



DOI: 10.12086/oe.2019.180672

飞秒绿激光加工镁合金的研究

朱裔良¹, 谢小柱^{1,2*}, 黄庆澎¹, 胡伟¹, 任庆磊¹

¹广东工业大学机电工程学院激光微纳加工研究中心,
广东 广州 510006;

²广东工业大学实验教学部, 广东 广州 510006

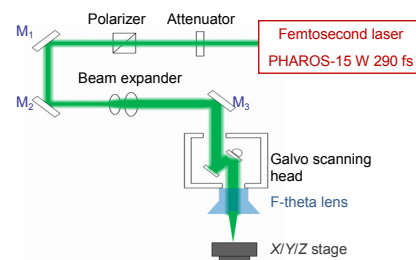
摘要: 采用波长为 515 nm 的飞秒绿激光对 AZ31 镁合金进行实验研究, 计算镁合金激光烧蚀阈值与烧蚀速率, 研究镁合金的激光加工机理, 对比分析 AZ31 镁合金有无表面微结构对其腐蚀速率的影响。结果表明: 镁合金的激光烧蚀阈值为 1.46 J/cm^2 , 在能量密度为 8.36 J/cm^2 时烧蚀速率为 $0.68 \mu\text{m/pulse}$; 随着能量密度的增大烧蚀速率增大, 在能量密度为 8.36 J/cm^2 , 脉冲数为 1000 时可以加工出高质量的小孔。镁合金的腐蚀速率方面, 微槽结构小于微柱结构, 微柱结构小于光滑表面, 拥有微结构表面的镁合金在 24 h 内的腐蚀速率约为光滑表面的 $1/3 \sim 1/2$ 。

关键词: 飞秒激光; 镁合金; 微结构; 腐蚀速率

中图分类号: TN203

文献标志码: A

引用格式: 朱裔良, 谢小柱, 黄庆澎, 等. 飞秒绿激光加工镁合金的研究[J]. 光电工程, 2019, 46(8): 180672



Femtosecond green laser processing of magnesium alloy

Zhu Yiliang¹, Xie Xiaozhu^{1,2*}, Huang Qingpeng¹, Hu Wei¹, Ren Qinglei¹

¹Laser Micro/Nano Processing Lab, School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;

²Department of Experiment Teaching, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China

Abstract: In this paper, a femtosecond green laser with wavelength of 515 nm was used to process the AZ31 magnesium alloy. The laser ablation threshold and ablation rate of Mg alloy were calculated. The mechanism of femtosecond green laser process was determined. The effects of surface microstructures on corrosion rate of AZ31 magnesium alloy was compared and analyzed. The results show that the laser ablation threshold of AZ31 magnesium alloy is 1.46 J/cm^2 , the ablation rate is $0.68 \mu\text{m/pulse}$ in the laser fluence of 8.36 J/cm^2 , the ablation rate increases with the laser fluence increasing. The high-quality holes can be fabricated with the laser fluence of 8.36 J/cm^2 and the pulse number of 1000. In terms of the corrosion rate of magnesium alloy, the groove structure is less than that of the columnar structure and less than that of the smooth surface, among which the corrosion rate on the microstructural surface is about $1/3 \sim 1/2$ of that on the smooth surface in 24 hours.

Keywords: femtosecond laser; Mg alloy; structure; corrosion rate

Citation: Zhu Y L, Xie X Z, Huang Q P, *et al.* Femtosecond green laser processing of magnesium alloy[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, 46(8): 180672

收稿日期: 2018-09-05; 收到修改稿日期: 2018-11-06

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB1107700); 国家自然科学基金资助项目(51575114, 51805093); 广州市科技计划项目(201607010156)

作者简介: 朱裔良(1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光微纳加工的研究。E-mail: yiliang_zhu@126.com

通信作者: 谢小柱(1975-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事激光微纳加工技术的研究。E-mail: xiaozhuxie@gdut.edu.cn

1 引言

近年来, 镁合金由于具有良好的生物相容性和可降解性, 在生物医疗领域得到了广泛应用。比如骨植入领域, 由于镁的弹性模量以及密度与人体骨接近, 且镁离子还能够诱导成骨^[1], 并刺激软骨生成^[2], 是理想的骨植入材料。骨植入中在镁合金表面制备微孔结构储存药物可促进骨板与生命体的结合^[3], 镁合金表面经过处理后的微纳结构有利于细胞粘附和生长^[4]。由于镁的材料性质比较活泼, 其单质及合金的熔点低、导热快、热膨胀系数大使得其加工的性能较差, 传统的机械加工方法(钻孔、切割)无法满足要求。激光加工拥有非接触式、精度高、绿色加工等优点, 有利于加工镁合金材料, 可拓展镁合金的应用。

李杰等^[4]利用波长 1064 nm 纳秒激光在镁表面制造规则的粗糙结构, 经氟化硅烷修饰, 得到超疏水表面。Guan 等^[5-7]利用光纤纳秒及飞秒激光在纯镁表面制备周期性波纹结构, 研究激光工艺参数对镁表面烧蚀形貌的影响。Shi 等^[8]利用波长为 800 nm 的光纤飞秒激光对镁合金表面进行处理, 研究了激光功率和脉冲数对镁合金表面结构的影响。Demir 等^[9]利用纳秒绿激光在不同溶液中加工 AZ31 镁合金以用于制作血管支架。上述研究者对于镁合金的加工以纳秒激光加工为主, 在飞秒激光上大部分使用近红外飞秒激光进行加工, 而飞秒绿激光加工镁合金的研究鲜有报道。

