

高强钢表面海洋生物膜层纳秒脉冲激光清洗质量与脱附行为分析

毕思源¹, 雷正龙^{1*}, 秦立东²

¹哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150080;

²首都航天机械有限公司, 北京 100076

摘要 金属材料在海洋环境下服役时表面会产生海洋生物污损,严重影响材料的服役寿命,必须对其进行定期清理。以 30Cr3 高强钢表面海洋生物膜层为清洗对象,采用纳秒脉冲激光清洗海洋生物膜层,对比分析海洋生物膜层激光清洗前后的宏观形貌、微观形貌、元素组成与表面粗糙度,通过高速摄像设备观察清洗过程中的脱附行为,探究不同激光能量密度对海洋生物膜层激光清洗质量与脱附行为的影响。结果表明:黄海海域中浸泡的高强钢表面海洋生物膜层包含主要由有机成分构成的胞外聚合物(EPS)层和主要由石灰质构成的表面硬质附着物两种组分,在不损伤基材的前提下,纳秒脉冲激光清洗高强钢表面海洋生物膜层的效果随激光能量密度的增大而增强,采用 9.95 J/cm^2 的激光能量密度清洗效果最佳,清洗后表面无海洋生物膜层成分残留,表面粗糙度 $S_a=17.31 \mu\text{m}$,较清洗前下降约 47.8%,其中,EPS 层主要通过烧蚀分解去除,而表面硬质附着物主要通过热弹性振动从表面剥落去除。

关键词 激光技术; 激光清洗; 海洋生物膜层; 高强钢; 清洗质量; 脱附行为

中图分类号 TN249 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230461

1 引言

我国作为一个海洋大国,海洋事业的发展关系着民族的生存发展与国家的兴衰安危^[1]。海洋设施在海洋环境下的服役过程中,各种海洋生物会在其表面附着与生长,产生海洋生物污损^[2],导致金属材料腐蚀加速等问题,影响设备的正常使用^[3-5]。海洋生物污损通常会在材料表面形成厚度为 50~200 μm 的结合紧密的海洋生物膜层,其上附着生长有盘管虫、藤壶等一系列海洋污损生物^[6-7]。目前,针对海洋生物污损的有效清理方法主要包括化学去除方法、机械去除方法以及电离射线辐射、超声防止附着等方法^[8-11],这些方法均在一定程度上存在清洗效率低、清洗质量差、污染环境等问题,因此,有必要针对海洋服役材料表面的海洋生物污损开发一种绿色高效高质量的清洗方法。激光清洗技术作为最具发展潜力的绿色清洗技术,具有清洗效率高、精度高、质量高、损伤小等优势,受到国内外研究者的广泛关注^[12-16]。目前,国内外研究者在激光清洗金属镀层、氧化膜、油漆涂层等方面展开了诸多研究,激光清洗已在文物清洗、工业模具清洗、航空装备清洗等领域取得了许多成功应用^[17-19]。然而,针对海洋工程领域的金属表面海洋生物污损清洗的相关研

究与应用目前相对较少。

Nandakumar 等^[20]采用低功率脉冲激光对海水环境中长时间浸泡的玻璃以及钛合金表面产生的海洋生物膜层进行了清洗试验,发现采用低功率脉冲激光进行照射能够有效降低膜层内的硅藻与细菌数量,阻碍表面硬质膜层的形成,激光对生物膜层的去除效果主要由激光的辐照时间与能量密度决定。田泽等^[21]对铝合金表面海洋生物污损的激光清洗去除与后续微生物附着生长抑制进行了研究,采用高频纳秒脉冲光纤激光成功去除了铝合金表面的海洋生物污损膜层,基材损伤厚度不超过 3 μm ,清洗后表面留下激光作用产生的微纳结构能够有效阻碍后续服役过程中的细菌黏附。Lu 等^[22]对 AH36 钢表面海洋微生物膜层的纳秒脉冲紫外激光清洗进行了研究,发现采用适当能量密度的纳秒脉冲激光清洗可在去除微生物膜层的同时提高基材表面耐蚀性,最高可使耐蚀性能提高 3 倍。Gao 等^[23]采用平行多光束脉冲激光对海洋环境下腐蚀污损的船用 907 钢表面进行清洗,有效提高了清洗效率与灵活性,清洗后表面粗糙度小于 75 μm 。Yang 等^[24]采用脉冲光纤激光对船用钢表面海洋腐蚀产物进行清洗,对比了清洗前后表面的形态与化学成分,并借助激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对激光清洗过程进行指

收稿日期: 2023-01-16; 修回日期: 2023-02-13; 录用日期: 2023-02-21; 网络首发日期: 2023-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(52175391)

通信作者: *leizhenglong@hit.edu.cn

导与控制。Tian 等^[25]开发了一种连续 CO₂/纳秒光纤复合激光清洗方法,对铝合金表面附着的大尺寸硬壳藤壶进行清洗,实现了对藤壶结构自上而下的完全剥离,并利用高速摄像机与光纤光谱仪对特定的激光清洗脱附行为进行了分析。

由于海洋生物膜层并非厚度均匀、物化性质均一的均质膜层,且有机膜层与无机金属基体间的界面结合特性较特殊,激光清洗金属表面海洋生物膜层相较于清洗传统材料对清洗质量有着更高的要求,其激光清洗特性、激光能量参数和清洗质量间的映射关系有待进一步的研究。因此,本文采用纳秒脉冲激光对海洋工程领域中常用的 30Cr3 低合金高强度钢在我国黄海海域浸泡后表面形成的海洋生物膜层进行激光清洗试验,采用宏观与微观分析手段对清洗前海洋生物膜层的初始形貌和组成以及不同激光能量密度下的清洗质

量进行对比分析,并通过高速摄像设备观察与总结了不同激光能量密度对高强度钢表面海洋生物膜层激光清洗过程中脱附行为的影响。

2 试验材料及方法

本文采用的基板材料为 30Cr3 高强度钢,基板尺寸为 200 mm×50 mm×2 mm,主要化学成分如表 1 所示。采用机械手段打磨掉基板表面锈蚀,在一端打孔,使用铜丝穿孔并以悬挂的方式将基板固定于黄海海域的船舶水下 0.5 m 处,浸泡周期参考相关研究设置为 60 d^[26],之后将基板从水下取出,并在室内干燥环境下静置 3 d,得到用于清洗试验的附着有海洋生物膜层的高强度钢基板。浸泡前后表面宏观形貌对比如图 1 所示,可见浸泡后基板表面呈不均匀的灰绿色,大量灰白色硬质污损附着在基板表面上。

表 1 30Cr3 高强度钢化学成分

Table 1 Chemical compositions of 30Cr3 high-strength steel

Element	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	S and P	Fe
Mass fraction / %	0.34	1.20	0.80	3.20	1.20	0.80	0.15	≤0.02	Bal.



图 1 浸泡前后高强度钢表面宏观形貌。(a)浸泡前;(b)浸泡后
Fig. 1 Macroscopic topographies of high-strength steel surface before and after immersion. (a) Before immersion; (b) after immersion

试验采用的激光清洗系统由纳秒脉冲光纤激光器、水冷装置、扫描振镜清洗头以及控制系统组成,如

图 2 所示。试验所采用的主要清洗参数如表 2 所示。激光从激光器发出后在光纤中传输,光纤接头将激光导入到扫描振镜清洗头中,经由两个反射振镜反射后,聚焦镜将激光光斑聚焦到清洗点位上,并通过扫描振镜的摆动来实现光斑在表面上的高速移动。

在激光清洗过程中,待清洗基板被夹具固定在加工平台上,纳秒脉冲激光光斑通过扫描振镜的高速摆动进行“弓”字形的水平往复扫描,行与行间隔一定的搭接距离 d ,实现矩形填充扫描,如图 3 所示,其中 l 和 h 分别为激光清洗矩形填充区域的长和宽。根据样本数量与实际分析试验需求,设定实际激光清洗矩形填充尺寸为 10 mm×10 mm。

