

Ag 对 Mg-4Zn-0.5Sr 合金显微组织与力学性能的影响

高志贤¹ 卞建从² 陈 斌³ 万 鹏³ 吴慧舒³ 李卫荣⁴ 刘福生¹ 李润霞³

(1.深圳大学材料学院; 2.沈阳工业大学材料科学与工程学院; 3.东莞理工学院材料科学与工程学院;
4.镁安镁业科技有限公司)

摘 要 研究了 Ag 含量对 Mg-4Zn-0.5Sr 合金组织与性能的影响。通过光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、万能试验机、X 射线衍射仪(XRD)和能谱仪对合金的显微组织、拉伸断口形貌、力学性能和物相进行分析。结果表明,合金组织主要由基体 α -Mg、晶界上错落分布的点状 MgZn 相、长条状的 $Mg_{17}Sr_2$ 相和短粗状 Mg_4Ag 相组成。随着 Ag 含量增加,合金晶粒尺寸先增大后减小,力学性能呈现先增加后减小的趋势。当 Ag 含量为 0.5% 时,合金晶粒尺寸最小,为 83.28 μm ,此时合金的抗拉强度达到 182 MPa,屈服强度为 102 MPa,伸长率为 13.81%。

关键词 镁合金; Ag; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TG146.22; TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.015

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Ag on Microstructure and Mechanical Properties of Mg-4Zn-0.5Sr Alloy
Gao Zhixian¹, Bian Jiancong², Chen Bin³, Wan Peng³, Wu Huishu³, Li Weirong⁴, Liu Fusheng¹, Li Runxia³
(1.College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University; 2.School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology; 3.School of Materials Science and Engineering, Dongguan Unievrsity of Technology; 4.Meí'an Magnesium Science and Technology Co., Ltd.)

Abstract: The effects of Ag content on microstructure and properties of Mg-4Zn-0.5Sr alloys were investigated. The microstructure, tensile fracture morphology, mechanical properties and phase of the alloy were analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), universal testing machine, X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive spectrometer. The results show that the microstructure of the alloy is mainly composed of α -Mg matrix, dotted MgZn phase of staggered distribution, elongated $Mg_{17}Sr_2$ phase and short coarse Mg_4Ag phase distributed at grain boundaries. With the increase of Ag content, the grain size of the alloy is increased firstly and then decreased, and the mechanical properties of the alloy is increased firstly and then decreased. When Ag content is 0.5%, the grain size of the alloy reaches 83.28 μm , and the alloy presents desirable mechanical properties with maximum tensile strength of 182 MPa, yield strength of 102 MPa and elongation of 13.81%.

Key Words: Magnesium Alloy, Ag, Microstructure, Mechanical Properties

镁合金是密排六方结构,具有比强度高、韧性好、加工性能好等特点^[1,2],并且可在人体中自然降解,避免了二次手术,可替代部分传统不锈钢钉、钛钉等不可降解产品。因此镁及其合金作为生物医用金属材料,得到研究者的关注。国内开发了可生物降解的纯镁骨钉,其拥有与骨组织相近的力学性能,并且可以很好地避免应力遮挡效应。溶质原子 Zn 在镁中的最大固溶度为 6.2% 左右^[3],合金中含有少量的 Zn,可以提高合金力

学性能。于景媛等^[4]通过粉末冶金法制备 Mg-Zn 合金,发现镁合金的耐蚀性能和力学性能得到改善,然而 Mg-Zn 合金仍然具有局限性。在合金中, Sr 可细化晶粒,提高镁合金的强度, TIE D^[5] 在 Mg-4Zn 合金中添加 Sr,通过流变处理,使合金的力学性能得到提高;白聿钦等^[6]发现在镁合金中添加 Ag 能够改善合金的力学性能和显微组织,使镁合金在人体中表现出良好的抗菌性和生物相容性^[7],因此,在 Mg-Zn-Sr 合金的基础

收稿日期:2021-12-18;修改稿收到日期:2022-02-10
基金项目:广东省重点领域研发计划资助项目(2020B010186002);东莞市社会科技发展(重点)项目(2020507140148)
第一作者简介:高志贤,男,1995 年出生,硕士研究生,广东深圳(222000),E-mail:471634747@qq.com
通信作者:李润霞,女,1971 年出生,教授,广东东莞(523808),E-mail:runxiali@163.com
引用格式:高志贤,卞建从,陈斌,等. Ag 对 Mg-4Zn-0.5Sr 合金显微组织与力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(8):996-999.
GAO Z X, BIAN J C, CHEN B, et al. Effects of Ag on microstructure and mechanical properties of Mg-4Zn-0.5Sr alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(8):996-999.

