

# 2219 铝合金阳极氧化膜焊前激光清洗工艺研究

夏佩云\*, 尹玉环, 蔡爱军, 黄征, 李丹, 包云峰, 封小松

上海航天设备制造总厂有限公司国防工业特种焊接技术创新中心, 上海 200245

**摘要** 采用激光清洗技术对 2219 铝合金硫酸阳极氧化膜进行清洗, 研究了清洗速度对阳极氧化膜去除效果的影响; 对清洗后的铝合金进行焊接试验, 以验证焊前激光清洗工艺的可行性; 最后分析了激光清洗阳极氧化膜的机理和特性。结果表明: 2219 铝合金在焊前通过激光清洗后可获得外观和内部质量良好的焊接接头; 2219 铝合金阳极氧化膜激光清洗速度的阈值为  $1079 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; 激光清洗去除 2219 铝合金阳极氧化膜的机制主要为爆炸和气化, 并存在部分弹性震动剥离机制。

**关键词** 激光技术; 激光清洗; 阳极氧化膜; 清洗速度阈值; 作用机理

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0102005

## Laser Cleaning Process of 2219 Aluminum Alloy Anodic Oxide Film Before Welding

Xia Peiyun\*, Yin Yuhuan, Cai Aijun, Huang Zheng, Li Dan, Bao Yunfeng, Feng Xiaosong  
SASTIND Special Welding Technology Innovation Center, Shanghai Aerospace Equipment Manufacturer Co., Ltd.,  
Shanghai 200245, China

**Abstract** The laser cleaning technology is utilized to clean anodic oxide film of 2219 aluminum alloy before welding and the effect of cleaning speed on removal effect is studied. In order to verify the feasibility of laser cleaning, we perform the welding experiments on the cleaned aluminum alloy. At last, the mechanism and characteristic of laser cleaning are analyzed. Results indicate that 2219 aluminum alloy can obtain good appearance and internal quality after laser cleaning. The laser cleaning rate threshold is  $1079 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . The main mechanisms of laser cleaning of 2219 aluminum alloy anodic oxide film are evaporation and explosion, and also accompany with some elastic vibration stripping.

**Key words** laser technique; laser cleaning; anodic oxide film; cleaning rate threshold; processing mechanism

**OCIS codes** 140.3538; 140.3390

## 1 引 言

随着激光技术的发展, 激光清洗技术逐步应用到了工业领域<sup>[1]</sup>。激光清洗技术可以在不损伤基体的前提下对基体表面的污染层进行去除, 因此在文物清洗<sup>[2]</sup>、飞机机身除漆<sup>[3-4]</sup>、钢铁除锈等方面得到了广泛应用。此外, 激光清洗技术还在清除氧化膜、焊前清理等方面引起了研究人员的广泛关注。Dimogerontakis 等<sup>[5]</sup>采用 Nd:YAG 激光器对镁铝合金进行了清洗, 结果发现: 当激光能量密度为

$0.6\sim 1.4 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 镁铝合金表面会发生氧化; 当激光能量密度达到  $1\sim 2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  时, 镁铝合金表面的氧化层中会形成大的晶体。Kumar 等<sup>[6]</sup>在焊接前采用激光器对 Ti-3Al-2.5V 管的表面进行清洗。Rechner 等<sup>[7]</sup>采用激光清洗技术对铝合金 AW6061 表面的 TiZr 涂层进行了清洗, 并发现清洗后的焊接接头中不存在缺陷。Alshaer 等<sup>[8]</sup>发现, 利用 100 ns 的 Nd:YAG 激光器对 4043 及 AC-170PX 铝合金薄板进行焊前激光清洗可有效减少焊接接头中的气孔。

收稿日期: 2018-07-04; 修回日期: 2018-08-14; 录用日期: 2018-09-26

基金项目: 国家重点研发计划“增材制造与激光制造”重点专项(2016YFB1102100)、上海市青年科技启明星计划(17QB1401500)

