

激光与光电子学进展

激光除锈工艺对 EH36 船用钢耐腐蚀性能的影响研究

王志歆¹, 杨振², 上官剑锋³, 索旭升¹, 沈新新², 周虎¹, 佟艳群^{3*}, 袁爱华^{1*}¹江苏科技大学环境与化学工程学院, 江苏 镇江 212100;²上海外高桥造船有限公司, 上海 200137;³江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 激光除锈是解决船用钢表面腐蚀的有效手段, 激光除锈参数的不同会导致除锈效果和耐腐蚀性能的差别, 因此有必要系统研究激光除锈后钢表面耐腐蚀性能的变化规律。本文以 EH36 船用钢为研究对象, 研究激光能量密度和扫描速度等参数对耐腐蚀性能的影响, 研究表面形貌和元素成分的变化, 阐明激光参数对腐蚀性能的影响规律, 在此基础上确定耐腐蚀性能最优的激光除锈工艺。研究表明: EH36 钢的耐腐蚀性能随激光能量密度和扫描速度的增大呈现先提高后降低的趋势, 在最优参数下钢表面的氧含量符合耐腐蚀要求。当激光能量密度为 3.820 J/cm^2 时, 激光能量过量烧蚀基底, 金属基底的晶粒尺寸变小、晶粒细化, 晶界处活性位点密度变高, 有利于金属的溶解, 并降低了金属表面腐蚀产物的稳定性, 从而降低耐腐蚀性能。在 2.546 J/cm^2 激光能量密度、 3000 mm/s 扫描速度下, EH36 钢表面具有最优的耐腐蚀性, 腐蚀电流密度比原始材料降低了 57%。

关键词 激光技术; 激光除锈; 耐腐蚀性能; 船用钢板; 表面形貌

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220916

Effect of Laser Rust Removal Process on Corrosion Resistance of EH36 Marine Steel

Wang Zhixin¹, Yang Zhen², Shangguan Jianfeng³, Suo Xusheng¹, Shen Xinxin², Zhou Hu¹, Tong Yanqun^{3*}, Yuan Aihua^{1*}¹*School of Environmental and Chemical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, Jiangsu, China;*²*Shanghai Waigaoqiao Shipbuilding Co., Ltd., Shanghai 200137, China;*³*School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China*

Abstract Laser rescaling is an effective way to reduce the surface corrosion of marine steel. The differences in laser rescaling parameters will result in differences in the descaling effect and corrosion performance. Therefore, it is necessary to examine the change in the corrosion performance after laser rescaling. This study used EH36 marine steel as the research object and examined the influence of parameters, such as laser energy density and scanning speed, on the corrosion resistance and changes in surface morphology and elemental composition. Additionally, the mechanism of the influence of laser parameters on corrosion performance was evaluated, and on this basis, the optimal laser rescaling process for corrosion resistance was determined. Results shows that the corrosion resistance of EH36 steel first increased and then decreased with the increase of laser energy density and scanning speed. The oxygen content of the surface met the corrosion resistance requirements under the optimal parameters. When the laser energy density was 3.820 J/cm^2 , the excessive laser energy ablated the substrate. The grain size of the metal substrate decreased. Grain refinement and the density of active sites at the grain boundaries became higher, which facilitated the dissolution of the metal and reduced the stability of the corrosion products on the metal surface, thereby reducing the corrosion resistance. The surface of EH36 steel treated with a laser energy density of 2.546 J/cm^2 and scanning speed of 3000 mm/s exhibited optimal corrosion resistance, with a 57% decrease in corrosion current density compared to the original steel.

Key words laser technique; laser rescaling; corrosion resistance; marine steel; surface morphology

收稿日期: 2022-02-07; 修回日期: 2022-03-08; 录用日期: 2022-03-29; 网络首发日期: 2022-04-10

通信作者: *aihua.yuan@just.edu.cn; **tongyanqun@ujs.edu.cn

1 引言

EH36 钢具有显著的低温冲击韧性、强度、可焊性和疲劳强度等优势,广泛应用于破冰船、大型海上平台、中大型远洋船舶等,已成为强度甲板和重型结构钢等船体关键部件的船用钢^[1]。由于海洋环境中 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 等离子的存在,船用钢板易受到局部腐蚀,进而引发局部结构脱落,对船舶结构造成灾难性的破坏^[2]。因此,研究船用 EH36 钢的耐腐蚀性具有重要意义。

涂装是船舶腐蚀防护的重要手段之一,涂装前的表面质量直接决定了涂层质量和船舶的防腐性能^[3]。传统的船舶表面处理主要有机械打磨除锈和喷砂除锈,但传统除锈技术的工艺生产效率低,粉尘和噪声的污染严重,职业病危害问题突出^[4-5]。相比于落后的传统除锈技术,绿色环保高效的激光除锈技术已逐渐成为船舶领域的关注热点。2016 年,上海交通大学的解宇飞等^[6]基于光纤激光器的船舶板材激光除锈工艺,研究了参数的确定方法。2017 年,中国科学院金属研究所的任志国等^[7]对金属基底表面的微观结构、力学性能、硬度等进行对比研究,结果显示,激光除锈工艺在获得良好的除锈效果情况下,对金属基底没有造成损伤,对金属基底表面性能没有产生显著影响。2021 年, Li 等^[8]以激光通量和激光头移动速度为变量,采用纳秒脉冲激光清洗 TA15 钛合金氧化物薄膜,结果表明,当激光通量和激光头移动速度分别设置为 3.98 J/cm² 和 5 mm/s 时,得到了最佳的表面性能。氧含量(质量分数,下同)和粗糙度分别为 2.08% 和 37 μm。数值计算和分析结果表明,当表面温度略高于氧化膜的沸点时,氧化膜的去除效果最好,激光清洗的主要机理是激光烧蚀。

