

磁兼容 Au-25Pt 合金的组织结构及综合性能

付 全¹, 马丽华¹, 刘 毅^{1*}, 王 顺², 张健康¹, 牛海东¹, 武海军¹, 陈登权¹

(1. 昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 华中科技大学 物理学院 基本物理量测量教育部重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: Au-Pt 合金具有优异的 MRI 磁兼容性、良好的生物兼容性、高的耐蚀性等优点, 在医用材料领域具有巨大的应用前景。采用 X 射线衍射仪、金相显微镜、维氏显微硬度仪和综合物性测量系统等, 研究冷加工过程 Au-25Pt 合金丝材的组织结构演变及其对体积磁化率和维氏硬度的影响, 为制备综合性能优异的 Au-Pt 合金探索有效途径。结果表明, 固溶处理后的 Au-25Pt 合金为面心立方结构的单相固溶体, 经 30%~70%冷变形后, 没有其它相产生。冷加工变形显著增加了 Au-25Pt 合金的维氏硬度, 尤其在冷加工初期(<30%变形量), 但对磁化率影响很小。冷变形 Au-25Pt 合金不仅具有接近人体组织的体积磁化率(-8.5×10^{-6}), 还有较高的维氏硬度($HV_{0.1}=160$)。

关键词: 金属材料; Au-Pt 合金; 冷变形; 相结构; 磁化率; 硬度

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0031-05

Microstructure and comprehensive properties of MR-compatible Au-Pt alloy

FU Quan¹, MA Li-hua¹, LIU Yi^{1*}, WANG Shun²,

ZHANG Jian-kang¹, NIU Hai-dong¹, WU Hai-jun¹, CHEN Deng-quan¹

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advance Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum

Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China; 2. Key Laboratory of Fundamental Physical Quantities

Measurement, School of Physics, Huazhong University Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Au-Pt alloy has great application prospects in the field of biomedical materials due to its advantages of excellent MR-compatibility, good biocompatibility and high corrosion resistance, etc. Its microstructure evolution and its effect on bulk magnetic susceptibility and hardness of Au-25Pt alloy wire during cold deformation were studied by X-ray diffraction (XRD), metallographic microscope, Vickers microhardness tester and comprehensive physical properties measurement system, and effective ways to prepare Au-Pt alloy with excellent comprehensive properties were explored. The results show that the Au-25Pt alloy is a single-phase solid solution with a face centered cubic structure after solution treatment, and that no other phase forms during 30%~70% cold deformation. Cold deformation significantly increases the Vickers hardness of Au-25Pt alloy, especially at the initial stage of cold deformation (<30%), but has little effect on the magnetic susceptibility. The cold-deformed Au-25Pt alloy not only has a volume magnetic susceptibility of -8.5×10^{-6} which is close to that of human tissue, but also has a higher Vickers hardness ($HV_{0.1}=160$).

Key words: metal materials; Au-Pt alloy; cold deformation; phase structure; magnetic susceptibility; microhardness

收稿日期: 2021-08-25

基金项目: 国家自然科学基金联合基金(U20A2077); 云南省基础研究计划青年基金(202101AU070123); 云南省重大科技专项(202002AB080001-1)

第一作者: 付 全, 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 先进稀贵金属材料研究与开发。E-mail: fq@ipm.com.cn

*通信作者: 刘 毅, 男, 博士, 研究员。研究方向: 贵金属合金材料开发。E-mail: liuyi@ipm.com.cn

磁共振成像(Magnetic resonance imaging, MRI)是一种革命性的三维医疗成像技术,已成为当前医学领域中不可缺少的影像诊断方法。目前临床常用的心血管支架、颅内电极、导管导丝、栓塞线圈等金属植入物,在 MRI 下会产生较大程度的图像伪影,严重影响病理诊断和疾病治疗。金属植入物与周围组织的体积磁化率(χ_v)差别是产生图像伪影的主要原因,因此消除伪影的有效方法是使金属的体积磁化率接近人体组织的磁化率($-11 \times 10^{-6} \sim -7 \times 10^{-6}$)^[1]。随着高强场 MRI 设备的普及与 MRI 引导的精准医疗技术的发展,开发无伪影的超低磁化率医用金属材料刻不容缓^[2]。

