

等通道彎角擠製對鎂鋰矽合金影響之研究

Effect of Mg-Li-Si Alloys with ECAE

周聖堯¹ 王伯政¹ 林新智^{1,*} 林昆明² 葉明堂³

S.Y.Chou P.C.Wang H.C.Lin K.M.Lin M.T.Yeh

¹台灣大學材料科學與工程學系

²逢甲大學材料科學與工程學系

³安立材料科技股份有限公司

摘要

本實驗利用 LZS911 鎂合金為實驗料，以光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡、穿透式電子顯微鏡，分析鎂鋰矽合金經過等通道彎角擠製後的表面形態，並探討經過等通道彎角擠製後對於鎂鋰矽合金機械性質的影響。實驗結果顯示，透過 ECAE 當作材料製程方式，可以對於材料內部提供較多的差排，有助於機械性質的提升。此外，經由退火處理後，再行 ECAE 製程，不僅在材料顯微組織中發現有析出的顆粒存在，並透過 TEM 的鑑定，發現析出物即為 α 相的再析出顆粒。而經過等通道彎角擠製後，對於材料晶粒細化的效果較軋延材來的好，因此不僅對於鎂鋰矽合金的強度及硬度會有很大的改善，更將鎂鋰矽合金的延展性適度的提升。

關鍵詞：矽，鎂鋰合金，矽化鎂，機械性質，ECAE

Abstract

ECAE process has been carried out on LZS911 alloy and its effects on mechanic properties behavior are investigated by OM, SEM, TEM, and to analyze the surface morphology and in this study. The result shows that ECAE

process can provide more dislocations and vacancies for the interior of material and increase the mechanical properties. In addition, after annealing treatment and ECAE process, there are precipitated particles in the matrix and the particles are the reprecipitate α phase analyzed by TEM. After ECAE process, the grain refining is better than cold rolling. Therefore, the ECAE process increase not only the mechanical properties but also the elongation of the LZS911 alloy.

Key words: silicon, LZS911 Mg alloys, Mg_2Si , mechanical properties, ECAE

一、前言

鎂合金具高剛性、質輕（比重 1.74，為 Al 之 2/3、Fe 之 1/4）、散熱性佳、良好制震能及電磁波遮蔽性等特性，符合 3C 產品輕薄短小之需求，相較於塑膠應用於 3C 製品有較多的優點，近年來已普遍應用於 3C 產品的設計上[1-2]。鎂合金之比強度（抗拉強度/密度）高，可達 200 以上，為常用結構用合金中之最高者，可取代車輛之部分結構，以節省能源耗損，亦可應用於自行車以減輕重量。此外，其可

回收的優點，使其成為下一世代最具環保的材料。

鎂合金之產業發展具高度潛力，但由於其軋壓/鍛壓之成型性差，故只能使用壓鑄技術進行加工，而其壓鑄品之良率低且加工成本甚高，故造成產品應用的限制[3]。鎂中添加密度只有0.53g/cm³之鋰達6wt%以上時，將形成體心立方晶之β相，產生α+β之雙相結構，具有接近100%之冷加工性[4-6]，其密度隨著鋰添加量之增加而降低，添加量達33wt%之密度將比水還輕。U.T.S. Pillai et al [7]指出透過矽的加入，會析出較為鈍態的矽化鎂，進而保護β相。此外，此析出物也會對於結構產生強化，對於原材的強度和硬度也有很好的提升。

二、實驗方法

本實驗利用真空感應熔煉法（vacuum induction melting, VIM）配製所需之合金 Mg-9Li-1Zn-1.2Si（簡稱 Mg-9Li-1.2Si 合金）。LZ91+1.2Si wt% 鎂合金應用 ICP-AES 分析之化學成分如表 1 所示。經鑄造加工成 10mm 厚之原材，並將鑄造原材加工製程 2x2x7cm 之長方體塊進行 ECAE 製程。將鑄造及 ECAE 後之試片加工成適當規格，以便進行相關試驗。利用 X 光繞射儀鑑定晶體結構，以光學顯微鏡（OM）及掃描式電子顯微鏡（SEM）觀察顯微組織，以穿透式電子顯微鏡（TEM）分析其析出物的成分。此外，利用微硬度機量測各種處理條件之硬度，並以拉伸試驗機量測抗拉強度、降伏強度及延伸率。

Table1 The ICP-AES measured chemical composition of LZ91+1.2Si wt% Mg alloy used in this study.