\* E-mail: xyppei@126.com

我国的激光清洗技术研究及应用主要集中在除锈方面<sup>[9-11]</sup>,而针对铝合金焊前去除氧化膜的研究鲜有报道。陈一鸣等<sup>[12]</sup>研究了激光清洗技术去除焊前铝合金氧化膜的剥离机制,并通过了焊接评估。董世运等<sup>[13]</sup>的研究表明,在焊前对 7A52 铝合金进行激光清洗可以减少焊缝内的工艺气孔及氢气孔。2219 铝合金是制造运载火箭贮箱的主要材料,为了避免其表面被腐蚀,零件表面需经化学处理形成 5~10 μm 的阳极氧化膜,而焊前又需对阳极氧化膜进行局部清除。本文采用脉冲激光对 2219 铝合金表面的阳极氧化膜进行焊前清洗,研究了激光清洗阳极氧化

膜的可行性,并获得了可彻底去除氧化膜的激光清洗参数,对清洗后的表面进行效果评价和焊接验证,分析了激光去除铝合金阳极氧化膜的机理。

## 2 试验方法

### 2.1 试验设备及材料

以 2219 铝合金作为试验材料,其尺寸为 300 mm×120 mm×4 mm。2219 铝合金的横截面及表面形貌如图 1 所示。可以看出:2219 铝合金表面有厚度约为 4 μm 的硫酸阳极氧化膜,其表面呈多孔裂纹交错的形貌。

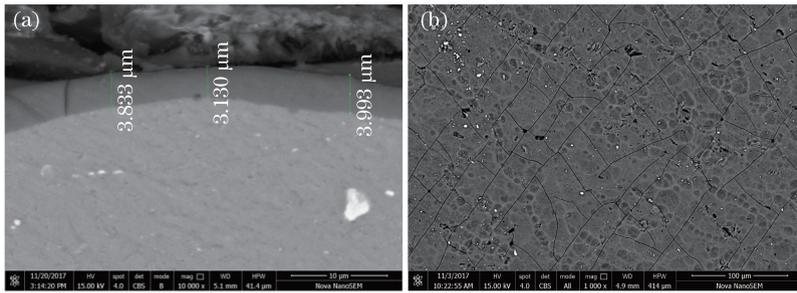


图 1 2219 铝合金的横截面形貌及表面形貌。(a)横截面形貌;(b)表面形貌

Fig. 1 Cross-section morphology and surface morphology of 2219 aluminum alloy.

(a) Cross-section morphology; (b) surface morphology

激光清洗设备的最大平均功率为 100 W,波长为 1064 nm,脉宽为 200 ns,最大脉冲能量为 1.5 mJ,重复频率为 10~400 kHz。通过清洗设备内部的一维振镜控制光斑在 X 方向的扫描,扫描宽度为 15 mm;通过外部移动平台实现试板在 Y 方向的匀速运动。激光清洗试验装置示意图如图 2 所示。

堆焊方法进行焊接试验,用以评估激光清洗在焊前清理阳极氧化膜的可行性。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 清洗速度对去除氧化膜的影响

不同清洗速度下的试样表面如图 3 所示。可以看出:经过激光作用的区域基本接近铝合金本色,氧化层已经去除;随着清洗速度增大,试样表面能观察到绿色的氧化膜底色,这说明增大清洗速度会导致氧化膜有残留。

不同清洗速度下试样表面的显微形貌如图 4 所示:当清洗速度较低时,清洗后的试样表面呈较为均匀的白色;当速度  $\geq 1400$  mm/min 后,随着清洗速度增加,深色区域的范围逐渐增多。此外,从图 4 中可以清晰地看出单个光斑作用的圆形区域,随着清洗速度增大,每一排光斑的间距增大,重叠率减小,最终导致阳极氧化膜有残留。图 4(c)中 A 区域、B 区域的成分分析图分别如图 5、6 所示。由图 5 可以看出,A 区域含有大量的 O、S 等阳极氧化层的典型元素,说明该区域为残留的氧化层。由图 6 可以看出,B 区域中的 O 含量极小,说明该区域的阳极氧化层已基本去除。

