

5052 铝合金与 PBT 的激光直接连接研究

刘东雷, 刘辉辉, 李品, 刘会霞*

江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 热塑性聚合物与轻质金属在工业轻量化设计中的连接需求越来越多, 激光直接连接技术是实现异质材料连接的重要手段。针对 5052 铝合金与聚对苯二甲酸丁二醇酯(Polybutylene terephthalate, PBT)激光直接连接存在高反光性与连接强度不高的问题, 提出对铝合金的光照上表面进行涂黑处理以提高对激光能量的吸收率, 并对铝合金下表面连接处进行局部激光氧化处理以提高铝合金与 PBT 的激光直接连接强度。分析了激光表面氧化处理对铝合金表面的几何形貌、粗糙度和氧含量的影响, 并对激光直接连接机理进行了探究。研究结果表明: 氧化处理后的铝合金表面形成了微纳结构, 表面粗糙度和氧含量增大, 表面润湿性能得到明显改善, 氧化处理促进了铝合金与 PBT 之间的锚固连接; X 射线光电子能谱仪(XPS)分析发现, 铝合金与 PBT 之间形成了 Al—O—C 和 Al—C 化学键, 化学连接有效地提高了连接强度。

关键词 激光技术; 激光直接连接; 激光表面氧化; 氧含量; 连接强度; 连接机理

中图分类号 TG456.7

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.2202019

1 引言

随着世界能源紧缺及环境污染等问题的日益突出, 工业轻量化设计对于提高结构性能、降低能耗和减少污染排放至关重要。轻质金属与热塑性聚合物作为可以减轻结构重量、提高能效的材料, 在航空航天和汽车工业领域受到了广泛的关注^[1]。一方面, 铝合金和钛合金等轻质金属具有较高的比强度、较好的耐腐蚀性等优点, 越来越多的飞机和汽车采用铝合金代替钢材^[2-3]。另一方面, 热塑性聚合物以高的比强度和优异的抗疲劳性能成为一种重要的工程材料^[1]。为了充分发挥这两类材料的优势, 对其进行连接是不可避免的。异质材料之间的连接方法有很多, 传统连接方法有机械连接和胶粘。机械连接可以提供足够的连接强度, 广泛应用于各工程结构中, 但机械紧固件会增加结构重量, 密封效果不好, 且螺栓孔易引起应力集中。胶粘有良好的密封效果, 应力集中小, 但粘合剂的固化时间较长, 易挥发, 易老化, 进而导致连接强度较低^[4]。目前, 出现了以

感应连接、超声波连接、摩擦焊接和激光直接连接为代表的新型连接工艺。其中, 激光直接连接具有焊接效率高、缺陷少、工艺灵活, 易实现自动化连接等优点^[5], 在金属与聚合物连接领域受到了广泛关注。

鉴于激光直接连接技术在工业轻量化制造领域的巨大应用潜力, 诸多国内外学者对金属与热塑性聚合物的激光直接连接进行了深入研究, 主要集中在以实验为基础的工艺和机理研究及连接强度的增强研究。黄创^[6]通过实验分析了工艺参数(激光焊接功率、焊接速度和离焦量)对钛合金与碳纤维增强塑料(Carbon fiber reinforced plastic, CFRP)激光直接连接质量(连接强度和接头宽度)的影响, 并通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析发现, 在接头的连接界面处有 Ti—C 和 Ti—O 化学键生成。Jiao 等^[7]研究发现, 对于激光直接连接碳纤维增强热塑性塑料(Carbon fiber reinforced thermosoftening plastic, CFRP)与不锈钢, 激光功率、连接速度对连接强度和热缺陷区尺寸均存在较大影响; 同时还发现, CFRTP 与不锈钢之间不仅产生了物理连接和

收稿日期: 2021-05-21; 修回日期: 2021-07-27; 录用日期: 2021-08-11

基金项目: 国家自然科学基金(51275219)

通信作者: *lhx@ujs.edu.cn

机械连接,还有化学连接。针对激光直接连接一些材料存在连接强度不高的问题,有学者通过对金属进行表面预处理以提高其与聚合物的激光直接连接强度。Jung 等^[8]研究发现,对镀锌钢进行炉内氧化处理可以有效提高其与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(Acrylonitrile-butadiene-styrene, ABS)的激光直接连接强度,氧化处理后的镀锌钢板表面形成的氧化锌层越厚,其与 ABS 之间生成 Zn—O—C 化学键的可能性越高。Zhang 等^[9]研究发现,对铝合金表面进行磷酸盐阳极氧化处理,能够有效地提高 CFRP 与铝合金的接头强度;在扫描电镜图上观察到氧化后的铝合金表面存在大量纳米级多孔氧化物,氧化物的存在有利于锚固效应的增强;通过 XPS 分析发现,在剥离的接头中存在新生成的化学键 Al—O—PA6,证明了两材料之间存在化学连接,且连接强度有明显的提高。

以上研究表明,对金属表面进行氧化处理能够有效地增强金属与聚合物的激光直接连接强度,但是现有研究中氧化处理的工艺比较复杂,氧化处理成本高,如采用化学氧化工艺还需注意化学试剂的污染问题。更重要的是,现有的氧化工艺在处理时金属的所有表面都会被氧化,这会影响到材料的外观及性能,但实际应用中的大部分情况是只允许进行局部处理。而基于激光的表面预处理方式,具有操作简单、无废液污染、处理区域的位置与大小可控及工艺灵活等优点。

本文针对 5052 铝合金与 PBT 激光直接连接存在高反光及连接强度不高的问题,结合国内外研究现状,对铝合金的光照上表面进行了涂黑处理以解决其高反光的问题,对铝合金下表面连接处进行了局部激光氧化处理以解决其连接强度不高的问题,分析了激光表面氧化处理对铝合金表面的几何形貌、粗糙度和氧含量(质量分数,全文同)的影响,并对激光连接机理进行了探究。