Alloy/Element	Mg	Li	Al	Zn	Mn	Si
LZS911	Bal.	9.00	ND	0.700	ND	1.2

三、結果與討論

1.XRD結構分析

圖1為LZS911之XRD Pattern，為 Mg-9Li-1.2Si 合金之鑄錠材。圖1顯示 Mg-9Li-1.2Si 合金含HCP的α相及BCC的β相，為α+β之雙相結構。此外，圖中，顯示含有明顯的Mg₂Si相的析出，證明了在製程中熔入的矽的確不會以固溶的方式存在，而會與鎂產生反應形成矽化鎂的析出物析出在原材內。

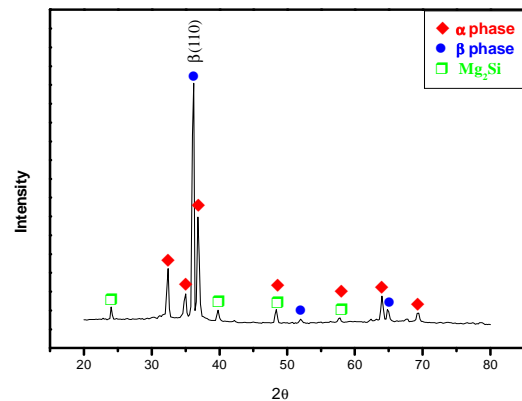


Fig1.XRD pattern for LZS911 alloy

2.原材分析

2-1.顯微組織觀察

由鎂-鋰合金相圖可估算 Mg-9Li-1.2Si 合金約含有 30% α 相 (HCP) 和 70% β 相 (BCC)。Mg-9Li-1.2Si 合金鑄錠原材之 OM 如圖 2(a)所示，呈現連續 β 相基地與塊狀 α 相之兩相組織，並且在 β 母相中分佈長度大約 300~400μm 寬度為 50μm 左右之塊狀 α 相與平均大小大約 50μm 細長的鎂矽介金屬化合物。

圖 2(b)為鑄錠原材經由 350°C 30 分鐘退火處理之之 OM 圖。由圖 2(b)

中可以發現經由退火處理後， α 相會重新溶回母材中，使得 α 相尺寸有稍微的下降。而含量由原本的 33% 下降至 25.30%，與鎂鋰合金相圖[8]的結果類似。

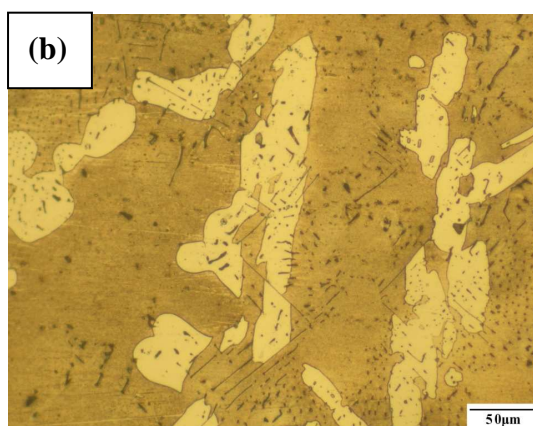
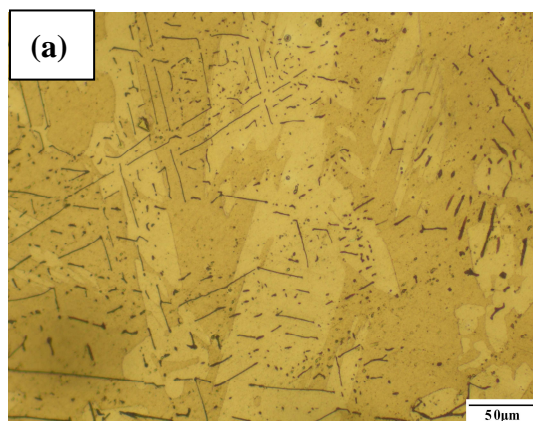