上加入 Ag 具有良好的前景。但目前,Ag 含量对 Mg-Zn-Sr 系合金组织与性能影响的研究报道很少。本课题探究 Ag 含量对 Mg-4Zn-0.5Sr 合金组织与性能的影响,旨在为后续新型生物医用镁合金的开发应用提供参考。

1 试验材料与方法

试验原材料采用质量分数均为99.99%的 Mg、Zn 锭和 Ag 丝,以及 Mg-20Sr 中间合金。在熔炼前,所有的原料均需进行干燥以及用钢刷去除表面氧化膜,以减少熔炼过程中的杂质。在 KWG-15-19 坩埚熔炼炉中进行熔炼,将坩埚预热到 300 ℃,然后在坩埚内外刷上适当厚度的 ZnO 涂料,避免合金在熔炼过程中粘附坩埚。将配好的镁锭放入坩埚,在 500 ℃下保温 2 h 后通入 N₂+SF₆混合气体,在保护气氛下,将温度升至 780 ℃,待镁锭熔化后打渣,静置 20 min 后加入 Ag 丝至熔化,捞渣,降温至 720 ℃加入 Mg-20Sr 中间合金至熔化后捞渣,随后加入 Zn 锭至熔化。静置 30 min 后,浇入预热至 300 ℃的陶瓷型中。最后取出合金截取试样进行组织与力学性能测试。

采用 WGW-100H 型万能试验机进行拉伸测试,拉伸速率为 1 mm/min;采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行物相分析,扫描速率为 4°/min,扫描角度范围为 10°~80°。合金试样分别经 600、1200、2000 号 SiC 水磨砂纸打磨,然后分别使用 DCA 抛光布对其进行粗抛,抛光液使用 1 μm 的金刚石抛光液,5 min 后用 Chem 抛光布进行精抛,使用 Al₂O₃ 抛光液,时长 2 min,随后用无水乙醇清洗,用高压气枪吹干,避免氧化。腐蚀前用无水乙醇进行清洗,保证试样表面光洁。腐蚀采用 5% 的硝酸酒精液,腐蚀后,先用清水,后无水乙醇清洗、吹干。采用 GX51 倒置金相显微镜和 GemimiSEM 300 场发射扫描电镜(SEM)进行显微组织观察与分析,使用 Ipwin32 软件测量合金的晶粒尺寸。使用火花直读光谱仪测量合金的成分,见表 1。

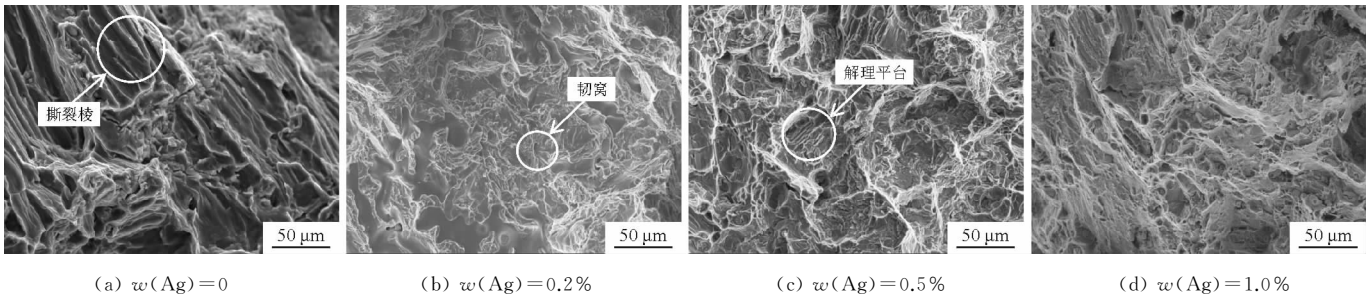


图 2 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 合金的拉伸试样断口形貌

Fig.2 Fracture morphologies of tensile specimen of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy

