

基于激光清洗的 AH32 钢的电化学腐蚀性能

李华婷^{**}, 周建忠^{1*}, 孙奇¹, 高辽远¹, 朱明¹, 郭召恒¹, 杨嘉年¹, 付强²

¹江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013;

²南京先进激光技术研究院, 江苏 南京 210038

摘要 为研究激光清洗对钢铁耐蚀性的影响,采用电化学方法研究激光清洗的 AH32 钢在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为,并对试样的极化曲线、电化学阻抗谱和表面形貌进行测试与分析。结果表明:激光清洗改善了 AH32 钢的耐蚀性;在材料的损伤阈值内,随着激光能量密度和光斑搭接率增大,AH32 钢的自腐蚀电位正向移动,腐蚀电流密度降低,阻抗弧变大,耐蚀性增加;当激光能量密度为 20 J/cm²、光斑搭接率为 50% 时,AH32 钢的耐蚀性最佳。该结果可为研究纳秒脉冲激光清洗后材料的表面性能提供参考依据。

关键词 激光光学; 激光清洗; AH32 钢; 极化曲线; 电化学阻抗谱; 表面形貌

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.211403

Electrochemical Corrosion Properties of AH32 Steel via Laser Cleaning

Li Huating^{1**}, Zhou Jianzhong^{1*}, Sun Qi¹, Gao Liaoyuan¹,

Zhu Ming¹, Guo Zhaoheng¹, Yang Jianian¹, Fu Qiang²

¹School of mechanical engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China;

²Nanjing Institute of Advanced Laser Technology, Nanjing, Jiangsu 210038, China

Abstract The electrochemical corrosion behavior of laser-cleaned AH32 steel in 3.5% (mass fraction) NaCl solution was studied herein through the electrochemical method to investigate the effect of laser cleaning (LC) on the corrosion resistance of steel. The polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, and surface morphology of the sample were tested and analyzed. Results show that the corrosion resistance of AH32 steel is improved post LC. Within the material damage threshold, the self-corrosion potential of AH32 steel moves in a positive direction with increasing laser energy density and spot overlap rate; simultaneously, the corrosion current density decreases, and the impedance arc becomes larger, thereby the corrosion resistance increases. The corrosion resistance of AH32 steel is the best when the laser energy density is 20 J/cm², and the spot overlap ratio is 50%. These results can provide a reference for studying surface properties post nanosecond pulse LC.

Key words laser optics; laser cleaning; AH32 steel; polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy; surface morphology

OCIS codes 140.3410; 140.3540

1 引言

随着海洋运输行业的快速发展,AH32 船用钢在船舶工业中的应用日益广泛。由于船舶的服役环境比较恶劣,船体易生锈,船体除锈是船舶维修保养中必不可少的工序。近年来,关于激光清洗的研究日益增多。激光清洗技术是一种新颖的清洗技术,

与传统的清洗技术相比,激光清洗具有更好的选择性、可控性、灵活性以及环境友好性等优点^[1],能够实现污染表面的完全清洗,而且对基材的损害小。

激光清洗技术可用于多种污染物的去除和基材的清洗^[2],已被广泛报道的有光学元件黏附颗粒的去除^[3-4]、模具的清洗^[5]、膜层的去除^[6-7]等。在激光去除锈蚀方面,研究人员进行了大量的研

收稿日期: 2019-03-14; 修回日期: 2019-04-27; 录用日期: 2019-05-06

基金项目: 江苏省重点研发计划(产业前瞻与共性关键技术)(BE2017001-2, BE2017001-1)