2 实验准备与实验方案

2.1 试样准备与实验设备

本文选用应用广泛的 A5052 铝合金与 PBT 进行激光直接连接实验,尺寸分别为 $20\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$ 和 $20\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 。在进行氧化处理和直接连接实验之前,使用超声波清洗仪对材料进行清洗 10 min,然后放入电子干燥箱中干燥 12 h。由于铝合金表面对激光能量反射率高,本文采用黑色记号笔在铝合金的光照上表面进行了涂黑处理,以提高其对激光能量的吸收率。激光表面氧化处理采用 K20-CS 型纳秒脉冲光纤激光器,最大功率为 20 W,波长为 1064 nm,光斑直径为 $30\text{ }\mu\text{m}$,脉宽为 100 ns,频率为 20 kHz。激光直接连接采用 Copmact130/140 型半导体连续激光器,最大功率为 130 W,波长为 $(980 \pm 10)\text{ nm}$,光斑直径为 3.2 mm。

采用 UTM4104 型电子万能试验机对接头进行拉伸实验;采用 VHX-1000 型超景深三维显微镜对接头形貌进行观测;采用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)进行微观形貌观察,该设备配备能谱仪(EDS)系统,可以进行铝合金表面氧含量分析;采用 VK-250 型激光共聚焦显微镜进行表面粗糙度分析;采用 OCAH200 型接触角测量仪对材料表面接触角进行测量;采用 ESCALAB250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对试样表面的化学成分进行分析。

2.2 铝合金表面氧化处理

采用纳秒脉冲激光器对铝合金表面进行氧化处理,处理区域的面积为 $20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$,图 1 是激光表面氧化处理示意图。氧化处理实验主要探究的是激光扫描线距和激光功率两个工艺参数,其余工艺参数为固定值。氧化处理的原理是,纳秒脉冲激光的脉冲宽度大于材料热平衡的时间,激光极高的能量在瞬间被金属材料表层吸收,金属材料的表层

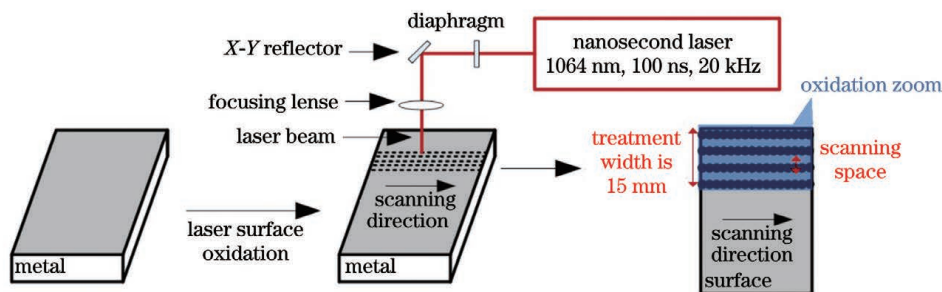


图 1 铝合金激光表面氧化预处理示意图

Fig. 1 Schematic of laser surface oxidation pretreatment of aluminum alloy

会在极短的时间内熔化,由于金属材料的温度还很低,熔化的材料会在极短的时间内冷却凝固,形成局部淬火区。局部淬火区在形成的过程中会与空气中的氧相结合,形成金属氧化物,并产生微纳结构^[10-11]。

2.3 铝合金与 PBT 的激光直接连接

采用 Copmact130/140 型半导体连续激光器对铝合金与 PBT 进行直接连接,铝合金置于 PBT 材料上方,两材料在夹具夹紧力的作用下紧密贴合在一起,激光束辐照铝合金表面涂黑的区域,表面吸收的激光能量通过热传导的方式传递到金属与聚合物的连接界面处,进而熔化下层的 PBT 材料,在凝固的过程中,紧密贴合的 PBT 与铝合金之间形成了连接区域,从而实现了两材料的连接,如图 2 所示。

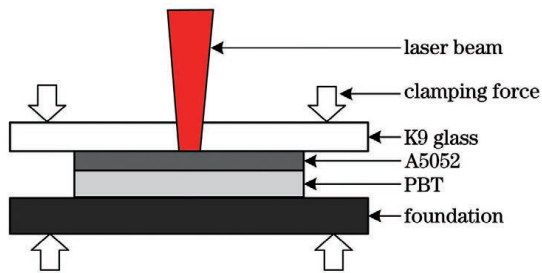


图 2 铝合金与 PBT 的激光直接连接原理示意图
Fig. 2 Schematic of laser direct jointing of aluminum alloy and PBT

3 结果与讨论

3.1 氧化处理对铝合金表面的影响

3.1.1 表面氧化处理对铝合金表面微观形貌及氧化含量的影响

使用扫描电子显微镜对处理后的铝合金表面微观形貌进行观察,图 3 是不同激光氧化功率(氧化扫描线距固定为 0.01 mm)下铝合金表面微纳结构的形貌图(放大 2000 倍)。从图 3 中可以清晰看出铝合金微纳结构表面出现了明显的附着物,当激光氧化功率大于 10 W 时微纳结构表面的附着物明显增多,并且随着激光氧化功率的增大,附着物的结构尺度减小,密集程度增加,该附着物可能是铝合金表面发生氧化反应形成的氧化物。

为研究激光氧化处理对铝合金表面氧化层的影响,使用 SEM 配备的 X 射线能谱仪对激光氧化处理后的铝合金表面氧含量进行了测试分析。图 4 给出了扫描间距为 0.01 mm 时,不同激光氧化功率下铝合金表面的氧含量曲线。从图 4 中可知,铝合金表面氧含量随着激光氧化功率的提高而增大。未经激光氧化处理的铝合金表面的氧含量非常低,仅为 0.9%;当激光氧化功率在 1~3 W 之间时,铝合金表面的氧含量无明显变化;当激光氧化功率为 3~7 W 时,铝合金表面的氧含量出现大幅度的提高;

