

Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 生物镁合金不同速度挤压后组织性能研究

张文鑫^{1,2}, 孙毅^{1,2}, 许春香^{1,2}, 张金山^{1,2}, 贾庆功^{1,2}, 宽军^{1,2}

(1. 先进镁基材料山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

摘要: 采用常规铸造法制备了 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 生物镁合金。研究了在不同正挤压速度(10、30、60、90 mm/min)下挤出的变形镁合金显微组织和力学性能的影响。结果表明: 随着挤压速度的增大, 动态再结晶晶粒尺寸增大, 未动态再结晶区域减少。不同挤压速度影响第二相的形态和分布, 进而影响动态再结晶的发生。织构随着挤压速度的增大而减弱。随着挤压速度的增大, 合金的塑性增强, 抗拉强度减小。在挤压速度为 60 mm/min 时, 综合力学性能良好。抗拉强度为 270 MPa, 伸长率 19.6%。

关键词: 挤压速度; 动态再结晶; 织构; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2244-07

变形镁合金一直是材料领域研究的热点。变形镁合金可通过动态再结晶来得到细小的等轴晶, 获得比铸态更加优良的综合性能。常见的变形手段主要有轧制、锻造、压缩、等通道转角挤压、正挤压^[1-5]等。而正挤压由于其成本低, 挤出的合金综合性能优越, 工业应用性较高而受到众多学者的广泛研究。此外, 挤压参数对合金的综合性能有着很大的影响。挤压比、温度和挤出速度等挤压变量对动态再结晶(DRX)行为和显微组织的影响尤为显著^[6]。近年来, 有很多研究学者对挤压工艺参数进行了一定的研究^[7-12], 但相比其它挤压参数而言, 挤压速度由于对挤压合金性能的影响较小而研究不够广泛。

Mg-Zn-Y 系生物镁合金具有良好的机械及耐腐蚀性能。研究学者通过添加各种生物合金元素, 如 Ca、Zr、Nd 等使合金性能进一步提升。Hänzi^[13]等人开发了一种具有良好机械性能的新型生物镁合金材料 Mg-2Y-Zn, 在进行细胞毒性和动物体内植入试验中发现这种含 Y 镁合金具有良好的生物相容性。Jun^[14]等人发现在 Mg-Zn-Y 合金中添加一定含量的 Ca, 不仅能细化 α -Mg, 还能增加合金中相的热稳定性。Zr 有细化晶粒的作用, 适量的添加可以提升镁合金的力学性能, 而且对人体无毒害作用^[15]。本实验充分考虑了合金的力学性能和生物相容性, 优选出了 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 生物镁合金, 通过热挤压变形处理进一步提升其力学性能。挤压温度选择 300 °C,

挤压速率分别选择 10、30、60 和 90 mm/min。研究不同挤压速率对合金显微组织及力学性能的影响, 从而选择出最佳挤压参数, 为开发最佳的生物可降解变形镁合金做出一定的理论基础。

1 实验

实验合金 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 在高频电阻炉中熔炼获得, 熔炼过程中采用活性气体保护(99%SF₆+1%CO₂), 精炼化处理并保温 20 min 后, 将合金浇入金属模具中获得直径 40 mm 的铸锭。合金挤压前在 TF-1200X 型热处理炉中进行均匀化处理, 抽真空后通高纯氩气进行气体保护, 均匀化处理温度 400 °C, 时间 24 h。

挤压实验采用的是天津锻压机厂生产的 YA32-200A 四柱液压机, 挤压比 16:1, 挤压温度 300 °C, 挤压速度分别选择 10、30、60 和 90 mm/min。挤压后的合金经 3 g 苦味酸、10 mL 水、10 mL 乙酸、50 mL 乙醇进行腐蚀后采用 Leica DM2700-M 型光学显微镜观察试样金相组织; 晶粒尺寸和动态再结晶体积分数用 Image-Pro plus6.0 软件进行计算; 采用电子背散射分析仪(EBSD)对经过电解抛光的变形镁合金试样进行晶粒间取向分析以及织构分析; 采用配备能谱(EDS)仪的扫描电子显微镜(SEM, MIRA3-TESCAN)进行相组成和分析, 在背散射模式下观察断口形貌; 采用 DNS100

