

AZ80+2wt%Li 鎂合金熱處理其機械性質與腐蝕形態之研究

Effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AZ80+2wt%Li Magnesium alloy

王伯政¹ 林新智^{1*} 林昆明² 葉明堂³
P.C. Wang H.C. Lin K.M. Lin M.T. Yeh

¹Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University, Taipei, Taiwan
²Department of Materials Science and Engineering, Feng Chia University, Taichung, Taiwan
³Amlis Co. Ltd., Taipei, Taiwan

摘要

本研究於AZ80+2wt%Li鎂合金，針對其擠製材之基本性質進行分析，並將此AZ80+2wt%Li鎂合金進行時效處理，探討其析出強化行為，並且針對析出強化後之材料，進行抗腐蝕性特性研究。實驗結果顯示，AZ80鎂合金添加2wt%鋰元素後，其重量密度降低至1.71 g/cm³，呈現微細之 α + β 雙相結構。AZ80+2wt%Li合金於170°C與250°C時效處理，皆呈現明顯的析出強化現象。另外，AZ80+2wt%Li合金經400°C固溶處理後呈現單一 α 相固溶體，其抗腐蝕能力亦不錯；隨250°C時效時間越長，合金抗腐蝕性越差，另外170°C時效處理，則其合金抗腐蝕性越佳。

關鍵字：鋰、時效處理、析出強化

Abstract

In this study, the crystal structure, mechanical property and heat-treated corrosion behavior of AZ80+2wt%Li Mg alloy are investigated. Experimental results show that the density of AZ80 Mg alloy can be reduced to be 1.71 g/cm³ by addition of 2wt% Li. The as-extruded AZ80+2wt%Li Mg alloy exhibits a two-phase microstructure of α and β phases. The AZ80+2wt%Li Mg alloy with aging at both 170°C and 250°C will exhibit the phenomenon of precipitation hardening. In addition, the 400°C solid-solution treated AZ80+2wt%Li Mg alloy produce a simple α phase, which has a high corrosion resistance. In addition, we can find that the specimens aged at 250°C, and AZ80+2wt%Li alloy has a lower corrosion potential and a higher corrosion current density than solid-solution treated. We also find that the specimens aged at 170°C, and AZ80+2wt%Li alloy has a highest corrosion potential and a lowest corrosion current density than others.

Keyword: Li, aging treatment, precipitate hardening

1. 前言

鎂合金具高剛性、質輕、散熱性佳、高制震能及

電磁波遮蔽性能優異等特性，相較塑膠材料於3C產品之應用有更多的優點，近年來已普遍應用於3C產業之產品設計⁽¹⁻³⁾。鎂合金之比強度（抗拉強度/密度）高，可達200 MPa·cm³/g以上，為目前商業化結構用合金中之最高者，可取代車輛之部分結構，減輕重量並節省能源耗損。此外，鎂合金具有高回收性，使其成為下一世代最具環保的應用材料。

鎂合金產業目前正蓬勃發展且廣泛應用於各種民生產品，但由於其軋壓/鍛壓之成型性較差，故目前商業用鎂合金仍然以壓鑄製造為主要生產技術，然而壓鑄品之良率偏低且加工成本甚高，故造成產品應用的限制⁽⁴⁻⁶⁾。AZ80是目前已商業化的鍛造型鎂合金，因其具有高強度與價格便宜等優點，故應用發展上受到國內外產學研界之高度重視，並積極研發AZ80鍛造型鎂合金之相關製程與應用技術，且已獲致相當不錯的研究成果⁽⁷⁻¹⁰⁾。惟AZ80鎂合金仍然存在有些許缺憾，包括延展性不足，增加鍛造困難度；導熱導電率不佳；銲接性不良；密度1.8g/cm³尚嫌高等缺點。這些缺點預期可藉由少量鋰元素之添加而獲得有效改善。鋰元素的重量密度只有0.53g/cm³，少量添加已可明顯降低AZ80鎂合金之密度；鋰固溶於鎂合金中，可降低 α 相(HCP)結構之c/a比值，增加其延展性；鋰原子擴散速率強，應可提高合金之導熱導電率；鋰在高溫時有助於MgO之還原，因而可改善其銲接性。為闡明少量鋰元素添加對於AZ80鎂合金之實質效應，本研究於AZ80鎂合金中添加2wt%鋰(Li)元素，其基本性質已在先前報導過⁽¹¹⁾，並將此AZ80+2wt%Li鎂合金進行時效處理，探討其析出強化行為，最後進行電化學腐蝕分析。