Au-Pt 合金的磁化率对合金成分有强烈的依赖性,其磁化率随 Pt 含量的增加可从 -34×10^{-6} (金属 Au 的磁化率)增至 279×10^{-6} (金属 Pt 的磁化率)^[3-4],理论上, Au-Pt 合金的磁化率可控制为两者之间的任何值,即 Au-Pt 合金可具有接近人体组织的磁化率。2013 年,日本东京大学的 Kodama 等^[1]将抗磁性的 Au 与顺磁性的 Pt 进行合金化,通过成分设计与加工工艺改进,开发出了接近人体组织的磁化率的 Au-Pt 合金,在 MRI 下基本无图像伪影。同时, Au-Pt 合金兼具良好的可加工性、生物兼容性、高的耐蚀性等优点,在生物医用材料领域具有巨大的应用前景。

然而,在该体系合金的研发中存在力学性能较差的问题,合金硬度和强度明显低于不锈钢、CP-Ti、Ti-6Al-4V、Co-Cr-Mo、Pt-W 等常用的医用金属材料^[2, 5-7],限制了该类材料在支架、电极、弹簧圈等领域的应用范围。因此,在不损害合金磁性能的基础上,提高其力学性能是目前发展新型 MRI 磁兼容 Au-Pt 合金亟需解决的一个关键问题。

形变强化是合金最直接有效的强化手段之一,但其对 Au-Pt 合金磁化率的影响尚不清楚。因此,本文通过调整 Au-Pt 合金丝材的冷加工变形量,研究冷加工过程合金组织结构演变规律及其对合金磁学和力学性能的影响,为制备 MRI 磁兼容 Au-Pt 合金提供参考。

1 实验

选用 99.99%(质量百分数,下同)的纯 Au 和 99.98%的纯铂为原料,按 75:25 的质量比进行配料,使用高频感应炉熔炼 Au-25Pt 合金并浇注成直径为 24 mm 的铸锭,随后对 Au-25Pt 合金铸锭进行高温

模锻,锻制成 $\Phi 4$ mm 的棒料,再经过粗冷轧、粗拉拔和中间退火处理后加工成 $\Phi 1.2$ mm 的丝材,丝材经 1150°C/5 h 固溶处理后放入冷水中淬火,最后分别采用 30%、50%和 70%的变形量冷拉至细丝。

利用 Axio scope5 型光学显微镜和 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)上配备的能谱仪(EDS)分析合金丝材纵截面的显微组织和成分分布,采用 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相结构组成。合金丝材的维氏硬度(HV_{0.1})测试在 HMV-FA2 型维氏显微硬度仪上进行,体积磁化率测试在 PPMS DynaCool 型综合物性测量系统上完成。