采用电荷耦合器件(CCD)高速摄像机对激光清洗过程中的脱附行为进行拍摄记录,所采用的曝光时间为 20 μs,采集频率为 8000 frame/s。在高速摄像采集过程中,摄像头的轴线与水平面之间保持大约 75°的



图 2 激光清洗系统实景图
Fig. 2 Photographs of laser cleaning system

表 2 纳秒脉冲激光清洗主要工艺参数

Table 2 Main process parameters of nanosecond pulsed laser cleaning

Parameter	Symbol	Value	Unit
Average power	P	≤ 200	W
Wavelength	λ	1064	nm
Pulse width	τ	60	ns
Pulse frequency	f	40	kHz
Scanning speed	v	3000	mm/s
Overlapped rate	O	80	%
Focal length	F	183	mm
Spot diameter	D	240	μm

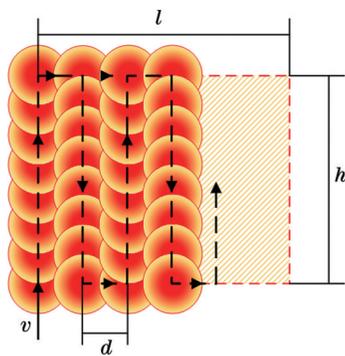


图 3 激光清洗矩形填充扫描路径示意图

Fig. 3 Schematic of rectangle filling scanning path during laser cleaning

夹角,摄像头斜向下对准激光清洗区域,在镜头中插入波长为 810 nm 的滤光片,防止激光等离子体光强过高引起曝光过度,使用激光照明系统作为辅助光源对待清洗区域进行照明。

采用数字显微镜对激光清洗前后基板的表面宏观形貌进行观察,为尽可能保证清洗后的表面真实状态,在激光清洗后立即进行观察,并在观察完成后使用聚乙烯塑料膜对样品进行封存;采用激光共聚焦显微镜对清洗前后基板表面三维微观形貌进行观察,并测量激光清洗前后基板的表面粗糙度;采用扫描电子显微镜(SEM)对清洗前后基板表面微观形貌特征进行观察,观察前对基板表面进行喷金处理以增强膜层导电性,并采用配套的能谱分析仪(EDS)对清洗前后基板表面的元素组成与分布进行分析;采用金相显微镜观察清洗后基板表面的金相组织,观察前轻微打磨表面以去除残余污损物,抛光后采用体积分数为 5% 的硝酸乙醇溶液进行腐蚀。

3 分析与讨论

3.1 待清洗海洋生物膜层的形貌与组成分析

实际海洋环境中浸泡并干燥后的高强钢表面海洋生物膜层在激光清洗前的表面宏观形貌、三维形貌与横截面形貌分别如图 4(a)、(b)、(c)所示。由图 4(a)可见,表面海洋生物膜层呈现不均匀灰绿色与局部暗红色,表面存在大量灰白色的硬质附着物,其中大面积灰绿色区域主要为胞外聚合物(EPS)层,少量暗红色为分布不均匀的外露金属锈蚀,而灰白色的硬质附着物主要为藤壶的外壳、基片以及盘管虫的石灰质栖管等,尺寸从数百微米到数毫米不等。由图 4(b)可见,表面海洋生物膜层平整度差,其上有大块硬质附着物,最大高度差可达 910 μm ,采用激光共聚焦显微镜对其表面粗糙度进行测定,测得其表面算术平均粗糙度 $S_a=33.18 \mu\text{m}$ 。由图 4(c)可见,表面海洋生物膜层厚度不均匀,为 53.4~71.4 μm ,其与高强钢基板的结合部位在海洋环境中受到腐蚀而凹凸不平。

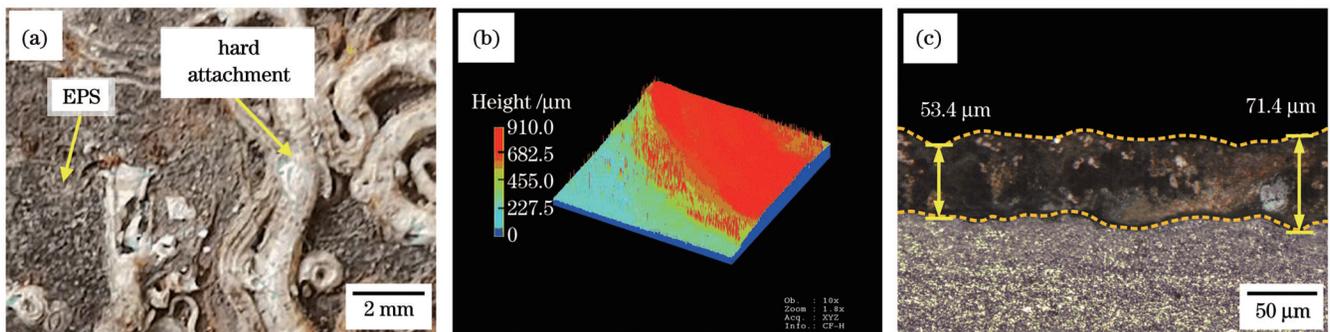


图 4 高强钢表面海洋生物膜层表面与横截面形貌。(a)表面宏观形貌;(b)表面三维形貌;(c)横截面形貌

Fig. 4 Surface and cross-section morphologies of marine biofilm layer on surface of high-strength steel. (a) Surface macro-morphology; (b) three-dimensional surface morphology; (c) cross-section morphology

干燥后高强钢表面海洋生物膜层的二次电子微观形貌如图 5 所示。其中,图 5(a)、(b)为表面 EPS 层的微观形貌,可见表面 EPS 层有着显著的不均匀特征,平整度差,局部区域存在线虫等微生物的沟槽状附着痕迹。图 5(c)、(d)为表面硬质附着物的微

形貌,其中图 5(c)所示是盘管虫外壳残片,图 5(d)所示是藤壶基片,可见表面硬质附着物主要为藤壶、盘管虫等生物的外壳等,形态多样,与 EPS 层相比更加光滑。

为了对高强钢表面海洋生物膜层的主要元素分布

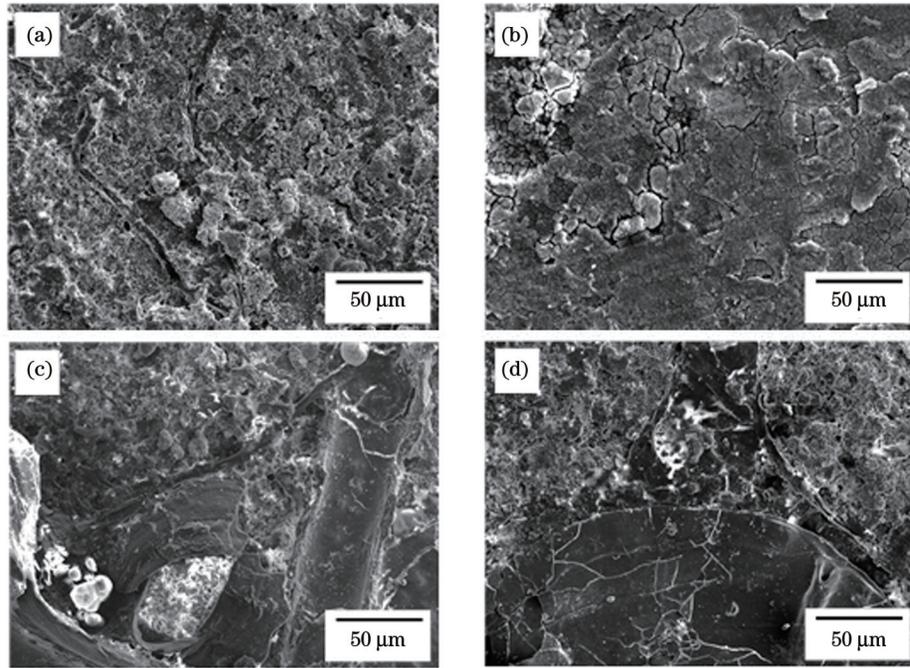


图 5 高强钢表面海洋生物膜层微观形貌。(a)(b) EPS 层微观形貌；(c)(d) 表面硬质附着物微观形貌

Fig. 5 Micro-morphologies of marine biofilm layer on surface of high-strength steel. (a)(b) Micro-morphologies of EPS layer ; (c)(d) micro-morphologies of hard attachments on surface