* E-mail: zhoujz@ujs.edu.cn; ** E-mail: 18851401352@163.com

究,如:解宇飞等^[8]针对船舶板材表面除锈工艺的要求,提出了一种通过单线扫描沟槽轮廓特征来确定搭接扫描除锈工艺参数的方法,为激光除锈在船舶板材表面清洗中的应用提供了一种有效的确定工艺参数的方法;俞鸿斌等^[9]研究了激光功率、离焦量和扫描速度等激光参数对碳钢表面激光除锈效果的影响;Wang等^[10]研究了激光工艺参数对A3钢表面锈层清洁率的影响规律;刘洪伟等^[11]对除锈后的船用板材进行盐雾腐蚀实验,发现激光除锈试样的防腐性能与传统喷砂除锈试样的防腐性能相当。现有报道多为针对激光工艺参数对除锈表面效果的影响规律的研究,而针对激光除锈后基体表面腐蚀性能的基础研究还比较少,有待进一步完善。鉴于此,本文对AH32钢进

行了激光清洗实验,利用电化学方法研究了不同能量密度及不同光斑搭接率下激光清洗表面的电化学反应性能,结合清洗表面的微观形貌来讨论AH32钢的电化学腐蚀行为,为进一步完善激光清洗技术提供理论依据和实验数据。

2 实 验

2.1 实验材料与激光清洗实验

将AH32船用钢板材切割成尺寸为20 mm×20 mm×6 mm的试样,然后采用400#~2000#水砂纸逐级打磨至光面,如图1(a)所示,再用无水乙醇进行超声波清洗,然后将试样放入潮湿的环境中,并喷洒4.76%(质量分数)的NaCl溶液,4周后得到锈蚀等级为B级的锈蚀样,如图1(b)所示。

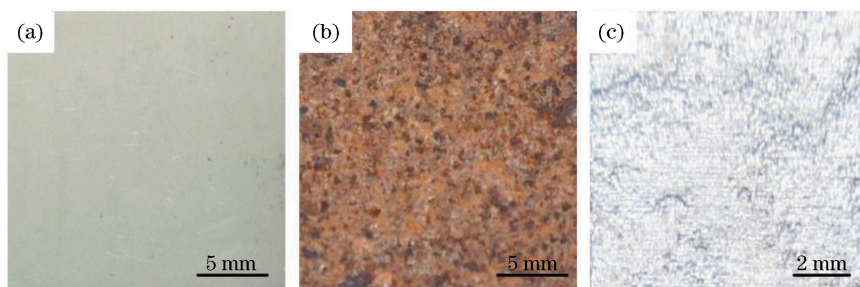


图1 不同状态下试样的宏观形貌。(a)原始基体;(b)锈蚀试样;(c)激光清洗试样

Fig. 1 Macroscopic morphologies of samples under different conditions. (a) Sample of original matrix; (b) rust sample; (c) sample of laser cleaning

在不同的激光能量密度及不同光斑搭接率下对靶材进行清洗,清洗面积均为10 mm×10 mm(电化学实验用试样的面积),如图1(c)所示。其中,脉冲激光能量密度与激光功率、重复频率等密切相关,具体计算方法为

$$D = \frac{Q}{S} = \frac{4Q}{\pi d^2} = \frac{4P}{\pi d^2 f}, \quad (1)$$

式中: D 为脉冲激光能量密度; Q 为单脉冲能量(J); S 为聚焦光斑的面积(cm^2); P 为平均激光功率(W); f 为重复频率(Hz); d 为聚焦光斑的直径(cm)。

光斑搭接率与振镜的扫描速度、重复频率等有关,具体的关系式为

$$\eta = \left(1 - \frac{v}{f \cdot d}\right) \times 100\%, \quad (2)$$

式中: η 为光斑搭接率; v 为振镜扫描速度(cm/s)。

2.2 电化学腐蚀测试

在清洗试样背面焊接铜导线并将其引出,然后用AB胶将除清洗面以外的区域全部固封,最后将电极试样放入丙酮溶液中用超声波清洗10 min,烘

干后待用。同时,准备原始基体试样进行对比腐蚀实验。动电位极化曲线采用CH1600型电化学工作站测量,采用三电极体系,待测电极试样为工作电极(WE),辅助电极为铂片电极(CE),参比电极为饱和甘汞电极(RE),电解质为3.5%(质量分数,下同)NaCl溶液,实验在室温下进行。以恒电位扫描法测定试样的极化曲线,扫描速率为5 mV/s。测定塔菲尔(Tafel)曲线和交流阻抗(EIS),静置时间为300 s,测定的电位范围是-1.5~1.5 V,扫描速率为2 mV/s,频率为5 Hz。