2. 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AZ80+2wt%Li鎂合金，其重量密度經量測為1.71 g/cm³，由此可知，添加2wt%鋰元素於AZ80中確實可降低其重量密度。AZ80+2wt%Li鎂合金應用ICP-AES分析之化學成分如表1所示，與配製之標稱成分差異不大。合金經擠製加工成10mm厚之原材，並應用機械加工製備適當規格之試片，以便進行相關試驗。

合金之微觀組織應用掃描電子顯微鏡（SEM）做

金相觀察。應用X光繞射儀(XRD) 鑑定合金之晶體結構，XRD之繞射源使用銅靶之K α 射線，其特徵波長 $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ，操作電壓與電流分別為40 kV與30 mA。以5°C/min之升溫速度由室溫到400°C做示差掃描熱分析(DSC)。應用拉伸試驗則用以檢測其抗拉強度與斷裂應變等機械性質，拉伸試片依ASTM E 8M-01標準規範製作⁽¹²⁾，拉伸試片之長軸係平行於擠製方向。合金之時效處理程序係先將合金試片置於真空爐中，於400°C進行固溶處理與水淬後，再施以170°C與250°C之時效處理，之後再進行相關特性之檢測與分析。本實驗之固溶處理時間為12小時，而170°C時效時間為0~120小時，250°C時效時間為0~10小時。電化學試驗主要量測合金在3.5%鹽水溶液中之極化曲線，藉以評估其抗腐蝕特性。電化學試驗之參考電極為飽和甘汞電極，相對電極為Pt，掃描速率2.0 mV/s。化學浸泡試驗之進行程序係將試片清洗後浸泡於3.5%鹽水溶液中，在室溫下，測量不同浸泡時間後的重量變化。

Table 1 The ICP-AES measured chemical compositions of the AZ80+2wt%Li Mg alloy used in this study.

(wt %)

Alloy	Al	Li	Zn	Mn	Si	Mg
AZ80+2%Li	8.21	1.95	0.74	0.18	0.04	balance

3. 結果討論

3.1 AZ80+2%Li 鎂合金擠製材之基本性質分析

第1圖為AZ80+2%Li鎂合金擠製材之SEM微觀組織，圖1中顯示AZ80+2%Li擠製材具有微細之 $\alpha + \beta$ 雙相結構(α 初晶: Mg, HCP結構; α 共晶: Mg, HCP結構; β : Mg₁₇Al₁₂, BCC結構)。另外由微硬度量測得知 α :63.1Hv和 β :67.9Hv，結果顯示 $\alpha + \beta$ 雙相之硬度值大於 α 相之硬度值，此結果係因為 β 相具有比 α 相高的硬度，其硬度值約為70~75Hv。

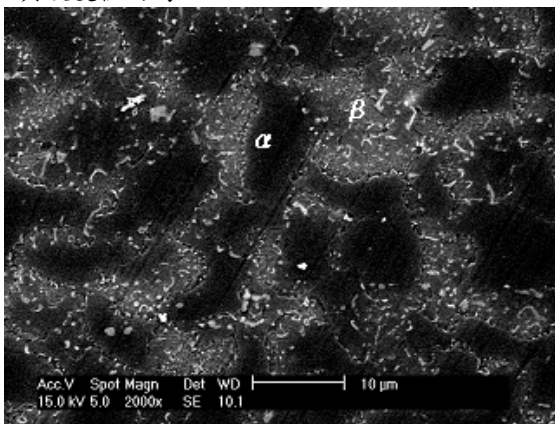


Fig. 1 SEM microstructure of as-extruded AZ80+2wt%Li Mg alloy.

3.2 AZ80+2wt%Li 鎂合金之析出強化行為

AZ80+2wt%Li鎂合金主要含有Al、Li等固溶元素，時效處理可能會出現Mg-Al、Al-Li或Mg-Li等析出物，但由於鎂可固溶Li元素量高達6wt%，故AZ80+2wt%Li鎂合金應該不會產生Mg-Li相析出物。第2圖顯示AZ80+2%Li鎂合金經400°C、12小時固溶處理與水淬後之微觀組織，微觀組織中呈現單一 α 相結構，此結果顯示擠製材中之 β 相(Al₁₂Mg₁₇)已完全固溶於 α 相基地內。第3圖是AZ80+2wt%Li鎂合金經過固溶處理後水淬之試片，以5°C/min之升溫速度由室溫到400°C做示差掃描熱分析(DSC)之分析結果。圖中明顯的兩個放熱峰所對應之溫度發生在164°C及265°C附近，而此二放熱峰應該相關於AlLi與Al₁₂Mg₁₇相之析出反應。為釐清這些析出現象，且根據圖3之熱分析結果，本實驗之時效溫度分別設定為170°C與250°C。



Fig. 2 SEM microstructures of solid-solution treated AZ80+2wt%Li Mg alloy.