情况进行进一步研究,对 EPS 层与表面硬质附着物区域分别进行 EDS 扫描,各区域取点位置与典型元素含量分析结果分别如图 6、7 所示。由图 6 可见,某线虫的沟槽状附着痕迹附近点 1、2、3 处的 C、O 等有机成分含量较高,Fe、Ca、Na、K 等无机元素含量相对较低,表明这些部分主要由有机成分构成,同时夹杂有少量 Fe 的氧化产物;颗粒状区域附近点 4 处的 Fe、O 元素含量较高,C、Ca 与其他微量元素含量较低,表明该处主要为 Fe 的氧化产物与少量 EPS 有机成分的混合。由图 7

可见,表面硬质附着物上点 5、6 处的 Ca、C 与 O 元素含量相对较高,而 Fe 与其他微量元素含量较低,表明其主要组成为石灰质;硬质附着物周边附近区域点 7、8 处的 C、O 以及其他微量元素含量较高,Fe、Ca 含量较低,表明附着物周边区域主要为 EPS 有机成分。综上所述可知,在实际海洋环境下浸泡得到的高强钢表面海洋生物膜层有着呈不均匀分布的复杂表面成分,可将其大致分为主要为有机成分的 EPS 层和主要为石灰质的表面硬质附着物这两种组分。

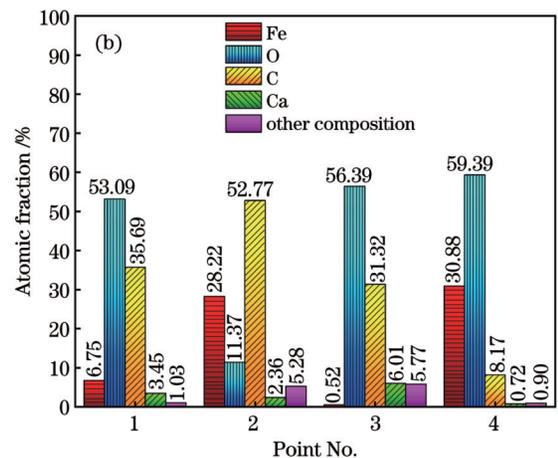
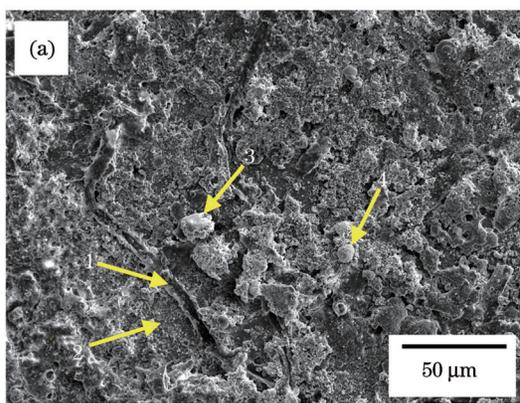


图 6 EPS 层 EDS 扫描分析的取点位置与元素含量分析结果。(a) EDS 扫描分析的取点位置；(b) 元素含量分析结果

Fig. 6 Point locations for EDS scanning analysis of EPS layer and analysis results of element contents. (a) Point locations for EDS scanning analysis; (b) analysis results of element contents

3.2 不同能量密度激光清洗后的表面形貌与组成分析

为探究纳秒脉冲激光对清洗后试板表面形貌与元

素组成的影响,采用不同能量密度纳秒脉冲激光对高强钢表面海洋生物膜层进行单次清洗。脉冲激光能量密度的计算方法为

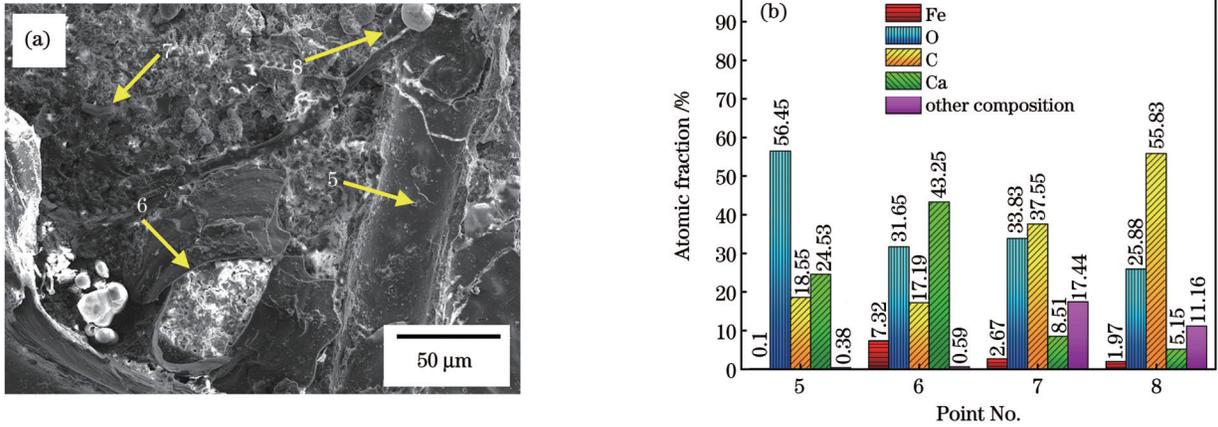


图7 表面硬质附着物EDS扫描分析的取点位置与元素含量分析结果。(a) EDS扫描分析的取点位置;(b)元素含量分析结果
Fig. 7 Point locations for EDS scanning analysis of hard attachments on surface and analysis results of element contents. (a) Point locations for EDS scanning analysis; (b) analysis results of element contents

$$I = \frac{E_m}{S} = \frac{P}{f} \cdot \frac{1}{\pi R^2}, \quad (1)$$

式中: E_m 为单脉冲能量; S 为光斑面积; R 为光斑半径。

由式(1)可见,脉冲激光能量密度和激光功率成正比,与脉冲频率和光斑半径的平方成反比。利用激光能量密度能够同时实现激光功率、脉冲频率以及光斑尺寸的耦合,与单一的激光功率相比更全面。根据前期工艺试验结果,固定脉冲频率为40 kHz,脉冲宽度为60 ns,横向搭接率为80%,扫描速度为3 m/s,选用激光功率为100~200 W,对应激光能量密度为5.53~11.05 J/cm²。

图8为不同能量密度激光清洗后的试板表面宏观形貌,分别代表过度清洗、适度清洗、不完全清洗与无明显清洗效果四种情况。可以看出:当采用11.05 J/cm²的高激光能量密度时,试板表面的海洋生物膜层得到

完全去除,无明显残留附着物,表面黑色孔洞为受海洋环境腐蚀形成的黑色腐蚀坑,但清洗后表面存在明显变色现象,部分区域变黄乃至变紫,表明该能量密度激光清洗过度,激光对高强钢表面产生一定程度的热损伤;当激光能量密度为9.95 J/cm²时,清洗后具有金属光泽的基材完全露出,无明显海洋生物膜层残留,且清洗后表面无热损伤变色现象,表明该能量密度激光对高强钢表面的热影响较小,清洗效果良好;当激光能量密度降低至7.74 J/cm²时,清洗后表面硬质附着物基本得到去除,无肉眼可见残留,但高强钢露出面积较少,大部分表面覆盖有黄绿色EPS层,去除效果较差;当采用5.53 J/cm²的低激光能量密度时,激光对海洋生物膜层的去除效果不明显,试板表面残留有大面积的黄绿色EPS层,且灰白色硬质附着物仍较完整地附着在表面,未得到去除。

