

文章编号:1673-9981(2018)01-0013-05

Gd 对生物医用 AZ31 镁合金组织和性能的影响^{*}

戚文军,甘春雷,黄鸿归,黄正华

广东省材料与加工研究所,广东 广州 510650

摘 要:采用光学显微镜、扫描电镜、电子拉伸试验机等多种分析和测试手段,研究了稀土元素 Gd 对挤压态生物医用 AZ31 镁合金显微组织及室温下力学性能的影响.结果表明:在 AZ31 镁合金中添加质量分数为 1.0% 的 Gd 元素,合金平均晶粒尺寸由 20 μm 减少至 15 μm ,合金组织得到较明显细化;AZ31-1Gd 镁合金的维氏硬度为 56、抗拉强度为 280 MPa、屈服强度为 186 MPa,分别比 AZ31 镁合金提高了 5.7%,3.7% 和 13.4%,且延伸率没有降低,表明 Gd 能较明显提高 AZ31 镁合金的力学性能;AZ31-1Gd 合金的拉伸断裂具有韧性和脆性混合断裂的特征.

关键词:AZ31;AZ31-1Gd;镁合金

中图分类号:TG146.22

文献标识码:A

生物医用镁合金由于具有可降解、力学性能与人骨接近及成本较低等一系列优点,受到国内外学者广泛关注,是目前生物医用金属材料领域研究开发的热点. AZ31 镁合金具有密度小、比强度高、比弹性模量大及良好的耐腐蚀和加工成形性能,获得了广泛关注. 目前相关学者在改善和提高 AZ31 镁合金性能方面做了大量的研究工作^[1-8],取得了较多的研究成果. 然而, AZ31 镁合金相对较低的力学性能在很大程度上限制了其进一步推广应用. 为了提升 AZ31 镁合金的综合力学性能,研究者主要通过施加外场及改进成形加工方法等手段^[9-11],有效地改善了 AZ31 镁合金的综合力学性能,取得了较好的效果.

近年来,通过添加稀土元素改善 AZ31 镁合金组织和性能的方法受到重视,但研究主要集中在铸态组织及力学性能方面^[12]. Gd 是一种重要的稀土元素,能有效改善镁合金的组织及性能^[13-15]. 为了进一步了解 Gd 元素对生物医用 AZ31 镁合金组织性能的影响,本研究以 AZ31 镁合金为基础,通过加入

质量分数 1.0% 的稀土元素 Gd 进行合金化,研究 Gd 元素对挤压态生物医用 AZ31 镁合金组织性能的影响,为进一步提升和改善生物医用 AZ31 镁合金综合性能以及拓宽其应用范围提供实验基础.

1 实验部分

1.1 试样制备

首先将 AZ31 镁合金和 AZ31+1.0%Gd 镁合金原料分别加热,使其熔化并在 750 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 20 min,然后对熔体进行精炼、搅拌以确保合金元素均匀,再分别将熔体温度降至 690 $^{\circ}\text{C}$,保温 15 min 后浇注于预热温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ 的钢模具中,分别获得 AZ31 和 AZ31-1Gd 镁合金圆棒铸坯. 将圆棒铸坯在 400 $^{\circ}\text{C}$ 下固溶处理 20 h 后机械加工成直径为 100 mm 的挤压棒坯(图 1(a)),然后进行热挤压加工成镁合金棒材(图 1(b)),其中挤压温度为 380 $^{\circ}\text{C}$ 、挤压速度为 1.5 m/min、挤压比为 25.

收稿日期:2018-01-09

^{*} 基金项目:广东省科技计划项目(2013B010102025,2014B010105009)

作者简介:戚文军(1956-),男,上海人,硕士,教授级高工.

