

# 纳秒脉冲激光清洗扫描速度对 TC4 钛合金表面氧化膜清洗质量的影响

廖大松<sup>1</sup>, 汪倩<sup>1</sup>, 王非森<sup>1,2</sup>, 陈辉<sup>1\*</sup>, 纪霏<sup>1</sup>, 文婷<sup>1</sup>, 周磊<sup>2</sup>

<sup>1</sup>西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031;

<sup>2</sup>成都交大智辉激光科技有限公司, 四川 彭州 611936

**摘要** 采用纳秒脉冲激光器对 TC4 钛合金表面的氧化膜及油污进行激光清洗,研究了扫描速度对清洗后试样表面形貌、成分、元素含量及价态的影响规律,并分析了扫描速度对表面粗糙度、硬度和耐腐蚀性能的影响。结果表明:当扫描速度为 500 mm/s 时,激光对基体的损伤大且会发生热氧化,表面形成 TiO<sub>2</sub>,O 含量较高。随着扫描速度由 3000 mm/s 增加至 10000 mm/s,表面逐渐变得光滑平整,O 含量先降低后升高,Ti 含量则先升高后降低。当扫描速度为 9000 mm/s 时,表面 Ti 含量(质量分数)达到最大值 84.24%,O 含量(质量分数)降至最小值 4.54%,且粗糙度( $R_a$ )最低约为 0.907  $\mu\text{m}$ ,清洗效果最佳。扫描速度的增加使清洗后表面的粗糙度先升高后降低。此外,激光清洗可使 TC4 钛合金表面的硬度和耐腐蚀性能有所提高。

**关键词** 激光技术; 激光清洗; 钛合金氧化膜; 表面形貌; 化学成分; 粗糙度; 电化学腐蚀

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220819

## 1 引言

TC4 钛合金是一种综合性能优异的  $\alpha+\beta$  型钛合金,具有高强度、低密度、抗疲劳等特性,被广泛应用于航空航天和武器装备等领域<sup>[1-4]</sup>。TC4 钛合金在热加工成形及长期储存时,表面易形成一层氧化膜并沾染油污等污物<sup>[5]</sup>。氧化膜和油污的存在会对其后续的加工成形如焊接<sup>[6-7]</sup>、镀层<sup>[8]</sup>等造成不利影响。因此,在加工前必须将表面的氧化膜及油污进行处理。在传统去除钛合金表面氧化膜的方法中,化学清洗是最常用的方法,多采用高温碱洗再酸洗的工艺<sup>[9]</sup>,但清洗产生的化学废液易污染环境。酸洗时,氢易渗入钛合金内,导致氢脆,降低钛合金的性能<sup>[10]</sup>;机械打磨和喷砂易使钛合金基体损伤,留下较大的残余应力<sup>[11]</sup>;高压水射流<sup>[12]</sup>需消耗大量水资源,且废水难处理。近年来,采用激光清洗技术去除钛合金表面氧化膜的研究备受关注。

激光清洗是将整形后的高能量密度的连续或脉冲激光束直接或间接辐射于待清洗物的表面,利用烧蚀、振动和光分解等物理化学作用使污物脱离材料表面,从而实现清洗。激光清洗技术具有绿色环保、高效率、无接触和易实现自动化等优点。被誉为 21 世纪最具潜力的绿色清洗技术<sup>[13-15]</sup>。

贾宝申等<sup>[16]</sup>使用脉冲激光去除钛轧板表面的薄层

氧化物,基于激光烧蚀理论,通过提升激光单脉冲功率密度,将激光清洗机制由剥离转化为气化,并成功去除钛轧板表面的氧化物,材料的拉伸强度不发生变化。Yue 等<sup>[17]</sup>利用脉冲激光去除 TC4 钛合金表面的氧化层时,发现钛合金表面的裂纹宽度、表面粗糙度及硬度会随着表面氧化层的去除而发生改变,并以此建立了氧化层厚度随表面粗糙度和裂纹宽度变化的经验公式。Liu 等<sup>[18]</sup>采用纳秒脉冲激光清洗 TA15 钛合金表面氧化膜,发现激光能量密度对清洗效果的影响显著,激光能量密度的改变会使 TA15 钛合金表面的元素和成分发生变化,耐腐蚀性能也将随之改变。朱洪浩等<sup>[19]</sup>指出,激光功率、离焦量和扫描速度等参数会影响氧化层的去除效果和表面粗糙度。Li 等<sup>[20]</sup>采用纳秒脉冲激光清洗 TA15 钛合金表面的氧化膜,发现随着激光能量密度的增加,TA15 钛合金表面的颜色会发生明显的变化,并且清洗时表面会有不同的氧化物生成。

综上所述,目前关于钛合金激光清洗的研究多集中于激光能量密度对钛合金表面氧化膜清洗质量的影响,而脉冲激光清洗时扫描速度也是严重影响清洗效果和质量的另一个关键因素,针对脉冲激光清洗过程中扫描速度对 TC4 钛合金表面清洗质量的影响研究鲜有报道。因此,本文采用纳秒脉冲激光器开展了激光清洗 TC4 钛合金表面氧化膜及油污的试验,研究了

收稿日期: 2022-05-05; 修回日期: 2022-06-24; 录用日期: 2022-06-28; 网络首发日期: 2022-07-06

基金项目: 四川省重大科技专项(2020ZDZX0002)、四川省科技计划项目(2020JDR0047, 2019JDR0130)

通信作者: \*xnpt@swjtu.edu.cn

激光扫描速度对清洗表面形貌、成分和粗糙度的影响规律,并进一步测试和分析了扫描速度对清洗后表面硬度及耐腐蚀性能的影响。

## 2 试验材料与方法

本文所选试验材料为 4 mm 厚的 TC4 钛合金板,其化学成分如表 1 所示,由于加工储存和运输转移,表面上形成了一层氧化膜并沾染有油污等污物。

试验中所用的激光器为 Nd:YAG 脉冲激光器,波长为 1064 nm,最大单脉冲能量为 1 mJ,光斑直径约为

50  $\mu\text{m}$ ,脉冲持续时间在 0.15~5.00 ns 区间可调,重复频率在 30~1000 kHz 之间可调。激光清洗时选定激光的扫描速度为 500~10000 mm/s,具体的工艺参数如表 2 所示。图 1(a)为激光清洗系统的原理示意图。清洗时激光器产生的激光束经光纤传输后到达扫描振镜中,扫描振镜中的 X、Y 轴的摆动将激光光斑有序地作用于样片上进行清洗。图 1(b)为激光光斑的扫描路径示意图,清洗过程中通过控制振镜中 X 与 Y 轴的摆动,实现激光束的二维移动清洗。图 1 中的  $x$  方向为激光扫描速度方向, $y$  方向为激光清洗方向。

表 1 TC4 钛合金化学成分

Table 1 Chemical compositions of TC4 titanium alloy

| Chemical composition | Ti   | Al          | V           | Fe    | C     | N     | H     | O     |
|----------------------|------|-------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mass fraction / %    | Bal. | 5.500-6.750 | 3.500-4.500 | 0.300 | 0.080 | 0.050 | 0.015 | 0.200 |

表 2 激光清洗工艺参数

Table 2 Parameters of laser cleaning process

| Laser parameter                      | Value                        |
|--------------------------------------|------------------------------|
| line spacing ( $L$ ) / $\mu\text{m}$ | 20                           |
| Average laser power ( $P$ ) / W      | 30                           |
| Repetition rate ( $f$ ) / kHz        | 600                          |
| Scanning speed ( $v$ ) / (mm/s)      | 500, 3000, 6000, 9000, 10000 |

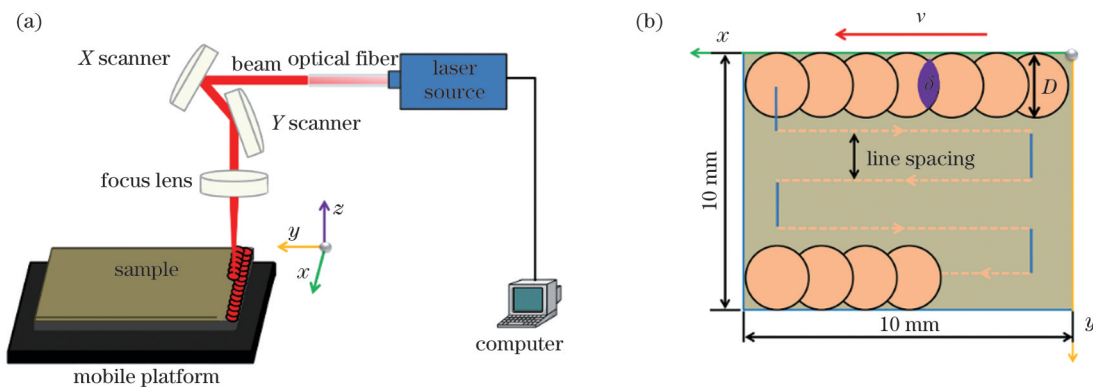


图 1 激光清洗系统及扫描路径示意图。(a)激光清洗系统;(b)扫描路径

Fig. 1 Schematics of laser cleaning system and scanning path. (a) Laser cleaning system; (b) scanning path