形貌。当合金发生断裂时,如果断口中初窝和撕裂棱较多,合金在断裂时需要的能量就较多,其塑性较好^[8]。

表 1 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg(x=0、0.2、0.5、1.0, 质量分数,%)合金成分

Tab.1 Chemical composition of Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy (x=0、0.2、0.5、1.0,%) alloy %

合金	w _B			
	Mg	Zn	Sr	Ag
Mg-4Zn-0.5Sr	95.50	3.94	0.47	—
Mg-4Zn-0.5Sr-0.2Ag	95.30	4.25	0.44	0.18
Mg-4Zn-0.5Sr-0.5Ag	95.00	4.18	0.36	0.44
Mg-4Zn-0.5Sr-1.0Ag	94.50	4.03	0.34	0.92

2 试验结果与分析

2.1 力学性能

对铸态 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 进行力学性能测试,见图 1 和表 2。可以看出,随着 Ag 含量增加,合金的抗拉强度,屈服强度和伸长率呈现先增大后减少的趋势。当 Ag 含量为 0.5% 时,其力学性能最好,但当 Ag 含量为 1.0% 时,合金力学性能略微下降。

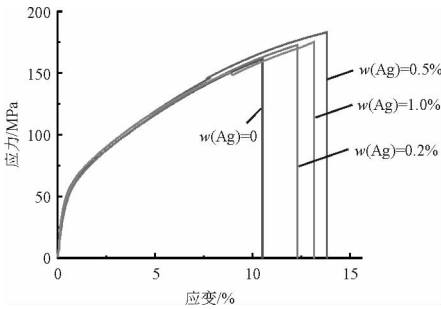


图 1 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 合金的应力-应变曲线
Fig.1 Stress-strain curves of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy

表 2 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 合金的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy

合金	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
Mg-4Zn-0.5Sr	161	82	10.50
Mg-4Zn-0.5Sr-0.2Ag	173	97	12.31
Mg-4Zn-0.5Sr-0.5Ag	182	102	13.81
Mg-4Zn-0.5Sr-1.0Ag	175	85	13.12

图2为铸态Mg-4Zn-0.5Sr-xAg合金室温拉伸断口

伸断口出现明显的撕裂棱和韧窝,并且存在少量解理平台,见图 2b;当 $w(\text{Ag})=0.5\%$ 时,合金断口中的撕裂棱和韧窝有所增多,解理平台较少且面积减少,具有一定的撕裂特征,表明合金强度及塑性较前者提高,见图 2c; $w(\text{Ag})=1.0\%$ 时,合金存在较多撕裂棱,解理平台和韧窝较少,见图 2d。

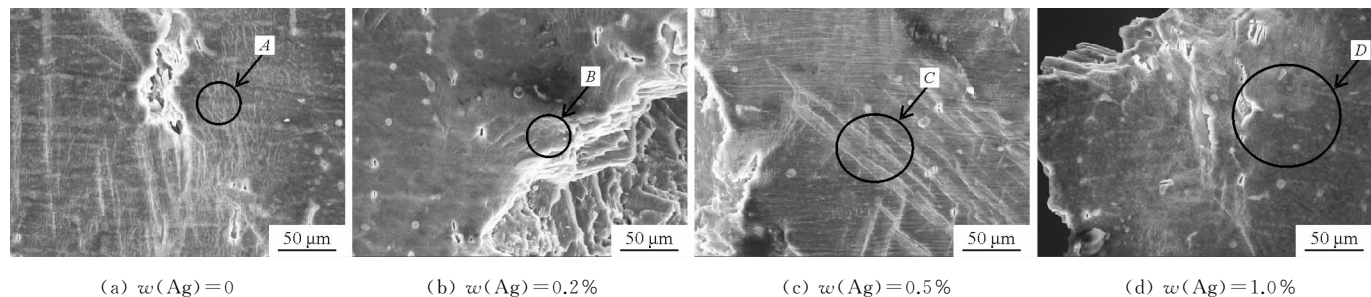


图 3 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag 合金的拉伸试样断口附近形貌

Fig.3 Near fracture morphologies of tensile specimen of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag alloy