目前,虽未见报道激光除锈技术对 EH36 船用钢

电化学腐蚀行为的影响,但已有研究表明,采用激光加工方式提升材料表面腐蚀性能是一种有效手段。Ning 等^[9]研究证实,经过激光喷丸的 IN718 合金与未处理的相比,腐蚀速率降低了 84.07%; Lim 等^[10]采用脉冲激光器将 2205 双相不锈钢应用于反渗透式海水淡化厂大容量泵,2205 双相不锈钢的腐蚀速率降低了 74.2%; Wang 等^[3]研究表明,与未处理的 5083 铝合金相比,经过 1 次激光冲击强化处理和 3 次激光冲击强化处理后的腐蚀率分别降低了 74.91% 和 95.03%。已有研究表明, EH36 钢中杂质会对其在海洋环境中局部腐蚀产生影响, Wang 等^[1]证实了钢中的 CaO·Al₂O₃ 杂质会导致 EH36 钢表面优先形成局部塑性变形区域,进而引发局部腐蚀。因此,本文以 EH36 钢为对象,试验研究了常用的纳秒脉冲激光器对样品除锈后的耐腐蚀性能影响,分析了激光除锈参数对船用钢表面耐腐蚀性能的影响规律,结合激光除锈前后样品表面物质成分的变化,揭示了船用钢表面耐腐蚀性能变化机理,并获得了船用钢铁的激光除锈最优参数,为激光除锈技术在船舶领域的应用提供试验依据和理论指导。

2 试验部分

2.1 试验样品及预处理

本试验使用的 EH36 钢由上海外高桥造船有限公司提供,为船体用热轧结构钢,化学成分见表 1。采用 240 目、400 目、800 目、1000 目和 1200 目的砂纸逐级打磨,直至呈亮白色状态,用去离子水清洗后,再用无水乙醇超声冲洗脱脂,自然干燥置于阴凉处。然后,在其表面喷洒饱和的 NaCl 溶液加速腐蚀^[2],两周后腐蚀程度达到 B 级,随后将钢板切割成 10 mm×10 mm×1.2 mm 尺寸,以便电化学试验的开展。

表 1 EH36 钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of EH36 steel

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	V	Nb	Al
Mass fraction / %	≤0.18	≤0.50	0.90-1.60	≤0.025	≤0.025	≤0.025	≤0.2	≤0.4	≤0.35	≤0.08	0.05-0.1	0.02-0.05	≥0.015

以 1.273、2.546、3.820、5.093、6.365 J/cm² 五种激光能量密度以及 3000 mm/s 扫描速度对钢表面进行激光处理,样品分别标记为 T1、T2、T3、T4、T5。以 2000、2500、3000、3500、4000 mm/s 五种扫描速度以及 2.546 J/cm² 激光能量密度分别对 EH36 钢表面进行处理,样品分别标记为 T6、T7、T2(与以激光能量密度为变量标记的 T2 为同一样品)、T8 和 T9(表 2),将原始样品和锈蚀样品分别标记为 T0 和 Tr。

2.2 激光装置

图 1(a) 和 (b) 分别为激光系统示意图和扫描路径示意图。激光器发出的纳秒脉冲激光通过准直系统、全反射系统、扫描振镜系统和场镜后,聚焦形成直径

表 2 样品编号

Table 2 Sample number

Sample	Laser density / (J·cm ⁻²)	Laser scan rate / (mm·s ⁻¹)
T1	1.273	3000
T2	2.546	3000
T3	3.820	3000
T4	5.093	3000
T5	6.365	3000
T6	2.546	2000
T7	2.546	2500
T8	2.546	3500
T9	2.546	4000

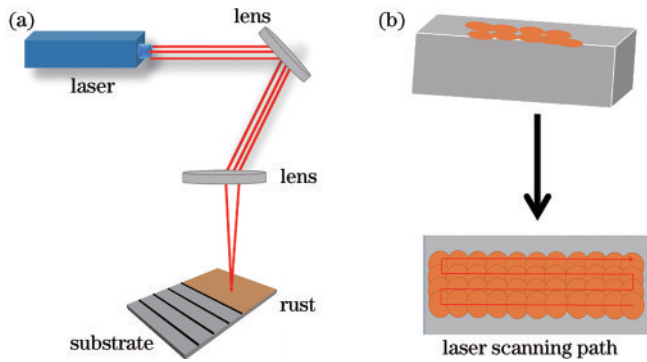


图 1 示意图。(a)激光系统;(b)激光扫描路径

Fig. 1 Schematic. (a) Laser system; (b) laser scanning path

$d=0.05$ mm 的光斑并作用于样品表面^[11]。激光器型号为 IPG-HP-100, 激光束为高斯分布。本文选择的激光清洗参数如下: 脉冲持续时间为 100 ns, 重复频率为 100 kHz, 扫描宽度为 20 mm。本文主要研究激光能量密度和扫描速度对钢表面的除锈效果。激光能量密度可以通过方程式计算出来。

$$F = \frac{P}{f \cdot S}, \quad (1)$$

式中: F 为激光能量密度(单脉冲激光能量密度); P 为平均输出激光功率; f 为脉冲频率; S 为激光光斑面积。

2.3 表征方法

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 德国蔡司 Merlin Compact)研究样品的表面形貌和元素含量, 采用激光共聚焦显微镜(奥林巴斯 LEXTOLS4000)分析不同清洗参数下被测区域的表面粗糙度, 采用 X 射线衍射仪(XRD, 日本岛津 XRD-6000)研究样品表面物相结构。