超快激光因其具有极短的脉宽和极高的峰值功率, 其加工精度高, 热影响区小, 在微纳结构加工、功能性表面领域有许多应用^[10-12]。飞秒绿激光因其波长更短对于镁合金吸收更好, 更适合用于镁合金的加工。本文利用波长 515 nm 飞秒激光对镁合金进行实验研究, 研究激光加工机理, 计算烧蚀阈值, 分析激光工艺参数对镁合金表面微观形貌的影响规律。利用飞秒绿激光加工两种不同的微结构, 将其放入生理盐水中进行腐蚀实验, 通过称重法测量其腐蚀速率, 根据实验结果判断拥有不同表面微结构的镁合金对其腐蚀

速率的影响。

2 实验材料及加工设备

2.1 实验材料

实验采用 35 mm×15 mm×1 mm 厚的镁合金, 其 Mg 含量约为 95%, 材料的具体成份含量及热物理性能参数参考表 1。加工前利用砂纸对镁合金样品表面进行打磨和抛光, 除去表面氧化层和杂质, 然后在无水乙醇中超声清洗 3 min, 去除表面的油和灰尘, 最后用压缩空气对其进行风干处理。

2.2 激光加工系统

图 1 为飞秒激光加工系统的光路示意图。激光光源为立陶宛 LIGHTCONVERSION 公司的 PHAROS-15W 系列激光器, 其输出光束的主要技术参数为: 脉宽 290 fs, 波长为 515 nm, 重复频率 0~600 kHz, 最大单脉冲能量 200 μJ。工作平台为美国 AREOTECH 公司的 ANT130-110/5-XY/V-PLUS 型纳米高精度运动平台。扫描振镜为 SCANLAB 生产的 intelliSCAN III 14 型高速扫描振镜, 最大扫描速度为 3000 mm/s。场镜为德国 Lions 生产的 100 mm 远心场镜。飞秒激光依次经过衰减器、偏振片、反射镜 M₁ 和 M₂、扩束镜、反射镜 M₃, 然后通过振镜经场镜聚焦到工件表面, 通过前期实验测量得到聚焦后的激光光斑直径约为 20 μm。

2.3 实验方法

利用波长为 515 nm 的飞秒激光加工镁合金, 计算镁合金的激光烧蚀阈值及烧蚀速率, 分析不同脉冲数及脉冲能量对加工效果的影响, 得出飞秒激光加工镁合金的机理。实验中设计两种微结构, 加工前后在酒精中超声清洗 3 min, 去除表面杂质以及加工过程中的残渣及碎屑, 随后用压缩空气进行风干, 加工样件利用日本奥林巴斯 OLS4000 型激光共聚焦显微镜以及日立 S-3400N(II)型扫描电子显微镜观察镁合金表面微观形貌。

表 1 镁合金化学成份及室温下的热物理性能参数

Table 1 The chemical composition and thermos-physical parameters of magnesium alloy at room temperature

Thermophysical parameters	Density/ (g·cm ⁻³)	Specific heat capacity/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)		Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)		Melting/Boiling point/K	Thermal expansion coefficient/K	
	1.74	0.871		153.66		923/1380	25.0×10 ⁻⁶	
Composition	Mg	Al	Zn	Mn	Ni	Fe	Cu	Si
Content/%	95	3.5	1.10	0.32	0.001	0.03	0.01	0.08

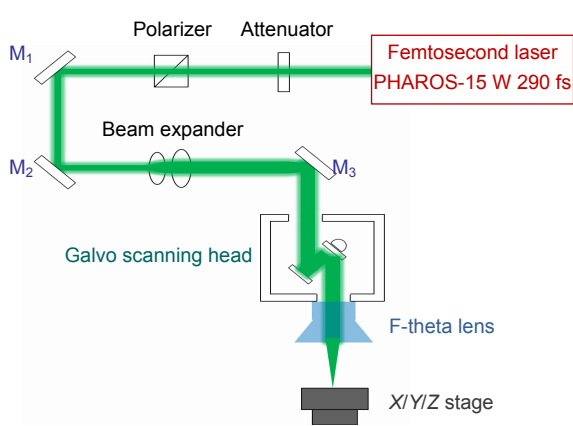


图 1 飞秒激光加工系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of femtosecond laser processing system

3 飞秒激光加工镁合金实验

3.1 烧蚀阈值计算

烧蚀阈值是激光与材料作用后，对材料产生不可逆破坏时去除单层材料所需的能量密度。阈值测定通常是利用面积推算法^[13-16]，即利用烧蚀坑的面积平方与激光能量的对数关系，通过曲线拟合获得烧蚀坑面积为 0 处的能量密度即为材料的烧蚀阈值。利用激光束能量呈高斯分布的特性，距离光束中心一段距离 r 的空间能量密度 $E(r)$ 与中心峰值能量密度 E_0 之间的关系^[13-16]：

$$E(r) = E_0 \exp(-2r^2 / \omega_0^2), \quad (1)$$

其中： ω_0 是聚焦激光光斑半径(即束腰半径)。当材料被烧蚀时，烧蚀坑直径 D 的平方与激光能量密度的自然对数之间线性关系可被转换成^[13-16]：

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln(E_0 / E_{th}), \quad (2)$$

其中 E_{th} 是材料加工时造成烧蚀时的脉冲能量密度。

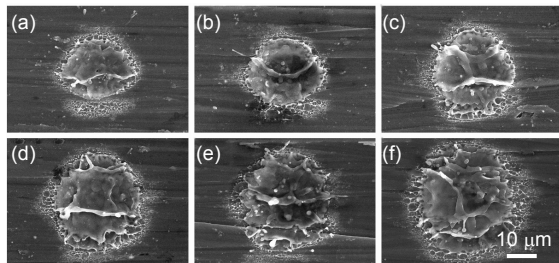


图 2 不同单脉冲能量作用下的镁合金样品表面烧蚀形貌电镜图。(a) 6.81 μJ; (b) 10.67 μJ; (c) 20.13 μJ; (d) 30.93 μJ; (e) 43.33 μJ; (f) 55.86 μJ