合金的强度和塑性有所降低。

不含 Ag 的合金在第二相处存在大量的微裂纹,见图 3a 中 A 点,微裂纹由第二相自身断裂而形成。这主要是因为第二相比基体脆,在拉伸过程中位错会在第二相处塞积,导致在第二相处产生应力集中,当应力足够大时,第二相发生断裂形成微裂纹,见图 3a;当 Ag 含量为 0.2% 时,第二相处的裂纹明显减少,从表 2 可知,合金强度有所提高,见图 3b 中 B 点;在图 3c 中 C 点可以看到清晰的滑移带,滑移带分布于第二相处,在拉伸过程中,随着应力不断增加,在试样应力集中的区域首先发生塑性变形,合金发生滑移,使塑性提高,见图 3c。在图 3d 中 D 处,可以看到裂纹交互汇集,形成更大的裂纹,力学性能降低。

2.2 显微组织

图 4 为 Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag 合金的铸态显微组织。通过 Ispwin32 软件计算其晶粒尺寸,可以看出,合金中

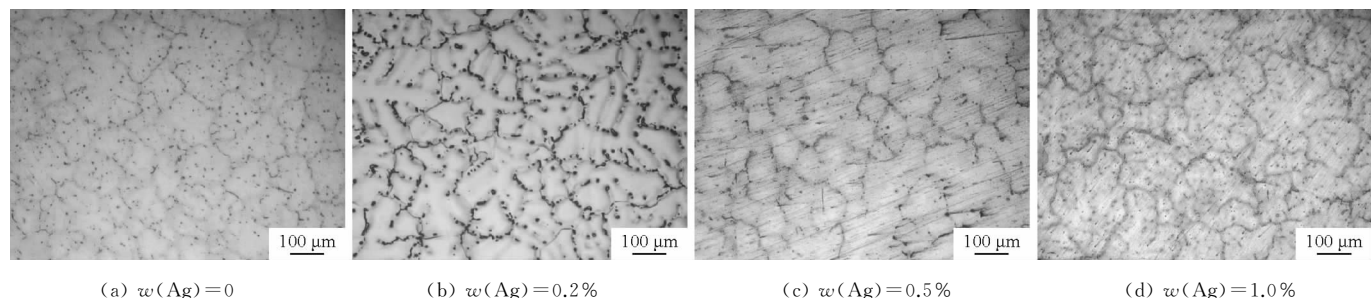


图 4 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag 合金的显微组织

Fig.4 Microstructure of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag alloy

合金性能最好,晶粒尺寸细小。

2.3 第二相分析

Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag 合金的物相分析结果见图 5。可以看出,未添加 Ag 时,合金主要由基体 α -Mg、MgZn

图 3 为铸态 Mg-4Zn-0.5Sr- x Ag 合金的断口附近形貌。可见不同 Ag 含量的合金具有不同的裂纹形貌。第二相的大小、形貌及在合金内的分布均会影响其力学性能。首先,第二相的存在会增强位错密度,减少位错的复原。其次,分布在晶界处粗大、硬脆的第二相产生新的裂纹源,由于裂纹源容易扩展,产生脆性疲劳^[9],使

添加 Ag 后晶粒尺寸先减小后增大。未添加 Ag 的合金,平均晶粒尺寸为 $103.62\ \mu\text{m}$,黑色的第二相沿晶界及晶内分布,见图 4a;当 Ag 含量为 0.2% 时,合金晶界处的第二相数量相比于未添加 Ag 的有所增加,平均晶粒尺寸为 $102.67\ \mu\text{m}$,见图 4b。当 Ag 含量为 0.5% 时,分布在基体中的点状第二相明显减少甚至消失,晶粒尺寸降低,同时晶粒变得更加均匀,平均晶粒尺寸为 $83.28\ \mu\text{m}$,见图 4c;当 Ag 含量为 1.0% 时,合金的平均晶粒尺寸为 $102.32\ \mu\text{m}$,分布在晶内的黑色第二相数量增加,见图 4d。随 Ag 含量增加,晶界处的析出物逐渐增加,并有偏聚的趋势,当 Ag 含量为 1.0% 时,析出物偏聚现象更加明显。Ag 在镁合金中有较大的固溶度和空位结合能,既能在基体中起到固溶强化作用,又能阻止时效过程中析出相的长大^[10],增强析出相的强化效应。但是,过量的 Ag 不仅会使晶粒尺寸变大,还会导致合金中析出物的大量偏聚,因此,当 Ag 含量为 0.5% 时,