清洗后采用扫描电子显微镜(SEM)观察表面微观形貌。采用能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD,靶材为Cu,加速电压为45 kV,管电流为40 mA,扫描角度范围为 $30^\circ \sim 90^\circ$ ,扫描步长为 $0.02^\circ$ ,每步停留17.34 s)和X射线光电子能谱仪(XPS,束斑面积为 $400 \mu\text{m}^2$ ,X射线源为Al  $K\alpha$ ,测试能量为1486.6 eV,电压为12 kV,束流为6 mA,全谱测试步长为1 eV,精细谱测试步长为0.5 eV)测定表面化学成分及含量。利用激光共聚焦显微镜测量表面粗糙度的变化(测试面积约为 $500.0 \mu\text{m} \times 705.5 \mu\text{m}$ )。借助显微硬度计测试激光清洗后表面的显微硬度(施加载荷大小为1.96 N,保荷时间为15 s)。

最后采用电化学工作站测试激光清洗前后 TC4 钛合金试样的耐腐蚀性能。采用三电极体系测试动电

位极化曲线,测试所用电解液为质量分数为3.5%的NaCl溶液,试验温度为 $25^\circ\text{C}$ ,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极(RE),铂电极为辅助电极(CE),TC4钛合金试样为工作电极(WE),设置动电位极化曲线测试的扫描电压范围为 $-1 \sim 2 \text{ V}$ ,扫描速度为 $1 \text{ mV/s}$ 。

## 3 试验结果与讨论

### 3.1 扫描速度对 TC4 钛合金宏观表面清洗效果及微观形貌的影响

TC4 表面的形貌变化能最直观地反映出激光清洗效果。如图 2(a)所示,未清洗的 TC4 钛合金表面呈现暗灰色,且有划痕。图 2(b)~(f)为采用不同扫描速度清洗后 TC4 表面的宏观形貌,可以直观看出,经不同扫描速度清洗后,表面的颜色发生了较明显

的变化。随着扫描速度的增加,原始表面的暗灰色逐渐变为银白色。扫描速度为 500 mm/s 时表面呈现出金黄色[图 2(b)],扫描速度增加至 3000 mm/s 与 6000 mm/s 时,表面变为图 2(c)、(d)所示的浅黄色,图 2(d)相比于图 2(c)表面的黄色变浅,金黄色和浅黄色都是钛合金氧化的表现<sup>[21]</sup>,说明清洗效果差,

TC4 表面发生了不同程度的热氧化。如图 2(e)所示,扫描速度为 9000 mm/s 时 TC4 钛合金表面露出了银白的金属光泽,清洗效果较好。但当扫描速度继续增加至 10000 mm/s 时,TC4 钛合金表面呈现出浅灰色,说明表面有氧化物残留,如图 2(f)所示,清洗效果变差。

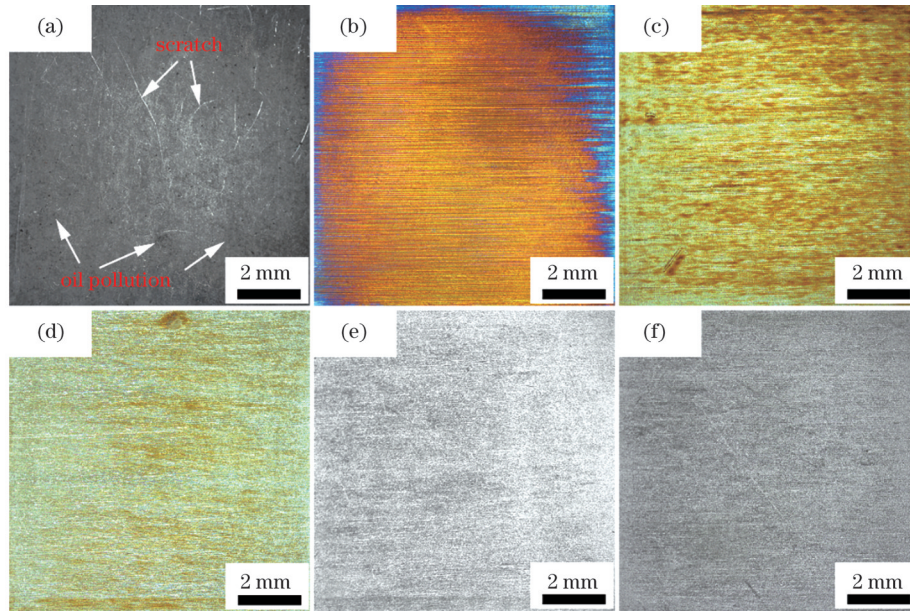


图 2 激光扫描速度对 TC4 钛合金宏观表面形貌的影响。(a)未清洗;(b) 500 mm/s;(c) 3000 mm/s;(d) 6000 mm/s;(e) 9000 mm/s;(f) 10000 mm/s

Fig. 2 Effect of laser scanning speed on macroscopic surface morphology of TC4 titanium alloy. (a) Before cleaning; (b) 500 mm/s; (c) 3000 mm/s; (d) 6000 mm/s; (e) 9000 mm/s; (f) 10000 mm/s

不同扫描速度下 TC4 钛合金表面的微观形貌如图 3 所示。从图 3(a)可看出,未清洗的 TC4 钛合金表面分布着大量的氧化膜。如图 3(b)所示,当扫描速度为 500 mm/s 时,清洗后的表面因发生了严重的烧蚀而

产生了不规则的沟壑,同时还出现了裂纹,清洗质量差<sup>[22]</sup>。如图 3(c)、(d)所示,当扫描速度为 3000 mm/s 和 6000 mm/s 时,表面的氧化膜被去除,能明显看见激光光斑作用留下的痕迹,沿扫描路径呈现出规律性的

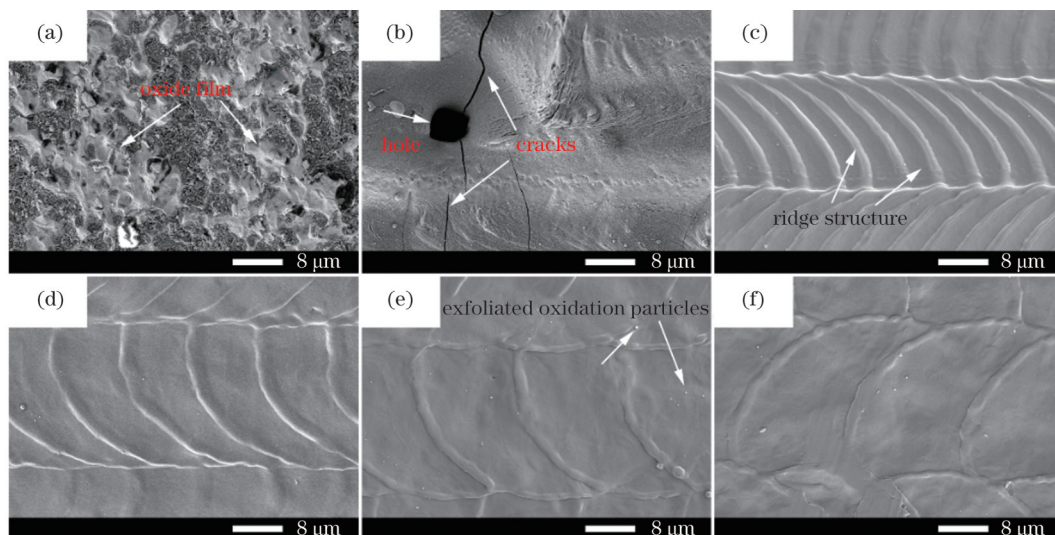


图 3 激光扫描速度对 TC4 钛合金微观表面形貌的影响。(a)未清洗;(b) 500 mm/s;(c) 3000 mm/s;(d) 6000 mm/s;(e) 9000 mm/s;(f) 10000 mm/s

Fig. 3 Effect of laser scanning speed on microscopic surface topography of TC4 titanium alloy. (a) Before cleaning; (b) 500 mm/s; (c) 3000 mm/s; (d) 6000 mm/s; (e) 9000 mm/s; (f) 10000 mm/s

脊状结构。与 3000 mm/s 扫描速度相比,6000 mm/s 扫描速度下的光斑间距变大,形成的脊状结构变浅,表面仍不平整。如图 3(e) 所示,当扫描速度增加至 9000 mm/s 时,表面变得相对平滑,且可看见有剥离的氧化膜颗粒,表明原始表面的氧化膜被去除。继续增大扫描速度至 10000 mm/s,清洗后的表面如图 3(f) 所示,光斑作用留下的痕迹进一步变浅。

使用脉冲激光清洗 TC4 钛合金表面氧化膜时,脉冲激光的高能量输出使 TC4 钛合金表面的氧化膜和油污物瞬间气化,从而实现清洗<sup>[23-24]</sup>。从表面形貌的变化可看出,扫描速度的改变将导致清洗效果产生较大的变化。