收稿日期: 2018-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(51574175, 51474153)

作者简介: 张文鑫, 男, 1991 年生, 硕士生, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 18641880358@163.com

型电子万能试验机进行拉伸实验, 型号切割成 $18\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 的片状, 拉伸速度为 0.2 mm/min 。

2 结果与讨论

2.1 挤压速度对合金显微组织的影响

图 1 给出了不同挤压速度 (平行于挤压方向) 下合金的金相组织。由挤压合金的纵截面可看出, 挤压态合金显微组织由细小的动态再结晶晶粒区以及长条状的未动态再结晶区域组成。与铸态组织相比, 挤压后合金的晶粒尺寸大大减小, 平均晶粒尺寸分别为

0.68 、 0.85 、 1.61 和 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ (图 2a), 表明合金在挤压后发生了动态再结晶。随着挤压速度的提高, 动态再结晶体积分数整体呈上升趋势, 经过软件计算出体积分数分别为 75.5% 、 69.8% 、 95.6% 和 93.5% (图 2b), 说明当挤压速度比较低时, 挤压过程中产生的应变能较低, 合金只发生部分动态再结晶。由金相照片可知, 当挤压速度在 60 mm/min 以上时, 挤压态合金动态再结晶的发生较为完全。

图 3 为不同速度挤压后合金的 XRD 图谱。图 4 为不同挤压速度下的 SEM 照片以及第二相的 EDS 分析。

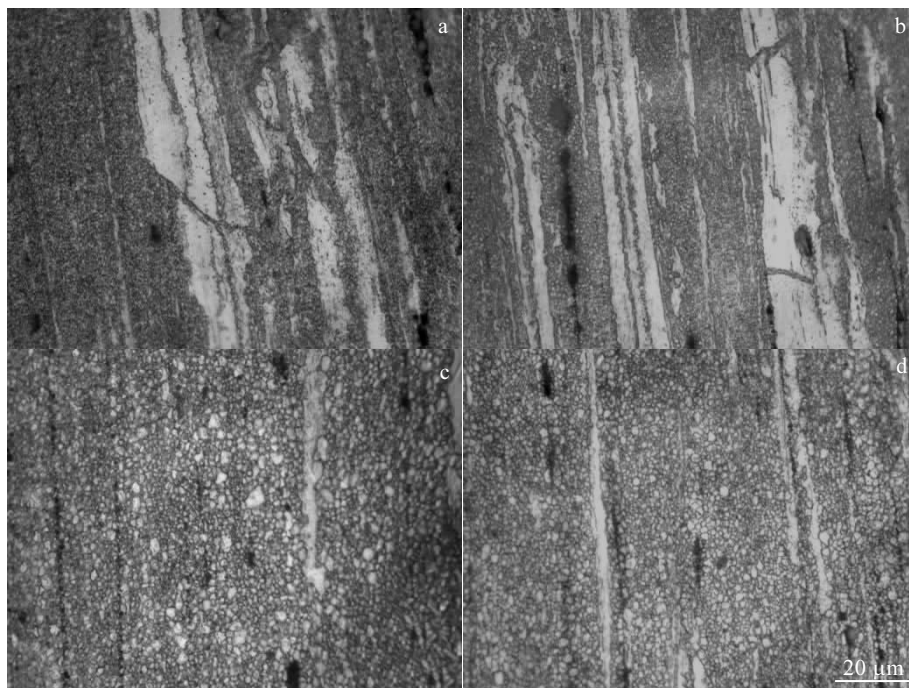


图 1 不同挤压速度下合金 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 的显微组织

Fig.1 Optical micrographs Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca alloy extruded at different extrusion speeds: (a) 10 mm/min , (b) 30 mm/min , (c) 60 mm/min , and (d) 90 mm/min