电化学试验在 CHI760E 电化学工作站上进行, 采

用三电极系统。电化学测试前, 先用导电胶将导线固定在样品背面, 然后用环氧树脂将清洗面以外的表面固封, 烘干待用。工作电极为被测试样(1 cm² 工作区域), 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为饱和甘汞电极, 电解质为质量分数 3.5 % NaCl 溶液^[12]。通过极化曲线(LSV)和阻抗谱图(EIS)分析样品的耐腐蚀性能。测试前, 在开路电压下将工作电极浸泡于电解质中 30 min。塔菲尔(Tafel)曲线的电压测试范围为 -1.5~1.5 V, 扫描速度为 2 mV/s。EIS 频率设置为 10⁻²~10⁵ Hz, 交流振幅为 ±5 mV。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图 2(a) 为锈蚀 EH36 钢的 SEM 图, 其表面存在许多空洞和微裂纹。图 2(b)~(f) 分别为 T1~T5 样品经过激光清洗后的微观形貌, T1 样品表面光斑形状不明显, 仍可看见部分锈蚀基体, 这是由于施加激光能量密度过小, 激光作用点温度与压力较低, 表面熔融坑较浅^[13], 此时锈蚀产物与基体之间发生原电池反应倾向较大。当激光能量密度增加至 2.546 J/cm² 时, T2 样品表面出现明显的光斑、边缘明显, 光斑内部较为平整光滑, 表面的锈蚀层基本被去除, 且在边缘发生了“边缘堆砌”效应^[14], 表面较为致密, 表面致密的膜层有助于耐腐蚀性的提高。当激光能量密度为 3.820 J/cm² 时, 由于激光能量密度较高, T3 样品表面基体的热累积效应加剧, 基体发生熔化, 熔融物重新凝固并聚集在光斑边缘^[15], 边缘堆砌程度加剧。当激光能量密度进一步增加到 5.093 J/cm² 和 6.365 J/cm² 时, T4 和 T5 样品的上述现象更加明显, 基底损伤更加严重, 飞溅物堆叠明显。

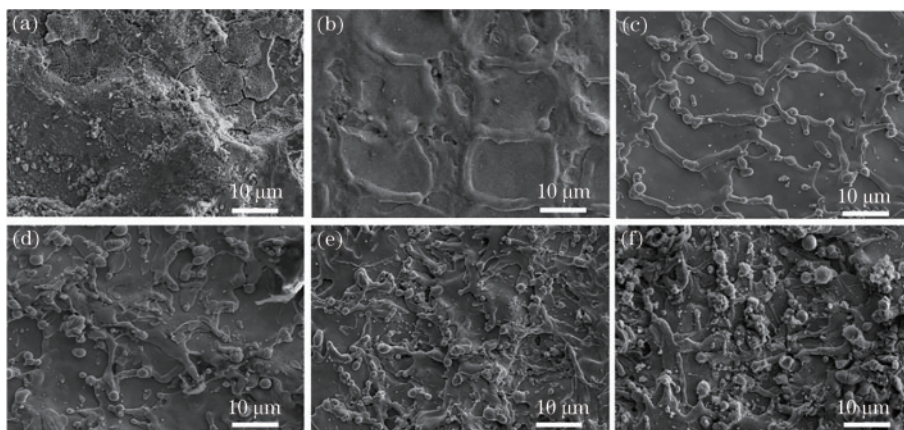


图 2 SEM 图。(a) Tr; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4; (f) T5

Fig. 2 SEM images. (a) Tr; (b) T1; (c) T2; (d) T3; (e) T4; (f) T5

图 3(a)~(e) 分别为 T6、T7、T2、T8、T9 样品经过激光清洗后的 SEM 图。可以看出, 当扫描速度为 2000 mm/s 和 2500 mm/s 时, 光斑搭接率较大, 其中 T6 和 T7 样品的表面热累积效应增强, 表面熔化后形

成的重凝物堆叠密集^[16], 与基体发生原电池反应的倾向增大。当扫描速度为 3000 mm/s 时, 光斑搭接率减小, T2 样品表面较为光滑, 此时基体尚未发生损伤。当扫描速度增大到 3500 mm/s 时, 光斑搭接率较小,

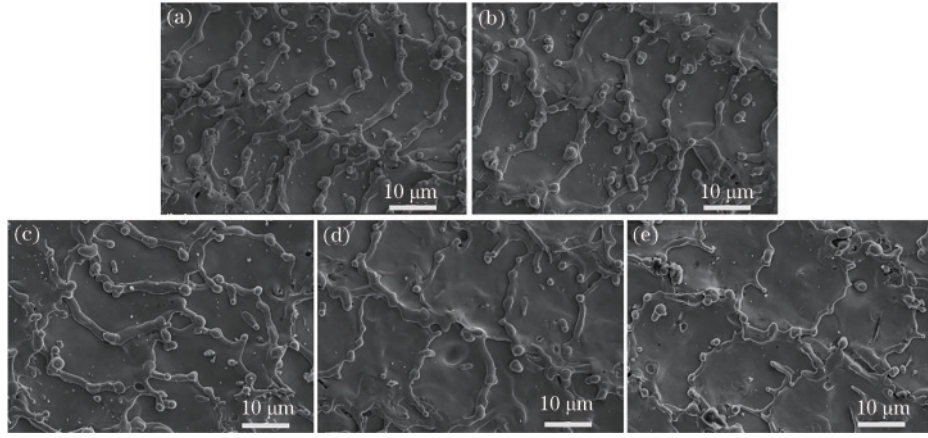


图3 SEM图。(a) T6; (b) T7; (c) T2; (d) T8; (e) T9
Fig. 3 SEM images. (a) T6; (b) T7; (c) T2; (d) T8; (e) T9