单脉冲激光能量<sup>[18]</sup>的表达式为

$$P_e = \frac{P}{f}, \quad (1)$$

式中: $P_e$ 为激光单脉冲能量(mJ); $P$ 为脉冲激光的平均功率(W); $f$ 为脉冲激光的重复频率(Hz)。

单个光斑区域内的激光脉冲数量<sup>[20]</sup> $N$ 及累积输入的能量 $E$ (mJ)的表达式分别为

$$N = \frac{D}{v} \cdot f, \quad (2)$$

$$E = P_e \cdot N = \frac{P \cdot D}{v}, \quad (3)$$

式中: $D$ 为光斑直径(mm); $v$ 为光斑扫描速度(mm/s)。

光斑的搭接率 $\delta$ 表达式为

$$\delta = \left(1 - \frac{v}{f \cdot D}\right). \quad (4)$$

由式(2)~(4)可算出在不同扫描速度下单个光斑区域内的激光脉冲作用次数、累积输入能量及光斑搭接率,结果如表 3 所示。可以看出,当激光参数一定

时,扫描速度会影响清洗过程中单个光斑区域内的脉冲次数、累积输入能量以及光斑间的搭接率。结合图 4 所示的不同扫描速度下脉冲激光光斑作用于抛光后 TC4 基体上的效果图进行分析。如图 4(a) 所示,当扫描速度为 500 mm/s 时,由于单个光斑区域内的脉冲作用次数多达 60,光斑搭接率高,累积输入能量大,导致 TC4 基体发生严重的重熔,熔融的金属在反冲压力的作用下向前汇聚,形成凸起和凹坑,整体呈沟壑状。图 4(b)~(e) 所示为扫描速度由 3000 mm/s 增加到 10000 mm/s 的过程中基体表面的微观形貌,由于扫描速度的增加,单个光斑区域内的脉冲作用次数由 10 减少至 3,光斑的搭接率逐渐减小,累积输入能量大幅度降低,TC4 基体的重熔现象减弱,表面形貌发生明显的变化。在一个脉冲光斑的作用下,TC4 基体表面薄层金属温度迅速达到或超过熔点,形成一层极薄的熔融金属液;当一个脉冲作用结束后,由于冷却速度极快,熔融的液态金属来不及铺展开,便冷却凝固下来变成圆

表 3 单个光斑区域内输入的脉冲数和累积输入能量及光斑搭接率

Table 3 Input pulse number and cumulative input energy in single spot region and spot overlap ratio

| Scanning speed $v / (\text{mm/s})$ | Number of pulses $N$ | Accumulate energy $E / \text{mJ}$ | Overlap ratio $\delta / \%$ |
|------------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 500                                | 60.00                | 3.00                              | 98.3                        |
| 3000                               | 10.00                | 0.50                              | 90.0                        |
| 6000                               | 5.00                 | 0.25                              | 80.0                        |
| 9000                               | 3.33                 | 0.17                              | 70.0                        |
| 10000                              | 3.00                 | 0.15                              | 66.7                        |

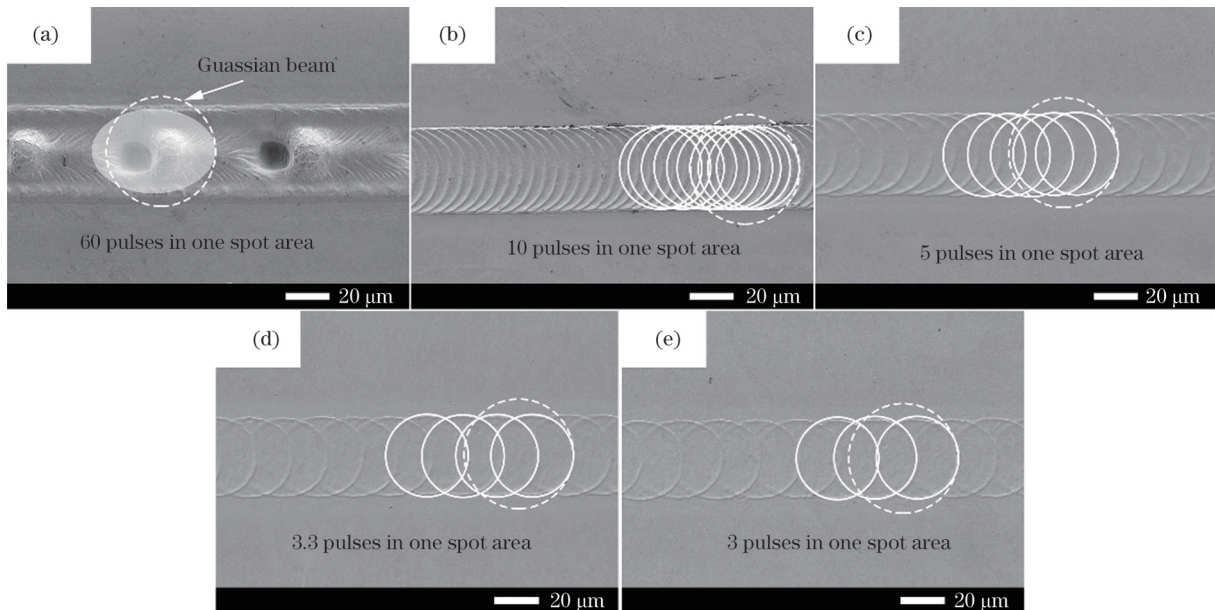


图 4 不同扫描速度下单道激光光斑作用于 TC4 钛合金基体上的效果图。(a) 500 mm/s; (b) 3000 mm/s; (c) 6000 mm/s; (d) 9000 mm/s; (e) 10000 mm/s

Fig. 4 Images of single laser spot acting on TC4 titanium alloy substrate at different scanning speeds. (a) 500 mm/s; (b) 3000 mm/s; (c) 6000 mm/s; (d) 9000 mm/s; (e) 10000 mm/s

形的光斑形状,当多个圆形状光斑以不同的重叠率顺序搭接时便形成了图3和图4所示的沟壑或脊状形貌。

因此,在脉冲激光工艺参数固定的条件下,当扫描速度过低(500 mm/s)时,TC4钛合金表面的累积输入能量大,表面氧化膜去除时基体会发生严重的损伤和热氧化,清洗效果差;当扫描速度过大(10000 mm/s)时,能量输入减少,清洗效果变差;当扫描速度合适

(9000 mm/s)时,激光的能量输入适当,氧化膜和油污被去除,同时表面光滑平整,清洗效果好。

### 3.2 扫描速度对TC4钛合金表面化学成分和物相的影响

TC4钛合金表面氧化膜的主要成分为氧化物,氧和钛元素的含量变化能更有效地反映出氧化膜的去除程度,因此利用EDS对不同激光扫描速度下清洗后的TC4表面的O和Ti含量进行了分析,结果如图5所示。从

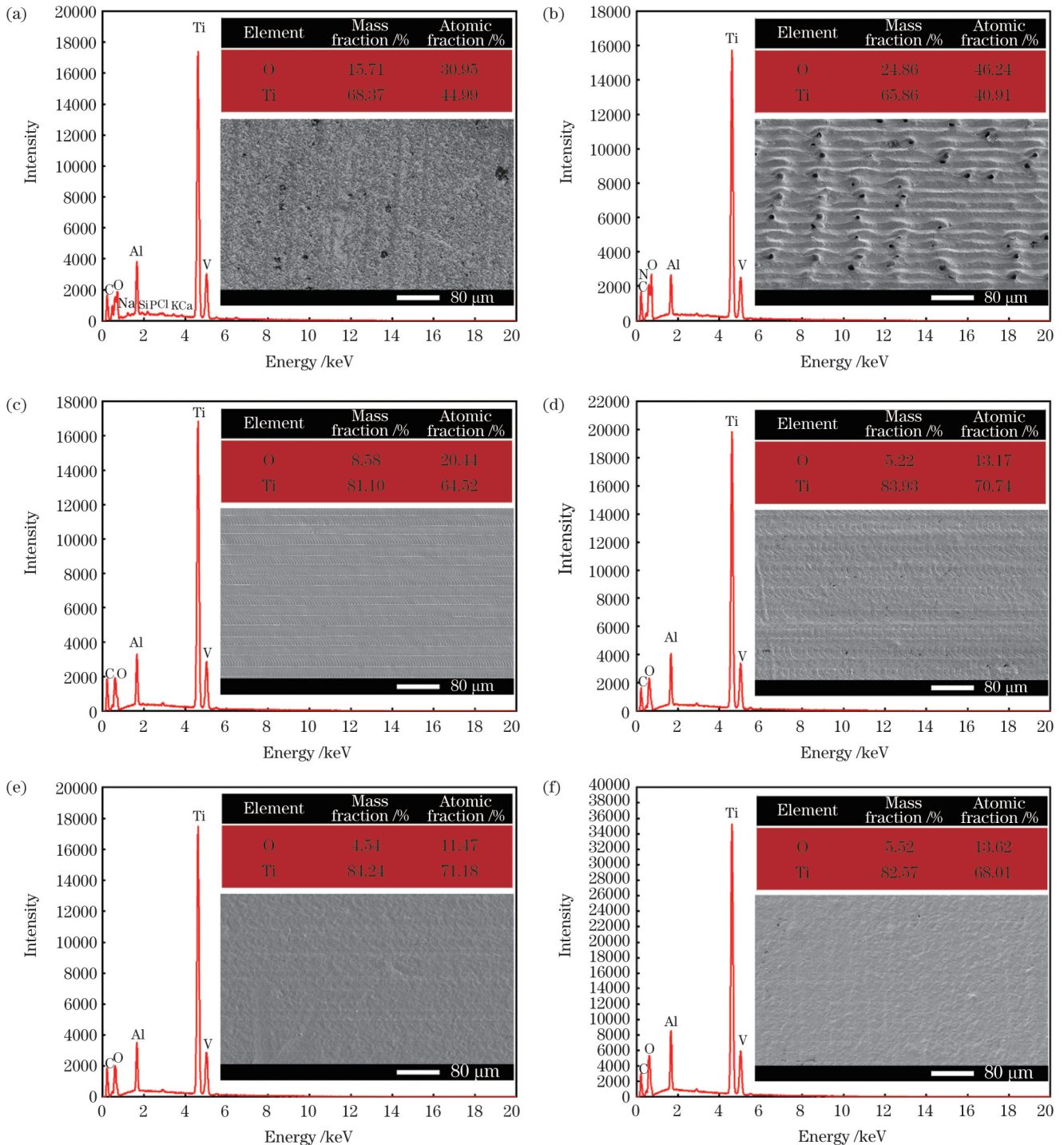
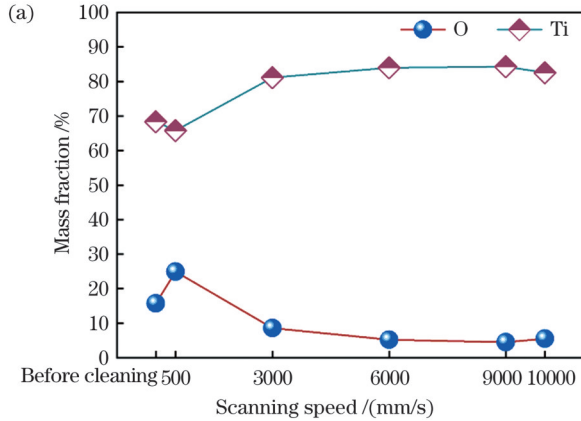