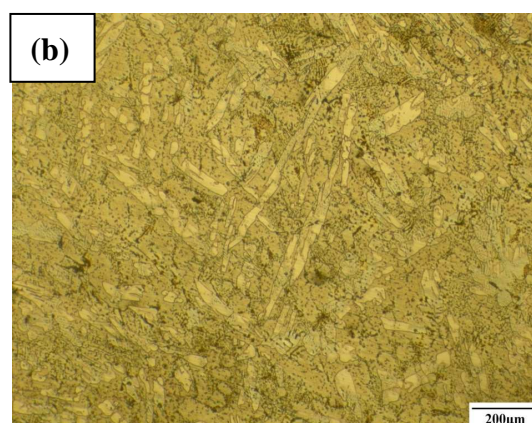
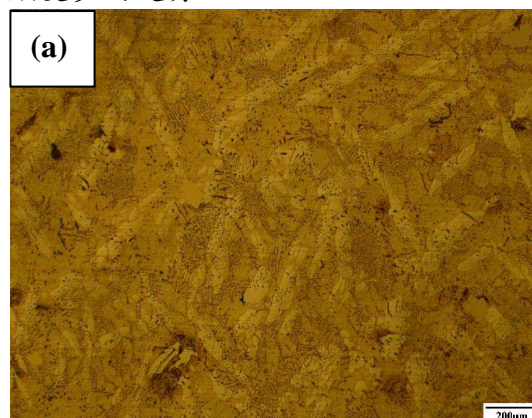
Fig2. Mg-9Li-1.2Si alloy
OM(a) As-Cast (b) 350°C Annealing
30mins

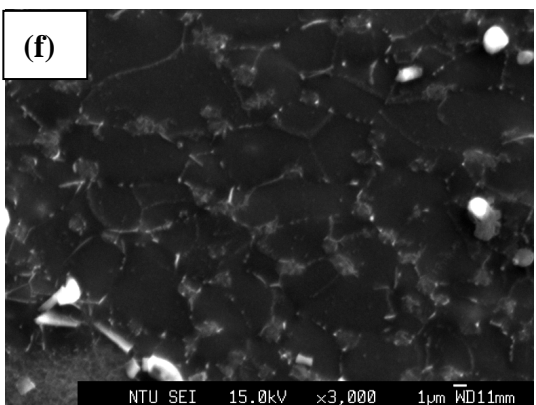
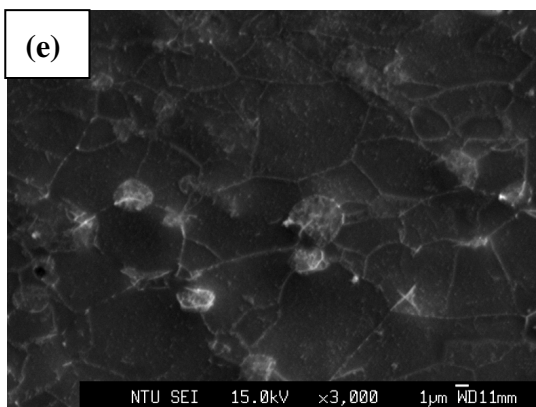
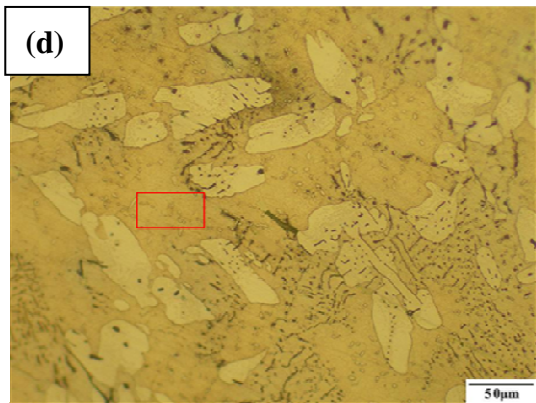
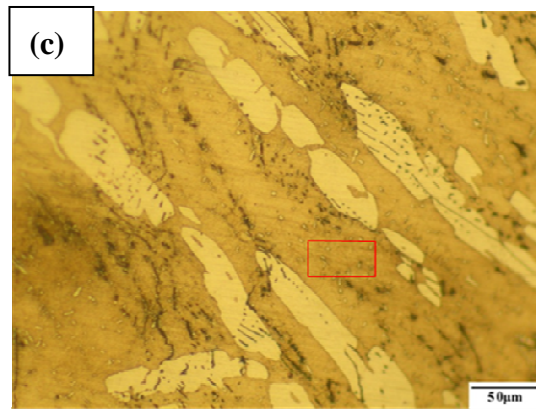
3. 不同擠製道次與角度ECAE製程 3-1. 120°不同道次製程之金相組織