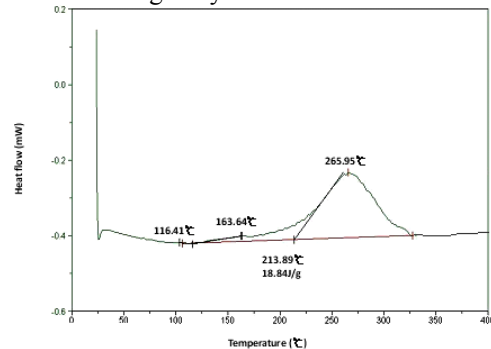


Fig.3 DSC curve for the 400°C solution-treated LZ101 alloy.

第4圖(a)、(b)、(c)、(d)分別顯示AZ80+2wt%Li鎂合金於擠製材、固溶處理、170°C時效20小時、和250°C時效8小時之XRD繞射圖譜，圖4(a)中顯示其合金以 $\alpha + \beta$ 雙相結構存在，而圖4(b)中僅顯示單一 α 相之繞射峰，此結果再次驗證圖2之微觀組織。圖4(c)中同時出現 α 相與AlLi相之繞射峰，顯示AZ80+2%Li鎂合金於170°C時效處理，會析出AlLi相。圖4(d)中則出現 α 相與 β 相(Al₁₂Mg₁₇)之繞射峰，此結果說明AZ80+2%Li鎂合金於250°C時效處理，其析出相為 β (Al₁₂Mg₁₇)。

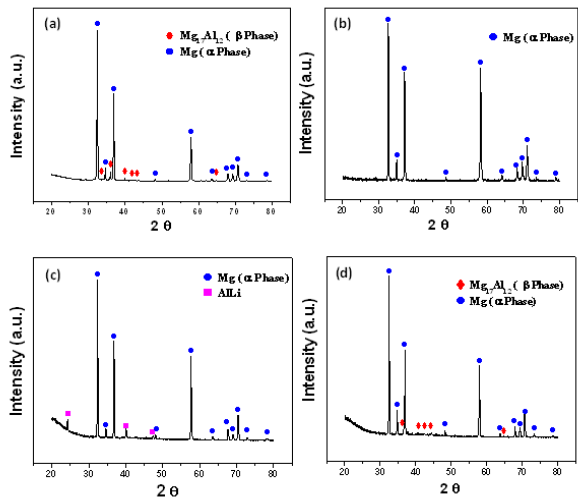


Fig.4 XRD patterns of (a) AZ80+2wt%Li (b) solid solution (c) 170°C aged and (d) 250°C aged Mg alloy.

第5圖(a) and (b) 分別顯示AZ80+2%Li鎂合金經170°C及250°C時效處理後之工程應力-應變曲線圖。由圖5(a) and (b)可以清楚發現，經過400°C、12小時固溶處理與水淬之合金，其降伏強度與延伸率皆稍低於擠製材，但加工硬化率較高，此結果有助於其鍛壓成形性。經固溶處理與水淬後之AZ80+2%Li鎂合金，再施以170°C與250°C時效處理，其抗拉強度隨著時效時間之增加而顯著提高，相對於170°C與250°C之時效溫度，時效時間分別在100小時和8小時達到最高抗拉強度，其數值分別為400 MPa與368 MPa，而當時效時間再增加時，則因過時效現象而使得合金之抗拉強度下降。另外，於圖5中亦可發現，經由170°C及250°C時效處理雖然可以大幅提升AZ80+2%Li鎂合金之抗拉強度，但是其斷裂應變亦顯著降低至約4%，於實際應用時必須注意此現象。

