

无吸收层激光喷丸 2024-T351 铝合金耐腐蚀性能研究

夏雪峰, 周建忠*, 缙延强, 黄蕾, 孟宪凯, 黄舒

江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 为研究无吸收层激光喷丸工艺对铝合金耐腐蚀性能的影响, 选用 3 mm 光斑直径与 50% 搭接率, 分别在 1.1 GW/cm² 与 2.6 GW/cm² 的激光功率密度下, 采用 Nd: YAG 脉冲激光对 2024-T351 铝合金试样表面进行喷丸处理, 结合表面形貌、化学成分、微观组织、物相、残余应力等, 探索了不同激光功率密度下试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为。结果显示: 经过功率密度为 1.1 GW/cm² 的无吸收层激光喷丸处理后, 试样表面形貌与微观组织得到了改善, 表面形成了凸起与孔洞交错的多级结构及 2~3 μm 厚的致密重熔氧化层, 深度方向出现晶粒细化现象, 在 100 μm 深度处出现最大残余压应力。此外, 相较于未处理试样与 2.6 GW/cm² 喷丸试样, 1.1 GW/cm² 喷丸试样的腐蚀电流密度分别降低了 97.30% 与 82.46%, 同时腐蚀后试样表面保持着完整的具有多孔特征的微纳结构, 展现出最佳的抗腐蚀性能。无吸收层激光喷丸工艺显著提高了 2024-T351 铝合金表面的耐腐蚀性能。

关键词 激光技术; 激光喷丸; 2024-T351 铝合金; 电化学腐蚀; 表面形貌

中图分类号 TN249; TG178

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230923

1 引言

2024-T351 铝合金属于 Al-Cu-Mg 系合金, 具有较高的比强度, 韧、塑性能优异, 被广泛用于制造飞机蒙皮、机翼肋板等各类航空薄壁件^[1-3]。然而, 2024-T351 铝合金在铸造过程中产生的第二相强化颗粒 (Al₂CuMg 和 CuAl₂) 与基体具有不同的电极电位, 易形成局部微电偶效应, 使得该合金的防腐性能表现不佳^[4-5]。同时, 面对海洋大气等服役环境, 2024-T351 铝合金构件容易因水膜黏附与水滴聚集发生局部腐蚀行为, 进而影响部件的整体使用寿命^[6-7]。因此, 探索改善 2024-T351 铝合金耐腐蚀性能的表面处理方法具有重要的意义。

激光喷丸 (LP) 是一种新型表面处理技术, 具有高能、高压、高应变率和超快速的技术特点, 是当前最具代表性和发展前景的表面形变强化技术之一^[8-10]。相对于传统表面形变强化技术, 如喷砂^[11]与机械喷丸^[12]等, LP 技术能在材料表层注入幅值更大、影响更深的残余压应力, 从而有效提高材料表面的力学性能及耐腐蚀性能, 在更大程度上延长构件的使用寿命^[13-14]。其中, 无吸收层激光喷丸 (LPwC) 技术利用高能密度脉冲激光束直接作用于材料表面, 通过诱导的高温高压等离子体压力, 对基体表面进行改性处理, 具有独特的效率优势, 已

成为一种拓展 LP 应用范围的具有潜力的工艺方法^[15-16]。

近年来, 诸多学者研究了 LPwC 技术对铝合金表面防腐性能的影响。Trdan 等^[17]采用 LPwC 工艺对 6082 铝合金进行表面处理, 相较于未处理试样, LPwC 试样的腐蚀电流降低了 1/12, 极化电阻增大了 7 倍, 耐腐蚀性能显著提升。Yang 等^[18]研究了 LP 与 LPwC 处理后 5083 铝合金试样在人工海水环境中的腐蚀行为, 结果表明 LPwC 试样具有更高的自腐蚀电位和更小的腐蚀电流密度。Kaufman 等^[19]探索了 LPwC 处理对 5083 铝合金晶间腐蚀的影响, 发现 LPwC 处理后试样表面形成了 2~3 μm 厚的重熔氧化层, 晶间腐蚀速率明显降低。

目前, 有关 LPwC 技术对铝合金腐蚀性能的影响研究大多集中在 5 系及 6 系合金, 而涉及 2 系铝合金的相关研究较少, 关于不同激光功率密度下 LPwC 工艺对铝合金耐腐蚀性能的影响鲜有报道。本文以 2024-T351 铝合金为研究对象, 采用 Nd: YAG 激光器对试样表面进行 LPwC 处理, 结合表面形貌、化学成分、微观组织、物相分析、残余应力等实验表征方法, 探索了不同功率密度条件下 LPwC 试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为, 揭示了 LPwC 工艺改善铝合金耐腐蚀性能的机理。

收稿日期: 2023-06-19; 修回日期: 2023-07-17; 录用日期: 2023-09-11; 网络首发日期: 2023-09-15

基金项目: 国家自然科学基金区域创新发展联合基金重点项目 (U21A20135)

通信作者: *zhoujz@ujs.edu.cn

2 材料与实验

2.1 材料与试样

表 1 所示为实验选用的 2024-T351 铝合金的化学

表 1 2024-T351 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 2024-T351 aluminum alloy

Element	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Zn	Cr	Ti	Al
Mass fraction / %	3.80–4.90	1.20–1.80	0.50	0.50	0.30–0.90	0.25	0.10	0.15	Bal.

2.2 实验方法

LPwC 实验选用波长为 1064 nm、脉冲宽度为 15 ns 的 Nd:YAG 脉冲激光器,约束层选用厚度为 2 mm 的流动去离子水,实验光路及加工示意图如图 1(a)所示。根据课题组前期的研究结果,2024-T351 铝合金实验采用的激光工艺策略如下:光斑尺寸为 3 mm,搭接率为 50%,脉冲激光能量选用 3 J 和 7 J,

成分。实验预处理工艺如下:首先,将铝合金加工为尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的方块试样;其次,使用砂纸和金刚石抛光剂将试样待处理面打磨抛光至镜面;最后,超声清洗试样,烘干备用。

其功率密度分别为 1.1 GW/cm² 与 2.6 GW/cm²,沿“弓”形路径对试样进行全覆盖激光喷丸处理。在每组工艺参数下,分别制备三组试样进行后续表征分析及性能测试,以保证实验结果的可靠性。本文将未处理试样标记为 L-0,激光功率密度 1.1 GW/cm² 下的 LPwC 试样标记为 L-1,2.6 GW/cm² 下的 LPwC 试样标记为 L-2,如图 1(b)所示。

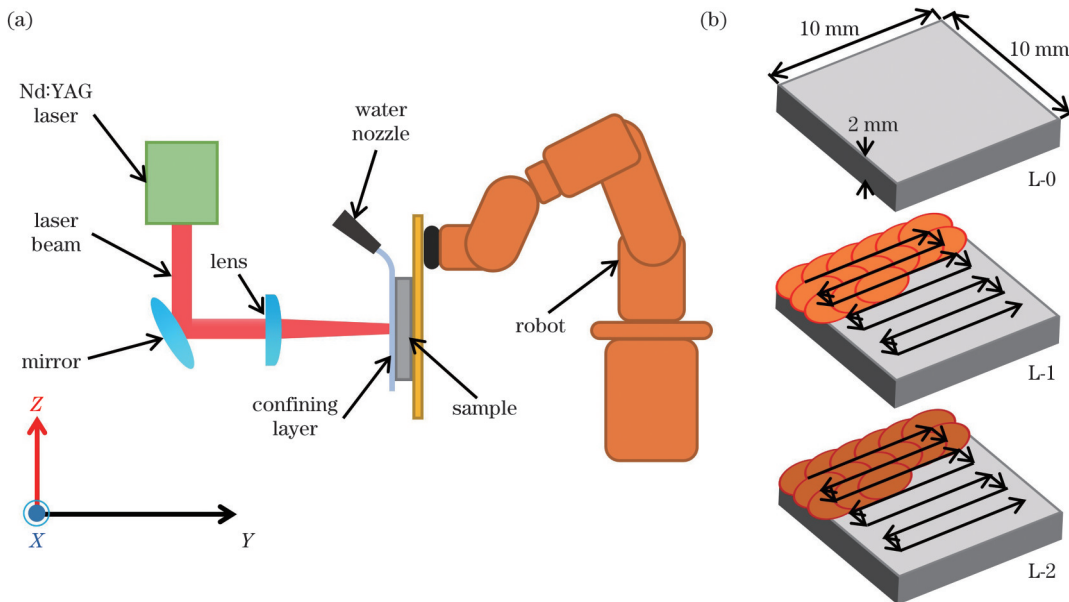


图 1 LPwC 实验示意图。(a)实验装置;(b)实验方案

Fig. 1 Schematics of LPwC experiment. (a) Experimental device; (b) experimental scheme