圖 3(a)、(b) 為 120°-100°C-Bc4 與 120°-100°C-Bc8 製程之金相組織，透過 Image Analyzer 的計算， α 相的含量分別約為 27.37% 與 30.46%，證明隨著擠製的道次增加 α 相有更充足的時間與差排產生的缺陷位置析出。此外經過 Route Bc 的製成後由於加工形式的關係會有兩個剪力平面出現

在試片內部使 α 相會呈現由右上至左下左上至右下及由上至下三種分布方式。並透過圖 3(c)、(d) 可以發現，原本出現在鑄錠原材之寬大的 α 相經由 ECAE 製程後有明顯的被分段細化的效果，從鑄錠材之 300~400 μ m 的大小，經由四道次與八道次後被分斷至 100 μ m 與 50 μ m 以下。而鎂矽析出物 Mg_2Si 也隨著擠製的過程變的更加密集。

圖 3(e)、(f) 為圖 3(c)、(d) 紅色框線部份之放大 SEM 圖。由圖中清楚發現隨著擠製道次的增加， β 相晶粒可細化至更為細小的等軸晶且晶粒大小變的較為一致。比較 Bc4 與 Bc8 晶粒大小，分別為 8.75 μ m 與 6.03 μ m。此外，由 SEM 圖可發現細小的 α 相大量析出，尺寸大小約為 1~3 μ m。經由 EPMA 對於此細小析出物作成份分析，發現 Mg 含量極高，且隨著道次的增加，析出數量也有明顯變多的趨勢。





3-2.90°不同道次製程之金相組織

圖 4(a)、(b)為 90°-100°C-Bc4 與 90°-100°C-Bc8 製程之金相組織。透過 Image Analyzer 的計算 α 相的含量分別約為 28.07%與 31.43%， α 相的含量隨著擠製的道次增加而上升，與 120°不同道次的結果有相同的趨勢。此外，比較 90°與 120°可以發現不論是經過四道次或是八道次的擠製，90° α 相的含量都較 120°來的多，主要的原因在於，相同的道次下 90°產生的加工變形量較 120°來的多，因此對於材料內部可提供更多的缺陷位置讓 α 相析出。而經過 90°後材料的變形情形更為嚴重，由圖 4(c)、(d)可知材料被分斷細化的效果更加的明顯，且隨著道次的增加， α 相受到嚴重的扭曲而形成波浪狀的條紋。而針對紅色框線放大之 SEM 圖可由圖 4(e)、(f)所示。經由道次的增加， β 相晶粒會有較好的動態再結晶效果，使 β 相更為細化，整體的晶粒尺寸也變得較為均勻。比較四道次與八道次 β 相晶粒大小分別為 6.45 與 5.83 μm ，而再析出的 α 相也伴隨道次增加而提升，與 120°結果一致。

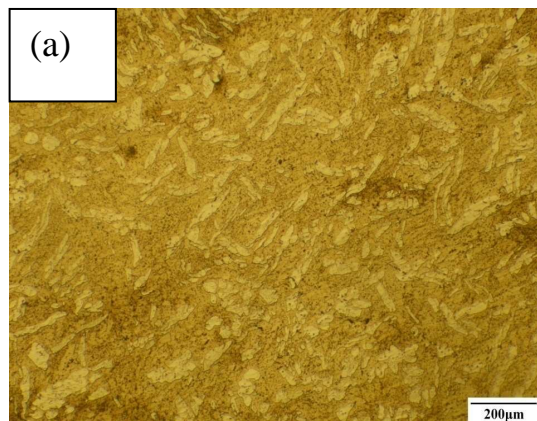


Fig.3 Microstructure for 100°C 120° ECAE process(a)Bc4-50X(b)Bc8-50X(c) Bc4-200X (d) Bc8-200X (e) Bc4-3000X (f) Bc8-3000X