Fig. 2 Surface ablation SEM images of Mg alloy sample under different laser pulse energy. (a) 6.81 μJ; (b) 10.67 μJ; (c) 20.13 μJ; (d) 30.93 μJ; (e) 43.33 μJ; (f) 55.86 μJ

光束中心峰值能量密度 E_0 与相应的脉冲能量 E_p 和激光器的平均功率 P 的关系^[13-16]：

$$E_0 = \frac{2E_p}{\pi\omega^2} = \frac{2P}{f \cdot \pi\omega_0^2} \quad (3)$$

其中： f 为脉冲重复频率。因此材料的烧蚀阈值可以通过以下方程进行估算：

$$E_{th} = \frac{2P}{f \cdot \pi\omega_0^2} \exp(-\frac{D^2}{2\omega_0^2}) \quad (4)$$

处理数据时利用式(2)，可以转换成普遍研究烧蚀坑直径 D 与聚焦后光斑半径 ω_0 以及中心峰值能量密度 E_0 的关系式^[13-16]：

$$D^2 = 2\omega_0^2 (\ln E_0 - \ln E_{th}) \quad (5)$$

从式中可以看出这是一条 $D^2 - \ln E_0$ 的直线，直线斜率为 $2\omega_0^2$ ，通过拟合所得的直线斜率 k ，可以得到光斑半径：

$$\omega_0 = \sqrt{k/2} \quad (6)$$

图 2 是以脉冲分离的方式，在重复频率 7.5 kHz，扫描速度 500 mm/s 时利用不同单脉冲能量飞秒激光烧蚀镁合金样品时测得的样品表面烧蚀坑微观形貌扫描电镜图，图 3 是入射激光能量与烧蚀直径平方之间的关系图。

通过拟合得到其斜率 k 为 162.55，依据式(6)计算可得拟合聚焦光斑半径为 9.01 μm，与实验所测得的光斑直径 20 μm 相近。将拟合所得光斑半径带入式(5)，令 $D=0$ ，取得拟合直线的横截距，得到镁合金的烧蚀阈值为 1.46 J/cm²。

3.2 烧蚀速率计算

为了研究 515 nm 飞秒激光加工镁合金的烧蚀特性，对镁合金的烧蚀速率进行计算，分别计算了三组不同能量密度下的烧蚀速率，通过脉冲分离的方式与

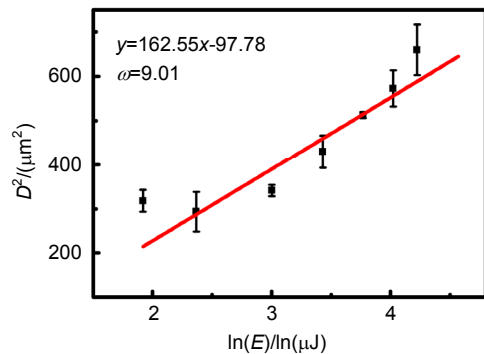


图 3 入射脉冲能量 E 与烧蚀坑直径 D^2 之间的关系
Fig. 3 The relationship between the pulse energy E and the square of ablation diameter D^2

加工次数进行配合得到不同的脉冲数, 利用共聚焦显微镜测得脉冲数 $N=1、5、10、15、20$ 下的打点深度。图 4 是激光能量密度为 15.79 J/cm^2 脉冲数分别为 10、15 时的扫描电镜图及相应的三维图和横截面图。

图 5 为 515 nm 飞秒激光加工时, AZ31 镁合金在不同脉冲数和不同能量密度下的平均烧蚀速率, 图中显示随着激光能量密度的增大, 单脉冲烧蚀速率也随之增大。激光能量密度为 8.36 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $0.68 \mu\text{m/pulse}$, 激光能量密度为 15.79 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $1.37 \mu\text{m/pulse}$, 激光能量密度为 33.98 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $2.29 \mu\text{m/pulse}$, 通过烧蚀速率的计算可知在激光能量密度

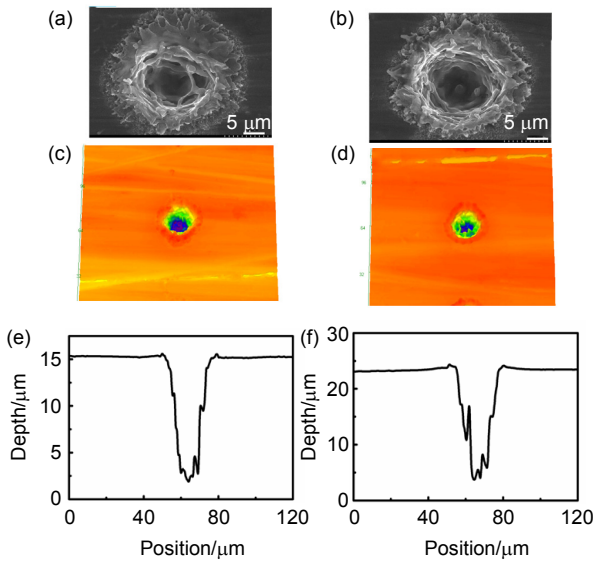


图 4 能量密度为 15.79 J/cm^2 时激光加工的镁合金表面图。(a), (b) 脉冲数为 10、15 的扫描电镜图; (c), (d) 相应的三维表面形貌; (e), (f) 相应的横截面
Fig. 4 Mg alloy surface after femtosecond laser processing, the laser fluence was 15.79 J/cm^2 in all cases. (a), (b) SEM images of Mg alloy surface with the pulse number of 10 and 15; (c), (d) Corresponding 3D surface topography; (e), (f) Corresponding cross-sectional surface profile