2.3 测量与表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察试样的表面形貌,通过扫描电子显微镜自带的能谱仪(EDS)检测选定区域的元素成分。借助角接触测量仪表征试样的润湿性能:选取试样表面不同的 5 个位置,分别滴加 5 μ L 的去离子水,取平均值记为测量结果。使用 SEM 观测试样的微观组织,在观测之前,将试样截面打磨抛光后浸泡于 Keller's 试剂溶液中腐蚀 30~45 s;通过 X 射线衍射仪(XRD)获得试样表面的物相组成,所采用的扫描角度为 20°~90°,扫描速度为 5 (°)/min。

试样沿深度方向的残余应力由 X 射线应力测定仪测量,使用侧倾固定法和交相关法确定衍射峰之差。

通过电解抛光逐层去除材料,电解液中 H₂SO₄、H₃PO₄、CrO₃、H₂O 的体积比为 1:1:0.12:0.82,其中 H₂SO₄ 密度为 1.7 g/cm³,H₃PO₄ 密度为 1.84 g/cm³。分别在距表面 0、20、50、100 μ m 等不同深度处取点测量,针对同一深度选取三个不同位置,取平均值作为该深度处的应力结果,如图 2 所示。

2.4 电化学腐蚀性能测试

利用电化学工作站进行电化学腐蚀实验,表征 L-0、L-1 与 L-2 试样的耐腐蚀性能,电解质为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液。使用常见的三电极测量体系,工作电极(WE)为处理后的试样表面,参比电极(RE)选用饱和甘汞电极,辅助电极(CE)选用铂片电极。实验方案如下:在 -1.4~-0.2 V 的

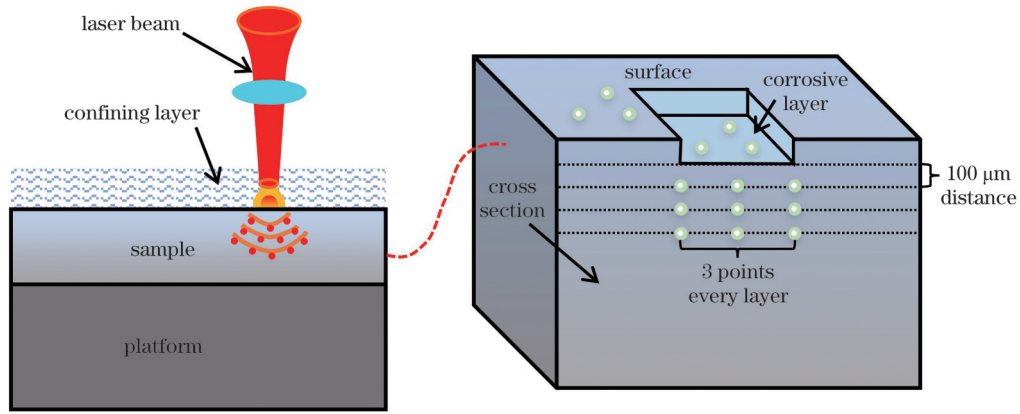


图 2 残余应力测试示意图

Fig. 2 Schematic of residual stress test

电压范围内设定扫描速度为 0.5 mV/s, 进行动电位极化曲线 (PDP) 测量; 在开路电位 (OCP) 条件下, 在 100 kHz~0.01 Hz 的频率范围内施加 10 mV 的电压扰动, 进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试。测试结束后, 选用合适的等效电路, 通过 Zview 软件对 EIS 结果进行拟合分析。在进行电化学实验之前, 将试样放在电解质溶液中浸泡 30 min。上述所有测试均在室温 (25 °C) 条件下进行, 且每组测试重复三次以上。

3 结果与分析

3.1 表面形貌与化学成分

图 3 所示为 2024-T351 铝合金试样经过不同工艺

处理后的表面形貌图。从图 3(a)、(b) 可以看出, L-0 试样的表面较为平整, 仅存在磨削抛光产生的不规则条纹以及部分微小的金属间颗粒结构, 而经 LPwC 处理后试样表面形貌发生了明显改变。在激光功率密度为 1.1 GW/cm² 条件下, L-1 试样表面形成了凸起与孔洞交错的微纳多级结构, 这些结构的尺寸在数百纳米到数微米之间, 均匀分布在试样表面, 如图 3(c)、(d) 所示; 当激光功率密度增大至 2.6 GW/cm² 时, L-2 试样表面的孔洞结构明显减少, 部分凸起结构呈聚集状分布, 如图 3(e)、(f) 所示。此外, L-1 与 L-2 试样表面均显示为灰白色泽, 这表明 LPwC 处理也使 2024-T351 铝合金试样表面产生了一层金属氧化膜^[20]。

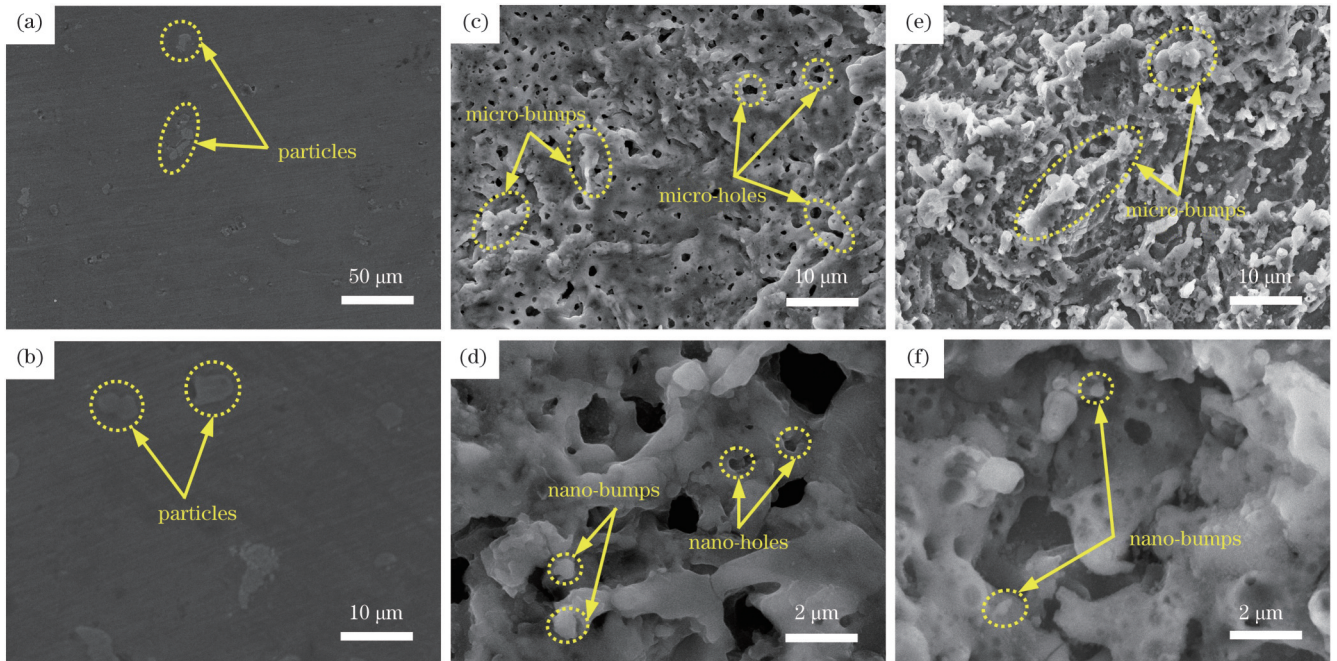


图 3 不同试样的表面形貌。(a)(b) L-0; (c)(d) L-1; (e)(f) L-2

Fig. 3 Surface morphology of different samples. (a)(b) L-0; (c)(d) L-1; (e)(f) L-2