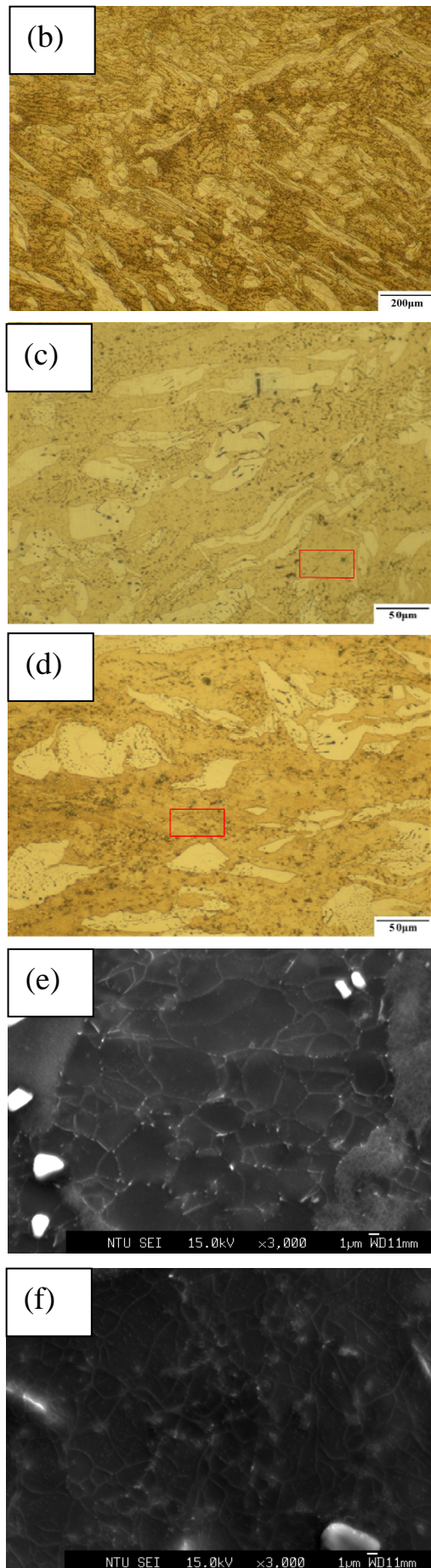


Fig.4 Microstructure for 100°C 90° ECAE process(a)Bc4-50X(b)Bc8-50X(c) Bc4-200X (d) Bc8-200X (e) Bc4-3000X (f) Bc8-3000X

3-3.不同道次角度製程之機械性質

圖 5 為不同道次 ECAE 製程之機械性質比較。由圖可知不論 90° 或 120°，隨著道次的增加，除了產生更多的應變量，累積更多的差排出現在原材中，使得材料較為強化外，細小的 α 相析出量也變的更多。因此，在變形的過程中可以有效的阻擋差排的移動，使得呈現抗拉強度上升而延展性下降的趨勢。

此外，隨著擠製角度越接近 90°，對於材料內部所能提供的應變量也會上升，使得強度也會隨之提升。但如果比較伸長率，可以發現 90° 之伸長率反而比 120° 來得好，主要的原因可能在於晶粒細化的效果。以四道次為例，在 120° 時其晶粒大小大約為 8.75 μm ，而 90° 擠製時可細化至 6.45 μm 。由 Hall-Patch Eq.