图5 不同激光扫描速度下清洗后TC4钛合金表面的EDS谱图及分析结果。(a)未清洗;(b)500 mm/s;(c)3000 mm/s;(d)6000 mm/s;(e)9000 mm/s;(f)10000 mm/s

Fig. 5 EDS spectra and analysis results for cleaned TC4 titanium alloy surface at different laser scanning speeds . (a) Before cleaning; (b) 500 mm/s; (c) 3000 mm/s; (d) 6000 mm/s; (e) 9000 mm/s; (f) 10000 mm/s

图 5(a)可以看出,未清洗表面由于油污成分复杂,其中 O 含量(质量分数)为 15.71%,Ti 含量(质量分数)为 68.37%。在 500 mm/s 的扫描速度下清洗后,O 含量(质量分数)变为 24.86%,Ti 含量(质量分数)变为 65.86%,如图 5(b)所示。与未清洗表面相比,O 含量(质量分数)增加了 9.15%,Ti 含量(质量分数)减少了 2.51%,由于扫描速度过低,热累积大,TC4 钛合金基体与空气中的 O 发生了热氧化反应<sup>[25]</sup>。图 5(c)~(f)所示



是扫描速度为 3000~10000 mm/s 时清洗后的 EDS 分析结果,对应的 O 含量(质量分数)分别为 8.58%、5.22%、4.54% 与 5.52%,Ti 含量(质量分数)分别为 81.10%、83.93%、84.24% 和 82.57%。结合图 6(a)所示的 O、Ti 含量的变化趋势图,可以看出,随着激光扫描速度的增加,O 含量(质量分数)由原始的 15.71% 降至最低 4.54%,降低了约 71.10%;Ti 的含量(质量分数)由原始的 68.37% 升高至 84.24%,提高了约 23.21%。

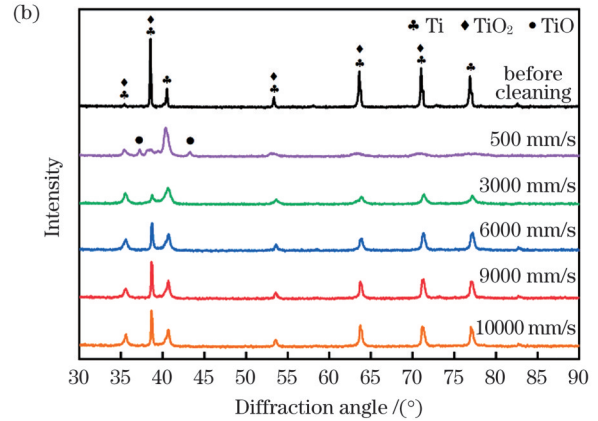


图 6 扫描速度对 TC4 表面元素质量分数及物相的影响。(a) TC4 表面的元素质量分数;(b) TC4 表面的 XRD 谱图

Fig. 6 Effects of scanning speed on element mass fraction and phase of TC4 surface. (a) Element mass fraction of TC4 surface; (b) XRD pattern of TC4 surface

为了研究不同扫描速度下清洗后 TC4 钛合金表面的物相变化,对激光清洗前后的表面进行了 XRD 分析,如图 6(b)所示。可以看到,未清洗表面氧化膜的主要成分为 TiO<sub>2</sub>。当扫描速度为 500 mm/s 时,表面的 Ti、TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度急剧减弱,并出现了新的 TiO 衍射峰。由于扫描速度低,激光能量输入过大,热累积严重,表面因热氧化而生成了 TiO。当扫描速度为 3000~10000 mm/s 时,激光能量输入逐渐趋于最佳值,XRD 图谱上无新氧化物的衍射峰出现,TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度较未清洗时明显减弱,原始氧化膜被去除,以 Ti 基体为主。

最后为了解激光清洗前后 TC4 表面元素的化学状态并验证 EDS 和 XRD 结果,对未清洗、扫描速度为 500 mm/s 和 9000 mm/s 时清洗后的试样表面进行了 XPS 全谱分析,结果如图 7(a)、(d)、(g) 所示,能明显看出激光清洗后 Ti 元素的 Ti2p 峰强度增加并变得清晰。进一步对 Ti 和 O 元素进行高分辨率的 XPS 分析。采用高分辨率的 C1s 进行校正,Ti2p 与 O1s 的高分辨率 XPS 谱图如图 7 所示。图 7(b) 所示为未清洗表面 Ti2p 的拟合峰,只含有 Ti<sup>4+</sup>,对应的 2p<sup>3/2</sup> 峰位于 458.2 eV,2p<sup>1/2</sup> 峰位于 464.0 eV,再次表明未清洗的 TC4 钛合金在空气中形成的氧化物主要是 TiO<sub>2</sub><sup>[5]</sup>。在 500 mm/s 的扫描速度下清洗后 Ti2p 拟合峰如图 7(e) 所示,包含两组亚峰,分别为 Ti<sup>4+</sup> 与 Ti<sup>2+</sup>,对应的 2p<sup>3/2</sup> 峰分别位于 458.5 eV 和 456.4 eV,相应的 2p<sup>1/2</sup> 峰位于 464.2 eV 和 462.0 eV。与未清洗表面相比,清洗后出现了 Ti<sup>2+</sup>,证

明了 TiO 的生成,与 XRD 分析结果一致。但低价的 TiO 不稳定,在热作用下易转化为 TiO<sub>2</sub>,因而在此扫描速度下仍然以 TiO<sub>2</sub> 为主。如图 7(h) 所示,在 9000 mm/s 的扫描速度下清洗后的 Ti2p 拟合峰含有三组亚峰,分别为 Ti<sup>4+</sup>、Ti<sup>2+</sup> 和 Ti,对应的 2p<sup>3/2</sup> 峰分别位于 458.8 eV、456.6 eV 和 454.3 eV,2p<sup>1/2</sup> 峰分别位于 464.6 eV、462.5 eV 和 460.6 eV<sup>[26]</sup>。与未清洗表面和 500 mm/s 扫描速度下清洗后的表面相比,9000 mm/s 扫描速度下清洗后的表面出现了 Ti,表明在此扫描速度下,TC4 表面的氧化膜被完整去除,露出了钛合金基体,但是 Ti<sup>4+</sup> 与 Ti<sup>2+</sup> 的存在也说明了表面存在轻微的热氧化。

图 7(c) 所示为未清洗 TC4 表面的 O1s 拟合峰,包含三个亚峰:O<sup>2-</sup> (结合能为 530.0 eV),对应 TiO<sub>2</sub> 氧化物的 O1s 特征峰;O<sub>OH</sub> (结合能为 531.5 eV),O<sub>OH</sub> 由于表面吸附水,与 TiO<sub>2</sub> 发生水解,形成了一OH;O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (结合能为 533.0 eV) 为吸附 H<sub>2</sub>O 的特征峰<sup>[27]</sup>。图 7(f) 所示为扫描速度为 500 mm/s 时的 O1s 拟合峰,同样含有三个亚峰:O<sup>2-</sup> (结合能为 530.0 eV),对应 TiO<sub>2</sub> 与 TiO 的 O1s 特征峰;O<sub>OH</sub> (结合能为 532.0 eV) 与 O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (结合能为 533.8 eV),与未清洗相比,对应的特征峰占比下降,O<sup>2-</sup> 特征峰含量上升,表明在较低扫描速度下热氧化现象较严重。图 7(i) 所示为扫描速度为 9000 mm/s 时的 O1s 拟合峰,也含有三个亚峰:O<sup>2-</sup> (结合能为 530.4 eV),对应 TiO<sub>2</sub> 与 TiO 的 O1s 特征峰;同样存在 O<sub>OH</sub> (结合能为 531.8 eV) 与 O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> (结合能为 533.0 eV)。与未清洗