分析认为, L-1 试样表面微纳结构的形成归因于 LPwC 处理诱导产生的热-力耦合效应。高功率密度

的脉冲激光直接辐照在材料表面, 2024-T351 铝合金表层材料在极短的时间内吸收足够多的能量, 瞬时升

温,超过材料的热力学临界温度,产生熔化、气化与升华现象,形成的烧蚀产物在流水约束下迅速冷却,在激光喷丸等离子体冲击波作用下积聚在材料表面形成独特的微纳结构。在激光喷丸处理过程中,光斑前后作用区域反复搭接,试样表面材料的熔化、积聚与熔凝交替循环进行,最终在试样表面制备出高密度的凸起与孔洞交错的微纳多级结构,且这种重熔凝固形成的多级结构具有更高的硬度^[21]。而当激光功率密度增大时,LPwC的热效应影响加剧,使L-2试样表面烧蚀严重,形成的烧蚀产物团簇聚集,导致表面孔洞结构发生闭合。LPwC试样表面形成的多级结构使得大量的空气被截留在微纳结构的空隙间,从而形成一个不均匀的复合界面^[22],有效减小了固-液实际接触面积。位于试样表面的腐蚀溶液被多级结构和空气微气垫层共同形成的复合界面支撑,难以向基体内部渗透,试样的耐腐蚀性能得到改善^[23]。

图4为不同试样的液滴接触角(WCA)的测试结果。可以看出,L-0试样的接触角为 83° ,L-1试样的接触角上升至 131° ,L-2试样的接触角上升至 112° ,分别较L-0试样增大了57.8%和34.9%。若接触角小于 90° ,则试样表现为亲水性,反之,则表现为疏水性^[24]。因此,L-0试样表面具有亲水性,而L-1与L-2试样表面表现为疏水性。相对来说,由于L-2试样表面孔洞结构的减少与凸起结构的团簇聚集,L-2试样在腐蚀溶液中的固-液接触面积有所增大,耐腐蚀性能下降,与之相比,L-1试样的液滴接触角增加了17.0%。

为明晰LPwC处理前后试样表层元素成分的变化

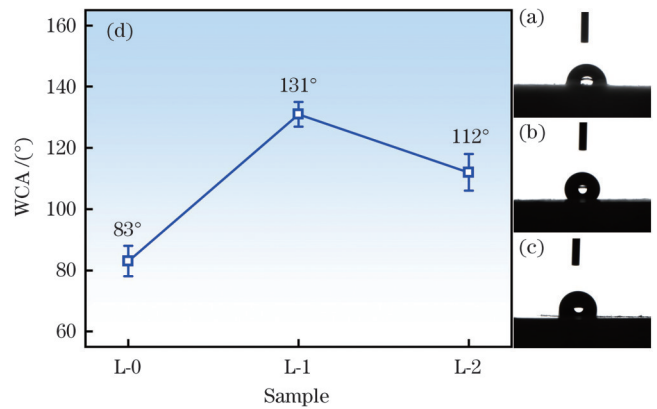


图4 不同试样的液滴接触角。(a) L-0;(b) L-1;(c) L-2;(d)曲线图

Fig. 4 WCAs of different samples. (a) L-0; (b) L-1; (c) L-2; (d) curve

化规律,观测了L-0、L-1与L-2试样的截面形貌,如图5所示。选取部分区域进行EDS分析,结果如表2所示。可以发现,与区域1相比,区域2及区域3中的O元素含量显著提高,AI元素含量相应减少,L-1与L-2试样表层形成了厚度为 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 的金属氧化层。主要原因是:得益于激光与材料相互作用产生的热效应,无吸收层激光喷丸试样表层元素与流水约束层电离形成的O元素充分反应,表层材料的化学成分发生改变,形成重熔氧化层^[25]。此外,在LPwC作用下,熔融材料同步发生塑性变形,组织结构得到有效强化,从而在试样表层形成 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 厚的致密重熔氧化层,有效减小了试样表面在腐蚀溶液中的化学活性^[19]。

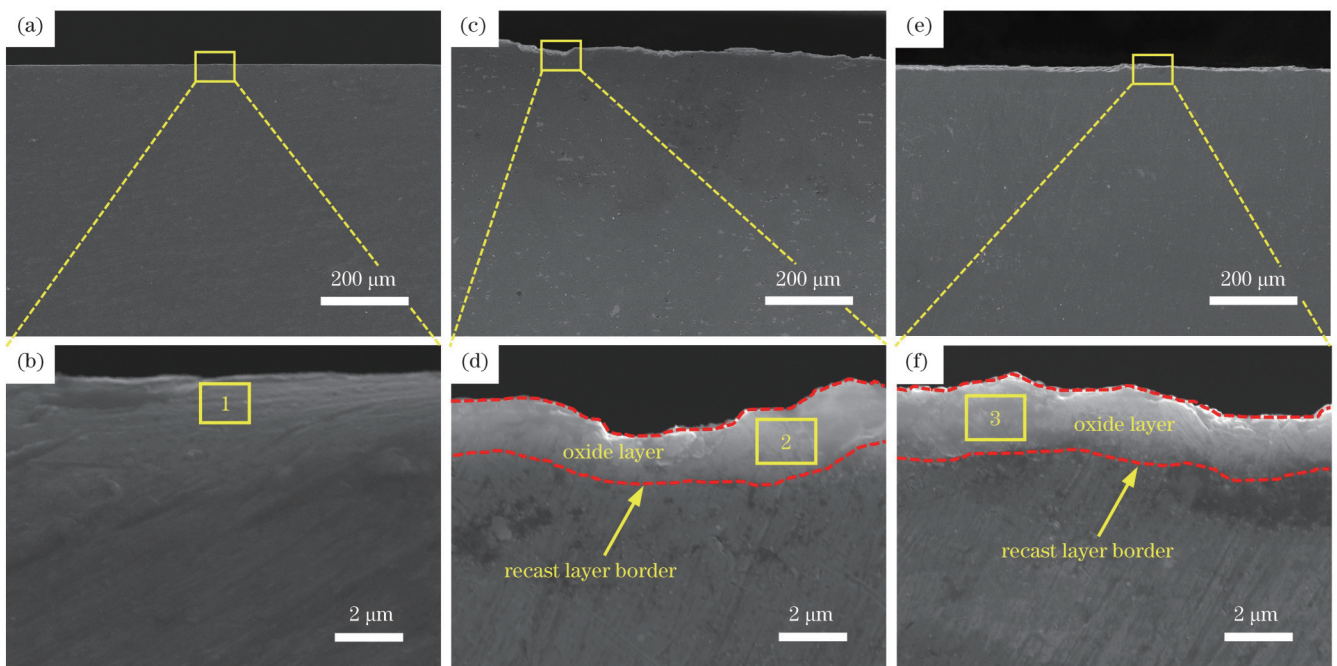


图5 不同试样的截面形貌图。(a)(b) L-0;(c)(d) L-1;(e)(f) L-2

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of different samples. (a)(b) L-0; (c)(d) L-1; (e)(f) L-2