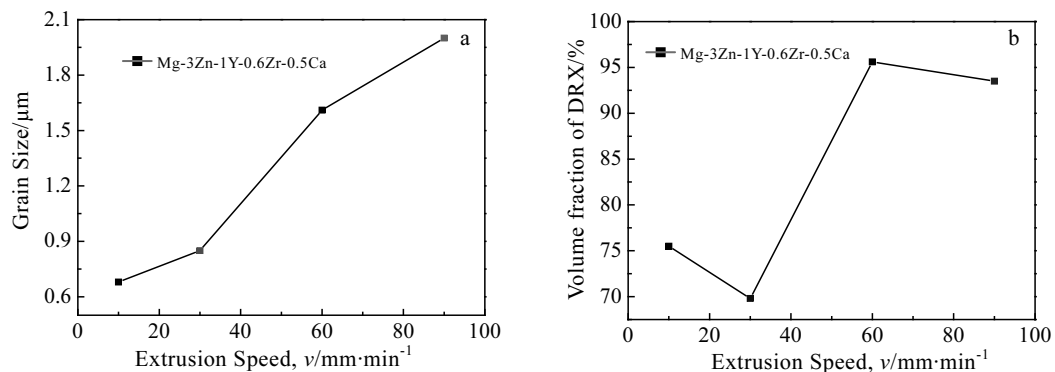


图 2 不同挤压速度下合金的晶粒尺寸和平均动态再结晶体积分数统计

Fig.2 Effects of extrusion speed on the grain size (a) and average grain size volume fraction of the DRXed grains (b) of the Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca alloys

相比金相组织照片，挤压态合金的 SEM 照片更能清楚地看出第二相的分布和形态。结合 XRD 以及 EDS 分析可知，挤压态合金中第二相主要为 $MgZn_2$ 相、准晶 I 相(Mg_3YZn_6)和少量含 Ca 相 ($Ca_2Mg_6Zn_3$)。准晶相由于热稳定性比较高，在挤压过程中被拉长，在 SEM 照片中显示为亮白的长条状，但也有少量准晶相被挤碎成块状。挤压态下暗灰色的块状相为含 Ca 相，其数量比准晶相要少。 $MgZn_2$ 相弥散分布在镁基体中，呈点状分布。可以看出，大部分第二相分布在动态再结晶区域，说明第二相的析出可以促进动态再结晶的发生。挤压速度对第二相析出的形态和分布影响不大。但较慢的挤压速度可以将第二相充分挤碎，使得第二相在合金中分布较少，这也可能是未动态再结晶区域较多的原因之一。

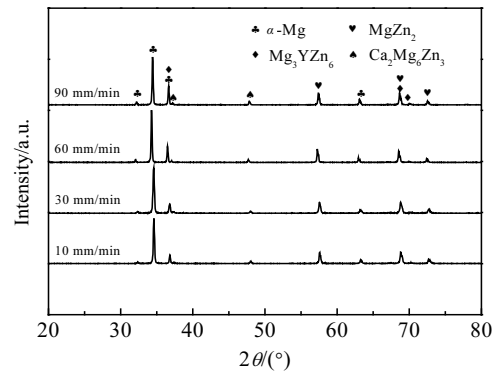


图 3 不同速度挤压后合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of alloys at different extrusion speeds