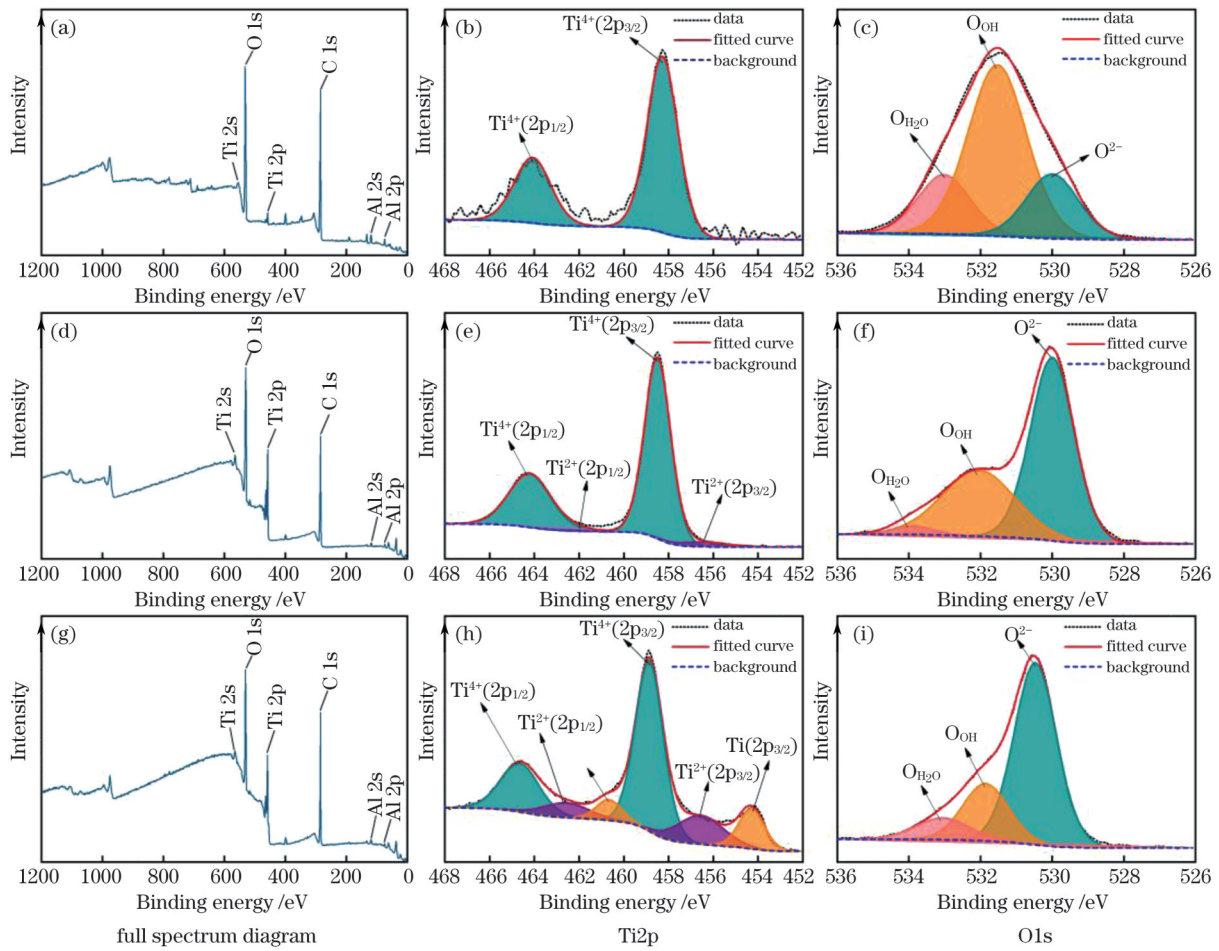


图 7 激光扫描速度对 TC4 钛合金表面 Ti 和 O 的 XPS 光谱的影响。(a)(b)(c)未清洗;(d)(e)(f) 500 mm/s;(g)(h)(i) 9000 mm/s  
 Fig. 7 Effects of laser scanning speed on XPS spectra of Ti and O on TC4 titanium alloy surface. (a) (b) (c) Before cleaning; (d)(e)(f) 500 mm/s; (g)(h)(i) 9000 mm/s

表面及 500 mm/s 扫描速度下清洗后的表面相比, 9000 mm/s 扫描速度下清洗后 O1s 整体的峰面积明显减小, 表明激光清洗扫描速度为 9000 mm/s 时, TC4 表面的氧化膜及油污被去除, 热氧化现象减弱。

综上可得, 随着扫描速度的增加, TC4 钛合金表面的氧化膜被去除, 逐渐露出基体材料。激光清洗是一个热作用过程, 清洗时难以避免热氧化现象的发生, 但氧化程度会随着扫描速度的增加而减弱; 当扫描速度过大时, 清洗效果减弱, 表面的氧化膜和油污不能被完全去除, 扫描速度为 9000 mm/s 时清洗效果最佳。

### 3.3 不同扫描速度下清洗后 TC4 钛合金表面粗糙度的变化

为了了解扫描速度对 TC4 钛合金表面粗糙度的影响, 测试了不同激光扫描速度下清洗后 TC4 表面粗糙度 ( $R_a$ ) 及三维形貌的变化, 结果如图 8 所示。可以看出, 表面的粗糙度随着扫描速度的增加呈现先增大后减小的趋势。由三维形貌及图 3(b) 可知, 当扫描速度为 500 mm/s 时, 表面会形成烧蚀坑, 烧蚀坑沿激光光斑移动方向排布, 形成沟壑形貌, 同时表面有裂纹产生, 使得表面粗糙度急剧增加,  $R_a$  升高, 约为 2.515  $\mu\text{m}$ 。

当扫描速度为 3000 mm/s 时, 光斑作用减弱, 表面沟壑形貌消失, 变为图 3(c) 所示的脊状形貌,  $R_a$  约为 1.032  $\mu\text{m}$ 。当扫描速度继续增加至 9000 mm/s 时,  $R_a$  最低, 约为 0.907  $\mu\text{m}$ 。TC4 钛合金表面在加工及运输转移过程中会经历不同的环境条件, 表面形成的氧化膜并不均匀, 由于磨损及划伤, 表面存在较多的划痕, 因此表面粗糙度较大。由于激光清洗能将 TC4 表面的氧化膜和污染物去除, 同时基体发生轻微的重熔, 重熔的金属将表面原有的划痕覆盖, 起到了抛光的效果, 与未清洗的相比表面粗糙度降低。

### 3.4 不同扫描速度下清洗后 TC4 钛合金表面显微硬度的变化

为了了解激光清洗扫描速度对 TC4 钛合金表面性能的影响, 对其表面的硬度进行了测试。从图 9 可以看出, 与未清洗的表面相比, 经激光清洗后 TC4 表面的硬度均有所提高, 并且随着扫描速度的增大, 硬度的增加值减小。随后通过 SEM 观察不同扫描速度清洗后试样的截面, 如图 10 所示。图 10(a) 是扫描速度为 500 mm/s 时试样左半部分表面清洗后的截面图, 能明显看出清洗部分的表层约有 20  $\mu\text{m}$  厚的重熔层。