表 2 图 5 中各区域的元素含量
Table 2 Element content of each region in Fig. 5

Area	Mass fraction / %						
	O	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Al
Area 1	0.96	2.82	1.93	0.32	0.28	0.55	93.14
Area 2	9.11	2.17	1.68	0.26	0.33	0.49	85.96
Area 3	10.67	2.39	1.71	0.12	0.27	0.23	84.61

3.2 微观组织

图 6 显示了不同试样沿深度方向(距离表面 $\leq 400 \mu\text{m}$)的晶粒分布情况。从图 6(a)、(c)可以看出,L-0 试样的晶粒较为粗大,经 LPwC 处理后,L-1 与 L-2 试样的晶粒得到了细化。使用 Image-Pro Plus 软件对试样的晶粒尺寸进行分析,每个试样随机截取三个区域(D1~D3)进行记录并求取平均值,结果如表 3 所示。可以看出,L-0 试样的平均晶粒尺寸在 $80 \mu\text{m}$ 左右,L-1 试样的平均晶粒尺寸下降到 $60 \mu\text{m}$ 左右,而 L-2 试样的平均晶粒尺寸则在 $50 \mu\text{m}$ 左右,较 L-0 试样分别减小了约 25% 和 37.5%。经 LPwC 处理后试样微观组

织晶粒尺寸减小的原因主要有两个方面:一方面,高能量短脉冲激光束直接作用于试样表面形成高温高压等离子体,等离子体继续吸收激光能量后膨胀、爆炸,在流水约束下产生向试样内部传递的 GPa 级冲击波,诱导铝合金试样表层发生高应变率塑性形变,形成致密的位错结构,细化了组织晶粒^[26];另一方面,在流水约束层作用下,高功率密度激光在纳秒级时间范围内辐照材料表面产生的烧蚀产物迅速冷却,骤热急冷效应形成巨大的凝固速度,阻碍了表层晶粒组织的形核生长。晶粒尺寸的减小有利于形成更多的晶界,相应延长了腐蚀性离子在基体内部传输的通道^[27]。

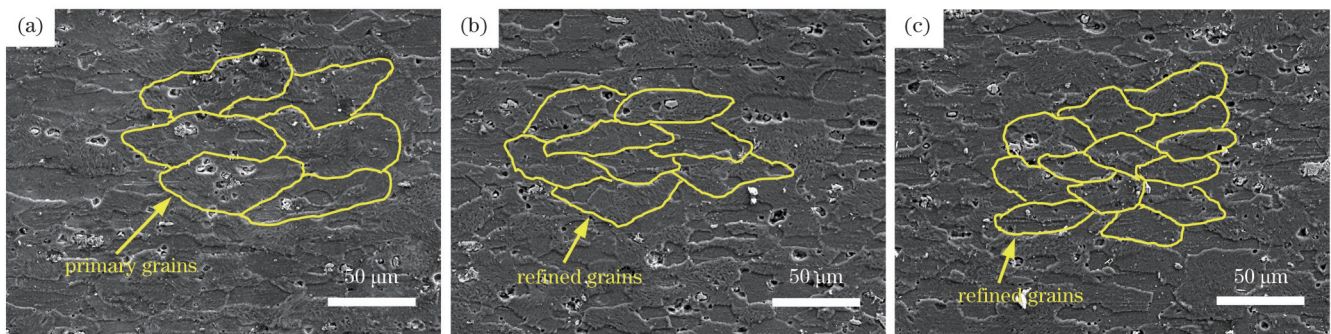


图 6 不同试样沿深度方向的晶粒分布。(a) L-0; (b) L-1; (c) L-2

Fig. 6 Grain distributions of different samples along depth direction. (a) L-0; (b) L-1; (c) L-2

表 3 晶粒尺寸统计结果

Table 3 Grain size statistical result

Sample	Grain size / μm			Average / μm
	D1	D2	D3	
L-0	82.17	77.68	79.64	79.83
L-1	58.56	59.93	62.23	60.14
L-2	48.58	51.65	48.91	49.71

3.3 物相组成

图 7 为 XRD 物相分析后三种试样的衍射图谱。从图 7(a)可以发现,经过 LPwC 处理后,试样的衍射峰数量没有发生变化,均检测出 $\alpha\text{-Al}$ 相的相关衍射峰。图 7(b)为 XRD 图谱主衍射峰的局部放大图,可以看出,经 LPwC 处理后,试样的主衍射峰强度减弱,位置向左略有偏移。这是因为在 LPwC 处理过程中,骤热急冷条件下试样表面光束作用区域内的凝固速率增大,提高了材料中 Al 元素的溶解度,抑制了第二

相金属颗粒的析出,故试样主衍射峰发生弱化与偏移。另外,通过 Origin 中的 Gaussian 函数拟合,得出 L-0、L-1 与 L-2 试样主衍射峰的半峰全宽(FWHM)分别为 0.209° 、 0.269° 与 0.270° ,衍射峰半峰全宽增大进一步证明了 LPwC 工艺细化晶粒的效果^[28]。

3.4 残余应力

采用 X 射线应力测定仪测量不同试样沿深度方向(距离表面 $\leq 800 \mu\text{m}$)的残余应力分布,如图 8 所示。可以发现,经过 LPwC 处理后试样表层残余应力的状态发生显著变化,L-1 与 L-2 试样均在深度方向 $100 \mu\text{m}$ 处具有最大残余压应力,其幅值分别为 -100 MPa 与 -115 MPa ,且随着深度的增大,两试样的残余压应力值逐渐减小,残余应力层深度约为 $700 \mu\text{m}$ 。值得注意的是,三种试样表面的残余应力均呈现为拉应力,其中,L-0 试样为 20 MPa ,L-1 试样为 30 MPa ,而 L-2 试样则高达 50 MPa 。

在 LPwC 处理过程中,一方面,纳秒激光与材料相互作用诱导形成 GPa 级冲击波压力,试样表层发生塑

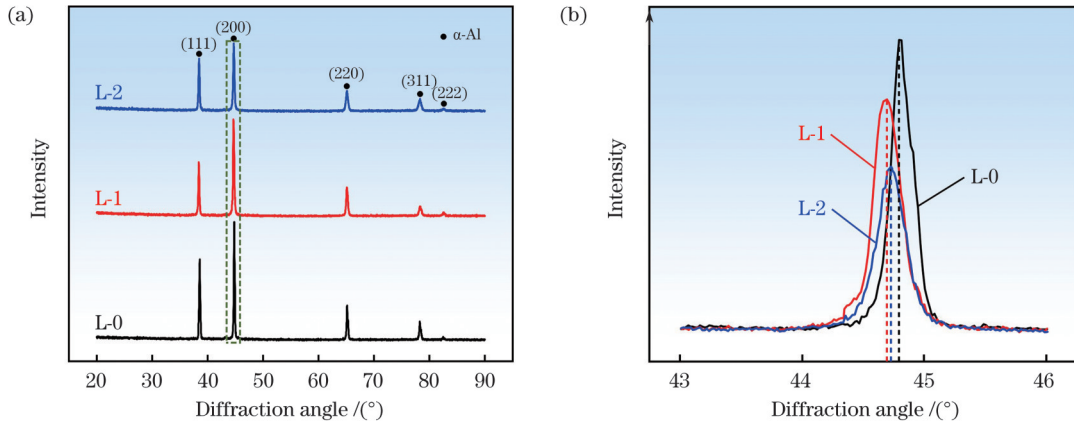


图 7 X 射线衍射图谱。(a)不同试样的 X 射线衍射图谱;(b) 44°附近的局部放大图

Fig. 7 X-ray diffraction patterns. (a) X-ray diffraction patterns of different samples; (b) partial magnification of XRD patterns near 44°