T8样品表面散热较快,清洗的热量达不到去除锈蚀所需的温度,导致表面存在残留锈蚀。当扫描速度为4000 mm/s时,这一现象更加明显,熔融坑较浅。

从以上SEM分析可以看出,当激光过量时,存在烧蚀基体的情况,表面形貌差异较大。在此进一步研究了不同样品的表面粗糙度,如表3和图4所示。可以发现,随着激光能量密度的增大,样品的表面粗糙程度呈现先减小后增大的趋势。结合SEM图可知,T1样品表面的锈蚀层未被完全去除,表面较为粗糙。当激光能量密度增大到2.546 J/cm²时,T2的表面锈蚀层基本被去除,此时的表面较为平整,因此,T2样品相比T1粗糙度降低。随着激光能量密度的进一步增大,表面基体继续发生热损伤,经过熔融并重新凝结的熔融物逐渐增多,表面凹凸不平,粗糙度明显增大^[17]。随着激光扫描速度的提高,表面粗糙程度同样呈现先减小后增大的趋势。当扫描速度为2000 mm/s时,激光光斑搭接率较大,表面热累积严重,烧蚀基底,表面粗糙度增大。随着扫描速度提高到3000 mm/s,激光光斑

表3 不同样品的表面粗糙度

Table 3 Surface roughness of different samples

Sample	Surface roughness in three places /μm			Average surface roughness /μm	Standard deviation /μm
T0	2.872	2.800	3.291	2.980	0.265
T1	2.892	2.994	2.543	2.800	0.236
T2	1.737	1.750	1.754	1.747	0.008
T3	3.546	3.456	3.465	3.489	0.049
T4	5.066	4.897	4.939	4.960	0.087
T5	5.585	5.743	5.089	5.470	0.341
T6	5.333	5.634	5.475	5.480	0.150
T7	5.092	5.033	4.937	5.020	0.078
T8	4.893	5.440	5.398	5.243	0.304
T9	4.813	6.434	5.222	5.489	0.843

搭接率减小,表面均匀干净,粗糙度降低。随着扫描速度的进一步增大,激光光斑搭接率^[18]继续变小,锈蚀去除不完全,存在锈蚀残留,粗糙度增大。

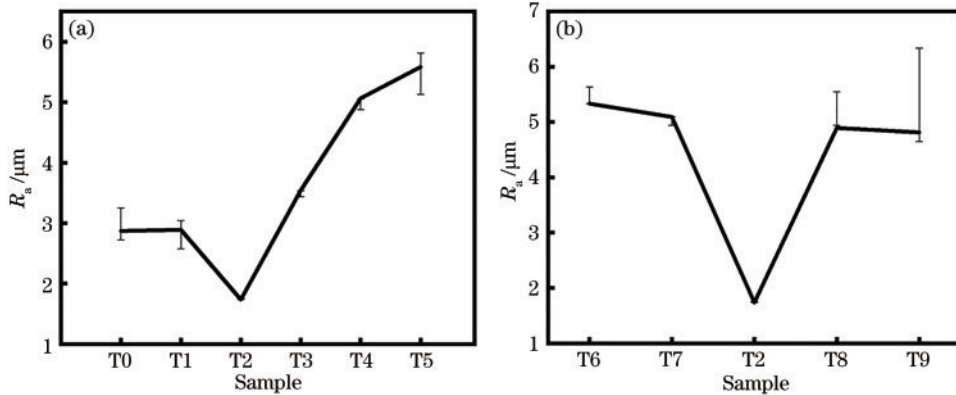


图4 表面粗糙度。(a) T0~T5; (b) T6、T7、T2、T8、T9
Fig. 4 Surface roughness. (a) T0-T5; (b) T6, T7, T2, T8, and T9

3.2 物相结构分析

利用X射线衍射仪分析了不同样品的表面物相结构,图5为T1~T9样品与原始样品T0、锈蚀样品Tr

的XRD谱图。Tr样品表面主要由FeOOH、Fe₂O₃和Fe三种物相构成,经激光除锈后各样品的特征峰与原始样品相比基本吻合,主要为Fe,但强度不同。由于

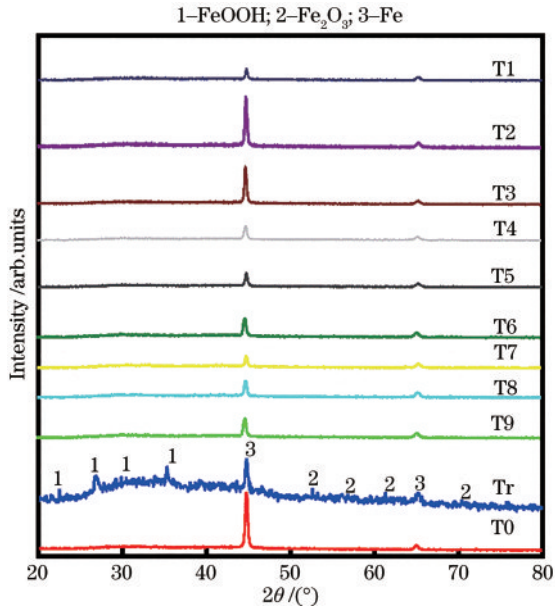


图 5 不同样品 XRD 谱图

Fig. 5 XRD pattern of different samples

T1 样品表面存在锈蚀残留,因此 Fe 的峰强低于 T0 样品,而残留锈蚀的含量超过 X 射线的检测极限。随着激光能量密度的提高,Fe 的特征峰强度逐渐增强,于 T2 样品处达到峰值。继续增加激光能量密度,Fe 的峰强略为降低,此时激光逐渐过量,开始烧蚀基底,烧蚀产生的氧化层抑制了 Fe 的衍射峰强度,对于 T4 和 T5 样品表现得更加明显。