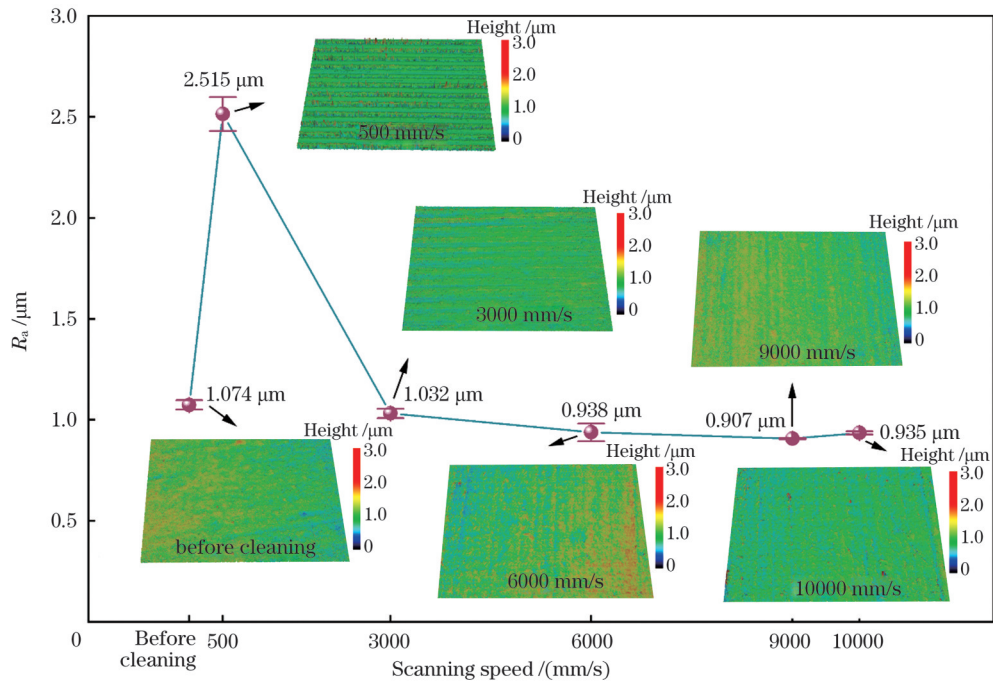


图 8 激光扫描速度对 TC4 钛合金表面粗糙度的影响

Fig. 8 Effect of scanning speed on surface roughness of TC4 titanium alloy

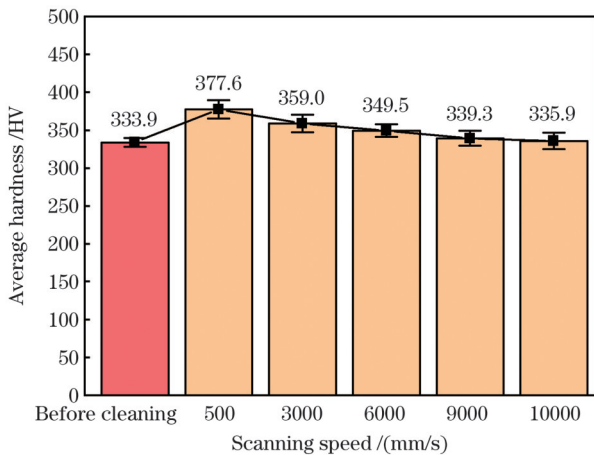


图 9 激光扫描速度对 TC4 钛合金表面硬度的影响

Fig. 9 Effect of scanning speed on surface hardness of TC4 titanium alloy

图 10(b)为图 10(a)中重熔层 A 区域的放大图,能看见针状马氏体  $\alpha'$  相。由于脉冲光斑的作用时间极短,表层材料急速熔凝,形成晶粒细化的重熔层<sup>[28]</sup>。图 10(c)~(f)为扫描速度为 3000~10000 mm/s 时清洗后的截面图(激光清洗前对截面进行抛光和金相腐蚀处理),同样有重熔层,且重熔的程度随着扫描速度的增加而逐渐减弱。由此分析激光清洗后 TC4 表面硬度提高的原因,高重复频率的脉冲激光在去除表面氧化膜和油污时,表层材料发生急速升温与降温,急速的熔化和凝固过程导致晶粒细化的重熔层形成,重熔层主要是硬度比  $\alpha$  相更高的针状马氏体  $\alpha'$  相;此外,激光去除表面氧化膜及油污时还会产生高温高压的等离子体,等离子体膨胀产生冲击波,冲击波不仅能增强激光去除表面氧化膜和污物的效

果,还会产生压应力,对表层材料具有冲击强化作用,使表层材料产生变形而硬化<sup>[29-30]</sup>。在两者的综合作用下,TC4 表面的硬度提高。扫描速度的改变会导致激光能量输入的变化,扫描速度较低时能量输入较多,重熔和等离子体冲击作用较强,TC4 表面硬度较高;随着扫描速度的增大,能量输入逐渐减少,重熔和等离子体冲击作用逐渐减弱,硬度的增加量降低。

### 3.5 不同扫描速度下清洗后 TC4 钛合金耐腐蚀性能的变化

为进一步了解扫描速度对 TC4 钛合金表面清洗质量的影响,对激光清洗前、后 TC4 钛合金的耐腐蚀性能进行测试。主要测试了动电位极化曲线,如图 11 所示。采用 Tafel 曲线外推法拟合出的相关电化学参量如表 4 所示。可以看出,未清洗时自腐蚀电位为  $-0.39$  V。在 500~10000 mm/s 的扫描速度下清洗后,自腐蚀电位分别为  $-0.30$ 、 $-0.32$ 、 $-0.32$ 、 $-0.30$ 、 $-0.29$  V,自腐蚀电位都有所升高,表明腐蚀倾向降低。未清洗试样表面有大量油污且粗糙度较高,腐蚀倾向较大。除 500 mm/s 扫描速度外,其余扫描速度下清洗后的表面都变得相对平整,腐蚀倾向有所降低<sup>[31]</sup>。自腐蚀电流密度( $C_i$ )的大小能反映电极材料的腐蚀速率,自腐蚀电流密度越大,腐蚀速率越快,耐腐蚀性越差。如表 4 所示,未清洗试样的自腐蚀电流密度为  $2.21 \times 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,由于未清洗试样表面存在划痕和损伤,原始的松散氧化膜又难以阻止溶液与 TC4 钛合金基体接触,因此腐蚀电流密度较大。在 500~10000 mm/s 的扫描速度下清洗后,自腐蚀电流密度分别为  $1.25 \times 10^{-7}$ 、 $1.89 \times 10^{-7}$ 、 $7.79 \times 10^{-8}$ 、 $6.24 \times 10^{-8}$ 、 $7.20 \times 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,自腐蚀电流密度都有所降低,耐腐蚀性增强。



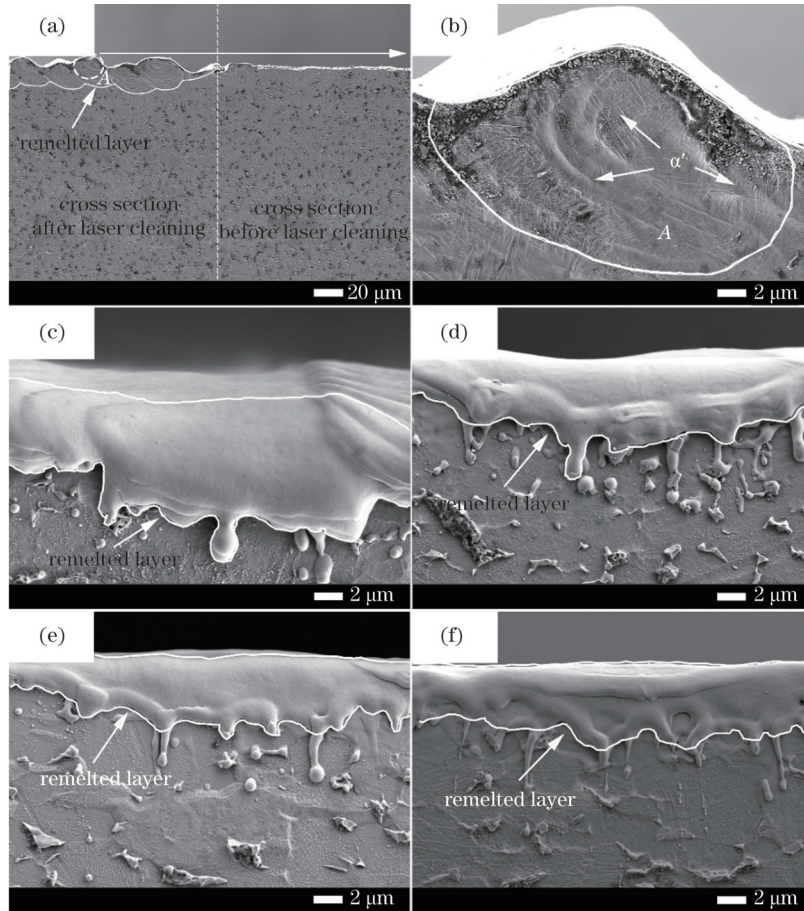


图 10 不同激光扫描速度下清洗后 TC4 钛合金表面重熔层的截面图。(a)激光清洗前(右)、后(左)截面;(b) 500 mm/s;  
(c) 3000 mm/s;(d) 6000 mm/s;(e) 9000 mm/s;(f) 10000 mm/s

Fig. 10 Cross sections of remelted layers on surface of TC4 titanium alloy after cleaning at different laser scanning speeds. (a) Sections before laser cleaning (right) and after laser cleaning (left); (b) 500 mm/s; (c) 3000 mm/s; (d) 6000 mm/s; (e) 9000 mm/s; (f) 10000 mm/s