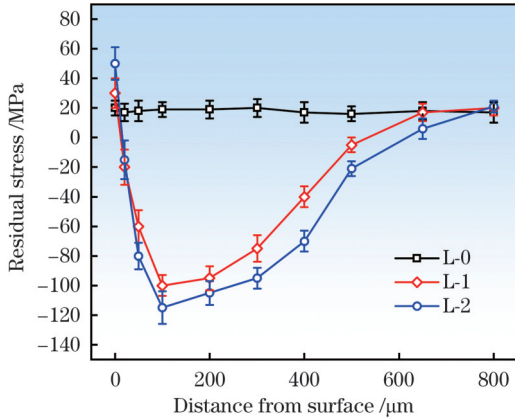


图 8 不同试样沿深度方向的残余应力分布

Fig. 8 Residual stress distributions of different samples along depth direction

性变形,形成压应力^[29];另一方面,激光热效应的热胀冷缩机制导致拉应力的产生^[30]。当深度较小时,激光热效应占主导地位,LPwC 处理后试样表面的残余拉应力值轻微增大。随着深度的增大,激光热效应的影

响减小,塑性变形机制占主导地位,试样内部的残余应力状态实现拉压转变,L-1 与 L-2 试样在 100 μm 处获得最大残余压应力。当深度继续增大时,试样内部的残余压应力值呈逐渐减小趋势,在深度为 700 μm 处,冲击波压力已衰减至无法使材料发生塑性形变,残余压应力基本消失。试样内部残余压应力的存在能够有效减少腐蚀微裂纹的产生,增强试样的腐蚀抵抗性能^[31]。

3.5 电化学腐蚀

通过动电位极化法对不同试样的耐腐蚀性能进行了评价和比较,得到了试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中浸泡 30 min 后的动电位极化曲线,如图 9(a) 所示。图 9(b) 所示为 Nyquist 曲线,其中 Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部。通过 Tafel 外推法对所得的曲线进行拟合,获得了表 4 所示的电化学参数,其中 E_{corr} 为腐蚀电位, i_{corr} 为电流密度。可以看出,LPwC 处理后 L-1 与 L-2 试样的腐蚀电位发生正向移动,腐蚀电流密度显著降低,试样呈现出较高的腐蚀电位和较低的腐蚀电流密度,表明 LPwC 工艺有效抑制了铝合金的点蚀倾向,增强了试样的耐腐蚀性能^[32]。

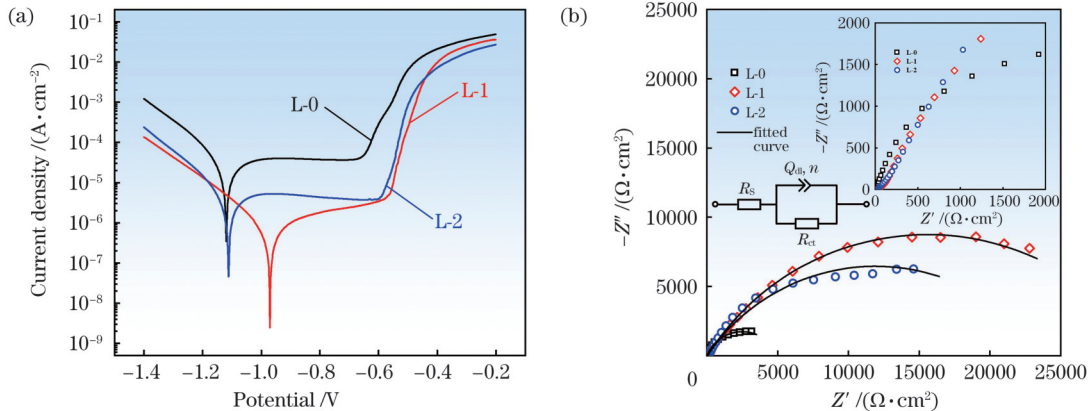


图 9 不同试样的电化学曲线。(a)动电位极化曲线;(b)Nyquist 曲线

Fig. 9 Electrochemical curves of different samples. (a) Potentiodynamic polarization curves; (b) Nyquist curves

此外,LPwC 试样的缓蚀效率 (I_E) 的计算公式^[33]为

$$I_E = \frac{i_{corr,1} - i_{corr,2}}{i_{corr,1}} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: $i_{corr,1}$ 、 $i_{corr,2}$ 表示试样在 LPwC 处理前后的腐蚀电流

表 4 不同试样的极化参数

Table 4 Polarization parameters of different samples

Sample	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$i_{\text{corr}} / (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
L-0	-1.12	2.83×10^{-5}
L-1	-0.97	7.63×10^{-7}
L-2	-1.11	4.35×10^{-6}

密度。由式(1)计算得出, L-1 试样的缓蚀效率为 97.30%, L-2 试样的缓蚀效率为 84.63%, 可见 LPwC 处理为 2024-T351 铝合金试样提供了良好的腐蚀保护。另一方面, 与 L-2 试样相比, L-1 试样的腐蚀电位正移了 0.14 V, 腐蚀电流密度降低了 82.46%, 耐腐蚀性能更好。

为进一步评价 LPwC 工艺的抗腐蚀性能, 对不同试样进行了电化学阻抗谱测量, 得出的 Nyquist 曲线及其拟合结果如图 9(b) 所示。可以看出, 三种试样的 Nyquist 曲线均只有一个沿中心向下方凹陷的电容弧, 与 L-0 试样相比, L-1 与 L-2 试样的电容弧直径均明显较大, 且 L-1 试样的电容弧直径大于 L-2 试样。Nyquist 曲线的电容弧直径与试样的腐蚀速率密切相关, 电容弧直径越大, 电荷转移电阻越大, 电荷转移数量越小^[34]。电荷转移数量的减小说明金属在腐蚀溶液中的腐蚀速率降低了。因此, L-1 试样的耐腐蚀性能在三个试样中是最优的。

基于 Zview 分析软件, 通过图 9(b) 中的等效电路拟合 EIS 测试得到的结果。其中, R_s 表示溶液电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻, Q_{dl} 表示恒相元件, n 为 Q_{dl} 的指数, 用于衡量试样表面的粗糙度与电流分布的均匀性。不同试样的双层电容 (C_{dl}) 的计算公式^[31]为

$$C_{dl} = \frac{(Q_{dl} R_{ct})^{1/n}}{R_{ct}} \quad (2)$$

表 5 记录了拟合得到的电化学参数, 可以看出,

LPwC 处理后, 试样的 R_{ct} 值增大, C_{dl} 值减小, 较高的 R_{ct} 值和较低的 C_{dl} 值表明试样表面难以发生电荷转移^[35]。这些结果表明, 在氯化物存在的情况下, LPwC 工艺有助于增强 2024-T351 铝合金试样的耐腐蚀性能。

表 5 不同试样的等效电路拟合结果

Table 5 Equivalent circuit fitted results of different samples

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^n)$	n	$C_{dl} / (\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_{ct} / (\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
L-0	6.69	1.59×10^{-4}	0.78	1.45×10^{-4}	4.59
L-1	51.57	1.87×10^{-5}	0.65	1.39×10^{-5}	31.04
L-2	32.65	1.66×10^{-5}	0.63	9.61×10^{-6}	23.78