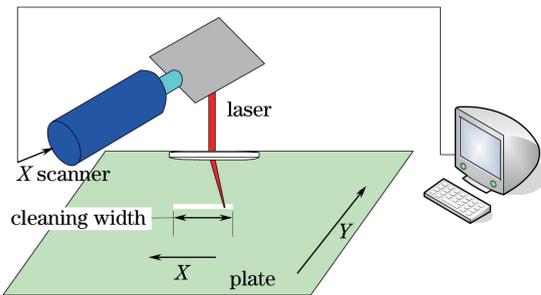


图 2 激光清洗试验装置示意图

Fig. 2 Schematic of laser cleaning device

### 2.2 试验步骤

激光清洗试验时的平均功率为 100 W,清洗宽度为 15 mm,在 100 kHz 的脉冲重复频率下,清洗速度由  $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  增大至  $2200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。清洗后,采用扫描电镜 (SEM) 观察试板的表面形貌,并结合理论计算分析清洗速度对清洗效果的影响。清洗后的试样采用非熔化极稀有气体保护电弧

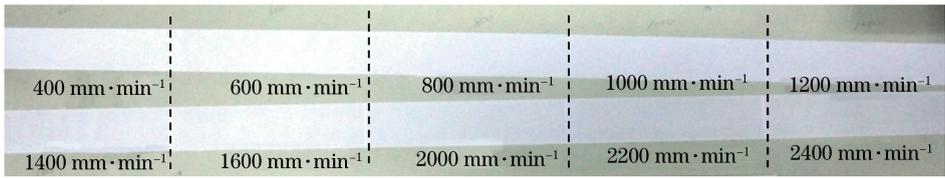


图 3 以不同速度清洗后的试样表面

Fig. 3 Surface of sample cleaned at different speeds

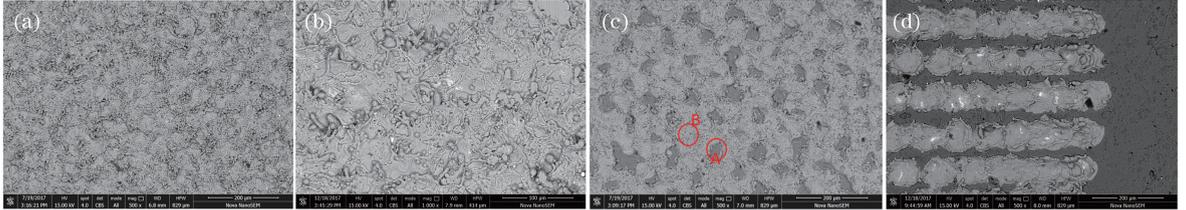


图 4 以不同速度清洗后试样表面的 SEM 形貌。(a)  $800 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

(b)  $1000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (c)  $1400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (d)  $1800 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 4 SEM morphology of sample surface cleaned at different speeds. (a)  $800 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ;

(b)  $1000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (c)  $1400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (d)  $1800 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

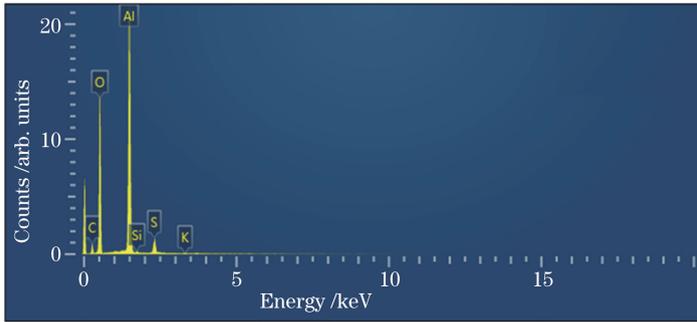


图 5 A 区域的成分分析

Fig. 5 Component analysis of area A

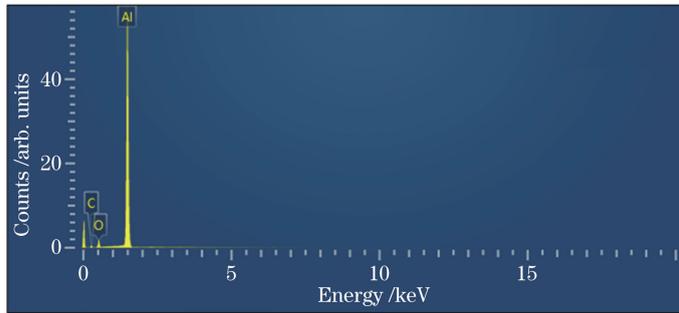


图 6 B 区域的成分分析

Fig. 6 Components analysis of area B

### 3.2 清洗速度对清洗效果的影响

激光清洗工艺的光斑扫描轨迹示意图如图 7 所示。单位时间内的光斑个数等于脉冲频率  $f$ ；光斑横排数等于  $2f_c$ ， $f_c$  为一维振镜的频率。