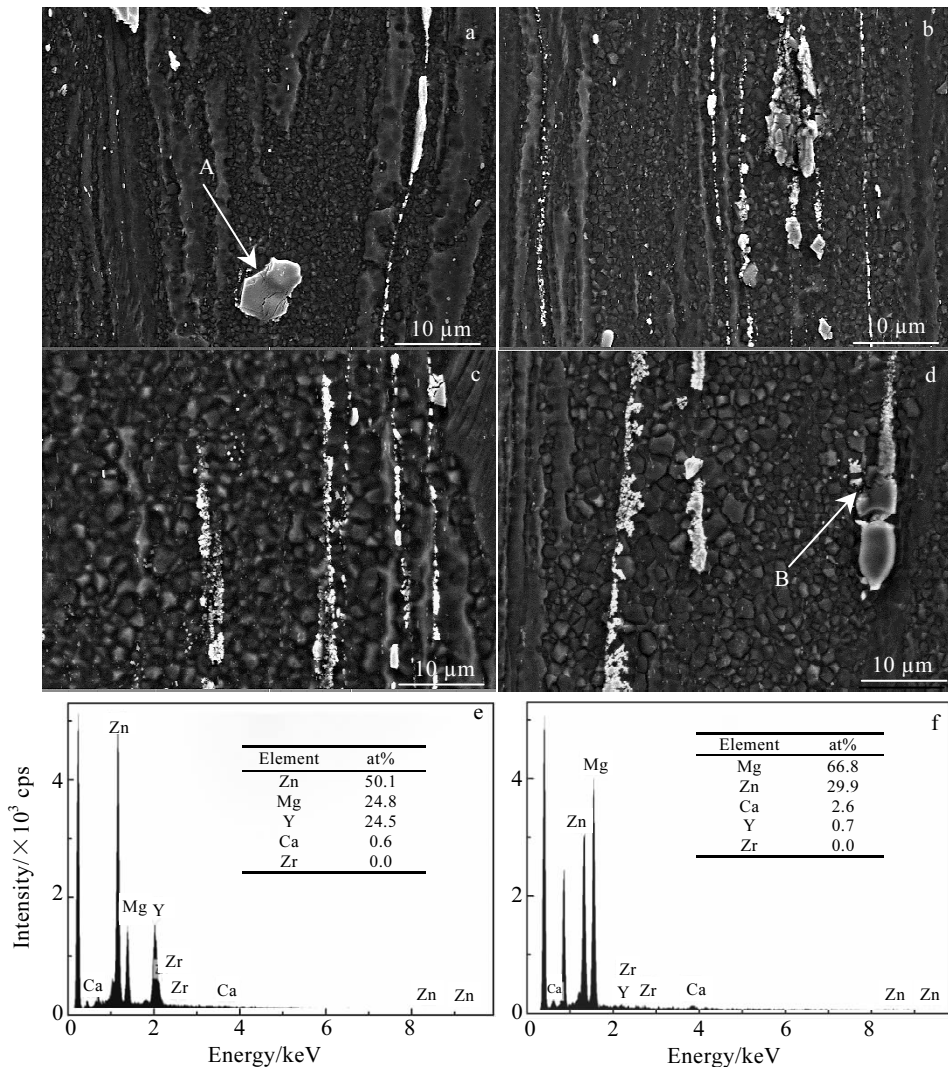


图 4 不同挤压速度下 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 合金的 SEM 照片以及 EDS 能谱

Fig.4 SEM images (a~d) and EDS analysis (e, f) of alloys at different extrusion speeds: (a) 10 mm/min, (b) 30 mm/min, (c) 60 mm/min, (d) 90 mm/min; (e) EDS spectrum of point A in Fig.4a, (f) EDS spectrum of point B in Fig.4d

2.2 挤压速度对合金组织的影响

为进一步阐述挤压速度对合金显微组织的影响, 采用 EBSD 分析测试方法对挤压后的合金进行分析。图 5 比较了 2 种挤压速度下 (10、60 mm/min) 合金的极图和反极图。不同的颜色代表了不同的晶粒取向。如果晶粒间颜色相近, 说明晶粒之间的取向差较小, 合金表现为各向异性。反之取向差较大, 合金表现为各向同性。从取向图和极图可以看出, 当挤压速度较小(图 5a、5c)时, 挤压后大部分晶粒的(0001)基面平行于挤压方向, 小部分区域发生了动态再结晶, 晶粒非常细小。此时的织构强度最大为 31.85, 表现了较强的择优取向。当挤压速度较大(图 5b、5d)时, 动态再结晶较为完全, 合金晶粒取向随机分布, 织构强度减小为 9.29, 织构显著弱化。

图 6 统计了 2 种挤压速度下合金的晶粒取向角分布以及史密斯因子大小。从图 6a、6b 可以看出, 随着挤压速度的增大, 挤压后合金组织中小角度晶界 (LAGBs<15°) 所占比例逐渐减小, 大角度晶界 (LAGBs>15°) 所占的比例逐渐变大。由于在较高的挤压速度下, 动态再结晶发生较为完全, 而且镁合金的

层错能较低, 滑移系较少以及晶界扩散速度较高, 所以其大、小角度晶界所占比例的变化主要决定于挤压变形过程再结晶的充分程度^[16]。图 6c、6d 为不同挤压速度下合金史密斯因子分布图。经过统计, 挤压速度较小的平均史密斯因子为 0.45, 挤压速度较大时平均史密斯因子为 0.67。在塑性变形过程中, 孪晶和滑移系的启动通常遵循史密斯定律, 即史密斯因子大的微观变形模式先启动。表明当挤压速度较大时, 合金更容易变形。