较低时, 单脉冲烧蚀速率可达纳米级, 因此可以利用飞秒绿激光对镁合金表面结构进行高精度调控, 从而获得理想的结构。

3.3 飞秒激光加工镁合金的机理分析

图 6 为不同脉冲数及脉冲能量下烧蚀凹坑的扫描电镜图。可以看出, 在相同的脉冲数下激光能量密度对孔径的影响不大, 随着脉冲数的增加, 由于脉冲累积效应孔径会增大, 但变化不明显。当脉冲数 $N=1\sim 100$ 时, 从电镜图中可以明显的看到孔的边缘会有一些熔渣堆积。但进一步增加脉冲数, 孔的边缘的熔凝层、飞溅物逐渐减少, 当脉冲数增加到 500 时, 加工位置的边缘飞溅物及熔渣已基本清除。图 7 为激光能量密度为 8.36 J/cm^2 、脉冲数 $N=1000$ 时加工出的高质量小孔, 孔的内壁较光滑, 且产生了 500 nm 左右的条纹状结构。Konig^[17]研究指出决定烧蚀形貌的是激光能量密度, 同时脉冲数也会很大程度改变烧蚀形貌, 通过激光能量密度及脉冲个数可以对烧蚀形貌进行协同调控。如图 6 中所示, 在同等能量密度下随着脉冲数的变化烧蚀形貌出现较大的变化, 这与 Konig 的研究结

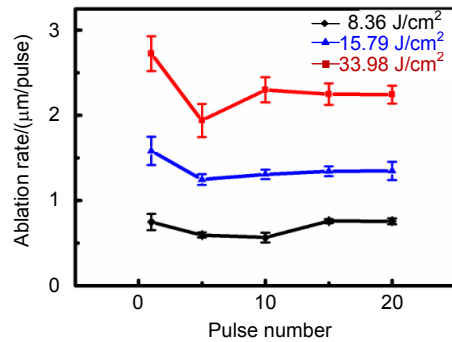


图 5 镁合金在不同脉冲数和能量密度下的烧蚀速率
Fig. 5 The average etching rate of Mg alloy under various pulse number and laser fluence

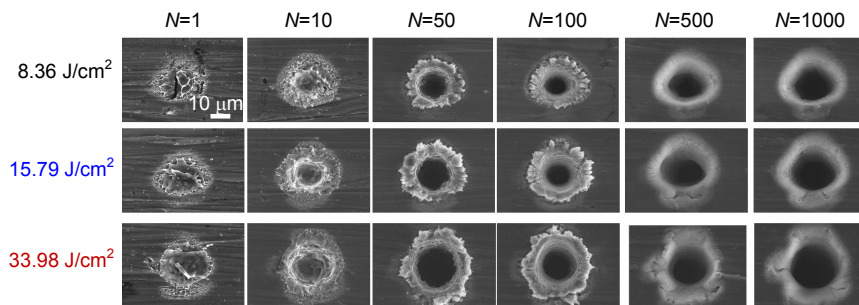


图 6 不同脉冲数及能量密度下打点扫描电镜图
Fig. 6 SEM image with different pulse numbers and laser fluence

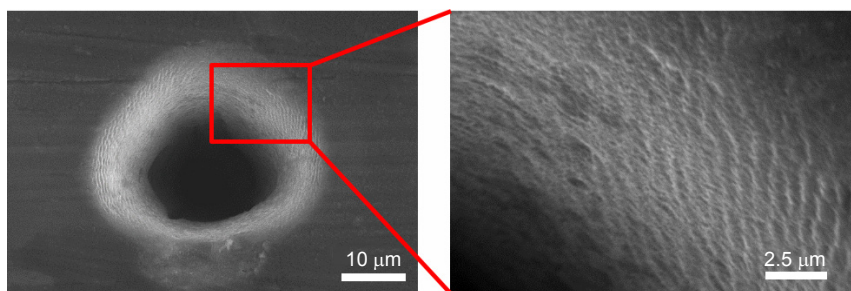


图 7 能量密度 8.36 J/cm², 脉冲数 1000 时镁合金表面扫描电镜图

Fig. 7 SEM images of the Mg alloy surface for a laser fluence of 8.36 J/cm² and pulse number of 1000

果相吻合。飞秒激光烧蚀金属材料的去除机制一般是热蒸发和相爆炸，热蒸发几乎伴随着整个飞秒激光烧蚀过程，且热蒸发一般可以形成比较理想的光滑形貌，而飞秒激光烧蚀产生的颗粒结构和孔洞等结构以相爆炸为主。分析得出在脉冲数低于 100 时的烧蚀机制以相爆炸为主，随着脉冲数的增加达到 500 及以上时，烧蚀机制由相爆炸向热蒸发进行转变，从使得加工的孔壁变的更加光滑。

3.4 飞秒激光加工镁合金工艺实验

图 8、图 9 分别表示了不同激光能量密度和扫描速度对镁合金微槽深度及宽度的影响。图 8 中扫描速度 100 mm/s、扫描次数为 1 次，从图中可以看出随着能量密度的增大，微槽的宽度变化不太明显，而深度则随能量密度的增大而明显增大。图 9 中能量密度为 8.36 J/cm²，扫描次数 1 次，从图中可以看出，微槽的宽度随扫描速度变化不太明显，而深度则随扫描速度的增大而减小。

在实验过程中发现，当飞秒激光能量密度过大时，在微槽的内部及边缘会产生熔渣及重凝层的堆积，无法形成有效的微槽形貌。在其余参数相同的情况下，

低速扫描时会因激光与表面作用时间过长而产生烧蚀，因此在加工过程中，应选用较低的能量密度与适当的扫描速度保证在镁合金表面能加工出形貌较好的微观结构。

图 10 和图 11 为工艺参数优化后，利用 515 nm 飞秒激光在镁合金表面加工的微槽形貌及柱状形貌图。从图中可以看出，微槽及微柱表面没有熔渣及重熔物的堆积，且通过截面轮廓图可见飞秒激光加工的微结构比较规整。此时微槽结构的加工工艺参数为：能量密度为 8.36 J/cm²，扫描速度为 100 mm/s，脉冲宽度为 290 fs，扫描次数为 3 次。微柱结构的加工工艺参数为：能量密度为 8.36 J/cm²，扫描速度为 100 mm/s，脉冲宽度为 290 fs，扫描次数为 4 次。