电化学腐蚀实验后不同试样的表面形貌如图 10 所示。可以看出, 三种试样表面均出现明显的腐蚀现象, 但 L-0 试样的腐蚀缺陷最为普遍。如图 10(a)、(b) 所示, L-0 试样表面布满密集的点蚀缺陷与腐蚀裂纹, 腐蚀区域近乎占据试样表面的 50%。研究表明, 2024-T351 铝合金的点蚀起源于第二相颗粒周围基体的局部溶解, 当过多的 Al 被溶解时, 第二相颗粒便会从基体上脱落, 形成相互连接的腐蚀腔^[36]; 另一方面, L-0 试样表面腐蚀裂纹的存在为腐蚀性离子提供了向试样内部传输的路径, 加快了试样的二次腐蚀进程, 进而影响了试样的耐腐蚀性能^[37]。此外, 从图 10(c)~(f) 可以看出, 相比较于 L-2 试样, L-1 试样表面保持着较为完整的具有多孔特征的微纳多级结构, 这表明 L-1 试样具有更好的腐蚀抑制能力与更佳的长期耐腐蚀性能。

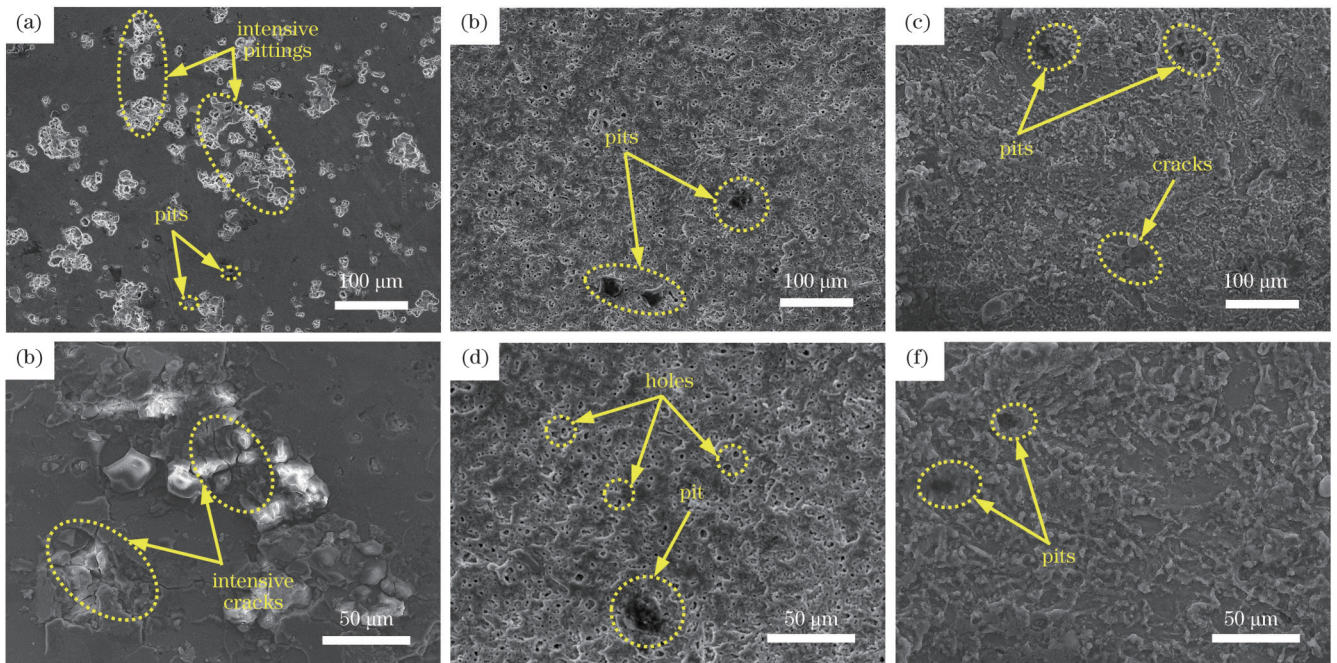


图 10 电化学腐蚀实验后不同试样的表面形貌图。(a)(b)L-0; (c)(d)L-1; (e)(f)L-2

Fig. 10 Surface morphologies of different samples after electrochemical corrosion experiment. (a)(b) L-0; (c)(d) L-1; (e)(f) L-2

3.6 耐腐蚀机理

根据上述相关实验及其测试结果,2024-T351 铝合金未处理试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中极易发生腐蚀行为,然而在同样的腐蚀环境下,采用 LPwC 工艺处理后试样的耐腐蚀性能显著提升。LPwC 工艺增强 2024-T351 铝合金耐腐蚀的机理如图 11 所示。主要归结为以下三个因素:一方面,LPwC 工艺在铝合金表面制备了稳定的微纳多级结构,凸起与孔洞交错的微观结构使得大量的空气被截留在微纳结构的空隙间,由多级结构和微观空气气垫层共同形成的复合界面阻挡了液滴向基体内部的渗透,减小了试样与腐蚀溶液的实际接触面积;同时,相较于 L-2 试

样,L-1 试样表面的液滴接触角更大,固-液接触面积更小,耐腐蚀性能更佳;另一方面,LPwC 工艺产生的热-力耦合效应使试样表面形成了重熔氧化层,其结构均匀、致密且无裂纹,有效减小了试样在腐蚀环境中的化学活性,保护基体免受腐蚀性离子的侵袭,增强了试样的耐腐蚀性能;此外,LPwC 工艺在试样材料表层引入了残余压应力影响层,且晶粒细化。残余压应力能够增强试样抵抗裂纹萌生和扩展的能力,晶粒细化则在试样表层产生更多的晶界,有效延长了 Cl^- 的传输通道,显著延缓了基体的腐蚀进程。综合以上因素,LPwC 工艺有效增强了 2024-T351 铝合金的耐腐蚀性能。

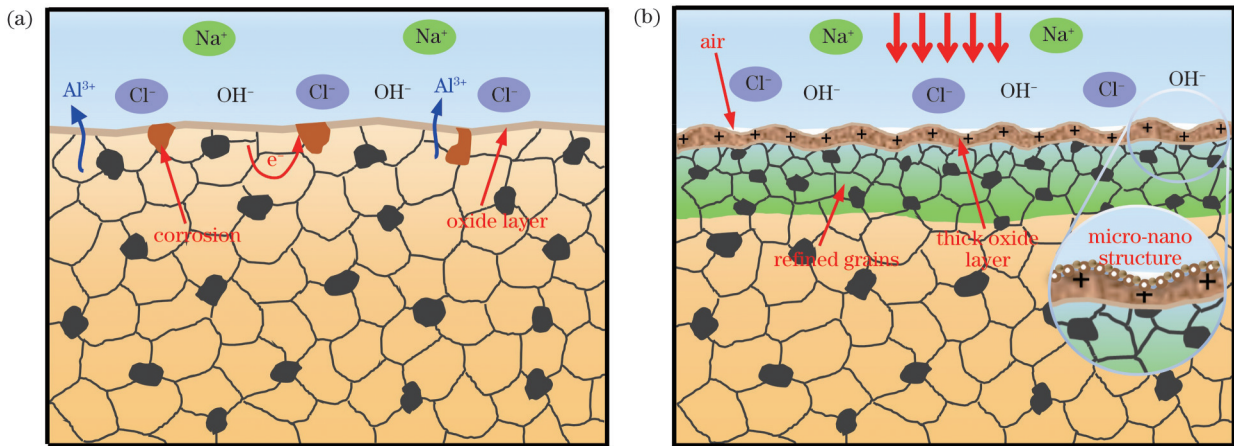


图 11 耐腐蚀机理示意图。(a)LPwC 前;(b)LPwC 后

Fig. 11 Schematics of corrosion resistance mechanism. (a) Before LPwC; (b) after LPwC