对于 T6 和 T7 样品,由于重叠率较高,热累积效应增强,基底逐渐被烧蚀,Fe 的衍射峰强度出现了与 T4 和 T5 类似的抑制现象^[19]。对于 T8 和 T9 样品,扫描速度的增加使得表面激光能量不足以完全去除锈蚀,从而降低了 Fe 的峰强^[20]。众所周知,衍射峰强在一定程度上反映了晶粒的尺寸,峰强越高表明晶粒尺寸越大。随着晶粒尺寸的减小,腐蚀速率增大,大晶粒样品表面更容易形成均匀致密的腐蚀产物层^[21]。细晶粒样品表面耐腐蚀性的降低可能是由于晶粒细化带来的晶界密度较高,如活性部位和缺陷的数量较大^[22]。当激光能量过量时会烧蚀基底,此时晶粒细化,晶界活性位点密度增大,溶解加快,降低了腐蚀产物的稳定性,耐腐蚀性下降。

3.3 表面氧含量分析

氧含量变化对耐腐蚀性能的影响不可忽视。据文献报道,氧含量增加会降低合金钢的抗点蚀能力,其中夹杂物的形成以及夹杂物与基体之间的缝隙增加是腐蚀坑产生的原因^[23]。图 6 和表 4 分别为不同激光能量密度清洗后样品表面的含氧量结果,试样表面 O 含量的变化反映样品表面的氧化程度^[24]。由表 4 可知,样品表面氧含量整体呈现先降低后增加的趋势,其中 T2、T3 和 T7 样品的氧含量均低于 2%,且 T2 样品的氧含量低于 1%,与基体表面氧含量相近,抗点蚀能力

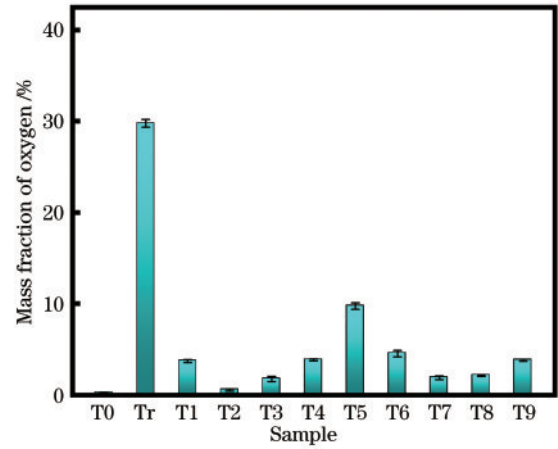


图 6 不同样品表面的氧含量

Fig. 6 Oxygen contents of different samples

表 4 不同样品表面的氧含量

Table 4 Oxygen content of different samples

Sample	Oxygen content at three sites / %			Average oxygen content / %
T0	0.16	0.18	0.29	0.21
Tr	29.27	29.97	30.03	29.75
T1	3.56	3.88	3.69	3.71
T2	0.43	0.54	0.67	0.54
T3	1.86	1.96	1.42	1.74
T4	3.84	3.93	3.72	3.83
T5	9.77	10.08	9.35	9.73
T6	4.52	4.87	4.19	4.52
T7	1.89	1.67	2.08	1.88
T8	2.22	2.03	2.15	2.13
T9	3.69	3.83	3.90	3.80

优于其他样品。

3.4 极化曲线分析

图 7(a) 为不同激光能量密度下 T1~T5 样品在 NaCl 溶液中测得的极化曲线。自腐蚀电位取决于金属处于钝化或活性状态,与腐蚀速率之间无关。本文通过腐蚀电流密度进行分析^[2],利用下式计算腐蚀电流密度 I_{corr} ,

$$I_{corr} = B/R_p, \quad (2)$$

式中: R_p 为被腐蚀金属电极的极化电阻; $B = \beta_a \beta_c / (\beta_a + \beta_c)$, 其中 β_a 和 β_c 分别为阳极反应和阴极反应的 Tafel 斜率; I_{corr} 与腐蚀速率呈正相关。表 5 为不同样品的极化曲线参数,由表 5 和图 7(a) 可知, T1 样品的自腐蚀电位较高,腐蚀电流密度较大,此时样品耐腐蚀性较差。增大激光能量密度后, T2 样品表面基本被完全除锈。由表 5 数据可知, T2 的腐蚀电流密度较 T1 显著降低,耐腐蚀性较好。继续加大激光能量密度,腐蚀电流密度明显增大,耐腐蚀性降低。综合比较发现,激光能量密度为 2.546 J/cm² 时的耐腐蚀性最佳。