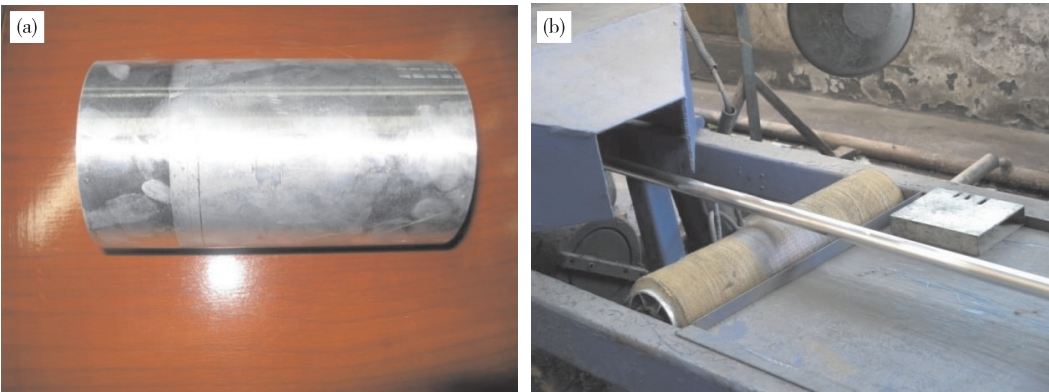


图 1 挤压棒坯和挤压后的棒材

(a)挤压棒坯;(b)挤压后的棒材

Fig.1 The billet and extruded bar

(a)extruded billet;(b)the bar after extrusion

1.2 测试方法

首先镁合金试样需经粗磨、细磨及抛光处理,然后进行化学腐蚀,所用浸蚀剂配比为 6.0 g 的苦味酸+100 mL 的乙醇+20 mL 的乙酸+40 mL 的蒸馏水.用 LEICA-DMI3000M 型金相显微镜观察试样的微观组织;用 JSM-5610LV 型扫描电镜对试样进行成分分析及观察其拉伸断口形貌;用 MH-5L 型维氏硬度计测试镁合金试样的硬度,测试 10 点,取其平均值为试样的硬度,其中加载负荷为 9.8 N,加载时间为 20 s;用 GP-TS2000 型电子万能材料试验机进行室温下试样拉伸力学性能测试,测试 3 次,取其平均值为试样的抗拉强度、屈服强度和延伸率,其中拉伸速率为 2.0 mm/min.

2 结果与讨论

2.1 微观组织

图 2 为 AZ31 和 AZ31-1Gd 镁合金的挤压态组织.从图 2 可见:经大变形热挤压加工后镁合金组织发生了动态再结晶,其中 AZ31 镁合金平均晶粒尺寸为 20 μm ,而 AZ31-1Gd 镁合金由于添加了 Gd 元素,使得合金组织得到细化,其平均晶粒尺寸为 15 μm ;进一步观察可以发现,两种镁合金组织中均存在弥散分布的第二相粒子,且 AZ31-1Gd 镁合金组织中含有更多的第二相粒子,这些第二相粒子主要分布于晶界处.

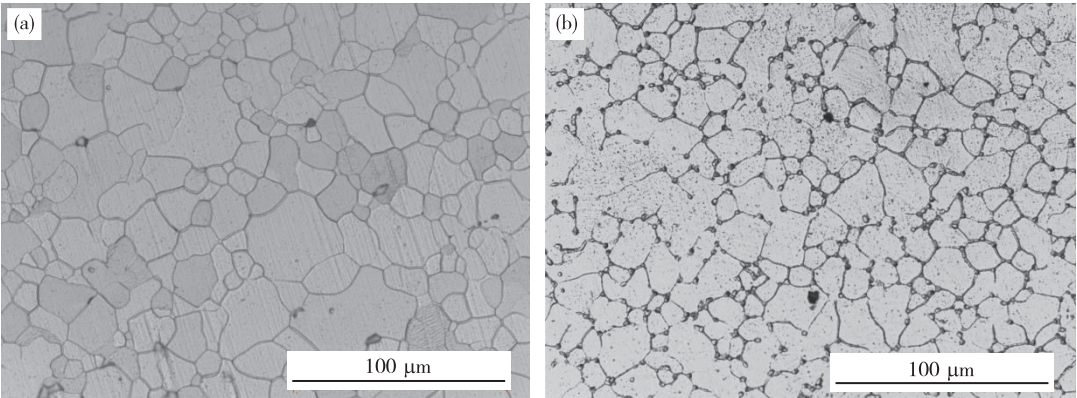


图 2 镁合金的挤压态组织

(a)AZ31;(b)AZ31-1Gd

Fig.2 The microstructures of extruded magnesium alloys

为更好地观察合金中第二相粒子在挤压变形后的形貌及分布,用扫描电镜观察第二相粒子并

进行能谱分析.图 3 为挤压态镁合金的 SEM 图谱.从图 3 可见,镁合金经过热挤压变形后组织中出现

第二相粒子析出,而且 AZ31-1Gd 镁合金中析出相粒子的数量明显增多,并且在组织中呈现小颗粒弥散分布.通过对 AZ31-1Gd 镁合金组织中部分粒子进行能谱分析发现,Al/Gd 原子比值约为 1.75,可

以判断该第二相粒子为 Al_2Gd ^[16].这些第二相粒子为再结晶晶粒的形成提供了大量的外生晶核,从而有效地细化了晶粒,这是挤压态 AZ31-1Gd 镁合金晶粒比 AZ31 镁合金晶粒更细小的重要原因.