第6圖顯示AZ80+2%Li鎂合金經固溶、170°C及250°C時效處理後之衝擊值。圖中顯示AZ80+2%Li鎂合金其衝擊值最高，當合金經過析出強化之後，其衝擊值皆下降，並且在170°C-100hr時其強度最高，衝擊值大幅下降，故可知析出AlLi相導致合金韌性大幅下降。第7圖 (a-f)分別顯示原材、固溶及時效處理之衝擊破斷面之SEM圖。圖7(a)顯示原材試片的破斷表面是由準劈裂面與dimple共同組成，當中亦夾雜少許的沿晶撕裂小孔洞，圖7(b)顯示是由大部分準劈裂面及沿晶撕裂大碟型孔洞。另外在圖7(c-d)中，可以看到皆有明顯的穿晶脆性破壞(transgranular brittle fracture)，原材試片破斷面顯示出不規則條紋夾雜一些dimple，其原因是原材試片具有高密度及不同方位之不連續析出相，成為誘發破裂起源處。圖7(e-f)亦為穿晶脆性破壞，有明顯河川狀條紋(river pattern)特徵，故強度提高，迫使材料呈現脆性特徵。

3.3 AZ80+2wt%Li鎂合金時效處理之腐蝕特性

第8圖顯示為AZ80+2wt%Li鎂合金經固溶、170°C及250°C時效處理後，其3.5%NaCl溶液中之動電位極化曲線。圖中顯示，固溶處理後，由於為單一 α 相，含Al量最高，故其抗腐蝕能力亦不錯，而當170°C時效處理，隨著時效時間增加，Li元素形成AlLi相，使matrix內Li含量逐漸下降，故合金隨時效時間增加，抗腐蝕性越佳。當250°C時效處理，隨著時效增加，Al與Mg形成 $Mg_{17}Al_{12}$ 相，matrix內Al含量逐漸下降，故合金隨時效時間增加，抗腐蝕性越差⁽¹³⁾。

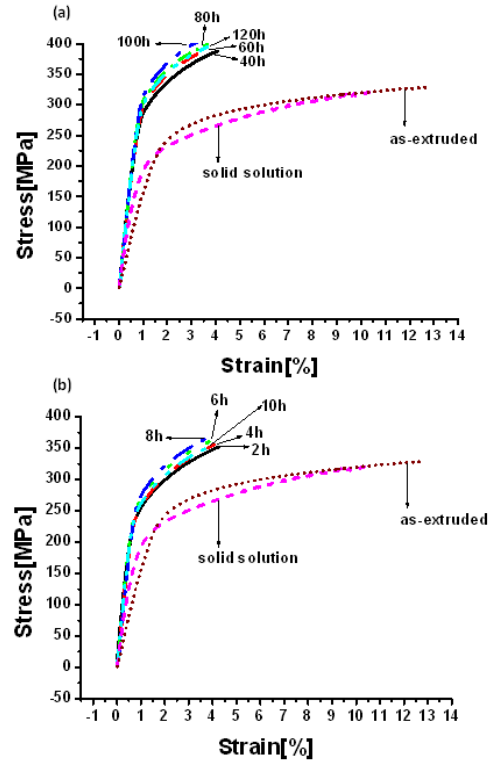


Fig. 5 The engineering stress-strain curves of the aged AZ80+2wt%Li specimens (strain rate = $1.33 \times 10^{-3} S^{-1}$).

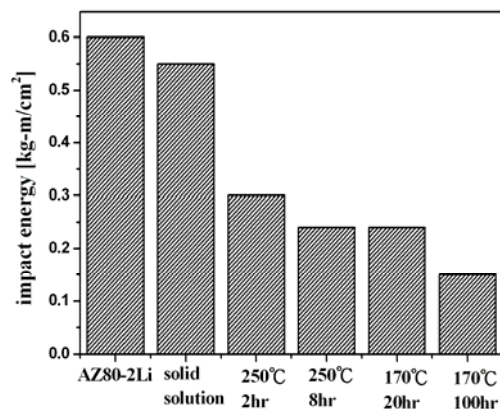


Fig. 6 The impact toughness of the aged AZ80+2wt%Li specimens.