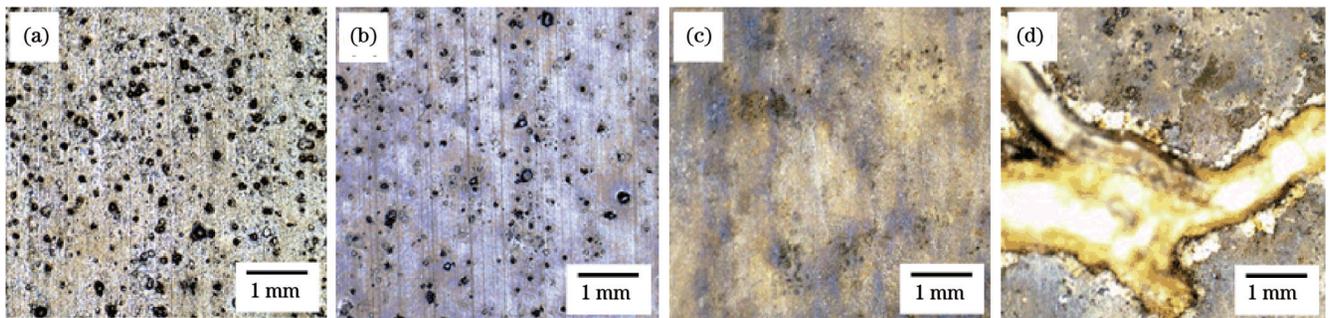


图8 不同能量密度下激光清洗后的表面宏观形貌。(a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²
Fig. 8 Surface macro-morphologies after laser cleaning under different energy densities. (a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²

图9为不同激光能量密度下激光清洗后的表面二次电子微观形貌,对清洗后表面上的标点位置进行EDS分析,表面元素含量分析结果如图10所示。可以看出,当激光能量密度为11.05 J/cm²时,清洗后表面出现明显起伏不平的波纹状重熔特征,表面C含量极低,Fe的质量分数超过90%,表明表面的海洋生物

膜层已被完全去除,高强钢表面受激光热影响发生重熔;局部分布有光滑颗粒,其表面可见气孔,具有重熔后凝固的特征,如图9(a)中点3位置所示,其有着较高的Fe和O元素含量,C等其他元素含量较低,表明该颗粒是激光作用下重熔后快速凝固并发生氧化的金属颗粒。当激光能量密度为9.95 J/cm²时,清洗后

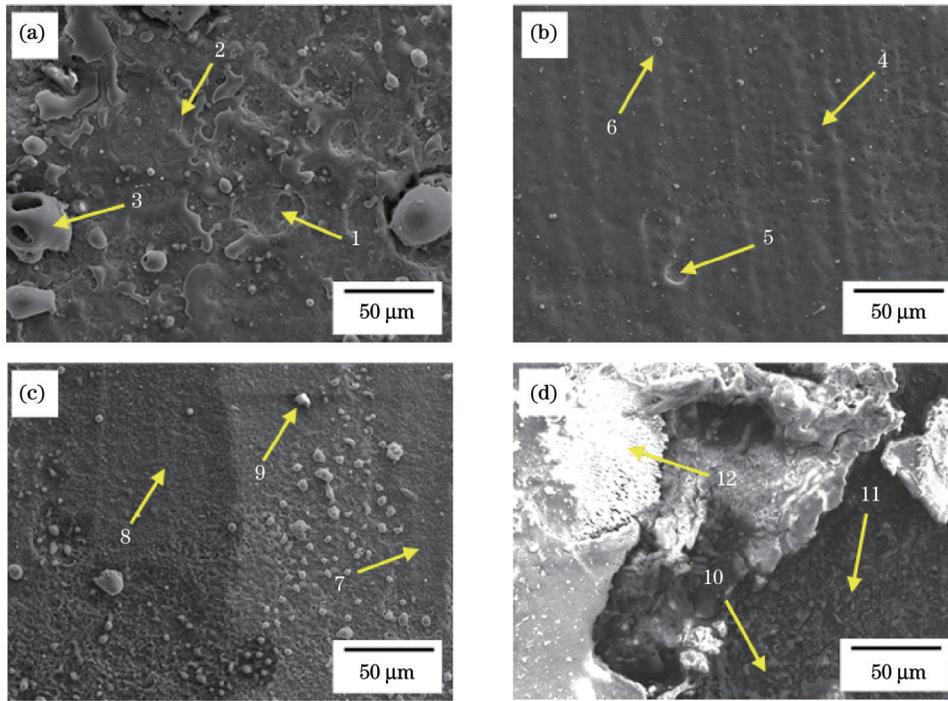


图 9 不同能量密度激光清洗后表面的微观形貌。(a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²

Fig. 9 Surface micro-morphologies after laser cleaning under different energy densities. (a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²

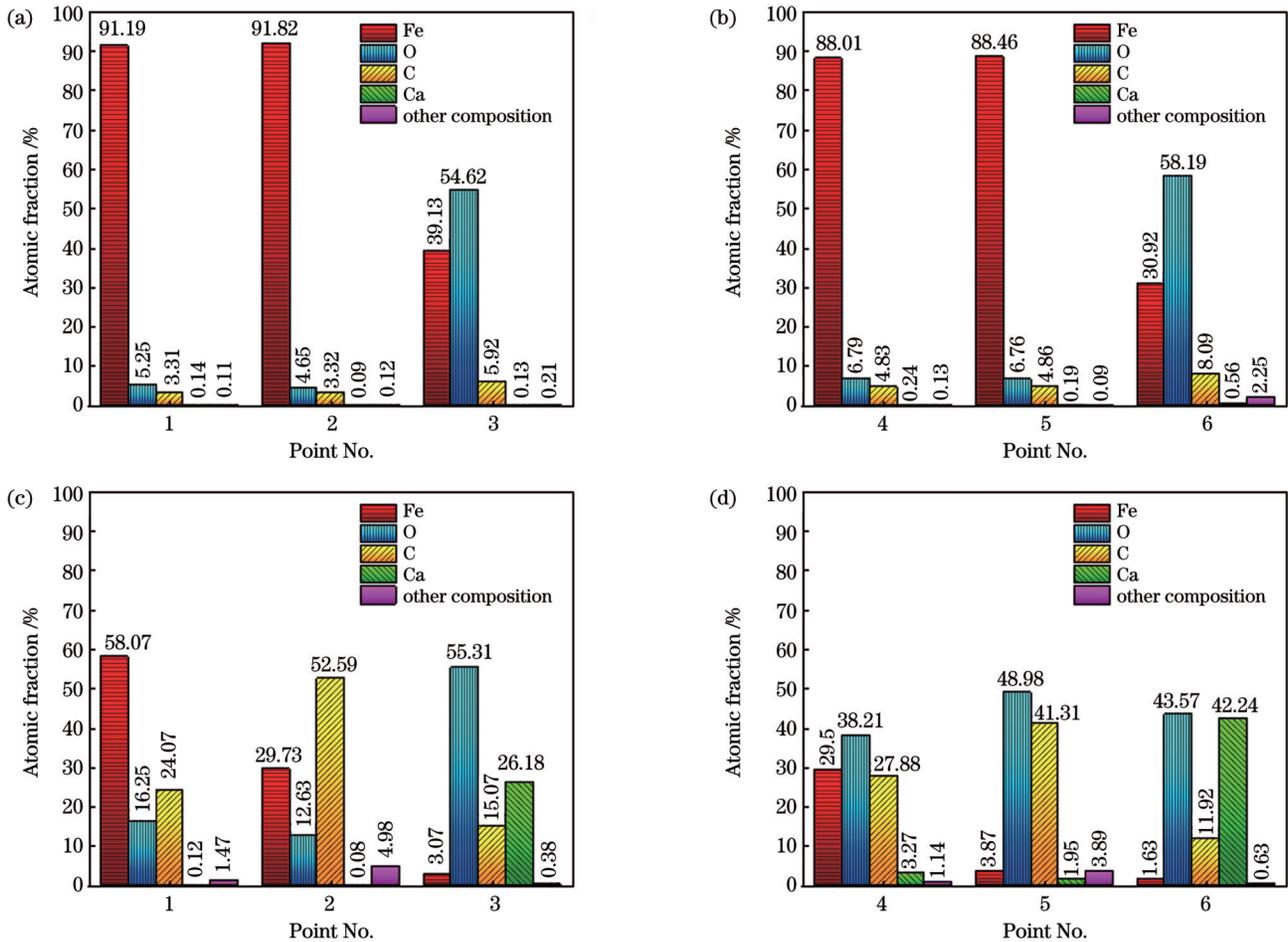


图 10 不同能量密度激光清洗后表面的元素组成。(a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²

Fig. 10 Element compositions of surfaces after laser cleaning under different energy densities. (a) 11.05 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²; (c) 7.74 J/cm²; (d) 5.53 J/cm²