采用激光共聚焦显微镜和扫描电子显微镜观察试样腐蚀前后的表面形貌。

3 结果与讨论

3.1 激光能量密度对腐蚀行为的影响

将在15, 20, 25 J/cm²激光能量密度下清洗的AH32钢作为腐蚀对象,研究激光能量密度对激光除锈后AH32钢耐蚀性的影响。由图2所示的不同激光能量密度下的极化曲线和电化学阻抗谱可

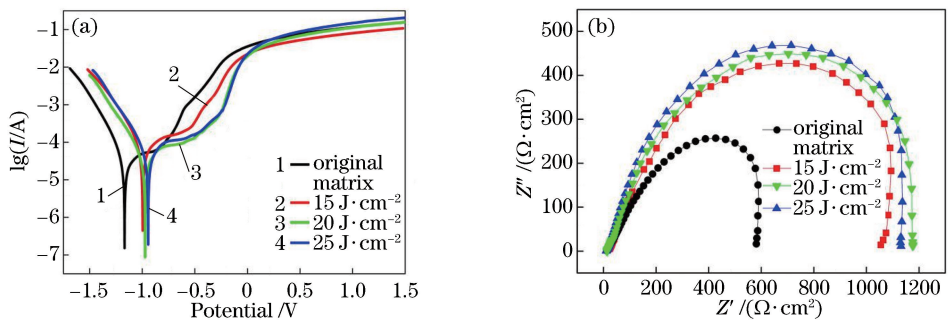


图2 在不同激光能量密度下清洗后的 AH32 钢的腐蚀测试结果。(a)极化曲线;(b)电化学阻抗谱

Fig. 2 Corrosion test results of AH32 steel after cleaning at different laser energy densities. (a) Polarization curves; (b) electrochemical impedance spectroscopy

知,相对于 AH32 钢原始试样,清洗除锈试样的自腐蚀电位(E_{corr})正向移动,腐蚀电流密度(i_{corr})明显减小,阻抗弧增大。

由图 2(a)可以看出:当激光能量密度为 15 J/cm^2 时,自腐蚀电位为 -1168 mV ;随着电位增大,腐蚀电流密度增加(图中 I 为电流,下同);当腐蚀电位达到 -790 mV 后,随着腐蚀电位增大,腐蚀电流密度保持在一个变化很小的数值范围内,一直保持到腐蚀电位为 -492 mV 为止(钝化平台);之后腐蚀电位随着腐蚀电流密度增大而快速增大,这是因为此时表面膜发生了溶解,产生了点蚀现象,在几何形态上构成了大阴极-小阳极的结构,导致点蚀的阳极溶解速度相当大^[12],所以此时试样的腐蚀电流密度较大,自腐蚀电位也较高,发生腐蚀的倾向较大。从图 2 可以看出:随着激光能量密度增大,腐蚀电位向正方向变化,腐蚀电流密度减小,钝化平台变宽,阻抗弧变大;当激光能量密度达到 25 J/cm^2 时,极化曲线有向右上移动的趋势,自腐蚀电位相对于 20 J/cm^2 激光能量密度下的正移 29 mV ,电流密度从 $2.643 \mu\text{A/cm}^2$ 增到 $2.983 \mu\text{A/cm}^2$,阻抗弧减小,如图 2(b)所示,其中 Z' 表示阻抗的实部, Z'' 表示阻抗的虚部(下同)。这是因为激光清洗使试样表面膜变得更致密,不易被氯离子破坏,所以相对于原始基体试样,清洗试样的腐蚀电流密度明显降低(由 $7.342 \mu\text{A/cm}^2$ 降低到 15 J/cm^2 时的 $3.044 \mu\text{A/cm}^2$),阻抗弧显著增大。随着激光能量密度增大,试样表面膜更加致密,耐蚀性增强,当能量密度增大到基体材料的损伤阈值(25 J/cm^2 ,激光除锈实验所得数据)时,基体出现损伤,熔融物增多,表面凸起增多,导致材料的表面粗糙度变大,凸起与凹坑的溶解度差异变大,从而导致腐蚀电流密度增大,材料的耐蚀性下降。实验结果表明,在激光清洗阈值范围内,随着激光能量密度增大,材料的耐蚀性