相和 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相组成。当合金中添加 Ag 后,物相与未添加 Ag 的合金基本一致,除基体 α -Mg、MgZn 相、 $\text{Mg}_{17}\text{Sr}_2$ 相外,还形成一种新相 Mg_4Ag 。同时发现合金中其他相的衍射峰的强度与位置也发生了变化,说明添

加 Ag 对基体 α -Mg 的晶格常数产生了一定的影响^[11]。

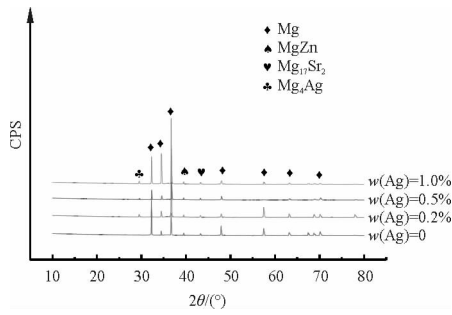


图 5 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 合金物相分析
Fig.5 Phase analysis of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy

对 4 种合金的组织形貌进行 SEM 分析,结果见图 6,并通过 EDS 分析了未添加 Ag 和 Ag 含量为 0.5% 时

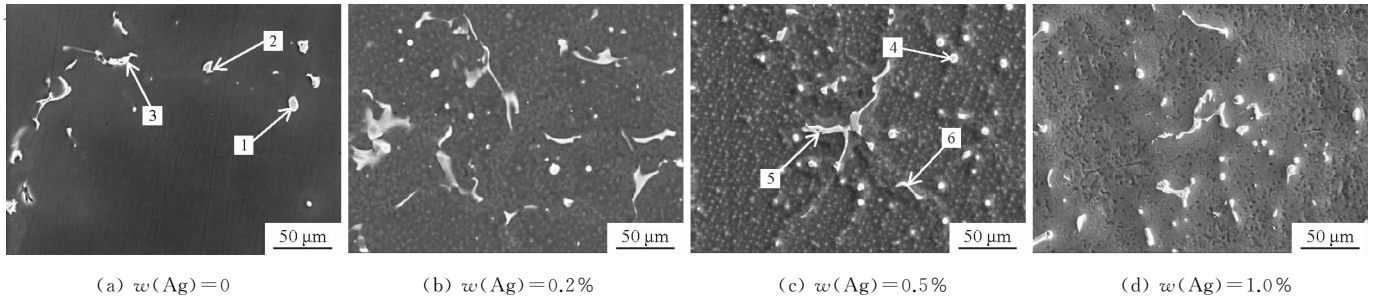


图 6 铸态 Mg-4Zn-0.5Sr-xAg 合金的 SEM 组织形貌

Fig.6 SEM microstructure of as-cast Mg-4Zn-0.5Sr-xAg alloy

表 3 图 6 中不同点的 EDS 分析

Tab.3 EDS analysis of different points in Fig.6 %								
位置	Mg		Zn		Sr		Ag	
	w _B	x _B	w _B	x _B	w _B	x _B	w _B	x _B
1	26.50	49.22	73.50	50.78	—	—	—	—
2	35.31	59.65	62.90	39.52	1.79	0.84	—	—
3	36.95	62.06	53.99	33.72	9.06	4.22	—	—
4	47.44	72.82	36.87	21.05	8.90	3.79	6.79	2.35
5	61.29	82.91	21.44	10.79	14.76	5.54	2.51	0.77
6	43.62	68.74	47.74	27.98	2.60	1.14	6.04	2.14