表面整体相对平整,存在微熔化的波纹特征,表面同样具有较高的Fe含量与极低的C含量,基本无海洋生物膜层元素成分残留;部分位置可见尺寸为数微米的小块碎屑,如图9(b)中点6位置所示,其Fe与O含量较高,C等其他元素含量较低,表明其为少量残留氧化物碎屑。

当激光能量密度降低至 7.74 J/cm^2 时,清洗后表面均粗糙不平,颗粒感较强,表面不同位置存在明显色差,如图9(c)中点7、8位置所示,其中颜色较浅的点7位置处的Fe含量相比颜色较深的点8位置处的更高,而C、O等含量更低,即深色位置处有更多未洗净EPS层有机成分残留,推测为海洋生物膜层厚度不均导致清洗效果存在差异;清洗后表面部分位置可见白色残片,如图9(c)中点9位置所示,其有着较高Ca、C、O含量和较低Fe含量,表明其为未洗净的残留石灰质附着物的残片。当激光能量密度为 5.53 J/cm^2 时,清洗后表面有大尺寸灰白色硬质附着物残留,如

图9(d)中点12位置所示,其具有较高Ca、C、O含量和较低Fe含量,表明其为残留大块石灰质的附着物;周边位置平整度差,凸起棱角多,如图9(d)中点10、11位置所示,其Fe含量相对较低,C、O含量较高,表明这些位置有大量EPS层有机成分残留,高强钢露出较少。

为进一步分析激光清洗对清洗后表面组织的影响,采用金相显微镜观察不同能量密度激光清洗后的表面金相组织,如图11所示,观察前轻微打磨去除残留污渍,并进行抛光腐蚀。可以看出,在 5.53 J/cm^2 的较低能量密度下,清洗后基材表面主要为奥氏体与部分马氏体组织;随着激光能量密度升高至 9.95 J/cm^2 ,激光能量更多地直接作用于表面,使得表面奥氏体逐渐向马氏体发生转变,马氏体数量增多;但当激光能量密度升高至 11.05 J/cm^2 时,表面部分奥氏体晶粒异常长大,局部区域出现少量魏氏组织特征,表明此时高强钢表面受激光热影响较大,发生了明显热损伤。

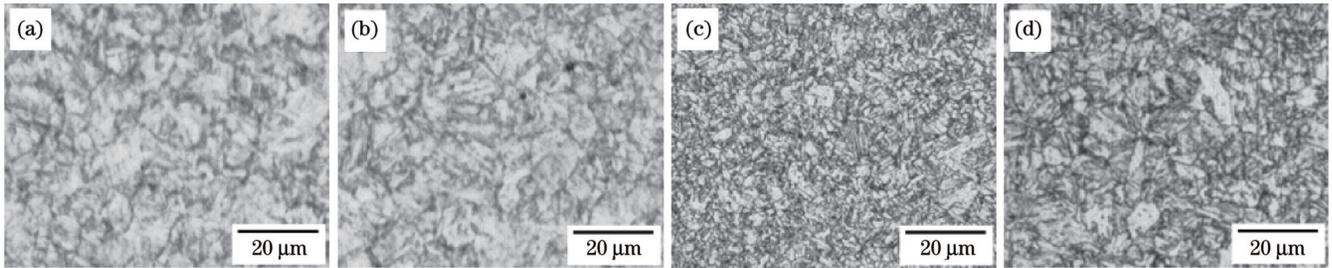


图 11 不同能量密度激光清洗后表面的金相组织。(a) 5.53 J/cm^2 ; (b) 7.74 J/cm^2 ; (c) 9.95 J/cm^2 ; (d) 11.05 J/cm^2

Fig. 11 Metallographic microstructures of surfaces after laser cleaning under different energy densities. (a) 5.53 J/cm^2 ; (b) 7.74 J/cm^2 ; (c) 9.95 J/cm^2 ; (d) 11.05 J/cm^2

综合以上宏观与微观分析可见:能量密度为 9.95 J/cm^2 的激光对高强钢表面海洋生物膜层具有最佳清洗效果,可实现对EPS层和表面硬质附着物的良好去除,且对基材损伤较小;能量密度为 11.05 J/cm^2 的激光能够完全去除表面海洋生物膜层,但清洗后表面存在明显变色现象,微观形貌凹凸不平,存在明显重熔迹象,有过热组织出现,热损伤较大;能量密度为 $7.74 \sim 5.53 \text{ J/cm}^2$ 的激光的清洗效果相对较差,且清洗效果随能量密度的降低而下降,清洗后表面有未洗净EPS层乃至硬质附着物残留,高强钢表面未完全露出。

3.3 不同能量密度激光清洗后表面的粗糙度分析

不同能量密度激光清洗后表面的三维形貌如图12所示,激光共聚焦显微镜测得的对应表面粗糙度如图13所示。可以看出:当激光能量密度为 5.53 J/cm^2 时,清洗后表面三维形貌相较清洗前变化不大,存在较大起伏,可见大尺寸硬质附着物突出于表面,此时表面粗糙度 $S_a = 32.74 \mu\text{m}$,与未清洗状态接近;当激光能量密度为 7.74 J/cm^2 时,清洗后表面无明显大尺寸硬质附着物残留,但表面整体形貌仍较为粗糙,这是由于该参数下表面EPS层仍未洗净,此时表面粗糙度 $S_a =$

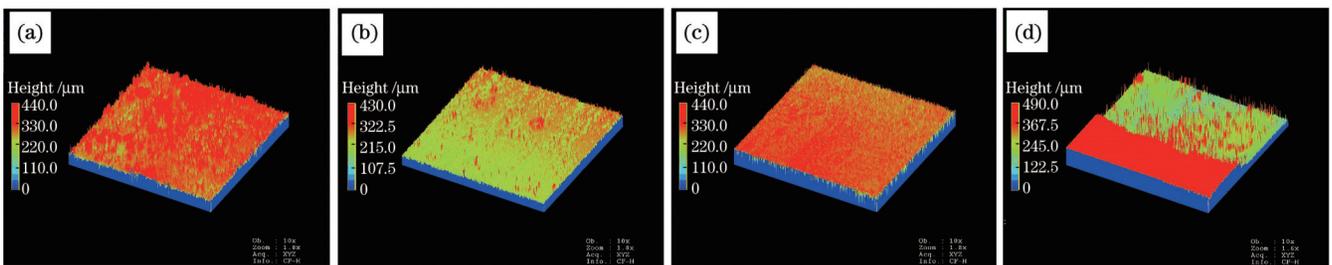


图 12 不同能量密度激光清洗后表面的三维形貌。(a) 11.05 J/cm^2 ; (b) 9.95 J/cm^2 ; (c) 7.74 J/cm^2 ; (d) 5.53 J/cm^2

Fig. 12 3D morphologies of surfaces after laser cleaning under different energy densities. (a) 11.05 J/cm^2 ; (b) 9.95 J/cm^2 ; (c) 7.74 J/cm^2 ; (d) 5.53 J/cm^2

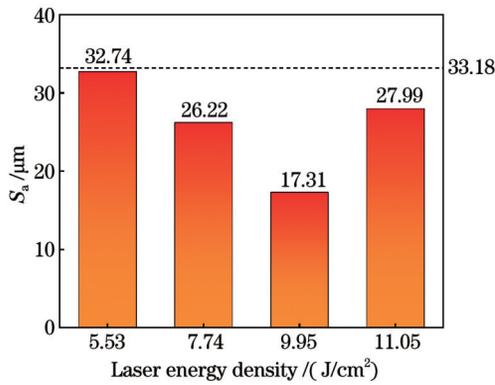


图 13 不同能量密度激光清洗后表面的粗糙度

Fig. 13 Roughness of surfaces after laser cleaning under different energy densities