4 镁合金的探索性腐蚀实验

4.1 镁合金腐蚀实验过程

为了探索不同微结构对镁合金腐蚀速率的影响规律，将加工了不同表面结构的镁合金浸泡在浓度为 0.9% 的生理盐水中腐蚀 24 h，浸泡前后利用德国 SatoriusBSA224S-CW 型超精密电子天平(精度 0.1 mg)

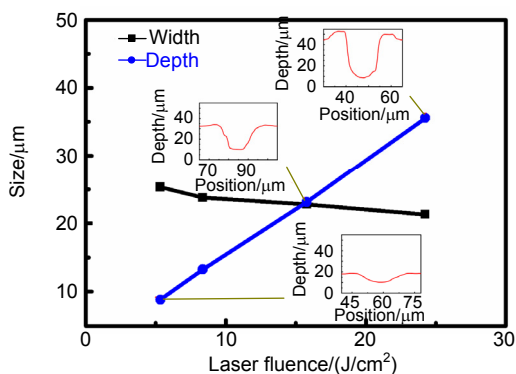


图 8 微槽深度、宽度与激光能量密度的关系

Fig. 8 The relationship between the depth and width of the groove and the laser fluence

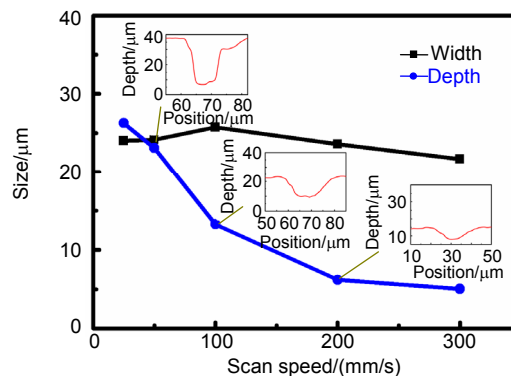


图 9 微槽深度、宽度与扫描速度的关系

Fig. 9 The relationship between the depth and width of the groove and the scanning speed

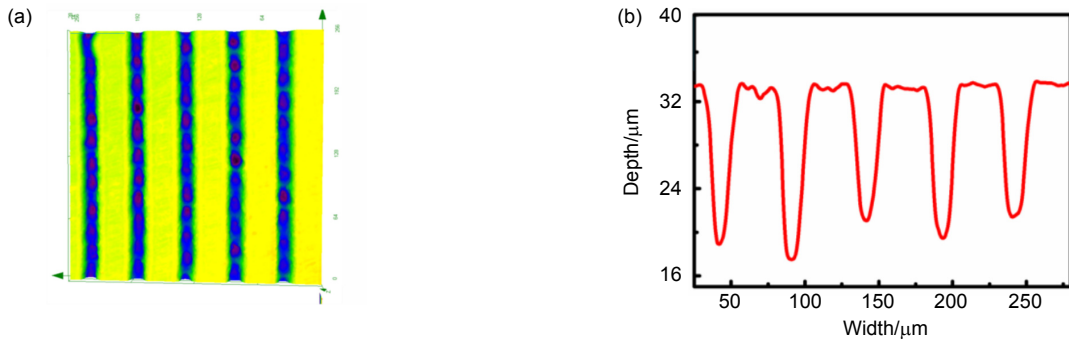


图 10 (a) 微槽形貌图; (b) 微槽截面轮廓图

Fig. 10 (a) The morphology of groove; (b) The profile of groove section

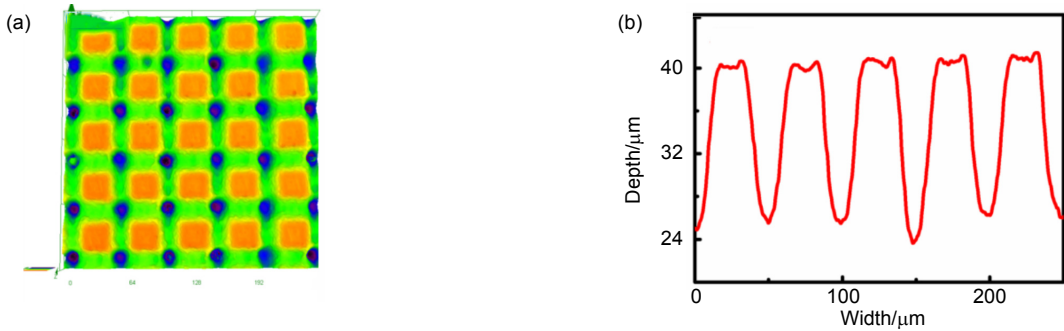


图 11 (a) 柱状形貌图; (b) 柱状截面轮廓图

Fig. 11 (a) The morphology of columnar; (b) The profile of columnar section

进行称重, 利用称重法测量镁合金的腐蚀速率, 图 12 为腐蚀实验的示意图。

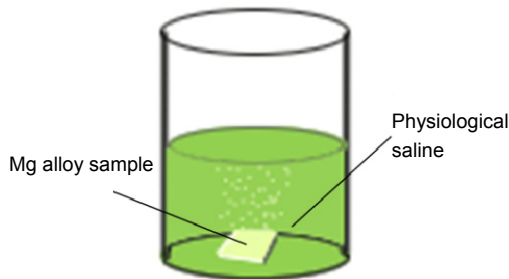


图 12 腐蚀实验示意图

Fig. 12 Schematic diagram of corrosion test

实验过程中设计三组样品分别进行腐蚀实验, 三组样品分别是未加工的光滑表面、微槽表面和柱状表面。腐蚀前对三组样品进行称量, 然后将三组样品分别放入到盛有 80 ml 0.9%生理盐水的三个烧杯中, 将三组烧杯放置在相同的实验环境下。24 h 过后将样品取出, 在蒸馏水中分别对三组腐蚀样品进行低功率超声清洗, 3 min 过后将样品取出, 利用压缩空气进行吹干处理, 随后利用超精密电子天平测量腐蚀后三组样品重量, 并利用激光共聚焦显微镜观察样品腐蚀后的表面微观形貌。