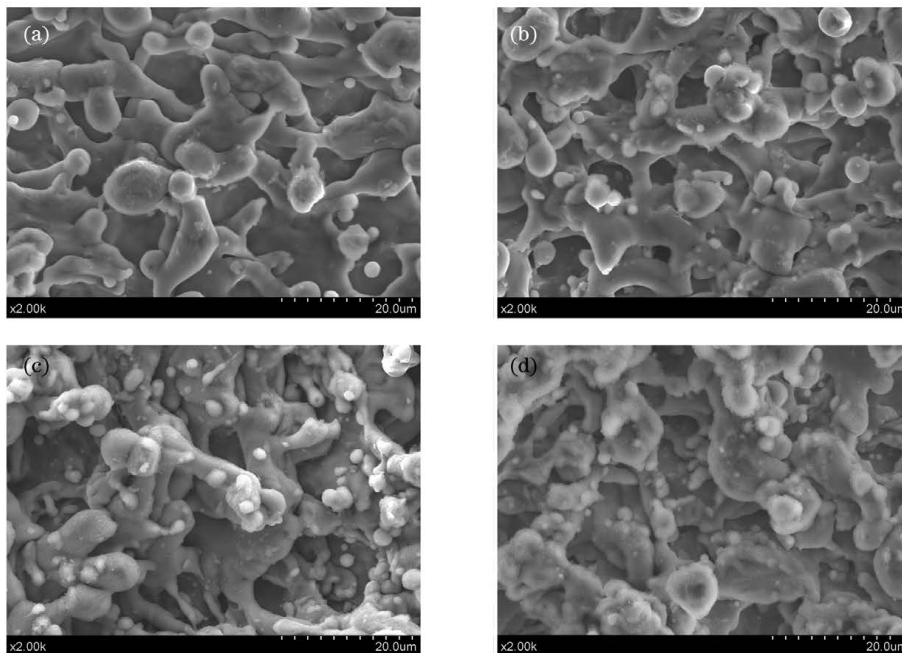


图 3 不同激光氧化功率下铝合金表面的微观形貌(放大 2000 倍)。(a)7 W;(b)10 W;(c)13 W;(d)16 W
Fig. 3 Surface micro-morphologies of aluminum alloy under different laser oxidation powers (2000 \times). (a) 7 W;
(b) 10 W; (c) 13 W; (d) 16 W

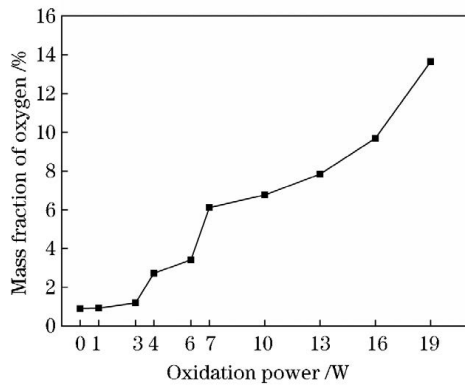


图 4 激光氧化功率对铝合金表面氧含量的影响

Fig. 4 Effect of laser oxidation power on oxygen content on aluminum alloy surface

当激光氧化功率为 7 W 时,氧含量为 6.11%;当激光氧化功率大于 7 W 时,铝合金表面的氧含量继续增加,且增长幅度逐渐提高,当激光氧化功率为 19 W 时,铝合金表面的氧含量达到 13.64%。

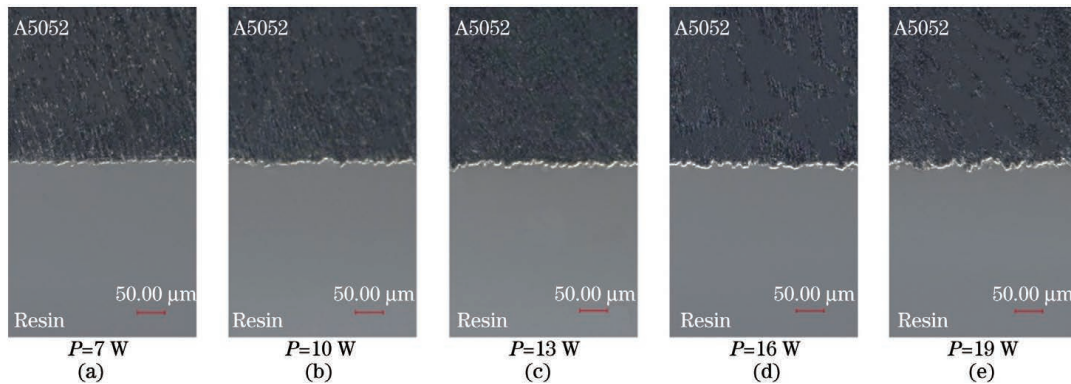


图 5 不同激光表面氧化功率下铝合金的横截面形貌

Fig. 5 Cross-sectional morphologies of aluminum alloy under different laser surface oxidation powers

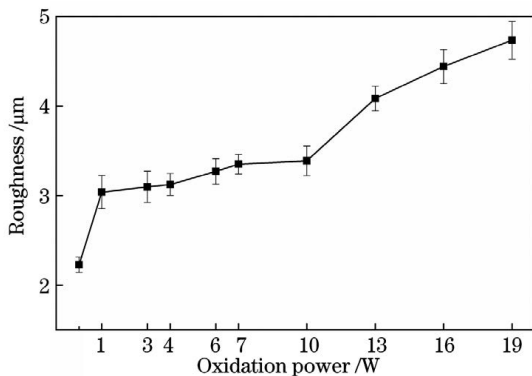


图 6 氧化功率对铝合金表面粗糙度的影响

Fig. 6 Effect of oxidation power on surface roughness of aluminum alloy

3.2 接头拉伸强度测试

当激光焊接速度为 4 mm/s,激光氧化扫描线距为 0.01 mm,激光氧化功率为 13 W,激光焊接功

3.1.2 表面氧化处理对铝合金表面粗糙度的影响

为进一步分析激光氧化处理对铝合金表面形貌的影响,对激光氧化处理后的铝合金试样进行了镶嵌,经过抛磨后,使用三维超景深显微镜对铝合金的横截面形貌进行观察,观测结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着激光氧化功率(P)的增大,铝合金表面的粗糙度增加。为了更加准确地分析氧化功率对粗糙度的影响,使用激光共聚焦显微镜对激光氧化处理后的铝合金表面粗糙度进行测量。图 6 给出了当激光扫描线距为 0.01 mm 时,不同激光氧化功率对铝合金表面粗糙度的影响曲线。从图 6 中可知,激光氧化处理对铝合金表面粗糙度的影响比较明显,未处理的铝合金表面粗糙度为 2.23 μm ,当激光氧化功率为 1 W 时,铝合金表面的粗糙度快速上升为 3.04 μm ;随着激光氧化功率的持续变大,铝合金表面粗糙度逐渐增大,当激光氧化功率为 19 W 时,表面粗糙度值达 4.73 μm 。