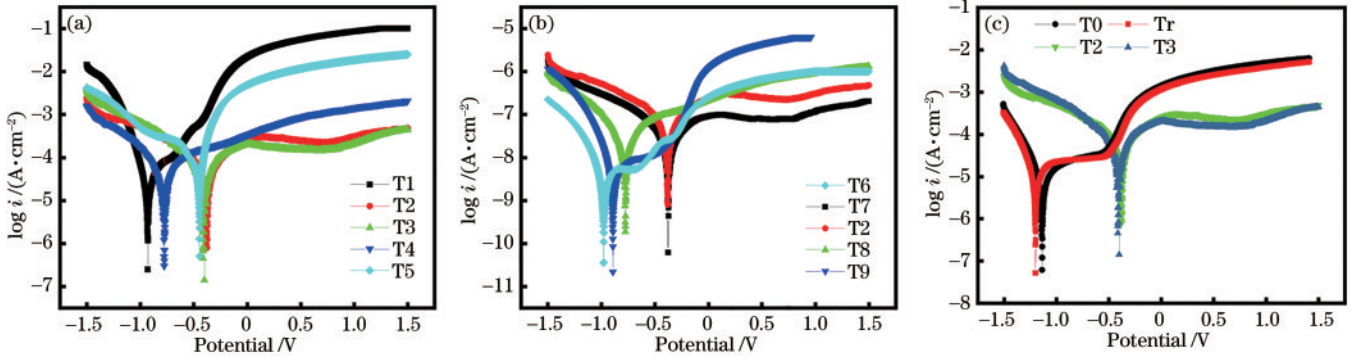


图 7 不同样品的极化曲线图。(a) T1~T5; (b) T6、T7、T2、T8、T9; (c) T0、Tr、T2、T3

Fig. 7 Polarization curves of different samples. (a) T1-T5; (b) T6, T7, T2, T8, and T9; (c) T0, Tr, T2, and T3

表 5 不同样品的极化曲线参数

Table 5 Parameters of polarization curves for different samples

Sample	E_{cor} / V	$I_{cor} / (\mu A \cdot cm^{-2})$
Tr	-1.180	15.91
T0	-1.110	11.42
T1	-0.931	7.11
T2	-0.402	4.91
T3	-0.411	5.27
T4	-0.776	5.82
T5	-0.447	6.01
T6	-0.979	8.21
T7	-0.396	6.31
T8	-0.776	5.12
T9	-0.894	7.01

图 7(b) 为不同扫描速度下 T6、T7、T2、T8、T9 样品在 NaCl 溶液中的极化曲线。由表 5 和图 7(b) 可知, T6 和 T7 样品与 T2 相比腐蚀电流密度较大, 耐腐蚀性低。在扫描速度为 3000 mm/s 时, T2 相对于 T6 的自腐蚀电位有正向移动, 耐蚀性增强。结合表 4 可知, 此时样品表面的氧含量降低, 抗点蚀能力增强。当扫描速度继续增大时, T8 和 T9 样品的腐蚀电流密度增大,

此时样品表面锈蚀存在残留, Fe 含量降低, 氧含量升高。夹杂物含量的升高及其与基体缝隙面积增加导致了样品表面腐蚀坑的生成, 耐腐蚀性降低, T2 样品的腐蚀电流密度比 T9 降低了 30%, 因此, 扫描速度为 3000 mm/s 时的耐腐蚀性最好。图 7(c) 为 T0、Tr、T2、T3 四个样品的极化曲线, 可以看出, 在 2.546 J/cm² 和 3.820 J/cm² 激光能量密度清洗后, T2 和 T3 样品的自腐蚀电位相比 T0、Tr 有了明显的右移, 经 2.546 J/cm² 清洗后的 T2 样品的腐蚀电流密度相比 T0 降低了 57%, 耐腐蚀性提升明显。

3.5 阻抗谱图分析

为了进一步研究电化学腐蚀行为规律, 对不同样品进行了阻抗谱测试(图 8)。图 8(a) 为等效电路元件图, 阻抗与电荷转移电阻(R_{ct})反映了样品的耐腐蚀性, 溶液电阻 R_s 表示溶液电阻, 反映形成氧化膜的能力。图 8(b) 和 (c) 为不同样品在 NaCl 溶液中的电化学阻抗谱图, 均为半圆形, 这说明所有样品均呈现出电容特性。表 6 中 R_{ct} 的大小反映了样品耐腐蚀性的大小, 其值越大耐腐蚀性越强。由表 6、图 8(b) 和 (c) 可知, T2 和 T7 样品的半圆直径较大, 说明这两个样品的电荷转移较小。T2 样品的 R_{ct} 值高达 869.6 $\Omega \cdot cm^2$, 电容弧最大, 具有最佳的钝化行为, 耐腐蚀性最好。T1 样