26.22 μm, 与清洗前相比有一定降低; 当激光能量密度为 9.95 J/cm² 时, 清洗后表面平整度较高, 无明显未洗净附着物残留, 可见清洗后露出的高强钢表面的腐蚀坑与轧制缩孔形貌, 表面粗糙度 S_a 大幅降低至 17.31 μm; 当激光能量密度为 11.05 J/cm² 时, 清洗后表面形貌凹凸不平, 可见明显重熔痕迹, 表面粗糙度 S_a 陡然提高至 27.99 μm, 这是由于此时激光能量密度过高, 清洗过程中高强钢基材遭受热损伤, 因此表面粗糙度大幅提高。

综合以上分析可见: 激光清洗后基板表面粗糙度随激光能量密度的升高而降低, 当激光能量密度为 9.95 J/cm² 时达到最低表面粗糙度 S_a = 17.31 μm, 较清

洗前下降约 47.8%, 对应前文最佳清洗参数, 但进一步提高激光能量密度会引起过度清洗, 导致基材遭受热损伤, 进而表面粗糙度大幅提高。

3.4 海洋生物膜层纳秒脉冲激光清洗脱附行为分析

高速摄像设备采集的不同能量密度激光清洗去除 EPS 层时的脱附行为如图 14 所示, 其中, 光斑左侧为已清洗区域, 右侧为待清洗 EPS 层区域。由图 14(a) 可见, 在 5.53 J/cm² 的低激光能量密度下, 已清洗区域与待清洗区域明暗相差较小, 较亮的金属基材基本未露出, 左侧虚线圈处为未洗净的灰白色硬质附着物, 表明低激光能量密度下清洗效果较差, 对 EPS 层的清洗不完全, 仅有较薄的一层 EPS 层被烧蚀去除。此时光斑上方可见微弱的烧蚀产生的等离子体羽辉, 无大尺寸 EPS 层剥落现象。9.95 J/cm² 的较高激光能量密度下激光清洗去除 EPS 层时的脱附行为如图 14(b) 所示, 可见左侧已清洗区域和右侧待清洗区域具有明显的明暗差异, 已清洗区域明显比未清洗区域亮, 表明此时激光清洗效果显著, 对 EPS 层的清洗较为完全, 露出了明亮的金属基材。此时光斑上方等离子体羽辉尺寸明显增大, 可见明亮的烧蚀焰羽, 实线圈处为剧烈烧蚀过程产生的明亮高温飞溅颗粒, 这些均为激光烧蚀效应的典型特征, 即表面待去除污损层吸收激光能量后温度升高至熔点或沸点以上, 发生分解、燃烧、气化等变化而被去除^[27-28], 如图 15 所示。

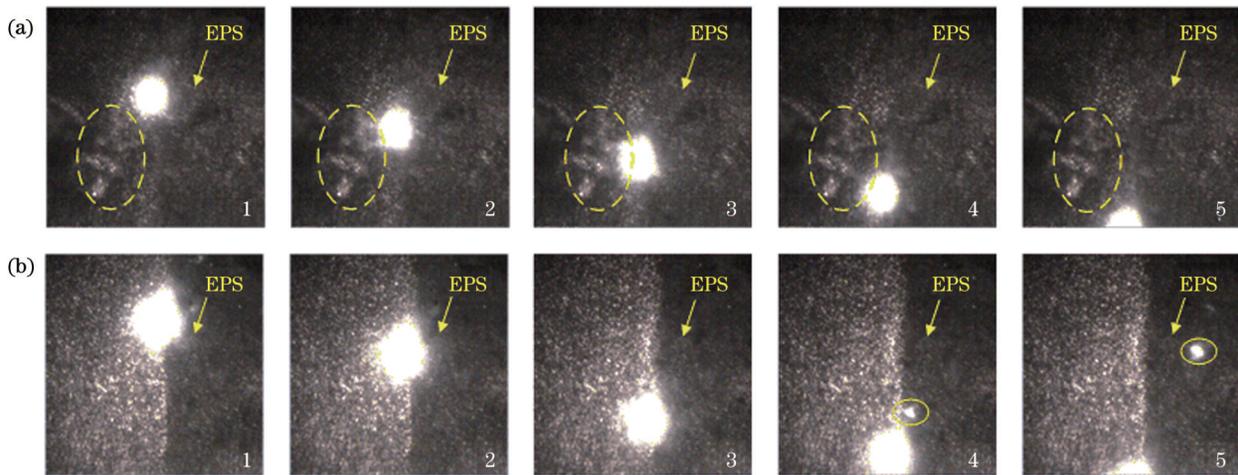


图 14 不同激光能量密度下激光清洗去除 EPS 层时的脱附行为(时间间隔为 0.125 ms)。(a) 5.53 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²

Fig. 14 Desorption behavior of EPS layer during laser cleaning with different laser energy densities (time interval of 0.125 ms). (a) 5.53 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²

高速摄像设备采集的不同能量密度激光清洗去除表面硬质附着物时的脱附行为如图 16 所示, 其中, 光斑左侧为已清洗区域, 右侧为待清洗区域。由图 16(a) 可见, 在 5.53 J/cm² 的低激光能量密度下, 位于虚线圈处的灰白色表面硬质附着物在清洗后仍完整附着于表面上, 无明显变色、烧损、破碎、剥落等迹象, 表明低能量密度激光对表面硬质附着物无明显清洗效果。在 9.95 J/cm² 的较高激光能量密度下, 激光清洗去除表面

硬质附着物时的脱附行为如图 16(b) 所示, 可见位于实线圈处的灰白色表面硬质附着物在激光扫描过程中明显翘起并断裂, 形成大尺寸残片, 从表面整体剥落, 并沿箭头方向发生旋转飞行。这些均属于热弹性振动效应的典型特征, 即与基材热膨胀系数差异大的表面污损在激光快速作用下发生瞬时热膨胀并产生振动波, 从表面剥离^[27-28], 如图 17 所示。在清洗过程中同样可见明亮的烧蚀焰羽, 且羽辉附近有少量明亮高温飞溅

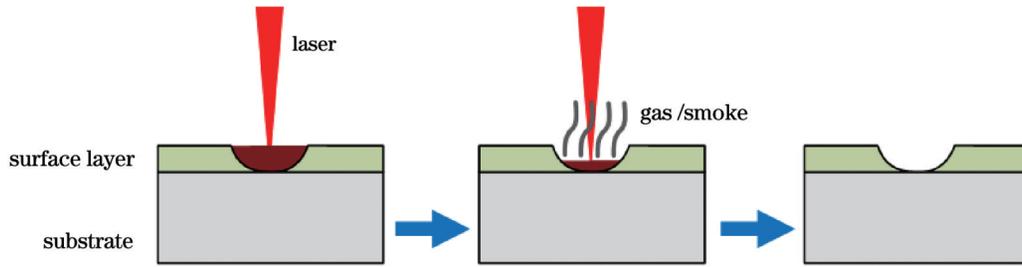


图 15 烧蚀机制作用原理示意图

Fig. 15 Schematics of action principle of ablation mechanism

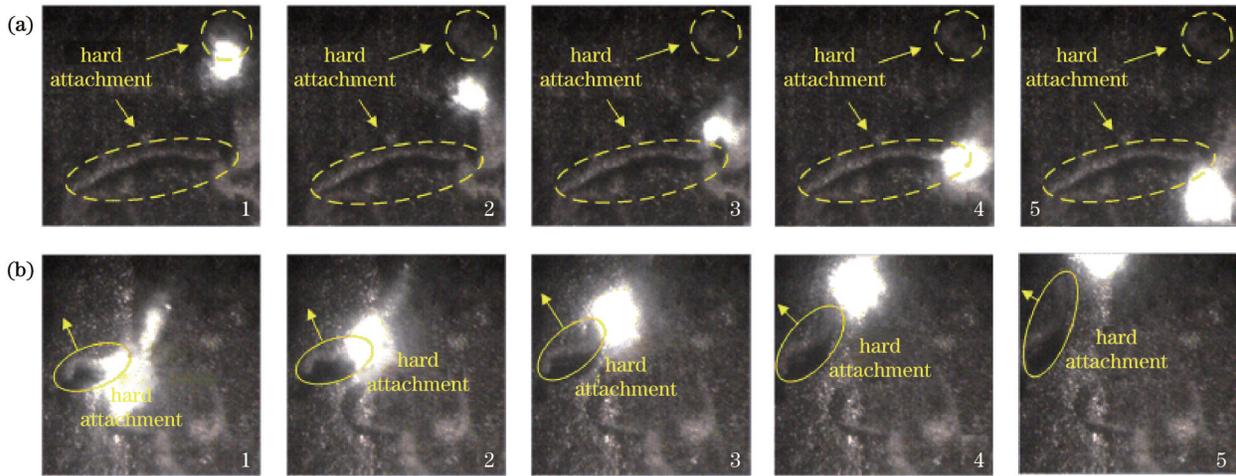


图 16 不同能量密度激光清洗去除表面硬质附着物时的脱附行为(时间间隔为 0.125 ms)。(a) 5.53 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²