率分别为 95,110,125 W 时,对焊接接头进行拉伸实验。将拉伸实验得到的失效载荷除以焊缝宽度和焊缝长度便可得到接头的连接强度,不同焊接功率下接头的连接强度如图 7 所示。从图 7 中可以看出,随着激光焊接功率的增大,接头连接强度呈现出先增大后减小的趋势,当激光焊接功率为 110 W 时,连接强度达到最大值,为 12.16 MPa,而未经氧化处理的铝合金与 PBT 的直接连接强度仅为 0.45 MPa,说明对铝合金进行激光氧化处理能够有效地提高铝合金与 PBT 的连接强度。

3.3 连接机理分析

3.3.1 焊缝微观形貌分析

当激光焊接速度为 4 mm/s,激光氧化扫描线距为 0.01 mm,激光氧化功率为 13 W,激光焊接功率(P')分别为 65, 95, 125 W 时,使用超景深三维

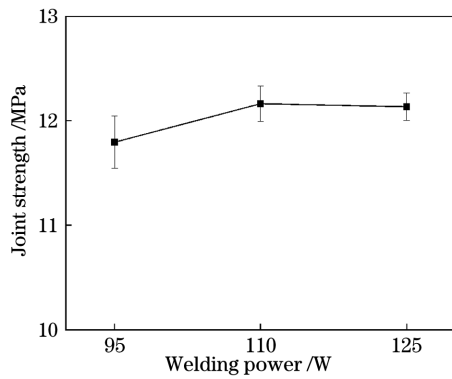


图 7 不同焊接功率下的接头连接强度

Fig. 7 Joint strength under different welding powers

显微镜观察铝合金与 PBT 焊接接头的横截面形貌, 结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 随着激光焊接功率的增大, 接头热影响区的深度从 $119.97 \mu\text{m}$ 增大至 $272.30 \mu\text{m}$ 。这是由于随着焊接功率的增大, 焊接区域的能量积累变多, 能量在 PBT 材料内部纵向上的传递距离增加。同时也可以发现, 当激光焊接功率大于 95 W 时, 在焊缝处可以观察到明显的气泡, 并且随着焊接功率的增大, 气泡的大小和长度也在增长。这是因为功率越高, PBT 接合界面吸收的能量越多, 温度也越高, 所以 PBT 的分解也越剧烈, 形成的气泡体积越大。当焊接功率为 125 W 时, 可发现在焊缝处形成的气泡比较大, 大气泡的存在降低了接头的连接强度, 所以即便焊缝的热影响区较深, 但是接头的焊接强度还是有小幅度的降低。从图 8 中还可以观察到, 铝合金表面的氧化处理使得其表面形成了非常多的微纳孔结构, 表面的粗糙度变大, 熔化的 PBT 材料流进了铝合金表面的微纳孔结构中, 形成了锚固连接。



图 8 不同焊接功率下接头的横截面形貌

Fig. 8 Cross-sectional morphologies of joint under different laser joining powers

3.3.2 铝合金表面润湿角分析

使用接触角测量仪对氧化处理后的铝合金表面接触角进行测量, 并使用 Ownes 两液法^[12] 计算材料的表面能, 本实验中使用的两种测试溶液分别是纯净水和乙二醇。

图 9 给出了利用纯净水和乙二醇在不同氧化功率下测量的铝合金表面接触角。当测试溶液为纯净水时, 铝合金表面的接触角随着激光氧化功率的增大而逐渐减小。未经处理的铝合金表面的接触角最大, 达到 86.2° ; 当激光氧化功率为 1 W 时, 铝合金表面接触角出现显著的降低, 从原始材料表面的 86.2° 降低至 50.2° ; 当激光氧化功率在 $1 \sim 7 \text{ W}$ 之间时, 铝合金表面的接触角随功率的增大呈现近似线性的降低趋势, 激光氧化功率为 7 W 时, 接触角为 18.3° ; 当激光氧化功率在 $7 \sim 19 \text{ W}$ 之间时, 铝合金表面的接触角度随功率的增大缓慢降低至 6.7° 。

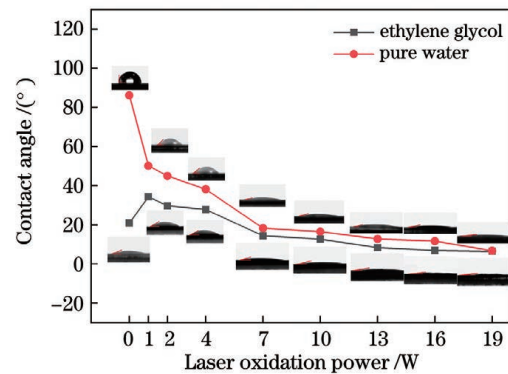


图 9 激光氧化功率对铝合金表面接触角的影响

Fig. 9 Effect of laser oxidation power on surface contact angle of aluminum alloy

使用乙二醇作为测试溶液时, 铝合金表面的接触角随着激光氧化功率的增大出现了先增大后减小的变化趋势。未经处理的铝合金原始表面的接触角为 20.9° , 当激光氧化功率为 1 W 时, 处理后的铝合金表面的接触角快速增至最大值 34.4° , 随后呈现下降趋势, 并且下降速度逐渐减小。

采用 Ownes 两液法^[12] 计算氧化后铝合金的表面能:

$$\gamma_{11} (1 + \cos \theta_1) = 2 [(\gamma_{11}^D \gamma_S^D)^{0.5} + (\gamma_{11}^P \gamma_S^P)^{0.5}], \quad (1)$$

$$\gamma_{12} (1 + \cos \theta_2) = 2 [(\gamma_{12}^D \gamma_S^D)^{0.5} + (\gamma_{12}^P \gamma_S^P)^{0.5}], \quad (2)$$