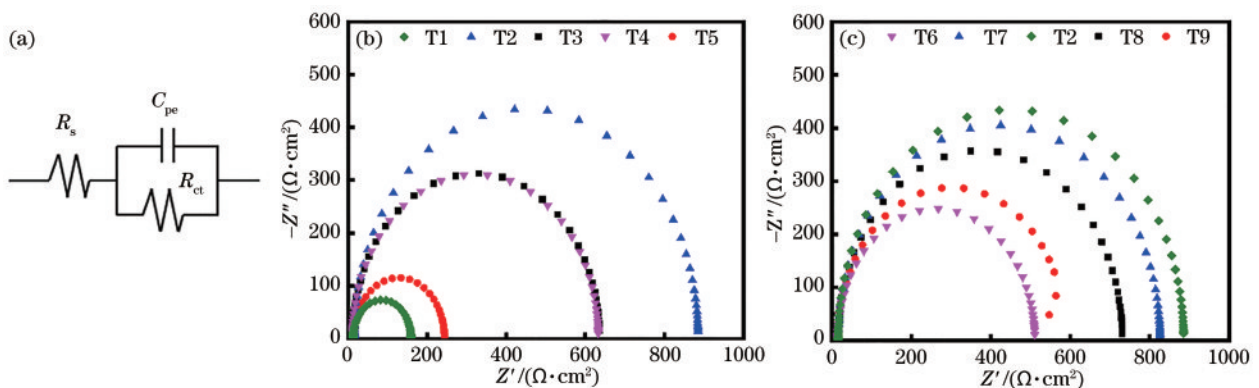


图 8 阻抗谱测试结果。(a) 模拟等效电路图; (b) T1~T5 和 (c) T6、T7、T2、T8、T9 的阻抗谱图

Fig. 8 Impedance spectrum test results. (a) Simulated equivalent circuit; impedance spectra of (b) T1-T5 and (c) T6, T7, T2, T8, and T9

表 6 不同样品的阻抗谱参数

Table 6 Impedance spectra parameters of different samples

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C / \mu\text{f}$
T1	12.24	146.8	5.309
T2	15.66	869.6	13.340
T3	11.27	625.2	53.560
T4	10.76	622.2	8.882
T5	13.36	230.5	2.531
T6	14.07	576.1	78.880
T7	13.04	816.6	11.050
T8	15.88	715.2	28.880
T9	14.66	495.5	12.040

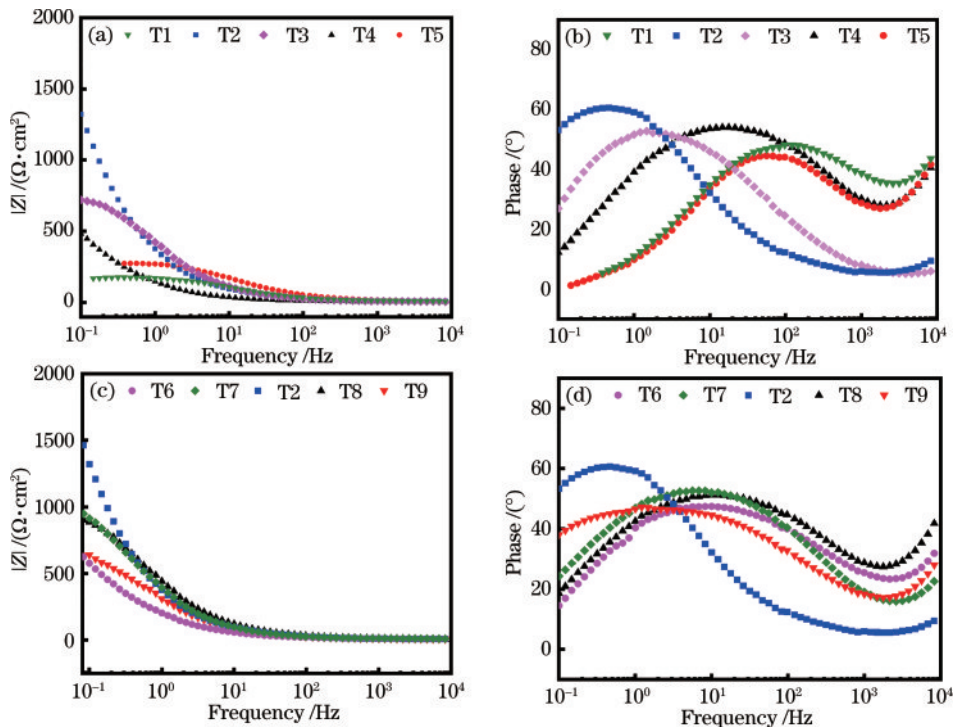


图 9 Bode图及相频图。(a) T1-T5和(c) T6、T7、T2、T8、T9样品的Bode图;(b) T1-T5和(d) T6、T7、T2、T8、T9样品的Bode相频图
Fig. 9 Bode plots and phase-frequency plots. Bode plots of (a) T1-T5 and (c) T6, T7, T2, T8, and T9; phase-frequency plots of (b) T1-T5 and (d) T6, T7, T2, T8, and T9

4 结 论

本文研究EH36钢的激光除锈后的耐腐蚀性能,结果表明,激光除锈后的腐蚀电流密度比未处理时有所降低,耐腐蚀性能明显提升,最优样品的腐蚀电流密度降低了57%。在激光清洗后,EH36钢表面更容易进入钝化平台并生成致密氧化膜,腐蚀速率大幅降低,但激光过量时的耐腐蚀性提升不明显。

在激光能量不足以完全去除EH36钢表面锈蚀前,表面残留锈蚀越少,其与基底发生原电池反应的程度越低,在激光能量提高至完全去除表面锈蚀时,EH36钢表面形成薄而致密的氧化层,使得样品能够更好地进入钝化状态,从而提高耐腐蚀性。当激光过量时,过量的激光作用使得EH36钢晶粒细化,晶粒细

品的 R_{ct} 值为 $146.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$,耐腐蚀性最差,电容弧最小,钝化行为较差,耐腐蚀性较差。上述试验结果与极化曲线趋势相一致。

3.6 Bode图

通过分析阻抗谱可以得到Bode图及相频图。从相频特性可以看出,不同样品的相频曲线从高频区进入低频区时,均是先逐渐上升至最高点后又下降再升高,且相角最大值随着激光能量密度与扫描速度的增大均先升高后减小。阻抗从低频到高频的落点值也与相频曲线变化趋势一致,这与阻抗谱分析得出的耐腐蚀性能变化结果相吻合。