假设振镜的扫描速度为匀速，则横向光斑的间距可表示为

$$d_j = \frac{d - 2r}{N}, \quad (1)$$

式中： $d_j$  为光斑间距； $d$  为清洗宽度； $r$  为光斑半径； $N$  为单排光斑的个数，其表达式为

$$N = \frac{f}{2f_c}. \quad (2)$$

为了保证光斑在横向有重叠，应保证  $d_j < 2r$ 。

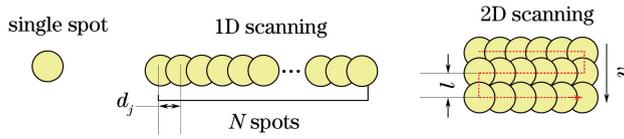


图 7 激光清洗工艺的光斑扫描轨迹示意图

Fig. 7 Schematic of spot scanning track in laser cleaning process

激光清洗时,振镜频率、光斑半径为常数,因此,脉冲重复频率应满足一定要求才能满足横向重叠,即

$$f > \frac{(d - 2r)f_c}{r} \quad (3)$$

由于振镜的频率为 180 Hz,光斑半径为 0.05 mm,清洗宽度为 15 mm,因此,横向重叠的前提条件是脉冲重复频率大于 71 kHz。

要满足二维面积有效重叠,还应该满足清洗方向的重叠率。在清洗方向上,光斑的有效重叠示意图如图 8 所示。当两排光斑间距  $l$  小于一定值时,两排光斑可完全覆盖扫描面积。两排光斑的排布有一定的随机性,参照图 8 进行计算可得到一个光斑间距的极限值  $l_{\max}$ ,光斑间距极限值的表达式为

$$l_{\max} = r + \sqrt{r^2 - \frac{d_j^2}{4}} = r + \sqrt{r^2 - \frac{f_c^2(d - 2r)^2}{f^2}} \quad (4)$$

当满足  $l = \frac{v}{f_c} < l_{\max}$  时,认为光斑是有效叠加。从而可以得到:

$$v < f_c \left[ r + \sqrt{r^2 - \frac{f_c^2(d - 2r)^2}{f^2}} \right] \quad (5)$$

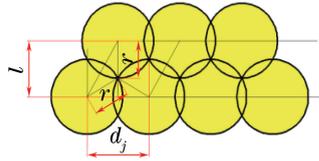


图 8 清洗方向上光斑有效重叠示意图

Fig. 8 Schematic of spots effective overlap in clean direction

可见,清洗速度的阈值取决于脉冲重复频率,在满足氧化膜去除脉冲能量的前提下,重复频率越大,清洗速度的阈值就越大。当振镜频率为 180 Hz,光斑半径为 0.05 mm,清洗宽度为 15 mm,脉冲重复频率为 100 kHz 时,通过计算可得清洗速度应小于  $1079.6 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。试样以清洗速度阈值附近的速度进行清洗后,清洗效果如图 9 所示。可以看出,清洗速度阈值为  $1000 \sim 1200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ,与理论计算基本吻合。

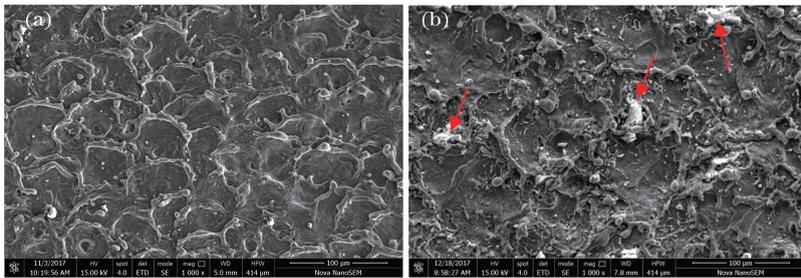


图 9 以阈值附近的不同速度清洗后试样表面的 SEM 形貌。(a)  $1000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (b)  $1200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

Fig. 9 SEM morphology of sample surface cleaned at different speeds near threshold.