式中: γ_{11} 表示纯净水的表面张力, $\gamma_{11} = 75 \text{ mN/m}$; γ_{12} 表示乙二醇的表面张力, $\gamma_{12} = 48 \text{ mN/m}$; θ_1 表示纯净水与材料表面的接触角; θ_2 表示乙二醇与材料表面的接触角; $\gamma_{11}^D, \gamma_{11}^P$ 分别为纯净水的表面张力

中非极性部分与极性部分,其中 $\gamma_{11}^D = 21.6 \text{ mN/m}$, $\gamma_{11}^P = 53.4 \text{ mN/m}$; $\gamma_{12}^D, \gamma_{12}^P$ 分别为乙二醇的表面张力中非极性部分与极性部分,其中 $\gamma_{12}^D = 29 \text{ mN/m}$, $\gamma_{12}^P = 19 \text{ mN/m}$; γ_s^D, γ_s^P 分别为材料的表面能中非极性部分与极性部分。

将测量的接触角结果和相关数据代入(1)、(2)式,便可计算得到材料的表面能结果,图 10 给出了不同激光氧化功率下铝合金表面能的变化趋势。从图 10 中可知,未经激光氧化处理的铝合金的表面能为 74.61 mN/m ,其中极性部分为 74.61 mN/m ,非极性部分为 0。随着激光表面氧化功率的增加,铝合金的表面能整体呈现出先减小后增大的变化趋势。当激光氧化功率为 $0 \sim 1 \text{ W}$ 时,铝合金表面能大幅度降低至 44.68 mN/m ,但表面能中非极性部分迅速从 0 增至 7.42 mN/m ;当激光氧化功率为 $1 \sim 7 \text{ W}$ 时,铝合金的表面能随激光氧化功率的增加而呈现显著的递增趋势,而表面能中的非极性部分随氧化功率的增加而降低,其表面能从 44.68 mN/m 快速增大至 83.13 mN/m ,非极性部分从 7.42 mN/m 降低至 1.94 mN/m ;当激光氧化功率为 $7 \sim 19 \text{ W}$ 时,铝合金表面能呈现缓慢上升的变化趋势,增长幅度较小,表面能中非极性部分的变化并不明显,此时铝合金表面都具有很高的表面能,表面的润湿性很好。通过以上实验研究发现,随着激光氧化功率的增大,表面能逐渐增大,激光表面氧化处理明显地提高了铝合金的表面能,极大地改善了铝合金的表面润湿性。现有研究证明,铝合金表面润湿性能的改善有利于聚合物材料在铝合金表面铺展^[13],从而能够促进铝合金与 PBT 之间的锚固连接,提高两者焊接接头的强度。

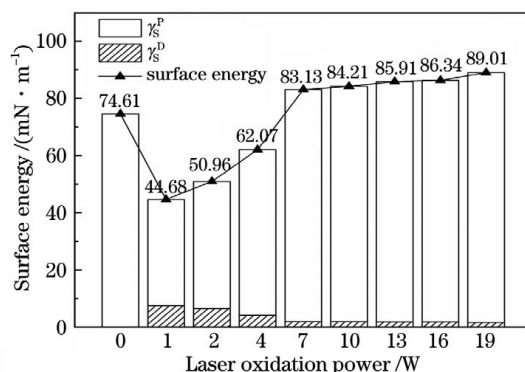


图 10 激光氧化功率对表面能的影响

Fig. 10 Effect of laser oxidation power on surface energy

3.3.3 XPS 界面分析

为继续深入研究铝合金与 PBT 直接连接的机理,采用 X 射线光电子能谱仪对焊接接头进行界面研究,以探究连接界面是否有新的化学键生成。在实验中分别对未处理的铝合金、激光氧化处理后的铝合金以及氧化处理后的铝合金与 PBT 连接接头剥离后的 PBT 表面(剥离的 PBT 表面有铝合金残留)进行 XPS 分析。

图 11 给出了氧化处理前、后铝合金表面的高倍率 Al2p XPS 光谱图,根据美国国家标准与技术研究院(NIST)网站给出的标准图谱^[14],对实验扫描图谱进行分峰拟合,如图 11(a)所示,激光氧化处理前的原始铝合金表面 Al2p 精细谱中拟合出现了三个峰: 72.2 eV 、 72.6 eV 和 74.8 eV ,分别对应的是金属铝的 $\frac{1}{2}p$ 、 $\frac{3}{2}p$ 分裂轨道的结合能和 Al_2O_3 的结合能^[14-16]。而经激光氧化处理后,在铝合金表面仅拟合出一个峰,对应的 Al_2O_3 的结合能为 74.8 eV ,如图 11(b)所示。

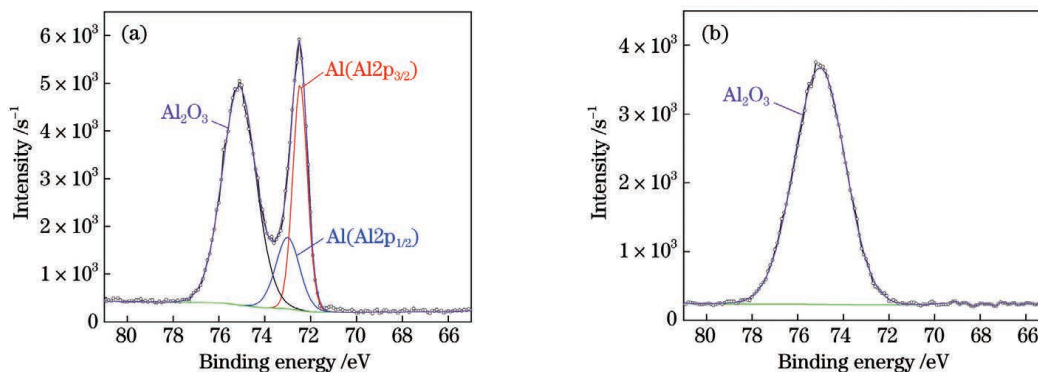


图 11 铝合金表面的高倍率 Al2p XPS 光谱图。(a)氧化处理前;(b)氧化处理后

Fig. 11 High-magnification Al2p XPS spectra of aluminum alloy surface. (a) Before oxidation treatment; (b) after oxidation treatment