2.3 挤压速度对合金力学性能的影响

图 7 为不同挤压速度下 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 合金的应力应变曲线。从图中可以很明显的看出, 随着挤压速度的增大, 合金的抗拉强度和屈服强度逐渐减小, 伸长率却逐渐增大。挤压速率为 10 mm/min 时, 抗拉强度达到本组最高 325 MPa, 伸长率接近 12%。当挤压速率为 60 mm/min 时, 抗拉强度降为 270 MPa, 屈服强度为 255 MPa, 伸长率达到 19.6%。挤压态合金的强度大小受到晶粒度、第二相析出以及织构等因素综合作用的影响^[17]。根据齐纳-霍洛蒙(Zener-Hollomon)参数^[18], 动态再结晶晶粒尺寸 d 与热变形参数之间有如下关系:

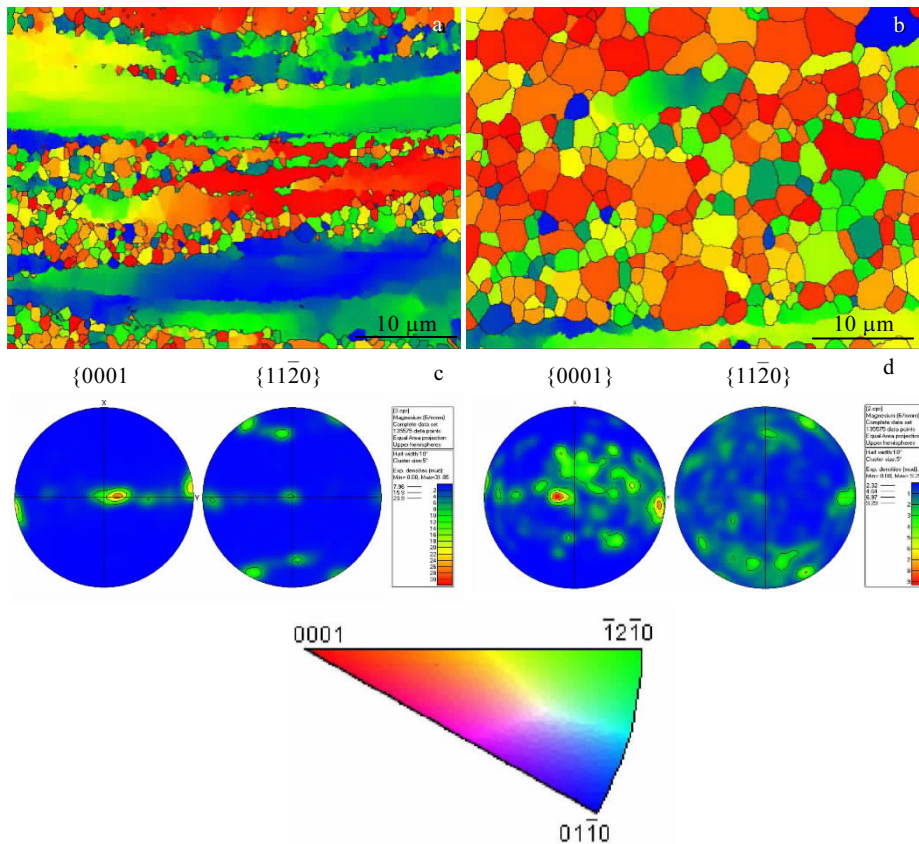


图 5 不同挤压速度下合金的反极图和极图

Fig.5 IPFs and PFs of Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca alloy extruded at different extrusion speeds: (a, c) 10 mm/min and (b, d) 60 mm/min