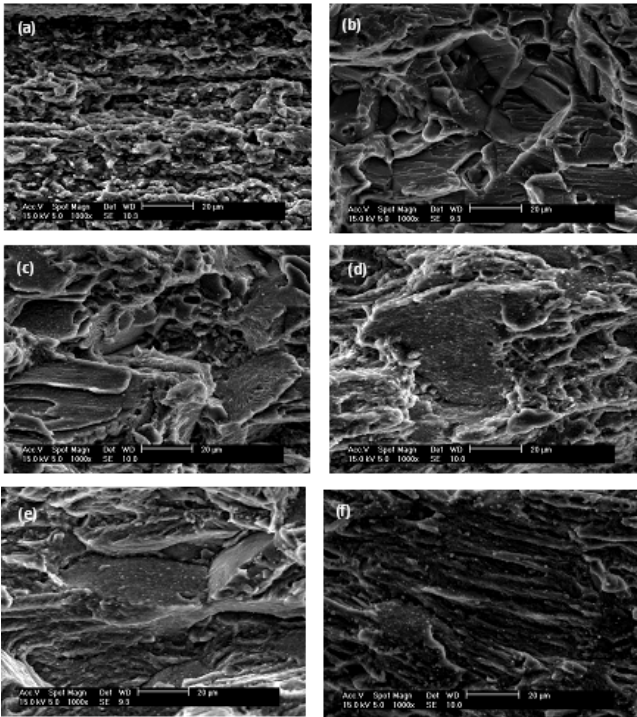


Fig. 7 Fracture surface of the aged specimen : (a) AZ80+2wt%Li, (b) solid-solution treated, (c) 170°C-20hr, (d) 170°C-100hr, (e) 250°C-2hr, (f) 250°C-8hr.

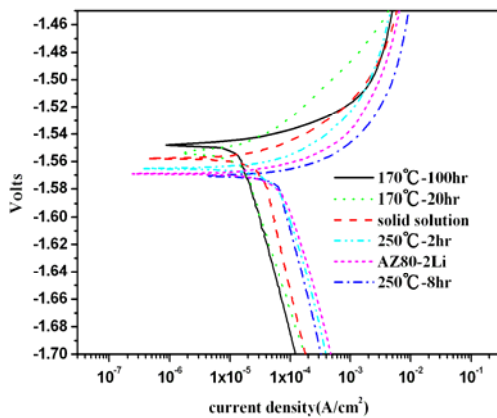


Fig. 8 The potentio-dynamic polarization curves in 3.5%NaCl solutions for aged AZ80+2wt%Li specimens.

4. 結論

1. AZ80+2%Li 鎂合金經 400°C 固溶處理後呈現單一 α (HCP) 相固溶體，於 170°C 時效處理產生 AlLi 相析出物，而於 250°C 時效處理主要析出 $Mg_{17}Al_{12}$ (β) 相。AZ80+2%Li 合金經 170°C 與 250°C 時效處理，皆呈現明顯的析出強化現象，時效時間分別在 100 小時和 8 小時達到最高抗拉強度與微硬度值，而韌性則呈現下降趨勢。
2. AZ80+2%Li 合金經固溶處理、170°C 與 250°C 時效處理後，固溶處理其抗腐蝕能力亦不錯，而隨 170

°C 時效時間越長，合金抗腐蝕性越佳，另外 250°C 時效處理，則其合金抗腐蝕性越差。

致謝

感謝國內專業擠型廠新禾輕金屬股份有限公司支援 AZ80+2%Li 鎂合金之擠製，與逢甲大學材料系所，於儀器上之協助。

參考文獻

1. Lasraoui and J.J. Jonas: Metall. Trans. 22A (1991) 1545-1558.
2. Y. Kojima: Materials Science Forum, 350 (2000) 3-18.
3. S.Nemoto: Handbook of Advanced Magnesium Technology, Kallos Publishing Co., Tokyo, (2000) 2.
4. B.L. Mordike and T. Ebert: Mater. Sci. Eng. A, 302 (2001) 37.
5. M.F. Horstemeyer, N. Yang, K. Gall, D.L. McDowell, J. Fan and P.M. Gullett: Acta Mater. 52 (2004) 1327.
6. G. Eisenmeier, B. Holzwarth, H.W. Hoppel and H. Mughrabi: Mater. Sci. Eng. A, 319-321 (2001) 578.
7. P. Zhang and J. Lindemann: Scripta Mater. 52 (2005) 485.
8. P. Zhang and J. Lindemann: Scripta Mater., 52 (2005) 1011.
9. Q. Guo, H.G. Yan, Z.H. Chen and H. Zhang: Materials Characterization 58 (2007) 162.
10. Y. Uematsu, K. Tokaji, M. Kamakura, K. Uchida, H. Shibata and N. Bekku: Mater. Sci. Eng. A, 434 (2006) 131.
11. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric] Designation: E 8M-01(1996).
12. P.C. Wang, C.C. Lin, T.Y. Huang, H.C. Lin, Y.H. Lee, M.T. Yeh and J.Y. Wang, Mater. Trans. 49 (2008) 913-917.
13. G. Song, A.L. Bowles, D.H. StJohn, Mater. Sci. Eng. A 366 (2004) 74-86.