图 12 给出的是氧化处理前、后铝合金表面的高倍率 O1s XPS 光谱图。从图 12(a)中可以看出,在铝合金原始未处理表面有三个峰:峰位 531.1 eV 对应的是 Al_2O_3 ,峰位 532.3 eV 对应的是 OH,峰位 533.2 eV 对应的是 O—C=O,后两者中的 O 是表面污染物中的 O。在图 12(b)所示

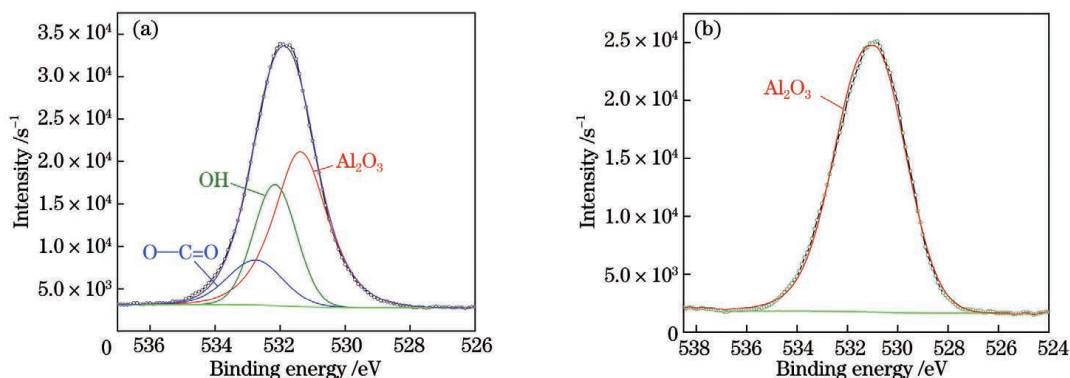


图 12 铝合金表面的高倍率 O1s XPS 光谱图。(a)氧化处理前;(b)氧化处理后

Fig. 12 High-magnification O1s XPS spectra of aluminum alloy surface. (a) Before oxidation treatment; (b) after oxidation treatment

为了深入分析铝合金与 PBT 的连接机理,对剥离的接头进行 XPS 分析,在检测分析时选用的是剥离后的 PBT 部分,因为 XPS 的单次扫描深度只有 3~4 nm,而 PBT 表面覆盖了一层铝合金,单次扫描不一定可以检测到界面产生的新化学键,所以还需要使用 Ar^+ 对 PBT 表面进行多次刻蚀。图 13 所示为剥离接头的 PBT 表面在不同刻蚀时间下的 C1s 精细谱图,刻蚀的时间分别为 0,60,120,360,600 s。从图 13 中可以看出,当刻蚀时间为 0~120 s 时,并未观察到图谱发生明显的变化;当刻蚀时间超过 360 s 时,在 282 eV 附近出现一个新的峰位,该峰位与现有的研究^[17]以及标准图谱数据库^[14]

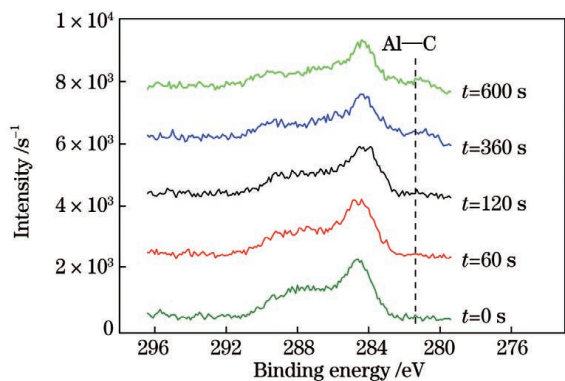


图 13 剥离接头的 PBT 表面在不同刻蚀时间下的高倍率 C1s XPS 光谱图

Fig. 13 High-magnification C1s XPS spectra of stripped PBT surface of joint under different etching time

的图谱中,处理后的铝合金表面仅有 Al_2O_3 峰 (531.1 eV)^[16]。可以得出,铝合金表面经激光氧化处理后,形成了大量的 Al_2O_3 ,而且新的 Al_2O_3 层比其自然形成的 Al_2O_3 薄膜的厚度大,因此在处理后的铝合金表面没有检测到金属铝成分。

给出的 Al—C 键的结合能峰位接近,因此可以认为在连接的界面处产生了相当数量的 Al—C 键。

根据上述分析可知,当刻蚀时间为 360 s 和 600 s 时,在剥离的 PBT 表面检测到新键产生,因此,在对 Al2p 和 O1s 图谱进行分析时,直接对刻蚀 600 s 时剥离的 PBT 表面的 XPS 图谱进行拟合分析。图 14 给出了刻蚀 600 s 时剥离的 PBT 表面的 Al2p 和 O1s 谱图。

在图 14(a)所示的 Al2p 谱图中共有 5 个峰,其中 3 个峰是铝合金材料原有的,分别是金属 Al 的 $\frac{1}{2}\text{p}$ 、 $\frac{3}{2}\text{p}$ 分裂轨道的结合能和 Al_2O_3 的结合能,结合能分别为 72.2 eV、72.6 eV 和 74.8 eV;另外两个新峰,根据现有研究^[17]及 NIST 图谱数据库^[14]分析可知,73.4 eV 峰位对应的新键为 Al—O—C^[15],74.1 eV 峰位对应的新键为 Al—C^[18]。在图 14(b)所示的 O1s 谱图中,共发现有 4 个峰,其中 3 个峰是铝合金与 PBT 材料原有的,分别是 Al_2O_3 、C=O 和 C—O—C,对应结合能分别为 531.1 eV、532.2 eV 和 533.1 eV。另外 1 个新峰,根据现有研究^[17]及 NIST 图谱数据库分析可知,结合能为 530.9 eV 的峰位对应的化学键为 Al—O—C。