2 结果与讨论

2.1 Au-25Pt 合金丝成分分析

Au-Pt 二元合金相图如图 1 所示。由图 1 可知,合金的液固相线间隔大,合金铸锭容易出现成分偏析^[8-9]。

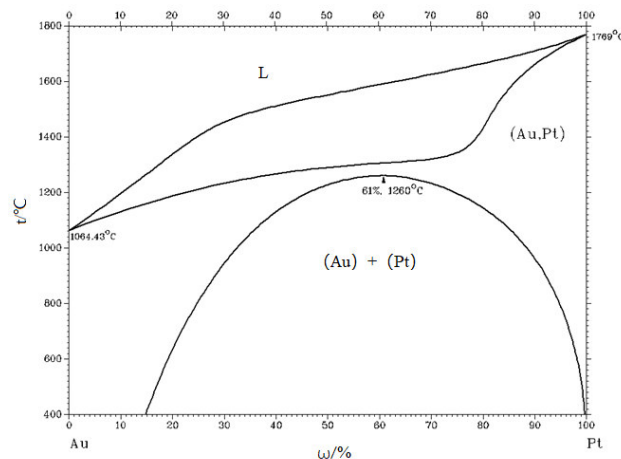


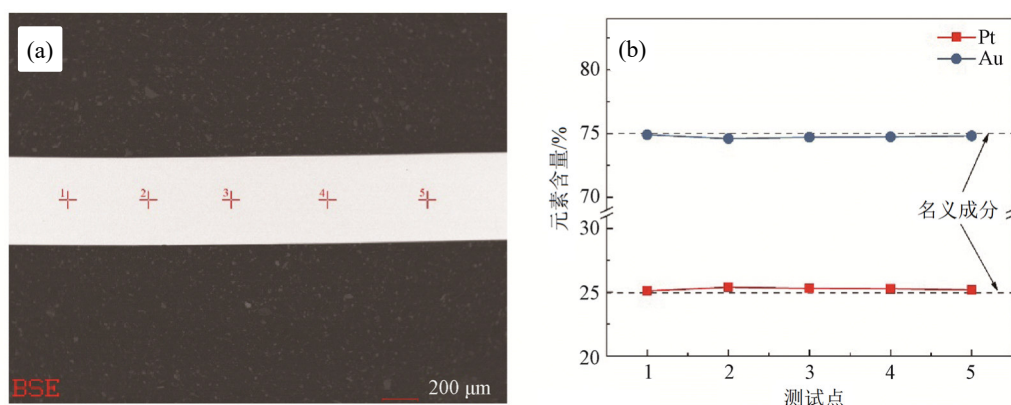
图 1 Au-Pt 二元合金相图

Fig.1 Phase diagram of Au-Pt binary alloy

为消除成分偏析,本研究采用多次冷加工与固溶处理组合工艺制备 Au-25Pt 合金丝材,并对高温固溶处理后的合金丝材进行 EDS 分析,结果如图 2 所示。由 2 图可知, Au-25Pt 合金丝纵截面各测试点的 Au 和 Pt 含量分别在 74.6%~74.9%和 25.1%~25.4%,与名义成分相比变化较小(小于 0.5%),表明固溶处理后的 Au-25Pt 合金丝材成分均匀。

2.2 不同冷变形量下的合金丝显微组织和相结构

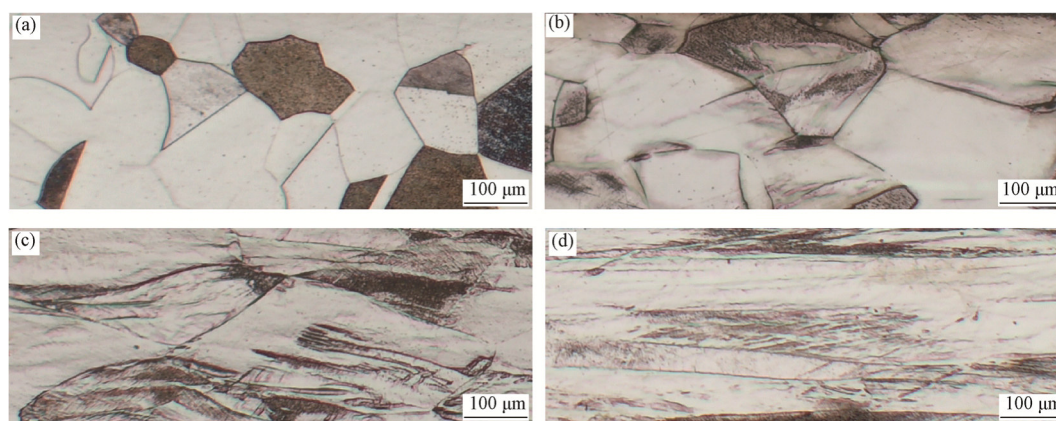
图 3 给出了固溶态和不同变形量冷拉后的 Au-25Pt 合金丝材纵截面的显微组织。图 4 为固溶和不同变形量冷拉后的 Au-25Pt 合金丝的 XRD 图谱。