3 结 论

(1)随着 Ag 含量增加,Mg-4Zn-0.5Sr 合金的力学性能呈先升高后降低的趋势,当 Ag 含量为 0.5% 时,其力学性能最好。抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 182 MPa、102 MPa 和 13.81%。

(2)添加适当的 Ag,能够促进 Mg-4Zn-0.5Sr 合金中第二相的析出,细化合金晶粒尺寸。当 Ag 含量为 0.5% 时,合金晶粒尺寸最小,为 83.28 μ m,相比于未添加 Ag 的,晶粒尺寸细化了 19.6%。

(3)未添加 Ag 时,Mg-4Zn-0.5Sr 合金主要由基体 α -Mg、MgZn 相和 Mg₁₇Sr₂ 相组成。添加一定量的 Ag 后,合金中形成新相 Mg₄Ag,并且长条状 Mg₁₇Sr₂ 相和短粗状的 Mg₄Ag 主要分布在晶界处。

合金主要由灰色基体和亮白色沿晶界分布的析出物组成。结合物相分析可知,灰色的基体主要为 α -Mg,亮白色的析出物为 MgZn 相和 Mg₁₇Sr₂ 相,且存在少量的 Mg₄Ag 相。由于 Ag 添加较少,含 Ag 第二相物相析出不明显。析出相的形态主要为不规则的圆形(见图 6 中 1 点和 4 点)、点状相(见 2 点)和长条状相(见图 6 中 3 点、5 点、6 点)。从表 3 中 EDS 分析可知,1 点和 2 点含有的元素主要有 Mg、Zn,以及图 6 的 2 点含有少量的 Sr。相比于点状的第二相,长条状的第二相中 Sr 含量明显增多,结合 XRD 物相分析,基本可以判断点状相为 MgZn 相,长条状为 Mg₁₇Sr₂ 相。与图 6a 相比,图 6c 中的 EDS 检测出了 Ag,除了含有少量的 Ag,其他元素种类基本与图 6a 一致。

参 考 文 献

[1] 董亮,何星.生物医用材料的研究进展及发展前景[J].世界复合医学, 2015, 1(4): 340-342.

[2] 梁新杰,杨俊英.生物医用材料的研究现状与发展趋势[J].新材料产业, 2016(2): 2-5.

[3] 姜磊,卞健从,郑黎,等.热处理对 Mg-Zn-Sr 合金组织与性能的影响[J].铸造, 2020, 69(4): 374-381.

[4] YU J Y, WANG J Z, LI Q. et al. Effect of Zn on microstructure and properties of Mg-Zn alloys prepared by powder metallurgy method[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(11): 2 757-2 762.

[5] TIE D. In vivo degradability and biocompatibility of a rheo-formed Mg-Zn-Sr alloy for ureteral implantation[J]. Journal of Magnesium and Alloys, 2021, 10(6), 1 631-1 639.

[6] 白聿钦,赵丕峰,赵文波.Ag 对 Mg-Al-Zn 系镁合金显微组织和力学性能的影响[J].铸造, 2003, 53(2): 98-100.

[7] ZHANG X. Influence of silver addition on microstructure and corrosion behavior of Mg-Nd-Zn-Zr alloys for biomedical application [J]. Materials Letters. 2013, 100: 188-191.

[8] 张菊梅,王志虎,蒋百灵.T6 处理对 AZ91 镁合金析出相 β -Mg₁₇Al₁₂ 及断裂性能的影响[J].热加工工艺, 2011, 40(2): 153-156.

[9] 杨庆波,张丙岩,吴迪,等.砂型铸造 Mg-9Gd-4Y-0.5Zr 合金的微观组织和力学性能[J].铸造, 2016, 65(2): 124-131.

[10] 田政.组分优化对 WE43 镁合金显微组织与力学性能的影响[D]. 长春:吉林大学, 2020.

[11] 关海昆,李全安,陈晓亚,等.Ag 对铸态 Mg-11Gd-2Y-0.5Zr 镁合金组织和力学性能的影响[J].材料热处理学报, 2019, 40(6): 20-25.

(编辑:张正贺)