综合上述 XPS 分析,激光表面氧化处理在铝合金表面形成的 Al_2O_3 层,促使焊接时铝合金与 PBT 在连接界面处发生化学反应,产生了新的化学键,分别是 Al—O—C 和 Al—C,化学键是接头强度提高

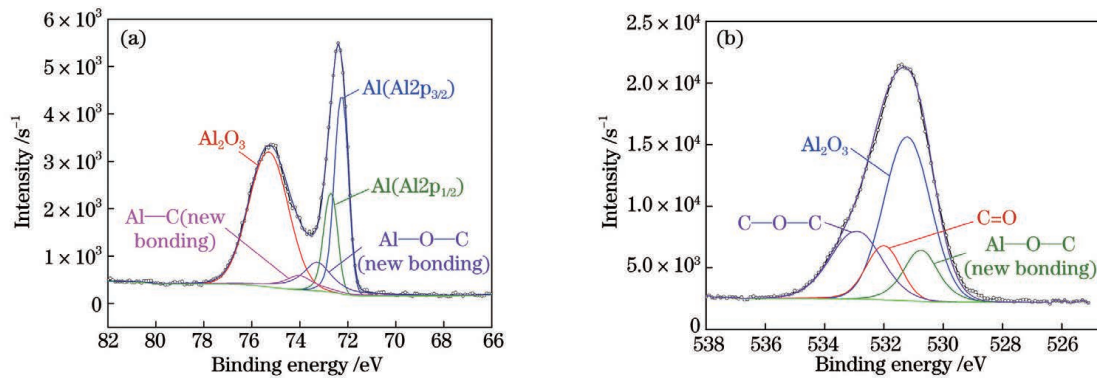


图 14 剥离接头的 PBT 表面在刻蚀时间为 600 s 时的高倍率光谱图。(a) Al2p; (b) O1s

Fig. 14 High-magnification spectra of stripped PBT surface of joint when etching time is 600 s. (a) Al2p; (b) O1s

的关键因素之一。

4 结 论

激光表面氧化处理后,铝合金表面粗糙度和氧含量明显增大,均随激光氧化功率的提高而变大。当功率过大时,焊缝附近的 PBT 材料会分解产生大气泡,大气泡对接头强度造成不利影响。激光氧化处理后的铝合金表面形成了非常多的微纳孔结构,熔化的 PBT 材料流进了表面的微纳结构中,形成了较强的锚固连接。激光表面氧化处理有效地改善了铝合金表面的润湿性能,有利于熔化的 PBT 材料在铝合金表面铺展,从而能够促进铝合金与 PBT 之间的锚固连接,有效地提高了焊接接头的强度。通过 XPS 分析发现,激光氧化处理后的铝合金表面形成了大量的 Al_2O_3 , Al_2O_3 促使焊接时铝合金与 PBT 在连接界面处发生化学反应,产生了新的化学键,分别是 $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{Al}-\text{C}$, 化学键有效地增加了焊接接头的强度。

参 考 文 献

- [1] Jia S H, Jia J P, Jiao J K, et al. Experimental and numerical studies on laser stir welding of carbon fiber reinforced thermal polymers/aluminum alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0702006. 贾少辉, 贾剑平, 焦俊科, 等. 碳纤维增强热塑性复合材料/铝合金激光搅拌焊接实验及仿真研究[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702006.
- [2] Wang J G, Gao S Y, Chen X S, et al. Mechanical properties of A356 aluminum alloy after laser surface remelting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(4): 0402002. 王建刚, 高士友, 陈旭升, 等. 激光重熔 A356 铝合金表面的力学性能[J]. 中国激光, 2020, 47(4): 0402002.
- [3] Tong Y Q, Zhang A, Huang J Y, et al. Distribution and influence of oxygen content of laser pretreated aluminum alloy surface before welding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(2): 0202003. 佟艳群, 张昂, 黄建宇, 等. 焊前激光预处理的铝合金表面氧含量的分布及影响[J]. 中国激光, 2019, 46(2): 0202003.
- [4] Reitz V, Meinhard D, Ruck S, et al. A comparison of IR- and UV-laser pretreatment to increase the bonding strength of adhesively joined aluminum/CFRP components[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 96: 18-27.
- [5] Chen Y J, Yue T M, Guo Z N. A new laser joining technology for direct-bonding of metals and plastics [J]. Materials & Design, 2016, 110: 775-781.
- [6] Huang C. Experimental study and numerical simulation on laser direct joining of metal and polymer[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014. 黄创. 激光直接连接金属与聚合物的试验研究及数值模拟[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [7] Jiao J K, Xu Z F, Wang Q, et al. CFRTP and stainless steel laser joining: thermal defects analysis and joining parameters optimization [J]. Optics & Laser Technology, 2018, 103: 170-176.
- [8] Jung K W, Kawahito Y, Takahashi M, et al. Laser direct joining of carbon fiber reinforced plastic to zinc-coated steel[J]. Materials & Design, 2013, 47: 179-188.
- [9] Zhang Z, Shan J G, Tan X H, et al. Effect of anodizing pretreatment on laser joining CFRP to aluminum alloy A6061 [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 70: 142-151.
- [10] Dumitru G, Romano V, Weber H P, et al. Laser microstructuring of steel surfaces for tribological applications[J]. Applied Physics A, 2000, 70(4): 485-487.
- [11] Cui C Y, Hu J D, Liu Y H, et al. Microstructure

- evolution on the surface of stainless steel by Nd:YAG pulsed laser irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(11): 3442-3448.
- [12] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741-1747.
- [13] Meng X C. Joint formation and joining mechanism of FSW between CF/PEEK composite and 2060-T8 aluminum alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
孟祥晨. CF/PEEK 复合材料与 2060-T8 铝合金 FSW 接头成形及连接机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- [14] National Institute of Standards and Technology. Retrieve data for a selected element[EB/OL]. (2019-07-23) [2021-05-15]. <https://srdata.nist.gov/xps/selEnergyType.aspx>.
- [15] Jung D J, Cheon J, Na S-J. Effect of surface pre-oxidation on laser assisted joining of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) and zinc-coated steel [J]. *Materials & Design*, 2016, 99: 1-9.
- [16] Díaz B, Härkönen E, Światowska J, et al. Low-temperature atomic layer deposition of Al₂O₃ thin coatings for corrosion protection of steel: surface and electrochemical analysis[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(6): 2168-2175.
- [17] David M, Roman T, Nakanishi H, et al. A density functional theory-based investigation of adhesion of poly (butylene terephthalate) on aluminum[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 509(1/2): 215-217.
- [18] Marcus P, Hinnen C, Imbert D, et al. An *in situ* XPS study of the formation of aluminium-polymer interfaces[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1992, 19(1/2/3/4/5/6/7/8/9/10/11/12): 127-132.