(a). 测试点示意图(Points of measurement); (b). 各测试点 Au 和 Pt 元素含量(Contents of Au and Pt for each measurement point)

图 2 固溶处理后 Au-25Pt 合金丝纵截面的 EDS 成分分析

Fig.2 EDS composition analysis of Au-25Pt alloy wire after solution heat treatment at each point of sample longitudinal-section



(a). 固溶态(Solution heat treatment); (b). 30%冷拉(30% reduction); (c). 50%冷拉(50% reduction); (d). 70%冷拉(70% reduction)

图 3 固溶和冷拉后 Au-25Pt 合金丝纵截面的显微组织

Fig.3 Microstructure of longitudinal-section of Au-25Pt alloy wire prepared by solution heat treatment and cold drawing

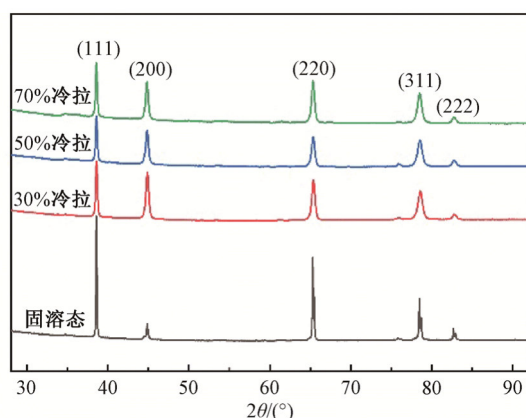


图 4 固溶态和冷拉后 Au-25Pt 合金丝的 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectrum of Au-25Pt alloy wire prepared by solution heat treatment and cold drawing

由图 3 可见, 高温固溶处理后, 合金呈现分布均匀的等轴晶组织特征, 晶内和晶界均无析出相。30%冷变形后, 等轴晶粒沿加工方向伸长, 呈一定的扁平状, 随变形量增加, 晶粒进一步伸长, 晶界间距不断减小, 变形量增加至 70%时, 形成大量细长纤维状组织。冷变形过程中, 晶内和晶界也未观察到析出相。Au-Pt 合金在高温下为单相合金, 低温时会发生调幅分解出现富 Au 相和富 Pt 相, 对合金磁化率和硬度产生影响^[1, 4, 8, 10]。

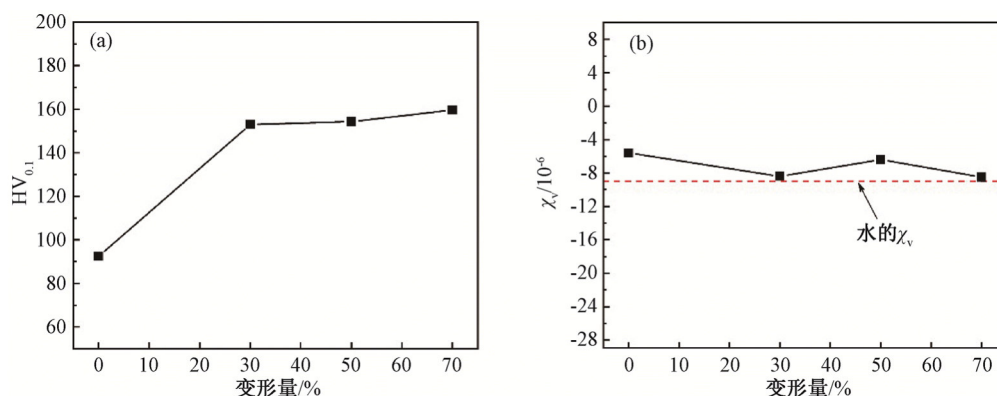
图 4 可看出, 在 30°~90°的测量范围内, 高温固溶处理样品的 XRD 图谱中可观察到 5 个衍射峰, 其 2θ 值为 38.6°、44.8°、65.3°、78.5°、82.7°, 分别对应于 Au-Pt 合金的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面, 位于纯 Au(PDF: 04-0784)和纯 Pt(PDF: 04-