增强;当激光能量密度为 20 J/cm^2 时,腐蚀电流密度最小,表现出良好的电化学耐蚀性。

3.2 光斑搭接率对腐蚀行为的影响

在激光能量密度为 20 J/cm^2 的条件下,选择 40%、50% 及 60% 的光斑搭接率进行清洗,通过电化学腐蚀实验获得的极化曲线和阻抗谱如图 3 所示。由图 3(a)可以看出:当搭接率为 40% 时,清洗表面的自腐蚀电位为 -1039 mV ;随着电位增大,腐蚀电流密度增大,在 -878 mV 时进入钝化平台,并一直保持到电位为 -570 mV ;之后随着腐蚀电位增大,腐蚀电流密度迅速增大。由图 3 可以看出:随着搭接率增大,钝化平台变宽,表面膜溶解的速度变慢;随着搭接率从 40% 增大到 50% 时,自腐蚀电位正向移动,其正增量 ΔE 为 63 mV ,腐蚀电流密度减小,阻抗弧增大;随着搭接率从 50% 增大到 60% 时,极化曲线有向右上移动的趋势,腐蚀电位正增量 ΔE 为 48 mV ,腐蚀电流密度正增量 Δi_{corr} 为 $0.4 \mu\text{A/cm}^2$,阻抗弧减小。以上说明随着搭接率增大,腐蚀动力增强,但耐蚀性先增大后降低。这是因为光斑搭接率增大会导致清洗表面产生的热累积增加,当搭接率达到 60% 时,热累积使清洗表面发生损伤,熔融物增多,导致材料的表面粗糙度增大,溶解速度变快,从而使得腐蚀电流密度增大,材料的耐蚀性下降。实验结果表明,光斑搭接率对材料的腐蚀具有显著影响,在不损伤基体的前提下,搭接率越大,清洗表面的耐蚀性越强。

3.3 表面形貌

AH32 钢的腐蚀性能与激光清洗表面的完整性(如表面形貌和表面粗糙度)密切相关。清洗表面的塑性变形越大,表面粗糙度就越大,形成的凸起与电解液的接触面积就越大,从而使得腐蚀速度越快,加速了表面膜的破坏。图 4 所示为 AH32 钢基体及清洗试样在腐蚀前后的三维表面形貌。由图 4(a)、

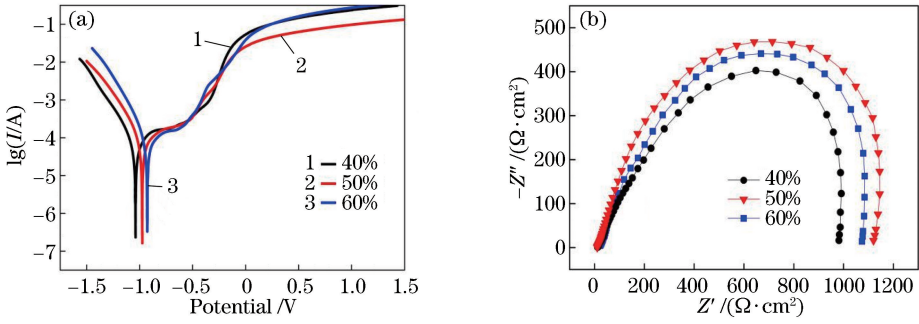


图 3 在不同光斑搭接率下清洗的 AH32 钢的腐蚀测试结果。(a)极化曲线;(b)电化学阻抗谱
Fig. 3 Corrosion test results of AH32 steel after cleaning at different spot overlap rates. (a) Polarization curves;
(b) electrochemical impedance spectroscopy