Research on Laser Direct Jointing of 5052 Aluminum Alloy and PBT

Liu Donglei, Liu Huihui, Li Pin, Liu Huixia*

School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract

Objective Light metal and thermoplastic polymer have excellent material properties, and the mixed structure formed by the combination of light metal and thermoplastic polymer can meet the requirements of structural performance and lightweight design in automotive industry and aerospace field. The combined application of these two materials is an important way to improve structural performances and reduce energy consumption, so it can be seen that it is very important to realize the connection between them. Laser direct jointing technology has attracted extensive attention in the industrial sector due to the advantages of high welding efficiency, less defects, and flexibility. In existing studies, there are still some shortcomings of laser direct connecting of metal and polymer. On the one hand, when welding aluminum alloy materials with a high reflection property, most of laser energy is reflected which leads to low energy efficiency, and the reflected light is easy to damage laser optical elements. On the other hand, in order to improve the bonding strength, some scholars have proposed to pretreat the metal material surfaces, but the process is complex, the cost is high, and there is still the problem of chemical reagent pollution. More importantly, the treatment area of the material surface is not easy to control, which influences the appearance and performance of the unconnected area. Laser direct jointing technology has a broad application prospect. We hope that through the research in this paper, one can explore a more efficient, high-quality, low-cost laser direct connection and pretreatment process.

Methods The research objects are A5052 aluminum alloy and PBT, which are widely used. Firstly, the upper surface of aluminum alloy is blackened with a black marker, and then the joint of the lower surface of aluminum alloy is oxidized locally by a nanosecond pulse laser. Then, the effect of oxidation power on the surface morphology of aluminum alloy is observed by the scanning electron microscope, and the oxygen content on the surface of aluminum alloy is analyzed by the EDS system. The surface roughnesses of aluminum alloys after oxidation are detected by laser confocal microscope under different laser oxidation powers, and the changes in the surface contact angles of aluminum alloys under different oxidation powers are measured by the contact angle measuring instrument, so as to further analyze the effect of laser oxidation treatment on the surface wettability of aluminum alloy. The effect of oxidation treatment on the laser bonding strength of aluminum alloy and PBT is tested by the tensile test, and the

changes in the surface chemical compositions of aluminum alloys before and after oxidation are analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to explore the effect of oxidation treatment on the surface chemical composition of aluminum alloy and whether a new chemical bond is formed at the bonding interface. Through these means, one can reveal the mechanism of connection.

Results and Discussions A micro-nano structure is formed on the surface of aluminum alloy oxidized by laser, and with the increase of laser oxidation power, the more attachments appear on the surface (Fig. 3), the roughness gradually increases (Fig. 6), and the oxygen content on the surface also gradually increases (Fig. 4). When the laser oxidation power is 19 W, the oxygen content (mass fraction) is 13.64% and the oxygen content on the untreated aluminum alloy surface is only 0.9%, which is increased by about 14 times. The surface energy of untreated aluminum alloy is 74.61 mN/m. With the increase of laser oxidation power, the surface energy of aluminum alloy first decreases to 44.68 mN/m, and then increases rapidly to 83.13 mN/m (Fig. 10). Laser surface oxidation treatment obviously improves the surface energy of aluminum alloy, which greatly improves the surface wettability of aluminum alloy. Through the XPS analysis, it is found that a large amount of Al_2O_3 is formed on the surface of aluminum alloy after laser oxidation, which is also the reason for the increase of oxygen content on the surface of aluminum alloy, and the thickness of the new Al_2O_3 layer is obviously thicker than that of the naturally formed Al_2O_3 film (Fig. 11 and Fig. 12). Based on the analysis of the interface of the stripped joint, it is found that the Al_2O_3 layer formed on the surface of aluminum alloy by laser surface oxidation treatment promotes the chemical reaction between aluminum alloy and PBT during welding, resulting in new bonds, which are $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ and $\text{Al}-\text{C}$ (Fig. 14). Chemical bonding is one of the key factors to improve the strength of the joint.

Conclusions After laser surface oxidation treatment, the micro-nano structure is formed on the surface of aluminum alloy, and the surface roughness and the oxygen content increase obviously, which increase with the increase of laser oxidation power. During welding, the melted PBT material flows into the micro-nano structure of the surface, forming a strong anchoring effect. When the welding power is too large, the PBT material near the weld decomposes and produces large bubbles, and the existence of air bubbles adversely affects the strength of the joint. Laser surface oxidation treatment can effectively improve the surface wettability of aluminum alloy, which is conducive to the wetting and spreading of molten PBT material on the aluminum alloy surface, promote the anchoring connection between aluminum alloy and PBT, and effectively improve the strength of the two welded joints. Through the XPS analysis, it is found that a large amount of Al_2O_3 is formed on the surface of aluminum alloy after the laser oxidation treatment, which promotes the chemical reaction between aluminum alloy and PBT at the interface during welding, resulting in new bonds, namely $\text{Al}-\text{O}-\text{C}$ and $\text{Al}-\text{C}$. Chemical bonding effectively increases the strength of the welded joint. Laser oxidation treatment of aluminum alloy and PBT in the laser direct connection results in mechanical connection, physical connection, and chemical connection, so it can effectively improve the strength of the joint.

Key words laser technique; laser direct joining; laser surface oxidation; oxygen content; joint strength; joining mechanism

OCIS codes 140.5960; 140.3538; 140.3390; 140.3460