Fig. 16 Desorption behavior of hard surface attachments during laser cleaning with different laser energy densities (time interval of 0.125 ms). (a) 5.53 J/cm²; (b) 9.95 J/cm²

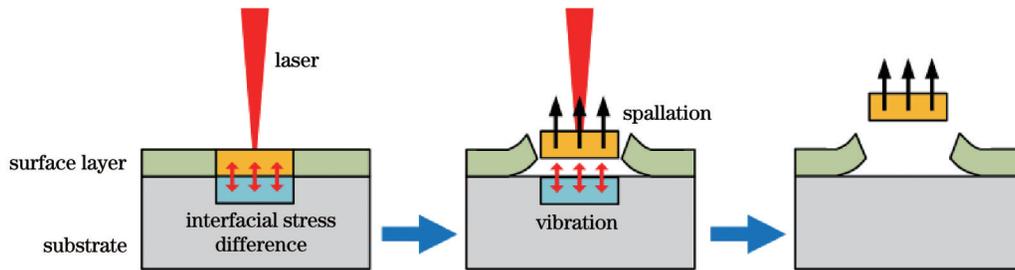


图 17 热弹性振动机制作用原理示意图

Fig. 17 Schematics of action principle of thermoelastic vibration mechanism

颗粒,但受激光作用从表面脱离的大尺寸碎片表面仍呈灰白色且形态较为完整,无明显烧损迹象,推断这些特征是附着物周边 EPS 层在激光作用下被烧蚀清洗产生的,这与前文 EPS 层清洗脱附行为的分析相吻合。

综合以上分析可见:在激光清洗海洋生物膜层过程中,低能量密度(5.53 J/cm²)激光清洗时等离子体羽辉尺寸较小,烧蚀飞溅量少,无明显振动剥落现象,基材金属露出面积小,仅有较薄的一层 EPS 层通过激光烧蚀效应而被去除,激光对表面硬质附着物无明显去除效果,清洗后表面附着有大量未洗净污损,表面较为粗糙,清洗质量较差;较高能量密度(9.95 J/cm²)激光清洗时等离子体羽辉尺寸较大,存在明亮的烧蚀飞溅颗粒,表面硬质附着物大面积破碎剥落,清洗后表面露出大面积洁净金属,清洗效果显著,清洗质量高,其中,

EPS 层主要通过烧蚀分解燃烧而被去除,表面硬质附着物主要通过热弹性振动从表面大块断裂剥落去除。

4 结 论

以 30Cr3 高强度钢在黄海海域水下实际浸泡后形成的表面海洋生物膜层为清洗对象,表征了清洗前高强度钢表面海洋生物膜层的宏观形貌、微观形貌与元素组成,对比研究了不同能量密度下纳秒脉冲激光清洗海洋生物膜层的质量与脱附行为,得出了以下主要结论:

1) 在黄海海域浸泡后高强度钢表面海洋生物膜层的组成成分与表面状态复杂,可大致分为主要由有机成分构成的厚度不均匀的 EPS 层和主要由石灰质构成的表面硬质附着物这两种组分。

2) 在不损伤基材的前提下,纳秒脉冲激光清洗高

强钢表面海洋生物膜层的效果随激光能量密度的增大而增强, 9.95 J/cm² 能量密度激光的清洗效果最佳, 清洗后表面无海洋生物膜层成分残留, 进一步提高能量密度会引发高强钢表面热损伤。

3) 随着表面海洋生物膜层激光清洗效果的增强, 清洗后表面粗糙度逐渐下降, 但过度清洗会在高强钢表面产生热损伤, 引起粗糙度增大, 最佳参数下清洗后表面粗糙度 $S_a = 17.31 \mu\text{m}$, 较清洗前下降约 47.8%。

4) 在低激光能量密度下, 仅有较薄的一层 EPS 层通过激光烧蚀效应而被去除, 表面硬质附着物无明显去除迹象; 在较高激光能量密度下, EPS 层主要通过烧蚀分解燃烧而被去除, 表面硬质附着物主要通过热弹性振动从表面大块断裂剥落。

参 考 文 献

- [1] 刘润泽, 曲正, 姚政利, 等. 海洋工程装备清洗技术应用现状及发展前景[J]. 热加工工艺, 2022, 51(8): 1-5.
Liu R Z, Qu Z, Yao Z L, et al. Application status and development prospect of marine engineering equipment cleaning technology[J]. Hot Working Technology, 2022, 51(8): 1-5.
- [2] Fusetani N. Biofouling and antifouling[J]. Natural Product Reports, 2004, 21(1): 94-104.
- [3] Oliveira D, Larsson A I, Granhag L. Effect of ship hull form on the resistance penalty from biofouling[J]. Biofouling, 2018, 34(3): 262-272.
- [4] Zhang B B, Li J R, Zhao X, et al. Biomimetic one step fabrication of Manganese stearate superhydrophobic surface as an efficient barrier against marine corrosion and *Chlorella vulgaris*-induced biofouling[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 306: 441-451.
- [5] Wang P, Zhang D, Lu Z. Slippery liquid-infused porous surface bio-inspired by pitcher plant for marine anti-biofouling application[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2015, 136: 240-247.
- [6] Siddik A, Sathesh S. Characterization and assessment of barnacle larval settlement-inducing activity of extracellular polymeric substances isolated from marine biofilm bacteria[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 1-15.
- [7] Decho A W, Gutierrez T. Microbial extracellular polymeric substances (EPSs) in ocean systems[J]. Frontiers in Microbiology, 2017, 8: 922.
- [8] Zirehpour A, Rahimpour A, Arabi Shamsabadi A, et al. Mitigation of thin-film composite membrane biofouling via immobilizing nano-sized biocidal reservoirs in the membrane active layer[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(10): 5511-5522.
- [9] 荣婉婷. 基于高压水射流的船体清刷机器人关键技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2017.
Rong W T. Research on key technology of hull cleaning robot based on high pressure water jet[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2017.
- [10] 李志超, 徐杰, 张东赫, 等. TA15 钛合金氧化膜激光清洗温度场有限元模拟[J]. 中国科学: 技术科学, 2022, 52(2): 318-332.
Li Z C, Xu J, Zhang D H, et al. Finite element simulation of temperature field in laser cleaning of TA15 titanium alloy oxide film[J]. Scientia Sinica: Technologica, 2022, 52(2): 318-332.
- [11] Salta M, Goodes L R, Maas B J, et al. Bubbles versus biofilms: a novel method for the removal of marine biofilms attached on antifouling coatings using an ultrasonically activated water stream[J]. Surface Topography: Metrology and Properties, 2016, 4(3): 034009.
- [12] 王蔚, 李相锦, 刘伟军, 等. 激光清洗 7075 铝合金阳极氧化膜的工艺参数对表面质量的影响[J]. 中国激光, 2022, 49(16): 1602020.
Wang W, Li X J, Liu W J, et al. Effect of laser cleaning process parameters on surface quality of 7075 aluminum alloy anodic oxidation film[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(16): 1602020.
- [13] Zhang G X, Hua X M, Huang Y, et al. Investigation on mechanism of oxide removal and plasma behavior during laser cleaning on aluminum alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 506: 144666.
- [14] 王春生, 王洪潇, 徐惠妍, 等. 车轴激光清洗表面质量分析及在线评估[J]. 中国激光, 2022, 49(8): 0802005.
Wang C S, Wang H X, Xu H Y, et al. Quality analysis and online evaluation of axle surface after laser cleaning[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(8): 0802005.
- [15] Genna S, Lambiase F, Leone C. Effect of laser cleaning in laser assisted joining of CFRP and PC sheets[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 145: 206-214.
- [16] Rauh B, Kreling S, Kolb M, et al. UV-laser cleaning and surface characterization of an aerospace carbon fibre reinforced polymer[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 82: 50-59.
- [17] 雷正龙, 田泽, 陈彦宾. 工业领域的激光清洗技术[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(3): 030005.
Lei Z L, Tian Z, Chen Y B. Laser cleaning technology in industrial fields[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(3): 030005.
- [18] 杨毅然, 余立冬, 查榕威, 等. 激光清洗汉白玉表面油漆层的实验研究[J]. 应用光学, 2022, 43(2): 352-358.
Yang Y R, Yu L D, Zha R W, et al. Experimental study on laser cleaning of paint layer on white marble surface[J]. Journal of Applied Optics, 2022, 43(2): 352-358.
- [19] 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.
- [20] Nandakumar K, Obika H, Utsumi A, et al. *In vitro* laser ablation of natural marine biofilms[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(11): 6905-6908.
- [21] 田泽. 铝合金表面海洋微生物膜层激光清洗及生长抑制机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
Tian Z. Mechanisms of laser cleaning and growth inhibition of marine microbial film on the surface of aluminum alloys[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [22] Lu Y, Ding Y, Wang M L, et al. An environmentally friendly laser cleaning method to remove oceanic micro-biofouling from AH36 steel substrate and corrosion protection[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 314: 127961.
- [23] Gao K J, Chen K. Research on laser cleaning process of 907 steel for marine instruments based on parallel multi-beam by SLM[J]. Proceedings of SPIE, 2020, 11717: 117173D.
- [24] Yang N, Han K G, Wang C, et al. Laser cleaning of the corrosion products on marine steels with spectroscopic control[J]. Proceedings of SPIE, 2019, 11023: 1102347.
- [25] Tian Z, Feng J H, Chen X, et al. Hybrid laser cleaning characteristic of marine barnacles fouling attached on Al alloys[J]. Journal of Laser Applications, 2021, 33(4): 042036.
- [26] 马士德, 王科, 郑萌, 等. 镜检中的污损生物研究: 青岛港湾微型污损生物群落变化及主要物种的初步研究[J]. 全面腐蚀控制, 2013, 27(12): 49-51, 59.
Ma S D, Wang K, Zheng M, et al. Fouling organism research in microscope examination—preliminary study on community change of micro fouling organisms in Qingdao Bay and the main species[J]. Total Corrosion Control, 2013, 27(12): 49-51, 59.
- [27] Watkins K G. Mechanisms of laser cleaning[J]. Proceedings of SPIE, 2000, 3888: 165-174.
- [28] 孙浩然. 铝合金表面油漆涂层激光复合清洗工艺及去除机制研