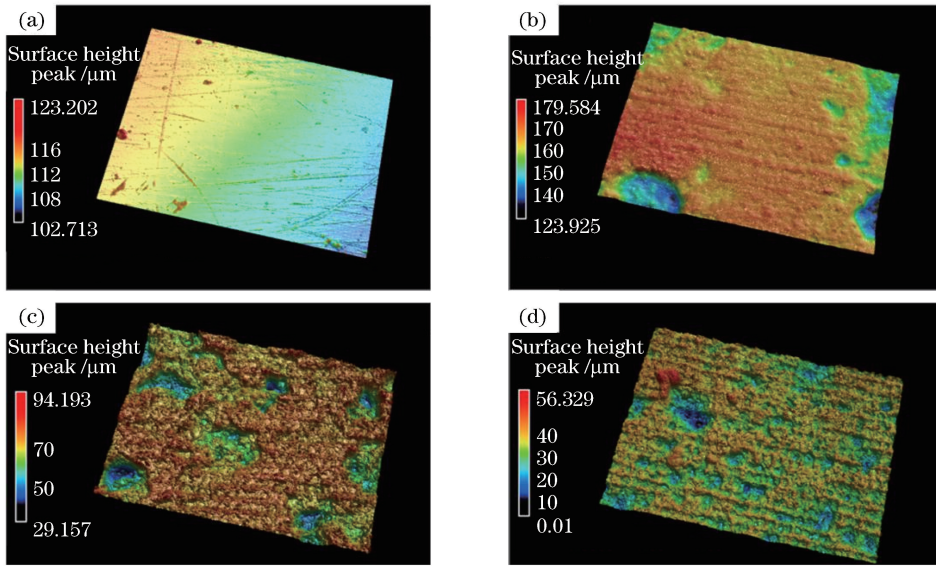


图 4 不同试样的三维表面形貌。(a)原始试样,未电化学腐蚀;(b)清洗试样,未电化学腐蚀;
(c)原始试样,电化学腐蚀;(d)清洗试样,电化学腐蚀

Fig. 4 Three-dimensional surface topographies of different samples. (a) Original sample, without electrochemical corrosion; (b) cleaned sample, without electrochemical corrosion; (c) original sample, with electrochemical corrosion; (d) cleaned sample, with electrochemical corrosion

(c)可以看到,腐蚀前,原始基体表面光滑平整,腐蚀后表面上明亮和深暗区域的色差较大,表面凹凸不平,高低起伏较大,表面粗糙度显著增大(由 $2.214 \mu\text{m}$ 增大到 $5.839 \mu\text{m}$)。由 4(b)、(d)可以看出,清洗试样在腐蚀后的表面粗糙度较腐蚀前略大(由 $4.079 \mu\text{m}$ 增大到 $4.362 \mu\text{m}$),表面状态变化很小,这是因为激光清洗使基体材料表面产生了新的均匀膜层,改善了基体材料的性质,提高了材料的耐蚀性。对比图 4(c)、(d)可以发现,与原始试样相比,激光清洗试样腐蚀表面上明亮和深暗区域的分布变得均匀,且色差弱化,说明清洗试样表面趋于平整,表面粗糙度由原始试样的 $5.839 \mu\text{m}$ 降低到 $4.362 \mu\text{m}$ 。

电化学腐蚀促使 AH32 钢清洗表面凹坑的深度减小,凸起处更平滑,宏观上体现为表面粗糙度降低。这是因为在腐蚀过程中,试样表面凸起处的扩散层厚度比凹坑处薄,电化学反应中产生的气体的搅拌作用对其影响较大,因而凸起处腐蚀产物的扩散速度较大,能及时扩散到溶液深处,试样表面不易形成钝化膜^[13],清洗表面能够一直保持活化状态。而在凹坑区域,腐蚀产物往来不及扩散到溶液深处,易形成腐蚀产物过饱和膜,使表面处于钝态进而阻碍腐蚀,使得腐蚀加工表面凹坑区域与凸起处的溶解速度不同,从而带来了整平效果。