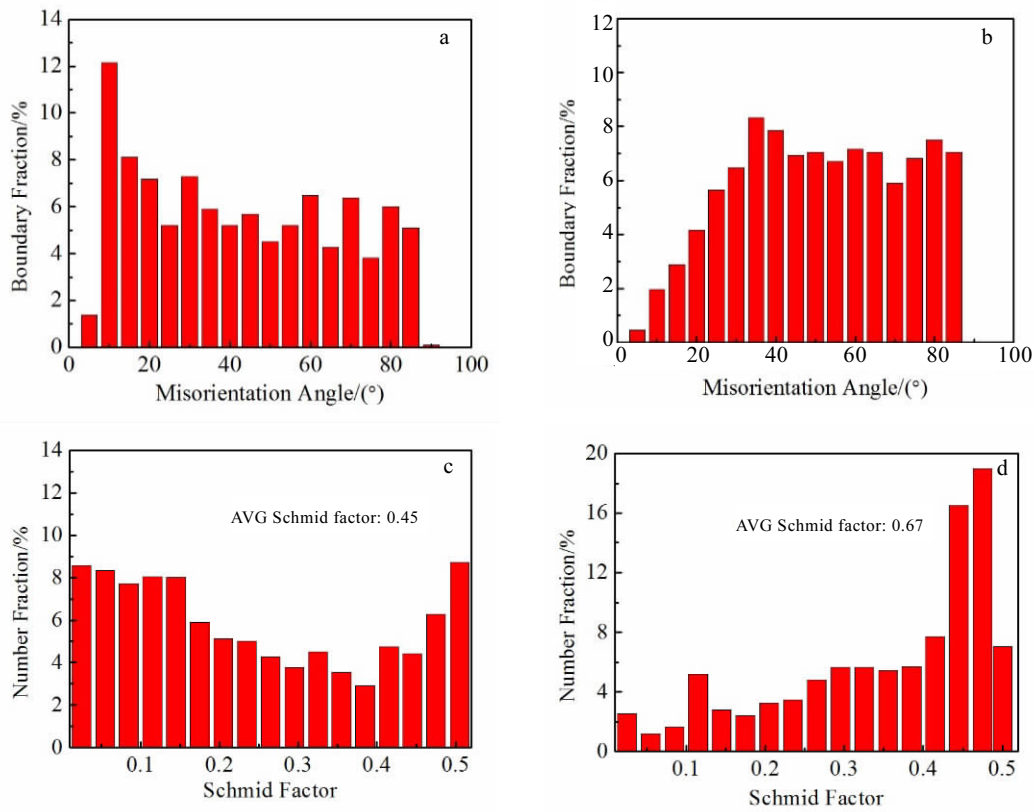


图 6 不同挤压速度下合金的取向差角分布图和史密斯因子

Fig.6 Misorientation angle (a, b) and Schmid factors (c, d) of Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca alloy extruded at different extrusion speeds: (a, c) 10 mm/min and (b, d) 60 mm/min

$$Zd^m = A \tag{1}$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \tag{2}$$

式中, m 为幂指数, A 为常数, $\dot{\epsilon}$ 为应变速率, 与实验中挤压速度成正比, Q 为激活能, R 为气体常数, T 为绝对温度。可以推出, 随着挤压速度的增大, 变形产生的热量增高, 动态再结晶晶粒尺寸增大。由霍尔-佩奇公式:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{1/2} \tag{3}$$

可知, 屈服强度与晶粒尺寸成反比。因此, 挤压速度越高, 平均晶粒尺寸越大, 屈服强度就越小。挤压过程中伴随着第二相的拉长、破碎和析出。这些动态析出或破碎的第二相能起到弥散强化的作用, 对合金中位错起到钉扎和阻碍作用。较慢的挤压速度可以使合金中第二相充分破碎, 分布更为弥散^[19]。除此之外还有织构对合金强度的影响, 强基面织构有助于提高沿着挤压方向的合金强度, 但是对合金的塑性不利^[20,21]。由图 5 得出, 织构随挤压速度的增大而减弱, 从而导致合金抗拉强度降低。

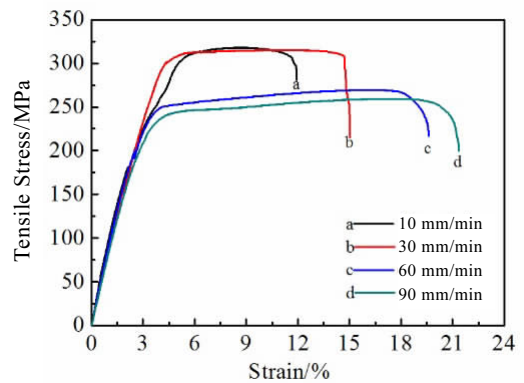


图 7 不同挤压速度下合金的应力-应变曲线

Fig.7 Stress-strain curves of as-extruded Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca alloys

