopy and the potentiodynamic polarization curves of the Ti80 alloys before and after LSP are measured using an electrochemical workstation, the corrosion rate is measured by an immersion test, and the corrosion morphology is analyzed by scanning electron microscopy (SEM) to reveal and analyze the corrosion mechanism.

Results and Discussions The lamellar microstructure of the Ti80 alloy surface layer after LSP undergoes severe plastic deformation, forming crystal substructure defects such as dislocation tangles [Fig. 5(c)], stacking faults [Fig. 5(f)] and deformation twins [Fig. 5(e)], and grain refinement. After LSP, microhardness increases substantially by 21.7% (Fig. 6), and the maximum compressive residual stress is -334 MPa (Fig. 7). Both microhardness and compressive residual stress present a gradient change with the increase of the depth. The tensile properties are improved by the action of work hardening, fine grain strengthening, and the compressive residual stresses after LSP (Fig. 8). The dimple becomes bigger and deeper, and the cleavage plane becomes less in the fracture morphology (Fig. 9). Grain refinement provides more nucleation sites for the formation of passivation films, while the impurities are not easily segregated at grain boundaries, retarding intergranular corrosion. The high-density dislocations hinder electron transfer and reduce the corrosion current density (Table 3), resulting in a significant improvement in the corrosion resistance of the Ti80 alloy in the 5 mol/L HCL solution.

Conclusions In this study, the LSP surface treatment of a Ti80 alloy is implemented, and the corresponding microstructural evolution and properties are investigated systematically. After LSP, the surface grains of the Ti80

alloy are significantly refined, and many defects such as dislocation tangles, stacking faults, and deformation twins are formed. The strengthening effect of crystal defects combined with fine grain strengthening increase the surface microhardness by 21.7%. However, the large compressive residual stress is formed, resulting in enhanced strength and elongation, and the overall mechanical properties of the Ti80 alloy become better. Grain refinement provides more nucleation sites for the formation of passivation film of the Ti80 alloy, while the compressive residual stress makes the passivation film denser and less susceptible to destruction, resulting in a positive shift of the corrosion potential of the Ti80 alloy in the 5 mol/L HCL solution by 119 mV. The corrosion current density is reduced by $0.52 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ and the corrosion rate is reduced by $0.16 \text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$, therefore the anticorrosion property is improved.

Key words laser technique; laser shock peening; Ti-6Al-3Nb-2Zr-1Mo alloy; microstructure; mechanical properties; anticorrosion property