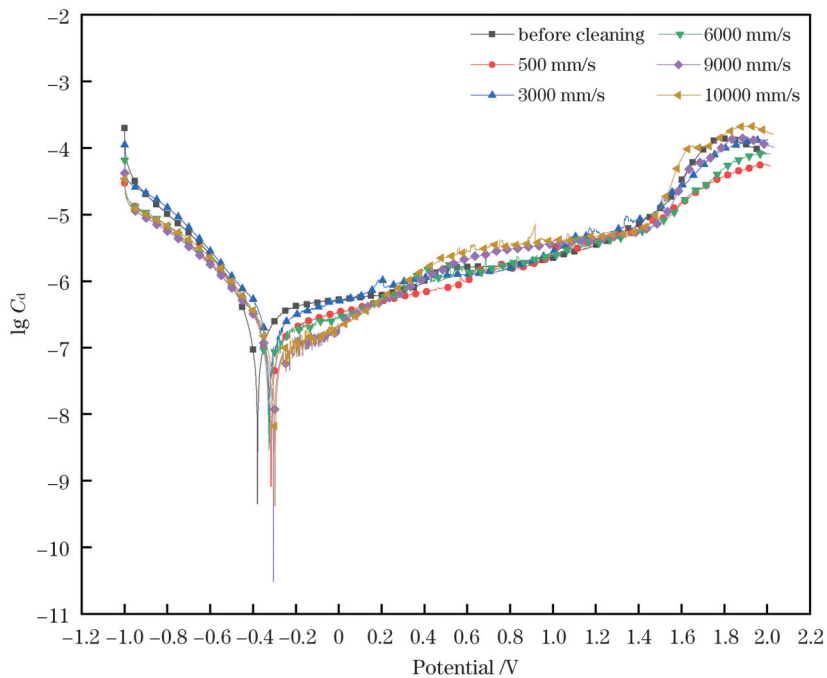


图 11 激光扫描速度对 TC4 钛合金表面动电位极化曲线的影响

Fig. 11 Effect of scanning speed on dynamic potential polarization curve of TC4 titanium alloy surface

表 4 激光清洗前、后 TC4 钛合金的自腐蚀电位与自腐蚀电流密度

Table 4 Self-corrosion potentials and self-corrosion current densities of TC4 titanium alloy before and after laser cleaning

| Scanning speed / (mm/s) | Self-corrosion potential / V | Self-corrosion current density / (A · cm <sup>-2</sup> ) |
|-------------------------|------------------------------|--|
| Before cleaning         | -0.39                        | 2.21 × 10 <sup>-7</sup>                                  |
| 500                     | -0.30                        | 1.25 × 10 <sup>-7</sup>                                  |
| 3000                    | -0.32                        | 1.89 × 10 <sup>-7</sup>                                  |
| 6000                    | -0.32                        | 7.79 × 10 <sup>-8</sup>                                  |
| 9000                    | -0.30                        | 6.24 × 10 <sup>-8</sup>                                  |
| 10000                   | -0.29                        | 7.20 × 10 <sup>-8</sup>                                  |

TC4 钛合金表面会自然地形成氧化膜,其具有一定的抗腐蚀作用,但氧化膜极易被划伤或磨损破坏,从而变得松散残缺,失去对基体金属的保护作用。如图 12 所示,激光清洗时原始表面的松散氧化膜和油污被去除,同时表层材料重熔,形成了晶粒细化的重熔层,划痕消失,表面的粗糙度降低。粗糙度对材料耐腐蚀性能有较大的影响,通常金属材料表面的粗糙度越低,耐腐蚀性能越好。原因是粗糙表面具有比光滑表面更大的反应面积,增加了腐蚀的速率;同时有报道<sup>[32]</sup>显示,电子从材料内部移动到外部位置所需的最小能量会随着粗糙度的降低而增加,而光滑表面的

电子不易逸出,阻碍了腐蚀的发生,因此粗糙度较大的表面具有较大的腐蚀倾向和腐蚀速率,耐腐蚀性能较差。此外,脉冲激光清洗时的瞬间高能量输出产生的热作用使表面的 Ti 与空气中的 O<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>O 反应,在重熔层的表面上形成了一层极薄且致密的氧化膜。在两者的综合作用下,TC4 钛合金的耐腐蚀性能增强。扫描速度为 500 mm/s 时,虽然表面存在裂纹,但表面的重熔层和致密氧化膜相对较厚,裂纹并未延伸至基体材料,耐腐蚀性仍较好,而相比于较高的扫描速度 6000~10000 mm/s,其耐腐蚀性有所降低。

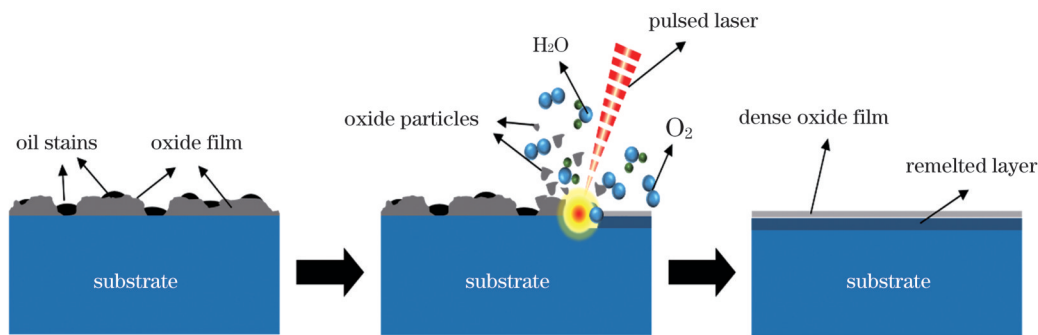


图 12 激光清洗过程中 TC4 表面重熔层和致密氧化膜的形成示意图

Fig. 12 Schematic of formation of remelted layer and dense oxide film on TC4 surface during laser cleaning

## 4 结 论

采用脉冲激光清洗了 TC4 钛合金表面的氧化膜及油污,研究了激光扫描速度对表面形貌、化学成分、粗糙度、硬度及电化学腐蚀性能的影响,得到以下结论:

1) 当激光工艺参数固定时,扫描速度对 TC4 钛合金表面清洗效果的影响显著。当扫描速度低于 3000 mm/s 时,激光会使表面发生严重损伤,表面颜色和形貌变化明显。随着扫描速度的增加,清洗效果逐渐变好。

2) TC4 表面氧化膜的主要成分是 TiO<sub>2</sub>, 在 500~10000 mm/s 的扫描速度范围内,清洗表面的 O 含量先升高后降低再升高, Ti 含量的变化规律则相反。当扫描速度为 500 mm/s 时,表面 O 含量(质量分数)达 24.86%, 并出现新的氧化物 TiO; 当扫描速度为

9000 mm/s 时, O 含量(质量分数)降至最低 4.54%, Ti 含量(质量分数)最高达 84.2%, 清洗效果最佳。

3) TC4 表面的粗糙度主要受形貌变化的影响,随扫描速度的增加,清洗表面的粗糙度逐渐减小。

4) 脉冲激光清洗 TC4 表面时,重熔和激光冲击强化作用会使清洗表面的硬度有所提高。粗糙度的减小以及覆盖基体表面的重熔层和致密氧化膜提升了清洗表面的耐腐蚀性能。

## 参 考 文 献

- [1] Boyer R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213 (1/2): 103-114.
- [2] 金和喜, 魏克湘, 李建明, 等. 航空用钛合金研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 280-292.  
Jin H X, Wei K X, Li J M, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [3] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领