(a)  $1000 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ; (b)  $1200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

试样以不同的清洗速度清洗后再进行焊接试验,焊接接头的形貌如图 10 所示。可以看出:当清洗速度为  $400 \sim 1200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  时,焊缝的表面未出现浮渣,焊缝光亮;当清洗速度  $\geq 1400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  时,焊缝表面的边缘位置出现黑色浮渣,这说明阳极氧化膜去除不彻底。焊接接头的内部质量如图 11 所示。对焊接接头进行 X 射线检查后发现:当清洗速度  $\geq 1400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  时,接头内部开始出现非金属夹杂、气孔等缺陷,而且这些缺陷随

着清洗速度的增大而愈发严重。接头中气孔的形成与氧化膜去除不彻底密切相关。由于氧化膜中含有结晶水,并且多孔的结构内含有水蒸气,因此,接头中容易产生焊接气孔。当清洗速度为  $1200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  时,接头表面可见残余的微量阳极氧化膜,但焊缝内部质量良好,这是因为电弧的阴极清理作用实现了微量氧化膜的去除,但电弧的清理作用非常有限;当清洗速度为  $1400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  时,焊缝内部因为氧化膜的存在而出现了非金属夹杂、气孔等缺陷。

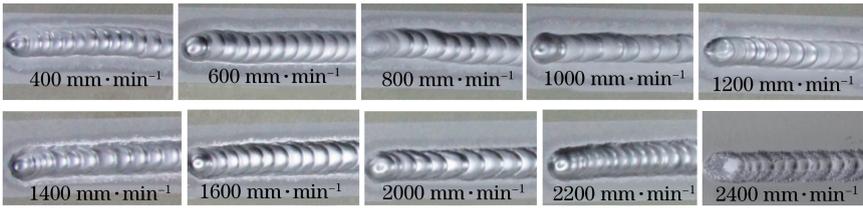


图 10 焊接接头的外观

Fig. 10 Appearance of welded joints

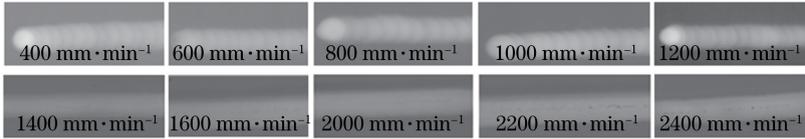


图 11 焊接接头的 X 射线分析结果

Fig. 11 X-ray analysis of welded joints

由此可见,在合理的清洗速度下,激光清洗可作为焊前清理的手段,获得可靠的焊接接头质量,而清洗速度过大会造成氧化膜残留及焊接缺陷。

### 3.3 激光清洗去除阳极氧化膜的机理

铝合金阳极氧化层模型结构由 Keller 等于 1953 年提出<sup>[14]</sup>,铝合金阳极氧化膜由阻挡层和多孔层组成。氧化膜由内向外分别为无水氧化层、过渡层和水合氧化层,其主要成分为  $Al_2O_3$ 、 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 。在激光能量的作用下,孔隙内的空气急剧升温并迅速膨胀爆炸;氧化膜内的结晶水发生爆炸反应,击碎周围的氧化层形成微细颗粒。从清洗过程中产生的微细阳极氧化层粉末可以证实爆炸反应的存在。脉冲激光的能量密度极大,会导致表面温度急剧升高,由文献<sup>[15]</sup>可以计算单脉冲激光作用一个脉宽时间引起的温升  $\Delta T$  为

$$\Delta T = \frac{2I_0\beta}{\kappa} \sqrt{\frac{\alpha t}{\pi}}, \quad (6)$$

式中:  $I_0$  为能量密度;  $\beta$  为激光的吸收系数;  $\alpha$  为热扩散系数;  $\kappa$  为热导率;  $t$  为脉宽。以铝合金基体的热参数<sup>[15]</sup>进行计算,可得激光清洗时的表面温升为 7163 K。