4.2 不同表面结构对腐蚀速率的影响

图 13 为开始腐蚀后, 前 10 min 腐蚀时的三组样品腐蚀实验图。从图中可以看出, 在腐蚀开始 0.5 min 时三组实验中都开始有气泡产生; 腐蚀开始 3 min 后, 没有微结构的镁合金样品表面已经覆盖大量的气泡, 而有微结构的样品表面也有气泡覆盖, 但大部分产生于未加工的区域; 10 min 时, 没有微结构的镁合金样品表面已经完全被气泡覆盖, 有微结构的镁合金表面气泡也覆盖整个区域, 但气泡的产生依然以未加工区域为主; 24 h 过后, 观察到烧杯中已没有气泡产生, 在烧杯底部可见白色沉淀物。图 14 为光滑表面、微槽表面、柱状表面的镁合金表面腐蚀 24 h 后的共聚焦形貌图, 绿色代表已经被腐蚀部分, 图 15 为腐蚀前后拍摄的镁合金表面, 可以看出在腐蚀 24 h 后镁合金表面的微结构还未被腐蚀完全, 而光滑表面则已完全被腐蚀。

图 16 为测量的腐蚀结果, 通过称重法计算得出没有微结构的镁合金腐蚀速率为 13.7 mg/24 h, 有微槽结构的镁合金腐蚀速率为 4.5 mg/24 h, 有柱状结构的镁合金腐蚀速率为 6.4 mg/24 h, 微结构表面的镁合金腐蚀速率约为光滑表面的 1/3~1/2。该腐蚀结果说明镁合金表面微结构能够对其在生理盐水中腐蚀速率产生影

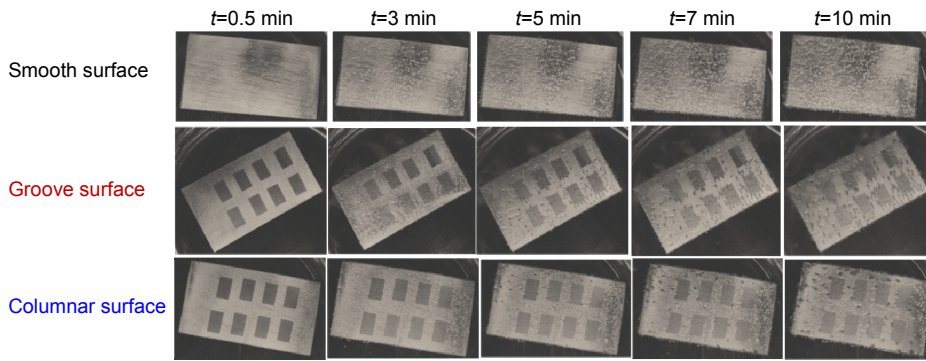


图 13 腐蚀开始后前 10 min 不同时段三种表面腐蚀瞬态图

Fig. 13 Three kinds of surface corrosion transient graphs at start 10 minutes

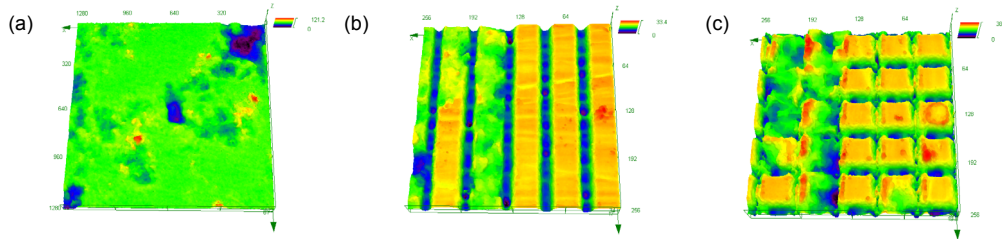


图 14 (a) 光滑表面; (b) 微槽腐蚀形貌图; (c) 柱状腐蚀形貌图

Fig. 14 (a) The corrosion of smooth surface; (b) The corrosion morphology of groove; (c) The corrosion morphology of columnar

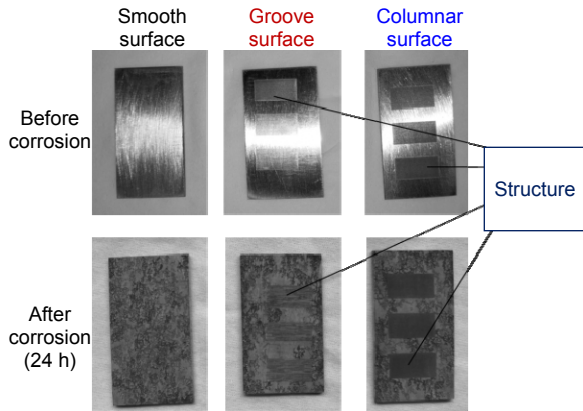
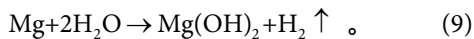
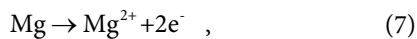


图 15 腐蚀前后镁合金表面对比图

Fig. 15 Comparison of Magnesium alloys surface morphology before and after corrosion