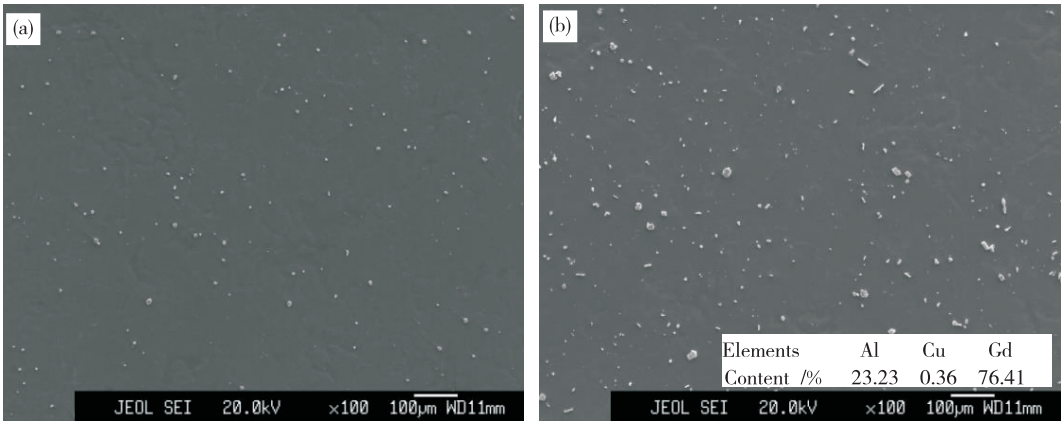


图 3 挤压态镁合金的 SEM 图谱
(a)AZ31;(b)AZ31-1Gd
Fig.3 SEM images of extruded magnesium alloys

2.2 力学性能

室温下挤压态 AZ31 和 AZ31-1Gd 镁合金的力学性能列于表 1.由表 1 可知,AZ31-1Gd 镁合金的维氏硬度为 56、抗拉强度为 280 MPa、屈服强度为 186 MPa,与挤压态 AZ31 镁合金相比,分别提高了 5.7%,3.7%和 13.4%,而且延伸率没有出现降低.表明,添加 Gd 元素能有效地提高生物医用 AZ31 镁合金的综合力学性能.这是因为:(1)AZ31-1Gd 镁合金晶粒直径更小,晶界增多,阻碍位错运动的能力

提高,从而强化了金属的力学性能;(2)晶粒尺寸减小,有利于降低相邻晶粒的应力集中,在强化了金属力学性能的同时也降低了裂纹形成的几率,使材料的韧性得到改善;(3)由于 AZ31 镁合金添加了 Gd 元素,合金组织中生成了大量的高熔点的 Al_2Gd 相,一旦析出形成弥散分布,特别是晶界处存在的 Al_2Gd 相在室温下能起到稳定晶界、防止晶界滑移的作用,同时弥散分布的 Al_2Gd 相通过阻碍位错运动使合金力学性能得到提高.

表 1 挤压态 AZ31 和 AZ31-1Gd 镁合金的室温力学性能
Table 1 Mechanical properties of extruded AZ31 and AZ31-1Gd magnesium alloys at room temperature

合金成分	维氏硬度(HV)	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延伸率/%
AZ31	53	270	164	18
AZ31-1Gd	56	280	186	18.5

2.3 拉伸断口形貌

为了进一步分析 Gd 对生物医用 AZ31 镁合金性能的影响机制,用电子扫描电镜观察 AZ31 和 AZ31-1Gd 镁合金的拉伸断口形貌,图 4 为挤压态镁合金拉伸断口形貌图.从图 4 可以看出,合金的拉伸断面上充满了大小不等的韧窝,且 AZ31-1Gd 合金比 AZ31 合金具有更多的韧窝.这是因为韧窝的数量与晶体中的第二相粒子密切相关,第二相粒子

数量越多、尺寸越小,韧窝就越多,表明室温下挤压态 AZ31-Gd 合金具有韧性断裂的特征.