以室温 25 °C 计算,铝合金表面的温度升高至 6894 °C,大大超过了氧化膜的沸点,说明氧化膜发生气化并产生了等离子体。在热传导的作用下,基体铝合金与氧化膜接触的一部分区域超过了铝合金的熔点而发生熔化,从其表面的微观形貌(图 12)可以看出,表面存在烧蚀的圆形凹坑,凹坑的四周因受到等离子体的冲击而形成了突起。

弹性震动剥离去除氧化膜的机制如图 13 所示。氧化膜与基体热膨胀系数之间的差异使得界面处产

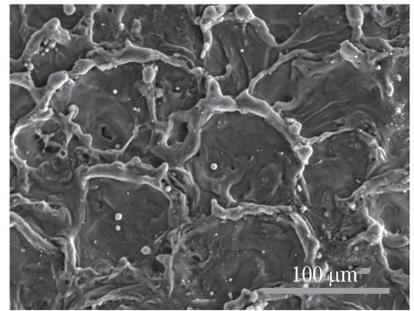


图 12 激光清洗后试样表面的微观形貌

Fig. 12 Surface topography of sample after laser cleaning  
生撕裂、剥离、破碎。材料在激光的热作用下产生弹性变形,这种弹性变形产生的震动波与激光作用等离子体产生的冲击波的共同作用使得氧化物脱离铝合金基体的表面。从图 13 中可以看出,在光斑未重叠的位置及清洗的边界位置,少量阳极氧化膜被去除,验证了氧化膜与机体在热作用下的弹性震动剥离去除模式的存在。

综上所述,脉冲激光去除氧化膜的过程包含了爆炸、气化和弹性震动剥离,其原理如图 14 示。清洗表面大部分区域存在光斑作用后的烧蚀痕迹,而弹性震动剥离只存在于光斑未重叠区域及清洗的边界。可以看出,激光清洗的机制以爆炸、气化为,以弹性震动剥离为辅。

## 4 结 论

通过对 2219 铝合金硫酸阳极氧化膜进行激光清洗试验,并得到以下结论:

1) 激光清洗作为铝合金阳极氧化膜焊前清理工艺具有可行性,清洗后的表面呈铝合金本色;对清洗后的铝合金进行焊接试验,焊接接头表面光亮,内

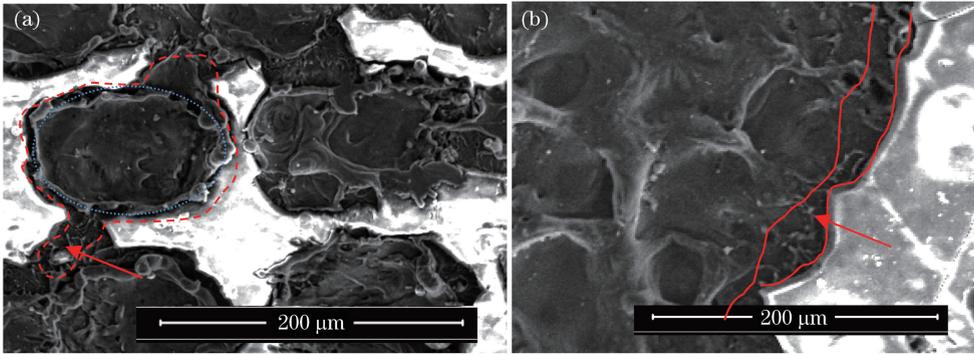


图 13 存在弹性震动剥离去除机制的区域。(a)光斑未重叠区域;(b)清洗区域边缘

Fig. 13 The areas exist the mechanism of elastic vibration stripping.