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

可知，隨著晶粒的細化不僅可以使得強度上升，更將 σ_f 與 σ_y 的差距變大，使得材料更趨於延性，因而造成延展性的提升。再與鑄錠原材經由 70% 冷滾軋作比較，經由 ECAE 八道次的製程後不論在強度較滾軋材來的好而延展性差異不大主要因為(1)可產生較大應變對於 α 相之分斷效果較佳，且產生細小的再析出 α 相顆粒(2)對於 β 相晶粒細化效果較佳。滾軋材之 β 相晶粒大約為 7 μm 左右，而經過八道次後的晶粒 90° 與 120° 分別為

5.83 與 6.03 μm ，因此有助於強度的提升。

再與常用的AZ91 及AZ61比較，其降伏強度大都介於100-200MPa，延伸率大部分介於2%-8%之間[9]。而Mg-9Li-1.2Si合金經ECAE後其原材降伏強度分別約為110MPa以上，而伸長率皆可以超過30%以上。LZS911經ECAE製程後，降伏強度分別約為可達180MPa左右，而延伸率約為30~45%左右，顯示Mg-9Li-1.2Si合金其降伏強度相差不大，但延伸率卻有顯著的提昇，這是因為合金是由30%HCP之 α 相和70%BCC之 β 相所組成，而AZ91及AZ61皆為HCP單相結構。在常溫下HCP結構(α 相)只有產生底面滑移，而掌型跟金字塔型的滑移系統相對的不易發生，所以對延伸率的貢獻並不大；而Mg-9Li及Mg-9Li-1.2Si兩種合金良好之延伸性主要為BCC之 β 相所提供，因 β 相有較多之滑移系統，可以提供大量的形變，對於延伸性有很大的提升。

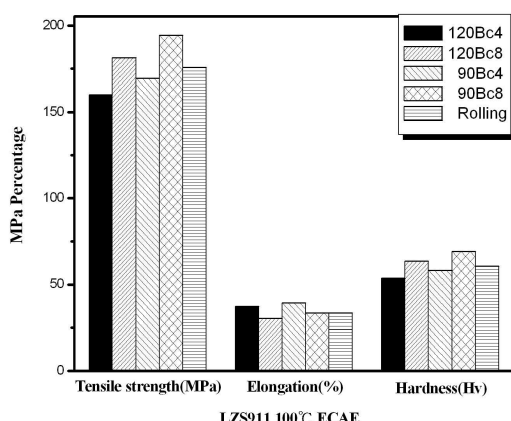
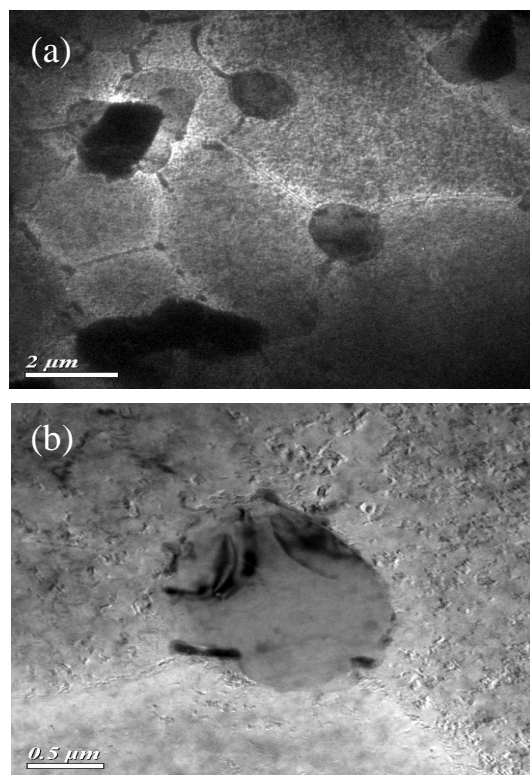


Fig.5 UTS Elongation Hardness of different ECAE process for LZS911 alloy

4. TEM 分析

隨著道次的增加，析出在 β 相內

的細小顆粒也有增多的趨勢。圖 6 為鑄錠原材在 90°-100°C-Bc8 製程後的 TEM 圖。由圖 6(a)所示可以發現基底為 β 相，且有明顯的淺色與深色析出物出現，由文獻之 TEM 的分析[10]可知，深色的析出物應為鎂矽界金屬化合物 Mg_2Si 。因此，針對淺色析出物進行分析。圖 6(b)與(c)分別為析出物的明視野與暗視野，可發現此析出在 β 相晶界上的小顆粒大小約為 1 μm ，再經由圖 6(d)擇區繞射圖案可知，此析出物為六方最密堆積(HCP)結構。並透過繞射圖案之方位關係與夾角，可以計算出此析出物結構之晶格常數為 $a=3.128 \text{ \AA} \approx 3.208 \text{ \AA}$ ，誤差約為 2.5%。因此可以確定此析出物即為 HCP 之 α 相再析出顆粒。