进一步将图 4(b)中的 A 区域放大并进行 EDS 分析,图 5 为挤压态 AZ31-1Gd 合金拉伸断口 EDS 图.从图 5 可见,AZ31-1Gd 合金拉伸断口组织的某些韧窝底部存在裂纹.对该处进行 EDS 分析可知,这些裂纹的产生主要是由于 Mg-Mn 及 Al-Gd 等第二相粒子.从图 5 还可见:合金断口的某些区域有明

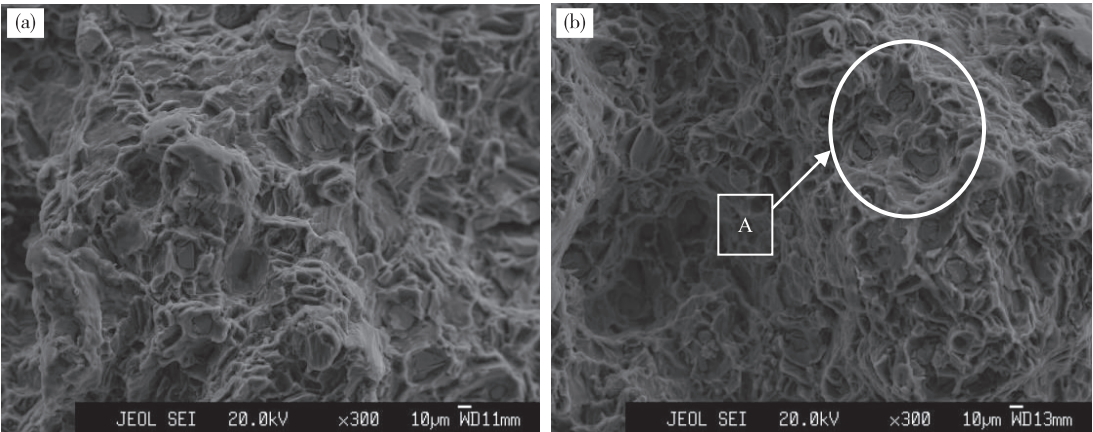
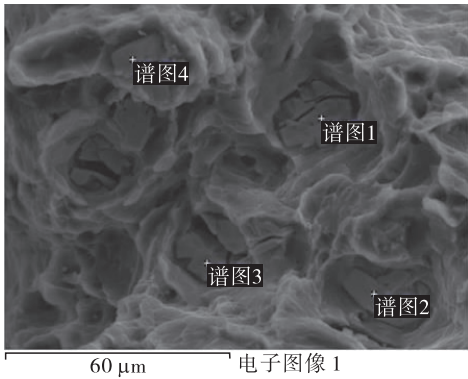


图 4 挤压态镁合金拉伸断口形貌的 SEM 图
(a)AZ31;(b)AZ31-1Gd

Fig. 4 SEM images of tensile fracture surface of extruded magnesium alloys

显的韧窝,该韧窝的形成是由于合金在较粗大的第二相处断裂,第二相粒子脱落造成的;此外,沿第二相/基体的界面、基体中的晶界处均有撕开和断裂的

痕迹,表明 AZ31-1Gd 合金的拉伸断裂具有韧性和脆性混合断裂的特征.



处理选项:已分析所有元素(已归一化),按质量百分比显示所有结果

谱图	在状态	Mg	Al	Mn	Cu	Gd	总计
谱图 1	是	15.69	18.00	35.40	—	30.91	100.00
谱图 2	是	18.61	—	40.19	—	41.20	100.00
谱图 3	是	13.75	—	43.46	—	42.79	100.00
谱图 4	是	4.77	30.29	33.98	0.05	30.91	100.00
最大	—	18.61	30.29	43.46	0.05	42.79	—
最小	—	4.77	18.00	33.98	0.05	30.91	—

图 5 挤压态 AZ31-1Gd 合金拉伸断口 EDS

Fig.5 EDS analysis of fracture surface of extruded AZ31-1Gd alloy

3 结 论

(1)在 AZ31 镁合金中添加质量分数为 1.0%的 Gd 元素,合金的平均晶粒尺寸由 20 μm 减少至 15 μm,合金组织明显得到细化.

(2)由于 AZ31-1Gd 镁合金组织中存在大量的弥散分布的第二相粒子,这些第二相粒子主要分布于晶界处,有效地提高了生物医用 AZ31 镁合金的综合力学性能. AZ31-1Gd 镁合金的维氏硬度为 56、抗拉强度为 280 MPa、屈服强度为 186 MPa,与 AZ31 镁合金相比分别提高了 5.7%, 3.7% 和 13.4%,而延伸率没有降低.