0802)相应晶面衍射峰之间,表明形成了面心立方结构的 Au-Pt 合金单相固溶体。另外,冷变形加工样品与固溶样品的 XRD 图谱相似,仍存在 5 个衍射峰。随着冷变形量增加,衍射峰的强度和宽度稍有变化,但没有出现新的衍射峰,说明冷变形过程没

有产生新的相,这与显微组织的观察结果相一致。

2.3 不同冷变形量下合金丝维氏硬度和磁化率

图 5 为不同变形量下 Au-25Pt 合金丝材的维氏硬度和体积磁化率的变化曲线。



(a). 维氏硬度(Vickers hardness); (b). 体积磁化率(Volume magnetic susceptibility)

图 5 不同拉拔变形量下 Au-25Pt 合金丝的磁学和力学性能

Fig.5 Magnetic and mechanical properties of Au-25Pt alloy wire with different cold drawing reduction

由图 5(a)可知,高温固溶样品的维氏硬度(HV_{0.1})为 92,与其完全再结晶的组织特征相符。当变形量从 0%增加至 30%时,维氏硬度明显增加至 153,变形量继续增加至 70%时,维氏硬度缓慢增加,最大达到 160。这些结果表明,Au-25Pt 合金在冷加工初期发生了明显的加工硬化。由图 5(b)可知,固溶样品的体积磁化率为 -5.6×10^{-6} ,经冷塑性变形后,体积磁化率变化较小,说明 Au-25Pt 合金丝材的磁化率对冷变形有弱的依赖性。随着变形量增加,冷变形样品的体积磁化率没有明显变化,其值在 $-6.4 \times 10^{-6} \sim -8.5 \times 10^{-6}$ 范围内,接近人体组织的体积磁化率,可以判断其在 MRI 下基本无图像伪影^[1]。

Kondo 等^[11]发现,冷变形对磁兼容 Zr-14Nb 合金的磁化率产生影响,作者将其归因于冷加工诱发了 ω 相产生。在本研究中,不同冷变形量下的 Au-25Pt 合金丝材中均未产生新的相,体积磁化率变化很小,这与磁兼容 Zr-1Mo 合金的研究结果一致^[12]。

3 结论

1) 高温固溶处理后的 Au-25Pt 合金为面心立方结构的单相固溶体,经冷加工变形后,没有产生新的相。

2) 冷加工变形显著影响了 Au-25Pt 合金丝材的硬度,在冷加工初期(<30%变形量)合金发生了明

显的加工硬化,维氏硬度提高了 66%,而冷加工变形对其体积磁化率影响很小。

3) 冷变形的 Au-25Pt 合金表现出优良的综合性能,不仅具有接近人体组织的体积磁化率(-8.5×10^{-6}),同时还有高的维氏硬度(HV_{0.1}=160)。

参考文献:

- [1] KODAMA T, NAKAI R, GOTO K, et al. Preparation of an Au-Pt alloy free from artifacts in magnetic resonance imaging[J]. Magnetic Resonance Imaging, 2017, 44(5): 38-45.
- [2] 任伊宾,李俊,王青川,等. MRI 磁兼容合金研究[J]. 金属学报, 2017, 53(10): 1323-1330.
REN Y B, LI J, WANG Q C, et al. A review: Research on MR-compatible alloys in MRI[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(10): 1323-1330.
- [3] JOHANSSON C H, LINDE J O. Crystal structures, electrical resistance, thermal forces, heat conductivity, magnetic susceptibility, hardness and tempering phenomena in the system gold-platinum in relation to the phase diagram[J]. Annalen Der Physik, 1930, 397(6): 762-92.
- [4] EBERT H, ABART J, VOITLANDER J. Magnetic susceptibility of Au₈Pt_{1-x}[J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie, 1985, 144: 223-229.
- [5] UYAMA E, INUI S, HAMADA K, et al. Magnetic