4 结 论

主要探讨了 LPwC 工艺对 2024-T351 铝合金试样表面形貌、化学成分、微观组织、物相组成及残余应力的影响规律,分析了三种典型试样在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为,并在此基础上总结了 LPwC 工艺的耐腐蚀机理。主要结论如下:

1) LPwC 工艺通过热-力耦合效应,在试样表面诱导产生微纳米尺度的凸起与孔洞交错的多级结构及 2~3 μm 厚的致密重熔氧化层,均匀分布的微纳结构使得试样表面获得了疏水特性,有效减少了基体与腐蚀溶液的实际接触面积,重熔氧化现象改善了试样表层材料的化学活性,从而增强了试样在腐蚀溶液中的腐蚀抵抗性能。

2) LPwC 工艺在铝合金试样表层引入了残余压应力影响层,且晶粒细化。相较于 LPwC 处理前,1.1 GW/cm^2 与 2.6 GW/cm^2 喷丸试样的微观组织晶粒尺寸分别减小了 25% 和 37.5%,在深度 100 μm 处分别形成了 -100 MPa 与 -115 MPa 的最大残余压应力,实现了基体表层残余应力状态的拉压转变,有效抑制了试样内部腐蚀性离子的传输与腐蚀裂纹的扩展,显著延缓了 2024-T351 铝合金的腐蚀进程。

3) 激光功率密度对 LPwC 铝合金试样的耐腐蚀性能有较大影响,在 1.1 GW/cm^2 条件下试样表面形成的微纳多级结构具有更佳的疏水特性,液滴接触角高达 131° ,较 2.6 GW/cm^2 喷丸试样增大了 17.0%,其多级微纳结构和空气微气垫层共同形成的复合界面能有效减少固-液接触面积,试样的腐蚀电流密度降低 82.46%,表现出更好的耐腐蚀性能。

参 考 文 献

- [1] Meng X K, Leng X M, Shan C, et al. Vibration fatigue performance improvement in 2024-T351 aluminum alloy by ultrasonic-assisted laser shock peening[J]. International Journal of Fatigue, 2023, 168: 107471.
- [2] 吴凡, 万桂林, 杨洋, 等. 搅拌对沉积态 2024 铝合金组织与性能演变的影响[J]. 中国激光, 2022, 49(14): 1402805.
Wu F, Wan G L, Yang Y, et al. Effect of stirring on microstructure and properties evolution of as-deposited 2024 aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402805.
- [3] 孟宪凯, 赵曜民, 周建忠, 等. 激光-超声复合喷丸强化 2024 铝合金表面性能研究[J]. 中国激光, 2022, 49(16): 1602003.
Meng X K, Zhao Y M, Zhou J Z, et al. Study on surface properties of 2024 aluminum alloy strengthened by laser-ultrasonic composite shot peening[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(16): 1602003.
- [4] Saillard R, Zanna S, Seyeux A, et al. Influence of ageing on the corrosion behaviour of 2024 aluminium alloy coated with a trivalent chromium conversion layer[J]. Corrosion Science, 2021, 182:

- 109192.
- [5] Stoica A I, Światowska J, Romaine A, et al. Influence of post-treatment time of trivalent chromium protection coating on aluminium alloy 2024-T3 on improved corrosion resistance[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 369: 186-197.
- [6] Ding H Y, Zhou G H, Dai Z D, et al. Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact[J]. *Wear*, 2009, 267(1/2/3/4): 292-298.
- [7] 夏大海, 计元元, 毛英畅, 等. 2024 铝合金在模拟动态海水/大气界面环境中的局部腐蚀机制[J]. *金属学报*, 2023, 59(2): 297-308. Xia D H, Ji Y Y, Mao Y C, et al. Localized corrosion mechanism of 2024 aluminum alloy in a simulated dynamic seawater/air interface[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2023, 59(2): 297-308.
- [8] 孙昀杰, 周建忠, 黄舒, 等. 激光喷丸医用 Ti6Al4V 合金的耐生物腐蚀性研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(7): 0702003. Sun Y J, Zhou J Z, Huang S, et al. Research on biological corrosion resistance of medical Ti6Al4V alloy subjected to laser peening[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(7): 0702003.
- [9] 周文, 葛茂忠, 王太明, 等. 激光冲击处理对 GH3039 高温合金表面完整性的影响[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(3): 0314001. Zhou W, Ge M Z, Wang T M, et al. Effect of laser shock peening on surface integrity of GH3039 superalloys[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(3): 0314001.
- [10] Song Y J, Huang S, Sheng J, et al. Improvement of hydrogen embrittlement resistance of 2205 duplex stainless steel by laser peening[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(49): 18930-18945.
- [11] 邹军涛, 宋大拙, 雷艺, 等. 喷砂和退火对 DD483 合金表面再结晶的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2022, 51(1): 106-112. Zou J T, Song D Z, Lei Y, et al. Effect of sandblasting and annealing on surface recrystallization of DD483 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2022, 51(1): 106-112.
- [12] Maleki E, Unal O, Guagliano M, et al. The effects of shot peening, laser shock peening and ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue strength of Inconel 718[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 810: 141029.
- [13] Wang H, Ning C Y, Huang Y H, et al. Improvement of abrasion resistance in artificial seawater and corrosion resistance in NaCl solution of 7075 aluminum alloy processed by laser shock peening [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2017, 90: 179-185.
- [14] 鲁金忠, 周婉婷, 张圣洋, 等. 激光冲击强化层数对 6061-T6 铝合金抗腐蚀性能的影响[J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2019, 49(3): 842-849. Lu J Z, Zhou W T, Zhang S Y, et al. Effect of coverage layer on corrosion resistance of 6061-T6 aluminum alloy subjected to laser shock peening[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2019, 49(3): 842-849.
- [15] Nataraj M V, Swaroop S. Effects of power density on residual stress and microstructural behavior of Ti-2.5Cu alloy by laser shock peening without coating[J]. *Vacuum*, 2023, 213: 112078.
- [16] Nataraj M V, Swaroop S. Effect of laser peening without coating on mechanical and microstructural behaviour of SS 304 stainless steel[J]. *Materials Today Communications*, 2022, 33: 104200.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] Kaufman J, Racek J, Cieslar M, et al. The effect of laser shock peening with and without protective coating on intergranular corrosion of sensitized AA5083[J]. *Corrosion Science*, 2022, 194: 109925.
- [20] Dhakal B, Swaroop S. Mechanical properties and deformation dependent microstructural aspects of laser shock peened 7075-T6 aluminum alloy without coating[J]. *Materials Characterization*, 2022, 183: 111620.
- [21] Gou Y Q, Zhou J Z, Li L, et al. Preparation of 2024-T351 aluminum alloy superhydrophobic surface by laser peening without absorption layer and without confinement layer[J]. *Vacuum*, 2023, 216: 112476.
- [22] Maghsoudi K, Momen G, Jafari R. The thermodynamic stability of the Cassie-Baxter regime determined by the geometric parameters of hierarchical superhydrophobic surfaces[J]. *Applied Materials Today*, 2023, 34: 101893.
- [23] Xin G Q, Wu C Y, Liu W N, et al. Anti-corrosion superhydrophobic surfaces of Al alloy based on micro-protrusion array structure fabricated by laser direct writing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 881: 160649.
- [24] 白雪, 陈烽. 飞秒激光制备超疏水表面的研究进展[J]. *光学学报*, 2021, 41(1): 0114003. Bai X, Chen F. Recent advances in femtosecond laser-induced superhydrophobic surfaces[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(1): 0114003.
- [25] Wang H, Keller S, Chang Y L, et al. Effect of laser shock peening without protective coating on the surface mechanical properties of NiTi alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 896: 163011.
- [26] He D S, Li L H, Zhang Y X, et al. Gradient microstructure and fatigue properties of TC21 titanium alloy processed by laser shock peening[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 935: 168139.
- [27] Lu H F, Wang Z, Cai J, et al. Effects of laser shock peening on the hot corrosion behaviour of the selective laser melted Ti6Al4V titanium alloy[J]. *Corrosion Science*, 2021, 188: 109558.
- [28] Hareharen K, Pradeep K S, Panneerselvam T, et al. Investigating the effect of laser shock peening on the wear behaviour of selective laser melted 316L stainless steel[J]. *Optics and Laser Technology*, 2023, 162: 109317.
- [29] Zhang X S, Ma Y E, Peng Y L, et al. Effects of residual stress induced by laser shock peening on mixed-mode crack propagation behavior in 7075-T6 aluminum alloy panel[J]. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 2022, 119: 103358.
- [30] Shen N G, Ding H T, Wang Q H, et al. Effect of confinement on surface modification for laser peen forming without protective coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 289: 194-205.
- [31] Abeens M, Muruganandhan R, Thirumavalavan K. Effect of Low energy laser shock peening on plastic deformation, wettability and corrosion resistance of aluminum alloy 7075 T651[J]. *Optik*, 2020, 219: 165045.
- [32] Lian Z X, Xu J K, Yu Z J, et al. A simple two-step approach for the fabrication of bio-inspired superhydrophobic and anisotropic wetting surfaces having corrosion resistance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 326-335.
- [33] Yang H J, Gao Y M, Qin W C, et al. A robust superhydrophobic surface on AA3003 aluminum alloy with intermetallic phases *in situ* pinning effect for corrosion protection[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 163038.
- [34] 王占栋, 王世彬, 吴二柯, 等. 水下定向能量沉积修复钛合金电化学腐蚀特性研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(14): 1402806. Wang Z D, Wang S B, Wu E K, et al. Electrochemical corrosion characteristics of Ti-6Al-4V repaired using underwater directed energy deposition technique[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(14): 1402806.
- [35] Rajan R A, Rao Konda S, Sajed Saraj C, et al. Long-term seawater anti-corrosion properties of Al alloy triggered by femtosecond laser structuring with phase change[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151612.
- [36] Trdan U, Grum J. SEM/EDS characterization of laser shock peening effect on localized corrosion of Al alloy in a near natural chloride environment[J]. *Corrosion Science*, 2014, 82: 328-338.
- [37] Trdan U, Sano T, Klobčar D, et al. Improvement of corrosion resistance of AA2024-T3 using femtosecond laser peening without protective and confining medium[J]. *Corrosion Science*, 2018, 143: 46-55.