化导致晶界密度较高,活性部位和缺陷的数量较高,晶界活性位点密度增大,溶解加快,降低了腐蚀产物的稳定性,从而降低了耐腐蚀性。

对EH36钢激光除锈的最佳参数如下:激光能量密度为 2.546 J/cm^2 、扫描速度为 3000 mm/s 。此时的表面较为均匀平滑,锈蚀基本被除去,腐蚀电流密度最小,耐腐蚀性最佳。同时,钢基体材质未被破坏,可以满足船舶后续涂装要求。

EH36钢表面氧含量随激光能量密度提高呈现先降低后升高的趋势,表面粗糙度先增大后减小,氧含量的降低提升了抗点蚀能力。

参 考 文 献

[1] Wang Y H, Zhang X, Cheng L, et al. Correlation

- between active/inactive (Ca, Mg, Al)- O_x - S_y inclusions and localised marine corrosion of EH36 steels[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 13: 2419-2432.
- [2] Liu H Y, Teng Y X, Guo J, et al. Corrosion resistance and corrosion behavior of high-copper-bearing steel in marine environments[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(5): 816-828.
- [3] Wang H, Huang Y H, Zhang W W, et al. Investigation of multiple laser shock peening on the mechanical property and corrosion resistance of shipbuilding 5083Al alloy under a simulated seawater environment[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(22): 6300-6308.
- [4] Soltani B, Azarhoushang B, Zahedi A. Laser ablation mechanism of silicon nitride with nanosecond and picosecond lasers[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 119: 105644.
- [5] Wei P Y, Chen Z H, Wang D, et al. Effect of laser cleaning on mechanical properties of laser lap welded joint of SUS310S stainless steel and 6061 aluminum alloy[J]. *Materials Letters*, 2021, 291: 129549.
- [6] 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.
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.
- [7] 任志国, 吴昌忠, 陈怀宁, 等. 低碳钢的激光除锈机理及表面性能研究[J]. *光电工程*, 2017, 44(12): 1210-1216, 1246.
Ren Z G, Wu C Z, Chen H N, et al. Mechanism of laser derusting and surface properties of low carbon steel[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, 44(12): 1210-1216, 1246.
- [8] 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.
- [9] Ning C Y, Zhang G Y, Yang Y P, et al. Effect of laser shock peening on electrochemical corrosion resistance of IN718 superalloy[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(10): 2467-2473.
- [10] Lim H, Kim P, Jeong H, et al. Enhancement of abrasion and corrosion resistance of duplex stainless steel by laser shock peening[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2012, 212(6): 1347-1354.
- [11] 罗杰, 秦来安, 侯再红, 等. 激光光斑分布测量系统中光纤传光特性[J]. *光学学报*, 2021, 41(12): 1214002.
Luo J, Qin L A, Hou Z H, et al. Light-transmitting characteristics of optical fiber in laser spot distribution measurement system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(12): 1214002.
- [12] Wang K. Microstructures and electrochemical studies of flux-cored arc and flux-copper back welded EH36 steel [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2018, 13(3): 2509-2518.
- [13] Zhu L X, Gao Q, Sun B T, et al. Nanosecond laser cleaning for enhanced zinc coating quality of HSLA steel [J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 143: 107311.
- [14] Zhu G D, Wang S R, Cheng W, et al. Investigation on the surface properties of 5A12 aluminum alloy after Nd: YAG laser cleaning[J]. *Coatings*, 2019, 9(9): 578.
- [15] Tian Z, Lei Z L, Chen X, et al. Evaluation of laser cleaning for defouling of marine biofilm contamination on aluminum alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 144060.
- [16] 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.
- [17] Kovačina J, Jegdić B, Radojković B, et al. Influence of microstructure and roughness level on corrosion resistance of the austenitic stainless steel welded joint[J]. *Materials and Corrosion*, 2021, 72(7): 1215-1231.
- [18] 王蔚, 沈杰, 刘伟军, 等. 脉冲激光清洗过程中振镜扫描速度对 TA15 钛合金表面氧化层的影响[J]. *中国激光*, 2021, 48(18): 1802004.
Wang W, Shen J, Liu W J, et al. Effect of scanning speed of galvanometer on surface oxide layer of TA15 titanium alloy in pulsed laser cleaning[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(18): 1802004.
- [19] Cheng R, Zhang J M, Wang B. Deformation behavior of inclusion system $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ with different compositions during hot rolling processes[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(3): 705-713.
- [20] Zheng Z B, Long J, Wang S, et al. Cavitation erosion-corrosion behaviour of Fe-10Cr martensitic steel microalloyed with Zr in 3.5 % NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2021, 184: 109382.
- [21] Ji X, Mirkoohi E, Ning J Q, et al. Analytical modeling of post-printing grain size in metal additive manufacturing [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 124: 105805.
- [22] Wang P J, Ma L W, Cheng X Q, et al. Effect of grain size and crystallographic orientation on the corrosion behaviors of low alloy steel[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 857: 158258.
- [23] Jeon S H, Hur D H, Kim H J, et al. Influence of oxygen content on the inclusion formation and pitting corrosion resistance of hyper duplex stainless steels[J]. *Materials Transactions*, 2014, 55(12): 1872-1877.
- [24] Liu B W, Wang C M, Mi G Y, et al. Oxygen content and morphology of laser cleaned 5083 aluminum alloy and its influences on weld porosity[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 140: 107031.