Cleaning Quality and Desorption Behavior of Marine Biofilm Layer on High Strength Steel Surface Using Nanosecond Pulsed Laser

Bi Siyuan¹, Lei Zhenglong^{1*}, Qin Lidong²

¹State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, Heilongjiang, China;

²Capital Aerospace Machinery Corporation, Beijing 100076, China

Abstract

Objective All types of marine organisms attach and grow on the surface of marine facilities and equipment during the course of their service in the marine environment. This results in fouling by marine organisms, accelerated corrosion of metal materials, failure of key parts of the marine equipment, and other problems that affect the normal operation of marine equipment. Therefore, the effective removal of marine biofilms from the surface of marine service materials has become a key breakthrough in the exploitation of marine resources. At present, effective cleaning methods for marine biofilms mainly include chemical removal with fungicides, mechanical removal with artificial eradication, cavitation water jet flushing, ionizing radiation, and ultrasonic adhesion prevention. However, to a certain extent, all these methods have drawbacks, such as a low cleaning efficiency, poor cleaning quality, environmental pollution, and uncontrollable damage to the substrate. Therefore, it is necessary to develop a green, efficient, and high-quality cleaning method to prevent biological fouling of the surfaces of marine service materials. As a green cleaning technology with significant potential for development in the 21st century, laser cleaning technology has the advantages of a high cleaning efficiency, high precision, high quality, and minimal damage. Owing to the uneven thickness, physical properties, and chemical composition of marine biofilm layers, as well as the special interface bonding properties between the organic membrane layer and the inorganic metal matrix, there are many new challenges in the laser cleaning of marine biofilm layers on metal surfaces in marine service environments. The mapping relationship among the laser-cleaning characteristics, laser-energy parameters, and cleaning quality requires further study.

Methods In this study, a nanosecond pulsed laser was used to conduct laser-cleaning experiments on marine biofilm layers formed on the surface of 30Cr3 high-strength steel, which is commonly used in ocean engineering, after soaking in the Huanghai Sea. The surface morphologies of the substrate before and after laser cleaning were observed using an optical microscope and a laser confocal microscope. The surface roughness of the substrate before and after laser cleaning was measured, and the microscopic morphology of the substrate surface was observed using a scanning electron microscope. The composition and distribution of the elements on the substrate surface were analyzed using an energy spectrum analyzer before and after cleaning. The effects of different laser energy densities on the desorption behavior of marine biofilm coatings on high-strength steel surfaces during laser cleaning were observed and summarized using high-speed imaging equipments.

Results and Discussions A marine biofilm on the surface of high-strength steel contains two components: an extracellular polymeric substance (EPS) layer composed of organic components and a hard attachment composed of limestone (Figs. 4–7). The laser with the energy density of 9.95 J/cm² has the best cleaning effect on the marine biofilm on the surface of high-strength steel, as it achieves a good removal of the EPS layer and hard attachments and causes little damage to the substrate. The laser with the high laser energy density of 11.05 J/cm² completely removes the marine biofilm, however, the thermal damage to the surface of the substrate is large. The cleaning effect of the laser with the low laser energy density of 7.74–5.53 J/cm² is relatively poor, and the cleaning effect decreases with a decrease in the laser energy density (Figs. 8–11). Following laser cleaning, the surface roughness of the substrate decreases with increasing laser energy density. For a laser energy density of 9.95 J/cm², the lowest surface roughness $S_a=17.31\ \mu\text{m}$ is reached, which is about 47.8% lower than that before cleaning, and corresponds to the best cleaning parameters described above. However, when the laser energy density is further increased, the substrate suffers thermal damage owing to excessive cleaning, resulting in a substantial increase in the surface roughness (Figs. 12–13). High-speed imaging observations reveal that only a thin EPS layer is removed from the surface by laser ablation at a low laser energy density during the process of laser cleaning of a marine biofilm layer. However, there is no obvious removal effect for hard surface attachments. At a higher laser energy density, the removal of the EPS layer and hard attachment is significant. The EPS layer is mainly removed by ablative decomposition and combustion, whereas the hard attachment mainly breaks off and flies off the surface through thermoelastic vibration (Figs. 14–17).

Conclusions The components and surface states of the marine biofilm on the surface of high-strength steel soaked in the Huanghai Sea are complex and uneven, and the marine biofilm can be roughly divided into two components: an EPS layer with uneven thickness, mainly composed of organic components, and hard attachments, mainly composed of limestone. Under the premise of no damage to the substrate, the laser cleaning effect of the marine biofilm on the surface of high-strength steel improves with an increase in the laser energy density. The laser with the energy density of 9.95 J/cm² shows the best cleaning effect, with no residue of the marine biofilm left on the surface after cleaning. Following cleaning, the surface roughness is 17.31 μm , a 47.8% reduction from the initial roughness. The EPS layer is primarily cleaned using ablative decomposition and combustion, and the hard surface attachments are primarily cleaned using thermoelastic vibration.

Key words laser technique; laser cleaning; marine biofilm layer; high strength steel; cleaning quality; desorption behavior