Corrosion Resistance of 2024-T351 Aluminum Alloy Processed by Laser Peening Without Coating

Xia Xuefeng, Zhou Jianzhong*, Gou Yanqiang, Huang Lei, Meng Xiankai, Huang Shu
School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China

Abstract

Objective The 2024-T351 aluminum alloy, which belongs to the Al-Cu-Mg series and is extensively used in the aerospace industry, exhibits inadequate corrosion resistance that affects its reliability and service life. Laser peening (LP) has emerged as a novel surface treatment technology capable of enhancing both mechanical properties and corrosion resistance of 2024-T351 aluminum alloy. However, conventional LP requires an additional energy protective layer, limiting its practical industrial applications. LP without coating (LPwC) offers a promising alternative to conventional LP. The present study focuses on investigating the 2024-T351 aluminum alloy and employs a Nd:YAG laser to perform LPwC treatment on the sample surfaces. By utilizing the experimental characterization techniques including surface morphology analysis, chemical composition examination, microstructure observation, phase analysis, and residual stress measurement, a comparative analysis of the corrosion behavior is conducted on the LPwC samples with laser power densities of 1.1 GW/cm^2 and 2.6 GW/cm^2 in the NaCl solution with mass fraction of 3.5%. The corrosion resistance mechanism of the LPwC process is also elucidated.

Methods The experimental samples processed by the Nd:YAG pulsed laser were selected from $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ square specimens. First, the surface and cross-sectional morphologies of the samples were observed using a scanning electron microscope (SEM). Second, the element compositions of the selected areas were analyzed by the energy dispersive spectrometer (EDS) attached to the scanning electron microscope. Third, the wetting performance of the samples was determined using an angular contact measuring instrument. Subsequently, the microstructure of the samples was examined with the SEM, and the X-ray diffraction (XRD) analysis provided information on the phase compositions of their surfaces. Furthermore, the X-ray stress tester allowed for measuring the residual stress distribution along the depth direction in these samples. Finally, electrochemical corrosion experiments were conducted on the electrochemical workstation to characterize corrosion resistance properties of these samples after immersing them in an electrolyte solution for 30 min.

Results and Discussions Surface morphology observation revealed that after the LPwC treatment, the samples exhibited a multi-level structure with staggered micro-nano bumps and holes (Fig. 3). Water contact angle measurements demonstrated the hydrophobic properties of the LPwC-treated samples, with 131° for the L-1 sample and 112° for the L-2 sample, effectively reducing the contact area in corrosive solutions (Fig. 4). EDS analysis confirmed the formation of a remelted oxide layer with a thickness of $2\text{--}3 \mu\text{m}$ on the surfaces of the L-1 and L-2 samples (Fig. 5). Grain size statistics indicated a 25% reduction in average grain size for the L-1 sample and a 37.5% reduction for the L-2 sample (Fig. 6). Residual stress measurement showed maximum residual compressive stress at a depth of $100 \mu\text{m}$ for both L-1 and L-2 samples, with amplitudes of -100 MPa and -115 MPa , respectively (Fig. 8). Furthermore, electrochemical corrosion experiments revealed corrosion inhibition efficiencies of 97.30% for the L-1 sample and 84.63% for the L-2 sample, highlighting significantly improved corrosion resistance (Fig. 9).

Conclusions The influence of surface morphology, chemical composition, microstructure, phase composition, and residual stress on the LPwC-treated samples with different laser power densities was discussed in this study. The electrochemical corrosion behavior was analyzed and the corrosion resistance mechanism of the LPwC process was summarized. The main conclusions were as follows: 1) The thermodynamic coupling effect induced by LPwC resulted in the formation of a micro-nanoscale bumps and holes staggered multi-level structure and a $2\text{--}3 \mu\text{m}$ thickness dense remelted oxidation layer on the sample surface. This reduced the actual contact area between the matrix and the corrosion solution, improved the chemical activity of the surface material, and enhanced corrosion resistance in corrosive environments. 2) LPwC treatment led to grain refinement and residual compressive stress effects on the surface layers of aluminum alloy samples. The grain sizes of LPwC-treated samples at 1.1 GW/cm^2 and 2.6 GW/cm^2 were reduced by 25% and 37.5%, respectively. And the maximum residual compressive stresses of -100 MPa and -115 MPa were formed at a depth of $100 \mu\text{m}$. This enabled tensile-compressive transformation within the matrix, inhibiting corrosive ion transmission and corrosion crack propagation within samples while significantly delaying overall corrosion. 3) Laser power density has a significant impact on the corrosion resistance of LPwC-treated samples. Under the 1.1 GW/cm^2 condition, a micro-nano multilevel structure formed on sample surface exhibited a superior hydrophobic characteristic, with a water contact angle reaching 131° , 17.0% higher than that for the LPwC-treated sample at 2.6 GW/cm^2 . The composite interface created by this multilevel micro-nano structure along with an air micro-cushion layer effectively reduced solid-liquid contact area, resulting in an 82.46% reduction in the corrosion current density of the sample, demonstrating an exceptional corrosion resistance performance.

Key words laser technique; laser peening; 2024-T351 aluminum alloy; electrochemical corrosion; surface morphology