响, 拥有表面结构的镁合金的腐蚀速率低于无表面结构的镁合金, 且微槽结构的镁合金耐腐蚀性稍微优于柱状结构。



根据镁腐蚀的电化学阳极和阴极反应式(式(7)、式(8))和总反应式(式(9)), 分析可得在腐蚀过程中, 所观察到的气泡为 H_2 , 而白色沉积物是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。Mg 是较为活泼的金属元素, 在酸、中性溶液中特别是在含

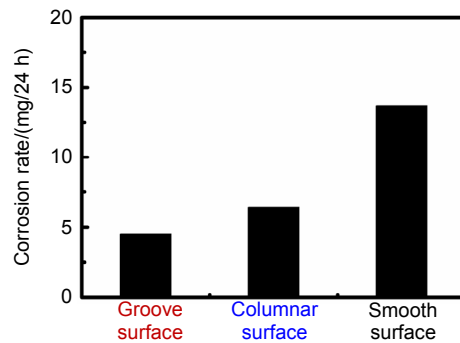


图 16 腐蚀速率对比图

Fig.16 Comparison of corrosion rate

Cl^- 的溶液中, Mg 与 H_2O 接触后, 易发生电化学腐蚀, 表面生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 同时释放出 H_2 , 随着溶液中生成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 增多, PH 值提高, 镁合金当溶液中产生的腐蚀产物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 处于过饱和状态时, 表面能够形成厚的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀膜, 阻止腐蚀深入, 使得镁合金表面会受到保护^[18-19]。本文所进行的腐蚀实验是在烧杯中进行, 生理盐水并未流动, 因此随着实验的进行产生的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 增多, 微结构内部产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 并形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀膜, 阻止腐蚀深入, 而未加工表面 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 则会不断的溶解和生成使得其耐腐蚀性低于微结构, 从而导致拥有微结构的表面其腐蚀速率低于未加工的光滑表面, 而微柱结构相当于加工了横向与

纵向的两条微槽结构，与微槽结构相比微柱结构的内部接触面更大，而导致内部所生成的沉淀膜其阻止腐蚀深入的能力减弱，因此其腐蚀速率较微槽结构相比会更快，从图 14 的柱状结构腐蚀形貌图中可以看到，部分柱状结构四周已经完全被腐蚀，可以与该结论相互印证。

5 结 论

本文利用 515 nm 飞秒激光在镁合金表面加工了不同的微结构，计算飞秒激光加工镁合金的烧蚀阈值及烧蚀速率，研究了激光工艺参数对加工效果的影响以及拥有不同表面结构的镁合金对其在生理盐水中的腐蚀速率的影响，主要结论如下：

1) 在脉冲宽度为 290 fs、波长为 515 nm 时，AZ31 镁合金的烧蚀阈值为 1.46 J/cm^2 。在能量密度为 8.36 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $0.68 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ ，能量密度为 15.79 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $1.37 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ ，能量密度为 33.98 J/cm^2 时平均单脉冲烧蚀速率约为 $2.29 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ 。

2) 在脉冲数为 1000，能量密度为 8.36 J/cm^2 可以加工孔壁光滑，无熔渣残留的高质量小孔。脉冲数低于 100 时烧蚀机制以相爆炸为主，脉冲数增加达到 500 时，烧蚀机制由相爆炸向热蒸发进行转变。

3) 腐蚀实验表明镁合金表面微结构能够对其在生理盐水中腐蚀速率产生影响，24 h 内具有表面微结构的镁合金其腐蚀速率是表面没有微结构的腐蚀速率的 $1/3 \sim 1/2$ ，这是因为生理盐水不流动导致在微结构内部产生了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀膜，阻止了微结构内的腐蚀，从而导致其腐蚀速率低于光滑表面。