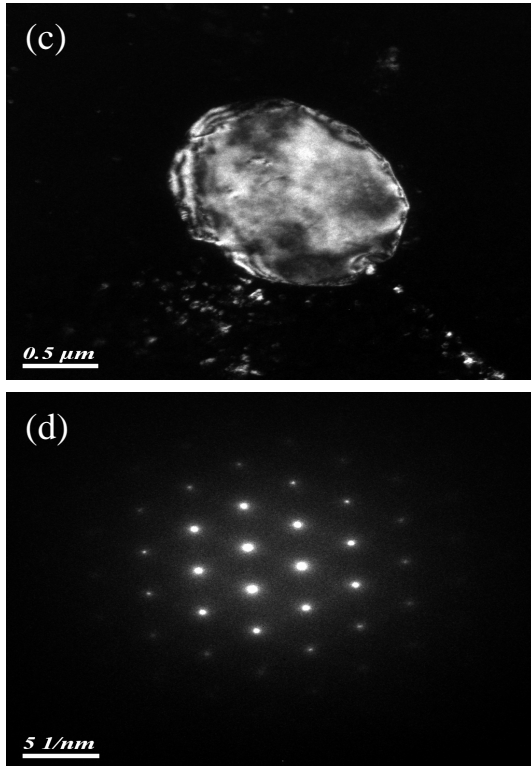


Fig.6 TEM diagram for ECAE 100°C 90°-8(a) TEM morphology(b)bright field (c)dark field (d)SADP

四、結論

1. Mg-9Li合金為 $\alpha+\beta$ 之雙相合金，加入1.2wt%Si於Mg-9Li合金並不會有固溶強化的效果，而是會析出鎂矽相的化合物，再經由XRD的鑑定，可以確定析出物鎂矽比為2:1為 Mg_2Si 的化合物。
2. 經過90°-4-8和120°-4-8製程後，隨著擠製的道次及角度的增加 α 相有更充足的時間與差排產生的缺陷位置析出，因此造成強度的上升。而隨著角度越接近90°， β 相晶粒細化效果也較佳，四道次與八道次 β 相晶粒大小分別為6.45與5.83 μm 。
3. 與鑄錠原材經由70%冷滾軋作比較，經由ECAE八道次的製程後由於(1)可產生較大應變對於 α 相之分斷效果較佳，且產生細小的再析出

α 相顆粒(2)對於 β 相晶粒細化效果較佳，因此強度都比滾軋材來的強，以90°-8為例，強度可達200MPa相較於滾軋材約提升20MPa。

4. 針對ECAE析出物進行分析。發現此析出在 β 相晶界上的顆粒大小約為1 μm ，再經由擇區繞射圖案可知，此析出物為六方最密堆積(HCP)結構。因此可以確定此析出物即為HCP之 α 相再析出顆粒。

參考文獻

1. B.L. Mordike, T. Ebert, Mater. Sci. Eng. A 302 (2001) 37.
2. R. VanFleteren, Adv. Res. Process. 149 (1996) 33.
3. Sahoo M, Atkinson, J Mater Sci. 17 (1982) 3564.
4. H. Takuda, H. Matsusaka, J. Mater. Sci. 37 (2002) 51.
5. Z. Drozd, Z. Trojanova', S. Ku' dela, J. Alloy Compd. 378(2004) 192.
6. T.C. Chang, J.Y. Wang, C.L. Chu, S. Lee, Mater. Lett. 60 (2006) 3272.
7. A. Srinivasan, S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, U.T.S. Pillai*, B.C. Pai. Intermetallics 15 (2007) 1511.
8. 張永耀，“金屬熔鋸學”，徐氏基金會，台北，1976，第134-170頁。
9. NEDO民間航空機基盤技術計畫相關，次世代航空機用構造部材創製、加工技術開發計畫。
10. 周聖堯“添加矽對鎂鋰合金性質影響之研究”，國立台灣大學材料科學與工程研究所碩士論文，2010.