图 5 所示为试样在不同激光能量密度下清洗后的微观形貌,可见:随着激光能量密度增大,试样

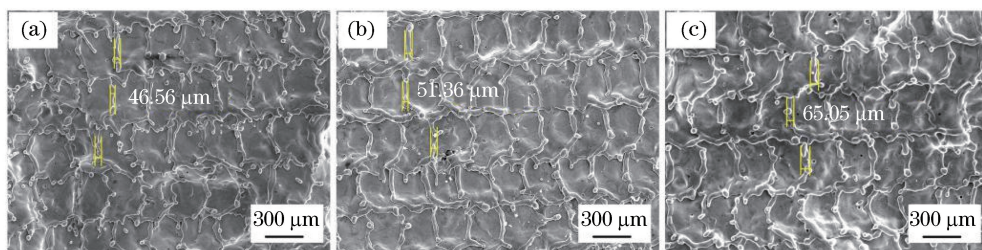


图5 试样在不同激光能量密度下清洗后的微观形貌。(a) 15 J/cm²; (b) 20 J/cm²; (c) 25 J/cm²

Fig. 5 Microtopographies of samp after cleaning at different energy densities. (a) 15 J/cm²; (b) 20 J/cm²; (c) 25 J/cm²

表面激光光斑的凹坑深度增大,凹坑边缘形成的熔融飞边宽度变大。这是因为随着激光能量密度增大,试样表面形成的熔池温度和压力都升高,基体发生微熔,熔融物冷却后堆砌在光斑边缘。激光能量密度越大,熔融物越多。这与电化学实验结果相吻合,即随激光能量密度增大,基体表面发生熔融后重新凝固,形成了新的表层,从而增强了基体材料的耐蚀性;随着激光能量密度继续增大到损伤阈值,熔融物增多,清洗后的表面粗糙度增大,使表面的凸起和凹坑的溶解度差异过大,从而导致腐蚀电流密度增大,耐蚀性下降。

图6为试样在不同光斑搭接率下清洗后的微观形貌,可以看出,搭接率越大,试样表面的熔融飞边

越密集,飞溅的熔融物越多,表面粗糙度越大。由电化学实验可知,在基体发生损伤之前,光斑搭接率越大,基体材料的耐蚀性越高。这是因为点蚀机理一般分为蚀孔成核(发生)和蚀孔成长(发展)两个阶段,光斑搭接产生的熔融飞边凝固在基体上形成新的表层,覆盖了部分基体自身的缺陷,阻止了蚀孔成核,杜绝了点蚀的发生,从而改善了AH32钢基体材料的耐蚀性。当搭接率达到60%时,由图6(c)可以看到,熔融飞边和凹坑形成的高度差增大,飞边与凹坑的溶解度差异增大,导致腐蚀电流密度增大。综上所述,当基体未损伤时,随着光斑搭接率增大,表层材料越致密,其溶解速度越慢,AH32钢的耐蚀性越强。

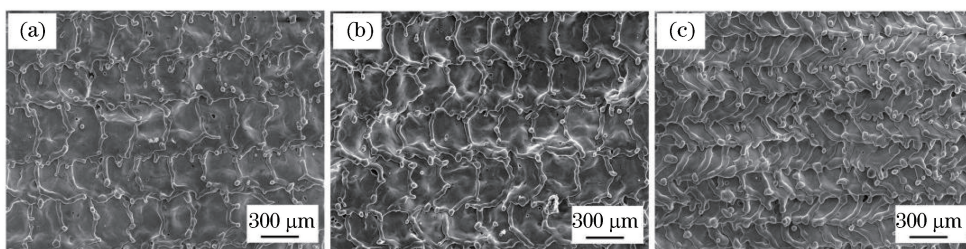


图6 试样在不同光斑搭接率下清洗后的微观形貌。(a) 40%; (b) 50%; (c) 60%

Fig. 6 Micromorphologies of sample after cleaning at different spot overlap rates. (a) 40%; (b) 50%; (c) 60%