随着挤压速度的增加, 合金的伸长率增大, 其原因可从图 8 的断口形貌中分析可得。当挤压速度较小时, 断口中有较为明显的撕裂棱, 韧窝数量较少, 且

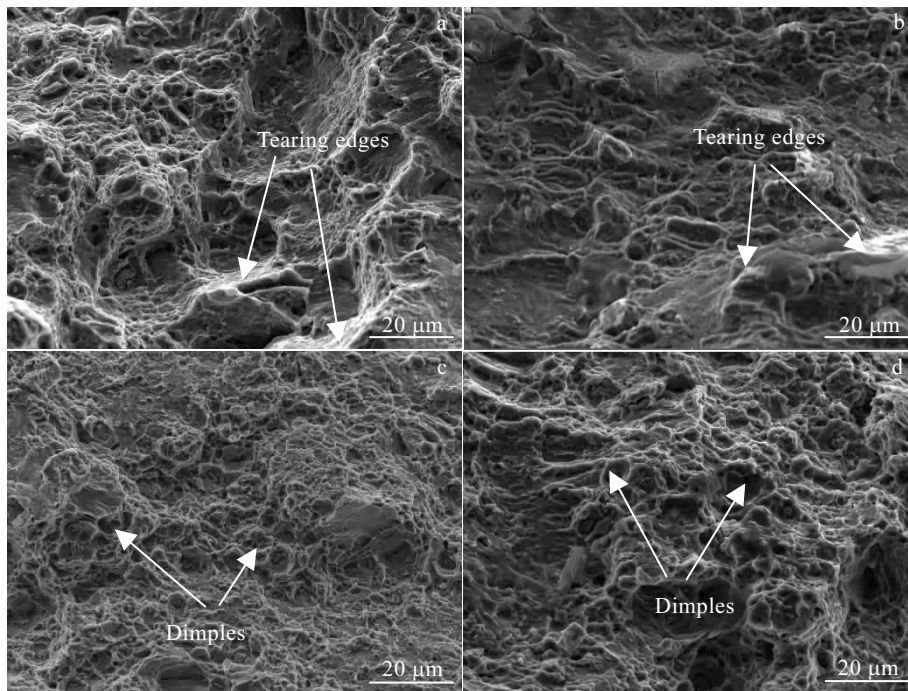


图8 不同挤压速度下合金的断口形貌

Fig.8 Tensile fracture SEM morphologies of as-extruded alloys at different extrusion speeds: (a)10 mm/min, (b) 30 mm/min, (c) 60 mm/min, and (d) 90 mm/min

断裂面中孪晶处附近有较多裂纹；当挤压速度增大，合金断口中的韧窝数量急剧增多，逐渐表现为塑性断裂的特征。从图8c可以看出，韧窝中有断裂的第二相产生。除此之外，由史密斯因子分布（图6c、6d）可知，挤压速度大的史密斯因子较大，滑移系越容易开动，因此较高的挤压速度可以使合金的塑性提高。

挤压态合金的断裂机理有很多种，其中一种较为合理的解释为孪晶断裂。孪晶主要分布在非动态再结晶区域。挤压速率较低时，非动态再结晶体积分数较大，孪晶分布较多。而在拉伸过程中孪晶界是主要的裂纹源^[22,23]，因此，低速挤压的合金断裂机制主要为孪晶断裂；挤压速率较大时，孪晶减少，合金中的第二相破碎不均匀，主要呈长条状或大块状分布，在发生大的塑性变形时，大量位错滑移到第二相周围，产生较大的应力集中，导致裂纹萌生。因此，挤压速度较大的合金断裂主要为第二相韧窝断裂。

3 结论

1) 挤压变形显著细化 Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca 生物镁合金的晶粒。随着挤压速度的增加，动态再结晶晶粒尺寸增大，非动态再结晶区域减少。