参考文献

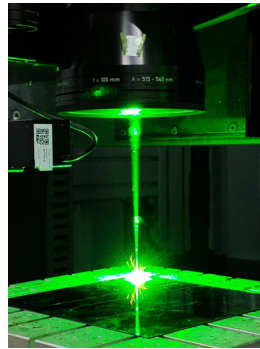
- [1] Han H S, Kim Y Y, Kim Y C, et al. Bone formation within the vicinity of biodegradable magnesium alloy implant in a rat femur model[J]. *Metals and Materials International*, 2012, **18**(2): 243–247.
- [2] Witte F, Reifemath J, Müller P P, et al. Cartilage repair on magnesium scaffolds used as a subchondral bone replacement[J]. *Materialwissenschaft Und Werkstofftechnik*, 2006, **37**(6): 504–508.
- [3] Wong H M, Yeung K W K, Lam K O, et al. A biodegradable polymer-based coating to control the performance of magnesium alloy orthopaedic implants[J]. *Biomaterials*, 2010, **31**(8): 2084–2096.
- [4] Li J, Zhang H C. Preparation and wetting behavior of superhydrophobic surface on MB8 magnesium alloy[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2012, **26**(3): 240–246.
- [5] Guan Y C, Zhou W, Li Z L, et al. Effect of processing environment on laser-induced darkening evolution in magnesium alloy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, **52**: 35–40.
- [6] Guan Y C, Zhou W, Zheng H Y, et al. Darkening effect on AZ31B magnesium alloy surface induced by nanosecond pulse Nd:YAG laser[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **280**: 462–466.
- [7] Guan Y C, Zhou W, Li Z L, et al. Femtosecond laser-induced ripple structures on magnesium[J]. *Applied Physics A*, 2014, **115**(1): 13–18.
- [8] Shi H X, Cui Z Q, Wang W X, et al. Blackening of magnesium alloy using femtosecond laser[J]. *Applied Optics*, 2015, **54**(25): 7766–7772.
- [9] Demir A G, Previtali B. Dross-free submerged laser cutting of AZ31 Mg alloy for biodegradable stents[J]. *Journal of Laser Applications*, 2016, **28**(3): 032001.
- [10] Yang H, Cao Y, Li F P, et al. Research progress in superhydrophobic surfaces fabricated by laser[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
杨焱, 曹宇, 李峰平, 等. 激光制备超疏水表面研究进展[J]. *光电工程*, 2017, **44**(12): 1160–1168.
- [11] Long J Y, Wu Y C, Gong D W, et al. Femtosecond laser fabricated superhydrophobic copper surfaces and their anti-icing properties[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, **42**(7): 0706002.
龙江游, 吴颖超, 龚鼎为, 等. 飞秒激光制备超疏水铜表面及其抗结冰性能[J]. *中国激光*, 2015, **42**(7): 0706002.
- [12] Long J Y, Fan P X, Gong D W, et al. Ultrafast laser fabricated bio-inspired surfaces with special wettability[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, **43**(8): 0800001.
龙江游, 范培迅, 龚鼎为, 等. 超快激光制备具有特殊浸润性的仿生表面[J]. *中国激光*, 2016, **43**(8): 0800001.
- [13] Stenzel E, Gogoll S, Sils J, et al. Laser damage of alkaline-earth fluorides at 248 nm and the influence of polishing grades[J]. *Applied Surface Science*, 1997, **109–110**: 162–167.
- [14] Bonse J, Wrobel J M, Krüger J, et al. Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air[J]. *Applied Physics A*, 2001, **72**(1): 89–94.
- [15] Li F, Chen X G, Lin W H, et al. Nanosecond laser ablation of Al-Si coating on boron steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, **319**: 129–135.
- [16] Yang Q, Ji L F, Xu B, et al. Picosecond laser microfabrication of infrared antireflective functional surface on As_2Se_3 glass[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2017, **44**(12): 1200–1209.
杨强, 季凌飞, 徐博, 等. 皮秒激光微制造 As_2Se_3 玻璃红外增透性表面[J]. *光电工程*, 2017, **44**(12): 1200–1209.
- [17] König J, Nolte S, Tünnermann A. Plasma evolution during metal ablation with ultrashort laser pulses[J]. *Optics Express*, 2005, **13**(26): 10597–10607.
- [18] Zeng R C, Cui L Y, Ke W. Biomedical magnesium alloys: composition, microstructure and corrosion[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, **54**(9): 1215–1235.
曾荣昌, 崔蓝月, 柯伟. 医用镁合金: 成分、组织及腐蚀[J]. *金属学报*, 2018, **54**(9): 1215–1235.
- [19] Yu K, Lei L, Chen L J, et al. Corrosion behavior of magnesium alloy in the biological environment[J]. *Metallic Functional Materials*, 2011, **18**(2): 32–36.
余琨, 雷路, 陈良建, 等. 新型镁合金在生理体液环境下腐蚀行为评价[J]. *金属功能材料*, 2011, **18**(2): 32–36.

Femtosecond green laser processing of magnesium alloy

Zhu Yiliang¹, Xie Xiaozhu^{1,2*}, Huang Qingpeng¹, Hu Wei¹, Ren Qinglei¹

¹Laser Micro/Nano Processing Lab, School of Electromechanical Engineering,
Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;

²Department of Experiment Teaching, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China



Schematic diagram of femtosecond green laser processing

Overview: AZ31 magnesium alloy is a highly potential material in the field of implanted medical devices due to its biodegradable absorbability, mechanical compatibility and good biocompatibility. However, Mg alloy has relatively active chemical properties, low melting point, high thermal conductivity and big coefficient of thermal expansion, which result in poor processing performance. Therefore, the traditional mechanical processing method would not be able to meet the demand. Laser processing has the advantages of non-contact and high precision, among which the green laser is very suitable for the processing of magnesium alloys, so their application fields can be broadened. With the characteristics of short pulse width, low heat-affected zone, high peak power and processing accuracy, ultrafast laser is widely used in many fields, such as micro-nano structure processing and functional surface processing. Moreover, femtosecond green laser having shorter wavelength and better absorption for magnesium alloys contributes to the trend that it would be more suitable for the processing. In this paper, a femtosecond green laser with wavelength of 515 nm was applied to process the AZ31 magnesium alloy. The laser ablation threshold of Mg alloy and its ablation rate were calculated. By analyzing and comparing the SEM micrograph of different laser fluences, the mechanism of femtosecond green laser process has been illustrated. The effects of Mg alloy with or without microstructure on its corrosion rates in physiological saline were analyzed subsequently.

The results show the laser ablation threshold of AZ31 magnesium alloy is 1.46 J/cm^2 , the ablation rate is $0.68 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ in the laser fluence of 8.36 J/cm^2 , the ablation rate is $1.37 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ with the laser fluence of 15.79 J/cm^2 , the ablation rate is $2.29 \text{ }\mu\text{m/pulse}$ with the laser fluence of 33.98 J/cm^2 . In conclusion, the ablation rate increases with the laser fluence increasing. The high-quality holes can be fabricated with the laser fluence of 8.36 J/cm^2 and the pulse number of 1000. When the number of pulses is less than 100, the ablation mechanism of the Mg alloy was mainly controlled by phase explosion, while the number of pulse reach 500 the ablation mechanism of composites transfer from phase explosion to thermal evaporation. In terms of the corrosion rate of magnesium alloy, the groove structure is less than that of the columnar structure and less than that of the smooth surface, among which the corrosion rate on the microstructural surface is about 1/3~1/2 of that on the smooth surface in 24 hours, the reason is $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipitation film was formed in the microstructures, which could prevent the corrosion of microstructures.

Citation: Zhu Y L, Xie X Z, Huang Q P, *et al.* Femtosecond green laser processing of magnesium alloy[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2019, **46**(8): 180672

Supported by National Key Research and Development Program of China (2018YFB1107700), National Natural Science Foundation of China (51575114, 51805093), and Guangzhou Municipal Science and Technology Project (201607010156)

* E-mail: xiaozhuxie@gdut.edu.cn