(3)AZ31-1Gd 合金的拉伸断裂具有韧性和脆性混合断裂的特征.

参考文献:

[1] ISIAIAH A,CHRISTOPHER Z M,HELEN H L,et al. Mechanical behaviour of biodegradable AZ31 magnesium alloy after long term in vitro degradation[J]. Materials Science and Engineering C,2017,77:1135-1144.

[2] HAO H,LIU X T,FANG C F,et al. Effect of in-situ Al₂Y particles on the as-cast/as-rolled microstructure and mechanical properties of AZ31 alloy[J]. Materials Science and Engineering A,2017,698:27-35.

[3] MA R,ZHAO Y Q,WANG Y N. Grain refinement and mechanical properties improvement of AZ31-Mg alloy

- sheet obtained by two-stage rolling[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 691: 81-87.
- [4] SONG B, PAN H C, CHAI L J, et al. Evolution of gradient microstructure in an extruded AZ31 rod during torsion and annealing and its effects on mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 689: 78-88.
- [5] HU H J, LIU Y, ZHANG D F, et al. The influences of extrusion-shear process on microstructures evolution and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 695: 1088-1095.
- [6] LI L, MURÁNSKY O, FLORES-JOHNSON E A, et al. Effects of strain rate on the microstructure evolution and mechanical response of magnesium alloy AZ31 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 684: 37-46.
- [7] HUANG H, ZHANG J. Microstructure and mechanical properties of AZ31 magnesium alloy processed by multi-directional forging at different temperatures [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 674: 52-58.
- [8] WANG J, ZHANG D X, LI Y, et al. Effect of initial orientation on the microstructure and mechanical properties of textured AZ31 Mg alloy during torsion and annealing[J]. *Materials & Design*, 2015, 86: 526-535.
- [9] PAN F S, WANG Q H, JIANG B, et al. An effective approach called the composite extrusion to improve the mechanical properties of AZ31 magnesium alloy sheets [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, 655: 339-345.
- [10] HAN T Z, HUANG G S, WANG Y G, et al. Enhanced mechanical properties of AZ31 magnesium alloy sheets by continuous bending process after V-bending [J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2016, 26(1): 97-102.
- [11] XU C, LI Y N, RAO X H. Effect of electropulsing rolling on mechanical properties and microstructure of AZ31 magnesium alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(12): 3777-3784.
- [12] 王火清, 宫娜. Sm对AZ31镁合金力学性能的影响[J]. *轻合金加工技术*, 2017, 45(11): 57-62.
- [13] HUANG Z H, QI W J, XU J. Effects of Gd on microstructure and mechanical property of ZK60 magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 13(9): 2568-2576.
- [14] YANG M B, HOU M D, ZHANG J, et al. Effects of Ce, Y and Gd additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3Sn-2Sr magnesium alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(8): 2497-2506.
- [15] POURBAHARI B, EMAMY M, MIRZADEH H. Synergistic effect of Al and Gd on enhancement of mechanical properties of magnesium alloys[J]. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017, 27(2): 228-235.
- [16] 黄鸿归, 戚文军, 黄正华. 超声处理及Gd复合作用对AZ31组织和性能的影响[J]. *铸造技术*, 2012, 33(1): 29-32.

Effect of Gd on microstructure and mechanical properties of biomedical AZ31 magnesium alloy

QI Wenjun, GAN Chunlei, HUANG Honggui, HUANG Zhenghua

Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, China

Abstract: In the present work, the effects of Gd on microstructure and room-temperature mechanical properties of as-extrusion biomedical AZ31 magnesium alloy was investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy, and measurements of tensile strength. The results show that the average grain size of the AZ31 magnesium alloy with the addition of 1.0 wt. %Gd was reduced from 20 μm to 15 μm compared with that of the AZ31 magnesium alloy. The Vickers hardness, the ultimate tensile strength and the yield strength of the AZ31-1Gd magnesium alloy are 56, 280 MPa and 186 MPa, increasing by 5.7%, 3.7% and 13.4% respectively. However, elongation of the AZ31-1Gd magnesium alloy did not reduce. It is indicated that the addition of 1.0wt. %Gd can significantly improve the mechanical properties of AZ31 magnesium alloy. The tensile fracture surface for the AZ31-1Gd magnesium alloy revealed characteristics of toughness and brittle mixed fracture.

Key words: AZ31; Gd; magnesium alloy