2) 挤压速度影响合金的组织强弱。随着挤压速度的增加，挤压后合金组织中的大角度晶界所占的比例

增大，动态再结晶变得充分，织构强度减弱。

3) 随着挤压速度的增大，合金的抗拉强度减小，伸长率增大。当挤压速度为 60 mm/min 时，合金的抗拉强度为 270 MPa，屈服强度为 255 MPa，伸长率为 19.6%，其综合性能较为优良。

参考文献 References

- [1] Chen Bin, Lin Dongliang, Zeng Xiaoqin *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(4): 613
- [2] Xu S W, Zheng M Y, Kamado S *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 549: 60
- [3] Nie Jianfeng. *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2012, 43: 3891
- [4] Chen Chao, Chen Jihua, Yan Hongge *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 100: 58
- [5] Nie K B, Deng K K, Wang X J *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2015, 624: 157
- [6] Bohlen J, Yi S, Letzig D *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2010, 527(26): 7092
- [7] Liu Ying(刘莹), Wang Bingde(王炳德), Wang Zhongtang(王忠堂). *Transactions of Materials and Heat Treatment (材料热处理学报)*[J], 2011, 32(5): 51
- [8] Zhang X, Yuan G, Mao L *et al.* *Journal of the Mechanical*

- Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 7(1): 77
- [9] Zhang B, Geng L, Huang L *et al. Scripta Materialia*[J], 2010, 63(10): 1024
- [10] Li D Q, Wang Q D, Ding W J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(7): 1311
- [11] Zhang Tielei, Ji Zesheng, Wu Shuyang. *Materials & Design*[J], 2011, 32(5): 2742
- [12] Tang Wenqin, Huang Shiyao, Zhang Shaorui *et al. Journal of Materials Process Technology*[J], 2011, 211(7): 1203
- [13] Hänzi A C, Gerber I, Schinhammer M *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(5): 1824
- [14] Jun J H, Park B K, Kim J M *et al. Materials Science Forum* [J], 2005, 488: 107
- [15] Peng Zhuokai, Zhang Xinming, Chen Jianmei *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (中国有色金属学报)[J], 2005, 15(6): 917
- [16] Liang Shujin(梁书锦), Wang Xin(王欣), Liu Zuyan(刘祖岩) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1276
- [17] Zhang X B, Yuan G Y, Wang Z Z. *Materials Science & Technology*[J], 2013, 29(1): 111
- [18] Li W J, Deng K K, Zhang X *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 677: 367
- [19] Yu H, Park S H, You B S *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 598(3): 396
- [20] Wang C J, Deng K K, Nie K B *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 656: 102
- [21] Bohlen J, Nürnberg M R, Senn J W *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(6): 2101
- [22] Jiang M G, Xu C, Nakata T *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 678: 329
- [23] Fang Daqing(房大庆), Liang Chao(梁超), Zhang Kewei(张克维) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1110

Microstructure and Properties of Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca Bio-magnesium Alloy Extruded at Different Speeds

Zhang Wenxin^{1,2}, Sun Yi^{1,2}, Xu Chunxiang^{1,2}, Zhang Jinshan^{1,2}, Jia Qinggong^{1,2}, Kuan Jun^{1,2}

(1. Shanxi Key Laboratory of Advanced Magnesium-based Materials, Taiyuan 030024, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The Mg-3Zn-1Y-0.6Zr-0.5Ca bio-magnesium alloy was prepared by a conventional casting method. The effects of the microstructures and mechanical properties of alloys extruded at different extrusion speeds (10, 30, 60 and 90 mm/min) were investigated. The results show that the size of dynamic recrystallization grains increases, and the area of non-dynamic recrystallization decreases with the increase of the extrusion speeds. Extrusion speeds affect the morphology and distribution of the precipitation, and thus influence the occurrence of dynamic recrystallization in turn. Texture decreases with the increase of the extrusion speed. As the extrusion speed increases, the ductility of the alloy increases but the tensile strength decreases. The alloys exhibits excellent comprehensive performance, whose tensile strength and elongation are 270 MPa and 19.6%, respectively, when the extrusion speed is 60 mm/min.

Key words: extrusion speed; dynamic recrystallization; texture; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Xu Chunxiang, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: xuchunxiang2012@126.com