- 域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
- Liu Q M, Zhang Z H, Liu S F, et al. Application and development of titanium alloy in aerospace and military hardware[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2015, 27(3): 1-4.
- [4] 雷霆. 钛及钛合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2018: 609-614.
- Lei T. Titanium and titanium alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2018: 609-614.
- [5] McCafferty E, Wightman J P. An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium[J]. Applied Surface Science, 1999, 143(1/2/3/4): 92-100.
- [6] 陈俊宏, 温鹏, 常保华, 等. 钛合金激光清洗及其对激光焊接气孔的影响[J]. 中国机械工程, 2020, 31(4): 379-383.
- Chen J H, Wen P, Chang B H, et al. Laser cleaning of titanium alloy and its effect on laser welding porosity[J]. China Mechanical Engineering, 2020, 31(4): 379-383.
- [7] Auwal S T, Ramesh S, Yusof F, et al. A review on laser beam welding of titanium alloys[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 97(1): 1071-1098.
- [8] Wang X, Xu M Y, Wang Z W, et al. Properties of jet-plated Ni coating on Ti alloy (Ti6Al4V) with laser cleaning pretreatment[J]. Metals, 2019, 9(2): 248.
- [9] 乔永莲, 刘会军, 许茜, 等. TC4钛合金表面氧化皮去除[J]. 沈阳工业大学学报, 2014, 36(2): 165-169.
- Qiao Y L, Liu H J, Xu Q, et al. Removal of oxide skin on surface of TC4 titanium alloy[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2014, 36(2): 165-169.
- [10] Ogawa T, Yokoyama K, Asaoka K, et al. Hydrogen absorption behavior of beta titanium alloy in acid fluoride solutions[J]. Biomaterials, 2004, 25(12): 2419-2425.
- [11] Ohkubo C, Hosoi T, Ford J P, et al. Effect of surface reaction layer on grindability of cast titanium alloys[J]. Dental Materials, 2006, 22(3): 268-274.
- [12] Kong M C, Axinte D, Voice W. Aspects of material removal mechanism in plain waterjet milling on gamma titanium aluminide[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(3): 573-584.
- [13] 宋峰, 刘淑静, 牛孔贞, 李训谱. 激光清洗原理与应用研究[J]. 清洗世界, 2005, 21(1): 1-6.
- Song F, Liu S J, Niu K Z, et al. Principle and application research on laser cleaning[J]. Cleaning World, 2005, 21(1): 1-6.
- [14] Razab M K A A, Noor A M, Jaafar M S, et al. A review of incorporating Nd: YAG laser cleaning principal in automotive industry[J]. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, 2018, 11(4): 393-402.
- [15] 刘伟军, 赵子铭, 李强, 等. 激光清洗2A12铝合金复合漆层的技术研究[J]. 中国激光, 2022, 49(8): 0802013.
- Liu W J, Zhao Z M, Li Q, et al. Laser cleaning technology of 2A12 aluminum alloy composite paint layer[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(8): 0802013.
- [16] 贾宝申, 屈红星, 唐洪平, 等. 钛轧板表面氧化层激光清洗技术研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(21): 211401.
- Jia B S, Qu H X, Tang H P, et al. Laser cleaning technology of oxide layer on titanium rolled plate[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(21): 211401.
- [17] Yue L Y, Wang Z B, Li L. Material morphological characteristics in laser ablation of alpha case from titanium alloy[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(20): 8065-8071.
- [18] Liu B W, Mi G Y, Wang C M. Reoxidation process and corrosion behavior of TA15 alloy by laser ablation[J]. Rare Metals, 2021, 40(4): 865-876.
- [19] 朱洪浩, 夏丹, 史中正, 等. 热输入参量对激光清洗TA15表面氧化层的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(6): 132-139.
- Zhu H H, Xia D, Shi Z Z, et al. Effects of heat input technological parameters on laser cleaning of surface oxide layer of TA15[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(6): 132-139.
- [20] Li Z C, Zhang D H, Su X, et al. Removal mechanism of surface cleaning on TA15 titanium alloy using nanosecond pulsed laser[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 139: 106998.
- [21] 彭雯雯, 曾卫东, 张尧武, 等. TC18钛合金氧化色与力学性能关系研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(2): 358-361.
- Peng W W, Zeng W D, Zhang Y W, et al. Relationship between color of oxidation layer and mechanical properties of TC18 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(2): 358-361.
- [22] Liu B W, Mi G Y, Wang C M. Modification of TA15 alloy surface by high-pulse-frequency laser cleaning[J]. Journal of Laser Applications, 2020, 32(3): 032019.
- [23] 夏佩云, 尹玉环, 蔡爱军, 等. 2219铝合金阳极氧化膜焊前激光清洗工艺研究[J]. 中国激光, 2019, 46(1): 0102005.
- Xia P Y, Yin Y H, Cai A J, et al. Laser cleaning process of 2219 aluminum alloy anodic oxide film before welding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(1): 0102005.
- [24] 艾思飞, 王非森, 汪倩, 等. 高温氧化钛合金激光清洗机理与工艺[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(21): 2114012.
- Ai S F, Wang F S, Wang Q, et al. Laser cleaning mechanism and process of high-temperature-oxidized titanium alloy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(21): 2114012.
- [25] 佟艳群, 张昂, 黄建宇, 等. 焊前激光预处理的铝合金表面氧含量的分布及影响[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0202003.
- Tong Y Q, Zhang A, Huang J Y, et al. Distribution and influence of oxygen content of laser pretreated aluminum alloy surface before welding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0202003.
- [26] Biesinger M C, Lau L W M, Gerson A R, et al. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(3): 887-898.
- [27] Perron H, Vandenborre J, Domain C, et al. Combined investigation of water sorption on TiO<sub>2</sub> rutile (1 1 0) single crystal face: XPS vs. periodic DFT[J]. Surface Science, 2007, 601(2): 518-527.
- [28] Liu B W, Mi G Y, Wang C M. Research on grain refinement and wear behavior of micro-remelted Ta15 alloy surface by laser cleaning[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 259: 124022.
- [29] 王博涵, 程礼, 李冬春. 激光冲击强化TC4微观组织演化及纳米晶形成[J]. 中国激光, 2022, 49(8): 0802019.
- Wang B H, Cheng L, Li D C. Microstructure evolution and nanocrystal formation of TC4 by laser shock peening[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(8): 0802019.
- [30] Shi T Y, Wang C M, Mi G Y, et al. A study of microstructure and mechanical properties of aluminum alloy using laser cleaning[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 42: 60-66.
- [31] 廖聪豪, 周静, 沈洪. 增材制造TC4钛合金在激光抛光前后的电化学腐蚀性能[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102003.
- Liao C H, Zhou J, Shen H. Electrochemical corrosion behaviors before and after laser polishing of additive manufactured TC4 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102003.
- [32] Li W, Li D Y. Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior[J]. Acta Materialia, 2006, 54(2): 445-452.

# Effect of Nanosecond Pulsed Laser Cleaning Scanning Speed on Cleaning Quality of Oxide Films on TC4 Titanium Alloy Surface

Liao Dasong<sup>1</sup>, Wang Qian<sup>1</sup>, Wang Feisen<sup>1,2</sup>, Chen Hui<sup>1\*</sup>, Ji Fei<sup>1</sup>, Wen Ting<sup>1</sup>, Zhou Lei<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China;*

<sup>2</sup>*Chengdu Jiaoda Zhihui Laser Technology Co., Ltd., Pengzhou 611936, Sichuan, China*

## Abstract

**Objective** TC4 titanium alloys have excellent overall performance and are widely used in the manufacture of key components for aerospace and military hardware. However, the oxide film on the surface can adversely affect its formation and performance, which results in porosity in the weld, reduced mechanical properties, reduced electrical conductivity, and weakened bonding of the plating or coating with the substrate. Therefore, the oxide film must be removed from the titanium alloy. Traditional methods for cleaning the oxide film on the surface of titanium alloys have many limitations. However, laser cleaning technology compensates for the shortcomings of traditional cleaning approaches with features such as being green, being efficient, and causing low damage. Several studies have discussed the influence of laser energy density on the cleaning effect. In this study, the effects of scanning speed on the cleaning effect of the oxide film on TC4 titanium alloy surfaces are studied. The results can help optimize the laser cleaning process and improve the cleaning quality and efficiency of titanium alloys.

**Methods** In this study, a nanosecond pulsed fiber laser is used to remove oxide film and oil stain from a TC4 titanium alloy surface at different scanning speeds. The surface morphology of the cleaned TC4 titanium alloy is observed by scanning electron microscopy (SEM). The effect of different scanning speeds on the surface chemical composition and chemical bonds of the sample surface is analyzed by energy-dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The surface roughness is measured using a laser confocal microscope and the hardness of the surface is measured using a Vickers hardness tester with a load of 200 g. Finally, the corrosion resistances of TC4 titanium alloy before and after laser cleaning are measured on an electrochemical workstation.

**Results and Discussions** As the pulsed laser scanning speed is increased, the surface oxide film and oil stain are gradually removed, and the original dark-gray surface of the TC4 titanium alloy becomes golden-yellow, then light-yellow, and finally silvery-white (Fig. 2). The microscopic morphology of the TC4 surface changes with increasing scanning speed. When the scanning speed is low, ridge structures and cracks form on the surface, along with severe thermal oxidation. The surface becomes smoother and the thermal oxidation decreases with increasing scanning speed, but the effect of removing the oxide film is reduced at a large scanning speed (Fig. 3). The scanning speed affects the number of pulses in the unit spot area, the cumulative input energy, and the overlap rate of the spot; therefore, pulsed laser at different scanning speeds produces different surface morphologies of the titanium alloy substrate (Fig. 4). With an increase in scanning speed, the O content on the TC4 surface first increases then decreases, and then increases, while the Ti content shows the opposite trend. The main component of the oxide film on the TC4 surface is  $\text{TiO}_2$ . When the scanning speed is 500 mm/s, TiO forms on the surface by thermal oxidation. When the scanning speed is increased to 9000 mm/s, the surface oxygen content is the lowest, the substrate material is exposed, and the cleaning quality is the best (Figs. 5, 6, and 7). The roughness of the TC4 surface first increases and then decreases with increasing scanning speed, which is closely related to the changes in surface morphology (Fig. 8). Due to the formation of a remelted layer with grain refinement and acicular martensite  $\alpha'$  and laser shock strengthening effect on the surface, the hardness of the TC4 surface increases after laser cleaning, and then gradually decreases with increasing scanning speed (Figs. 9 and 10). Compared to the original, the laser-cleaned TC4 surface has increased corrosion resistance due to the remelted layer, reduced roughness, and the formation of a dense oxide film by slight oxidation (Figs. 11 and 12).

**Conclusions** The scanning speed has a significant effect on the cleaning of oxide film and oil stain on the surface of TC4 titanium alloy. When the scanning speed is 500 mm/s, the surface becomes golden-yellow due to thermal oxidation, and significant remelting and cracking occur. The O content (mass fraction) reaches 24.86%, and the oxide TiO forms. With

an increase in scanning speed from 3000 mm/s to 9000 mm/s, the original dark-gray surface of TC4 becomes silvery-white, and the amount of thermal oxidation is gradually reduced. When the scanning speed is 9000 mm/s, the O content (mass fraction) reaches its lowest value of 4.54%, and the Ti content (mass fraction) reaches its highest value of 84.2%. The oxide film and oil stain are removed, and the substrate material is exposed. The surface roughness of TC4 titanium alloy gradually decreases with increasing scanning speed. Laser cleaning technology can improve the hardness and corrosion resistance of a TC4 surface, and the enhancement effect is affected by the scanning speed.

**Key words** laser technique; laser cleaning; titanium alloy oxide film; surface morphology; chemical composition; roughness; electrochemical corrosion