4 结 论

激光能量密度和光斑搭接率对清洗后AH32钢耐蚀性的影响显著。在不损伤基体的前提下,随着激光能量密度和光斑搭接率增大,AH32钢自腐蚀电位发生正向移动,腐蚀电流密度减小,电化学阻抗弧变大。当激光能量密度为20 J/cm²、搭接率为50%时,基体材料表现出了良好的电化学耐蚀性;当能量密度及搭接率过大时,基体材料发生损伤,表面粗糙度增加,腐蚀电流密度增大,阻抗弧变小,耐蚀性降低。

参 考 文 献

[1] Tong Y Q, Zhang Y K, Yao H B, *et al.* Real-time

monitoring system for laser derusting based on plasma intensity [J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(10): 1003009.

佟艳群, 张永康, 姚红兵, 等. 基于等离子体光强信号的激光除锈实时监测系统[J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1003009.

[2] Lei Z L, Tian Z, Chen Y B. Laser cleaning technology in industrial fields [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(3): 030005.

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.

[3] Ye Y Y, Yuan X D, Xiang X, *et al.* Laser cleaning of particle and grease contaminations on the surface of optics[J]. Optik, 2012, 123(12): 1056-1060.

- [4] Jin R X, Huai X L. A review of nano or micro particles removal by laser heating[J]. Applied Laser, 2004, 24(4): 217-220, 254.
金仁喜, 淮秀兰. 微纳米颗粒的激光去除[J]. 应用激光, 2004, 24(4): 217-220, 254.
- [5] Wang Z M, Zeng X Y, Huang W L. Parameters and mechanisms of laser cleaning rubber layer on a tyre mould[J]. Chinese Journal of Lasers, 2000, 27(11): 1050-1054.
王泽敏, 曾晓雁, 黄维玲. 激光清洗轮胎模具表面橡胶层的机理与工艺研究[J]. 中国激光, 2000, 27(11): 1050-1054.
- [6] Madhukar Y K, Mullick S, Shukla D K, *et al.* Effect of laser operating mode in paint removal with a fiber laser[J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 892-901.
- [7] Autric M L, Oltra R. Basic processes of pulsed laser materials interaction: applications to laser cleaning of oxidized surfaces [J]. Proceedings of SPIE, 2005, 5777: 982-985.
- [8] Xie Y F, Liu H W, Hu Y X. Determining process parameters for laser derusting of ship steel plates[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(4): 0403008.
解宇飞, 刘洪伟, 胡永祥. 船舶板材激光除锈工艺参数确定方法研究 [J]. 中国激光, 2016, 43(4): 0403008.
- [9] Yu H B, Wang C M, Wang J, *et al.* Research on the laser de-rusting of carbon steel surface [J]. Applied Laser, 2014, 34(4): 310-314.
俞鸿斌, 王春明, 王军, 等. 碳钢表面激光除锈研究 [J]. 应用激光, 2014, 34(4): 310-314.
- [10] Wang Z M, Zeng X Y, Huang W L. Parameters and surface performance of laser removal of rust layer on A3 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 166(1): 10-16.
- [11] Liu H W, Zhou Y M. Technology and application of optical fiber laser derusting of ship steel plates [J]. Marine Technology, 2016(6): 87-93.
刘洪伟, 周毅鸣. 船用板材激光除锈应用技术 [J]. 造船技术, 2016(6): 87-93.
- [12] Niu S R. The research of electrochemical corrosion resistances of stainless steels[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010: 5-9.
牛绍蕊. 不锈钢的电化学腐蚀性能研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010: 5-9.
- [13] Hu G. The study on dissolution behavior of corrosion processing and fatigue performance after processing for titanium alloy [D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2011: 34-44.
胡舸. 钛合金腐蚀加工溶解行为和加工后疲劳性能研究 [D]. 南昌: 南昌航空大学, 2011: 34-44.