- susceptibility and hardness of Au-xPt-yNb alloys for biomedical applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(9): 8449-8453.
- [6] INUI S, UYAMA E, HAMADA K. Volume magnetic susceptibility design and hardness of Au-Ta alloys and Au-Nb alloys for MRI-compatible biomedical applications[J]. *Biomedical Physics and Engineering Express*, 2017, 3(1): 15-25.
- [7] MANGOUR B, MONGRAIN R, YUE S. Coronary stents fracture: An engineering approach (review)[J]. *Materials Sciences and Applications*, 2013, 4(10): 606-621.
- [8] OKAMOTO H, MASSALSKI T B. The Au-Pt (gold-platinum) system[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 1985, 6(1): 46-56.
- [9] 黄炳醒, 刘诗春, 张国庆, 等. 气敏元件电极引线 Au-Pt 合金材料[J]. *贵金属*, 2000, 21(1): 12-17.
- HUANG B X, LIU S C, ZHANG G Q, et al. A new Au-Pt alloy electrode lead for gas sensor[J]. *Precious Metals*, 2000, 21(1): 12-17.
- [10] 岛邦弘, 后藤研滋, 政广泰, 等. 医疗用合金及其制造方法: 105917012B[P]. 2017-10-24.
- SHIMA K, GOTO K, MASAHIRO Y, et al. Medical alloy and method for producing the same: 105917012B[P]. 2017-10-24.
- [11] KONDO R, SHIMIZU R, NOMURA N, et al. Effect of cold rolling on the magnetic susceptibility of Zr-14Nb alloy[J]. *Acta Biomaterialia*, 2013, 9(3): 5795-5801.
- [12] MAKI A, MASAHIRO M, YUSUKE T, et al. Effects of cold swaging on mechanical properties and magnetic susceptibility of the Zr-1Mo alloy[J]. *Metals*, 2018, 8(6): 454.

【上接第 30 页】

- [12] HE J J, SUN Y J, ZHU D L, et al. Plastic instability and spheroidization in a nanolayered Au-20Sn alloy during the hot rolling process[J]. *Materials Characterization*, 2020, 166: 110459.
- [13] VIVEK C, JOHN H, JESPER H. Development of Au-Ge based candidate alloys as an alternative to high-lead content solders[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 490(1): 170.
- [14] TAN Q, DENG C, MAO Y, et al. Evolution of primary phases and high-temperature compressive behaviors of as-cast AuSn₂₀ alloys prepared by different solidification pathways[J]. *Gold Bulletin*, 2011, 44(1): 27.
- [15] SHEN J, CHAN Y C, LIU S Y. Growth mechanism of bulk Ag₃Sn intermetallic compounds in Sn-Ag solder during solidification[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(9): 1142.
- [16] 赵晓然, 赵明宣, 武海军, 等. Au-20Sn 合金的急冷制备及钎焊性能[J]. *贵金属*, 2019, 40(3): 17-22.
- ZHAO X R, ZHAO M X, WU H J, et al. Au-20Sn alloys prepared by rapid solidification and their brazing performance[J]. *Precious Metals*, 2019, 40(3): 17-22.
- [17] ŽIVKOVIĆ D, ČUBELA D, MANASIJEVIĆ D, et al. Thermal and structural characteristics of a eutectic Au-Ge alloy[J]. *Materialography*, 2017, 59(2): 118.
- [18] 王子伊, 薛松柏, 王剑豪, 等. 添加合金元素改善 Au-Ge 钎料组织及性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2020, 34(12): 23145.
- WANG Z Y, XUE S B, WANG J H, et al. Research progress of adding alloying elements to improve the microstructure and properties of Au-Ge solder[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(12): 23145.
- [19] CHIDAMBARAM V, HATTEL J, HALD J. High-temperature lead-free solder alternatives[J]. *Micro-electronic Engineering*, 2011, 88(6): 981.