(a) Area without spot overlap; (b) cleaning area edge

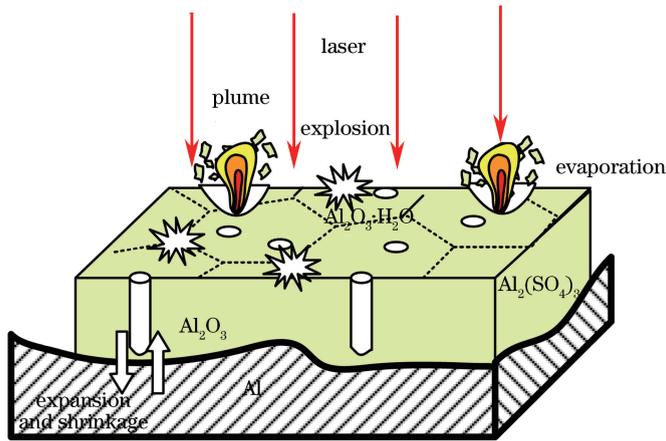


图 14 激光去除阳极氧化膜的原理

Fig. 14 Principle of laser removing anodic oxide film

部无气孔、夹杂等缺陷。

2) 当清洗速度大于阈值清洗速度时,光斑叠加率不足会导致氧化膜残留,清洗速度阈值随着脉冲重复频率的增大而增大。

3) 当清洗宽度为 15 mm,脉冲重复频率为 100 kHz 时,激光清洗的阈值速度约为  $1079 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4) 阳极氧化膜激光去除的机理主要为爆炸和汽化,另外还存在少量的弹性震动剥离机制。

### 参 考 文 献

[1] Tian B, Zou W F, Liu S J, *et al.* Introduction of rust removed by dry laser cleaning[J]. *Cleaning World*, 2006, 22(8): 33-38.  
田彬, 邹万芳, 刘淑静, 等. 激光干式除锈[J]. *清洗世界*, 2006, 22(8): 33-38.

[2] Asmus J F, Westlake D L, Newton H T. Laser technique for the divestment of a lost Leonardo da Vinci mural [J]. *Journal of Vacuum Science and*

*Technology*, 1975, 12(6): 1352-1355.

[3] Schweizer G, Werner L. Industrial 2-kW TEA CO<sub>2</sub> laser for paint stripping of aircraft[J]. *Proceedings of SPIE*, 1995, 2502: 57-63.

[4] Koh Y, Sarady I. Removal of adhesives and coatings on iron artifacts using pulsed TEA CO<sub>2</sub> and Nd:YAG-lasers[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4402: 46-54.

[5] Dimogerontakis T, Oltra R, Heintz O. Thermal oxidation induced during laser cleaning of an aluminum-magnesium alloy[J]. *Applied Physics A*, 2005, 81(6): 1173-1179.

[6] Kumar A, Gupta M C. Surface preparation of Ti-3Al-2.5V alloy tubes for welding using a fiber laser [J]. *Optics and Laser in Engineering*, 2009, 47(11): 1259-1265.

[7] Rechner R, Jansen I, Beyer E. Influence on the strength and aging resistance of aluminum joints by laser pre-treatment and surface modification [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010, 30(7): 595-601.

- [8] Alshaer A W, Li L, Mistry A. The effects of short pulse laser surface cleaning on porosity formation and reduction in laser welding of aluminum alloy for automotive component manufacture [J]. *Optics & Laser Technology*, 2014, 64: 162-171.
- [9] Tong Y Q. Study on mechanism and application fundamentals of laser removal of metal oxides [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014.  
佟艳群. 激光去除金属氧化物的机理与应用基础研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [10] Ke L D, Zhu H H, Lei W J, *et al.* Laser cleaning of rust on ship steel using TEA CO<sub>2</sub> pulsed laser [J]. *Proceedings of SPIE*, 2009, 7515: 75150G.
- [11] 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.
- [12] Chen Y M, Zhou L Z, Yan F, *et al.* Mechanism and quality evaluation of laser cleaning of aluminum alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1202005.  
陈一鸣, 周龙早, 闫飞, 等. 铝合金激光清洗机理与质量评估 [J]. *中国激光*, 2017, 44(12): 1202005.
- [13] Dong S Y, Song C Q, Yan S X, *et al.* Effect of laser cleaning pretreatment on laser welding formation of 7A52 aluminum alloy [J]. *Journal of Academy of Armored Force Engineering*, 2017, 31(4): 100-105.  
董世运, 宋超群, 闫世兴, 等. 激光清洗预处理对7A52 铝合金激光焊缝成形质量的影响 [J]. *装甲兵工程学院学报*, 2017, 31(4): 100-105.
- [14] Keller F, Hunter M S, Robinson D L. Structural features of oxide coatings on aluminum [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1954, 101(6): 411-419.
- [15] Steen W M, Mazumder J. *Laser Cleaning* [M]. London: Springer, 2010: 417-440.