

以析出處理提升 AZ91D 鎂合金壓鑄件之高溫機械性質 Improving the Elevated Temperature Mechanical Properties of AZ91D Die Castings Mg alloy by Using a Precipitation Treatment

朱育志¹ *曾郁文¹ 楊智富¹ 邱垂泓²

Yu-Jhih Jhu¹ Yu-Wen Tseng¹ Chih-Fu Yang¹ Horng-Yu Wu²

¹大同大學材料工程研究所 ²工業技術研究院材料與化工研究所

摘要

本研究藉由藉由 DSC、SEM、硬度測試及拉伸測試，探討(a)AZ91D 壓鑄件高溫軟化之原因、(b)Mg₁₇Al₁₂之高溫析出反應、及(c)藉由時效處理來提升 AZ91D 壓鑄件之高溫強度。研究結果顯示導致 AZ91D 壓鑄件高溫軟化之原因有兩種：一為壓鑄件壓由於在鑄造時凝固收縮造成內部有殘留應力存在，此強化效果在 150°C 環境以上之使用時發生退火消除應力造成材料軟化；另一個為壓鑄件超過 200°C 環境下，因 Mg₁₇Al₁₂ 相在此溫度下易粗化/球狀化成顆粒狀，造成過時效軟化。基於此，對壓鑄件進行預時效處理，一方面可利用預時效之高溫對壓鑄件先行消除殘留應力，避免日後在高溫使用時發生軟化；另一方面還可藉由高溫時效處理析出 Mg₁₇Al₁₂ 來提升 AZ91D 壓鑄件在 150~180°C 之強度。

關鍵字：高溫強度、時效處理

Abstract

This research aims to investigate the causes for the softening of AZ91D Mg alloy die castings and the aging treatment to improve the elevated temperature strength of the AZ91D die castings. The precipitation of Mg₁₇Al₁₂ intermetallic compound in the AZ91D Mg alloy was examined by using DSC, OM, SEM/EDS and XRD, and the effects of Mg₁₇Al₁₂ precipitation upon the mechanical properties of the Mg alloy was studied. The results showed that there are two causes for the softening of the AZ91D Mg alloy die castings; one due to the occurrence of elevated temperature annealing to soften the tension strengthened Mg die castings by releasing the residue stress, and the other caused by the coarsening of Mg₁₇Al₁₂ precipitates which somewhat like the effect of overaging. This study also concludes that, by applying an aging treatment to the AZ91D Mg alloy die castings, one may achieve the goal to avoid the elevated temperature softening in the alloy at temperatures up to 180°C.

1.前言

鎂合金具有高比剛性、質輕、散熱性佳、良好的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，近年來已普遍用於 3C 產品。在商業鎂合金中，AZ91D 鎂合金因具有不錯的室溫機械性能、良好的壓鑄性及良好切削性及相對尚可之抗蝕性，因此被廣泛應用。但該合金的高溫機械性質差，當使用溫度升高至 150°C 時，其強度會大幅下降及抗潛變能力不佳^[1]。

一般而言提升 AZ91D 高溫強度之嘗試大都是藉由合金元素(例如 Re、Ca、Ce...等)之添加來作改善^[2]，但添加合金元素會造成成本增加。基於此，本研究首先探討 AZ91D 合金壓鑄件超過 150°C 以上之環境下引發高溫強度下降原因，其次探討藉由時效處理析出 Mg₁₇Al₁₂ 強化相來改善 AZ91D 壓鑄件高溫強度之可行性及其效果。由於壓鑄件會有偏析及組成不均等問題，使得 Mg₁₇Al₁₂ 之析出反應變得複雜難以解析；為充分了解 AZ91D 鎂合金之析出行為，本研究另行以材質均質之 AZ91D「展伸材」來探討 Mg₁₇Al₁₂ 之析出反應，以作為 AZ91D「壓鑄件」析出行為之參考。

2.實驗方法

2.1 試片製備

(1) AZ91D 展伸材製備

本實驗所使用 AZ91D 擠錠(billet)係由必榮實業公司擠製產品。AZ91D 展伸材製作乃是將 3.5 吋直徑 AZ91D 擠錠(billet)切成 6 mm 厚度的片材，將 6 mm 厚度之板材於 400°C 空氣爐內預熱 20 分鐘後進行熱軋軋，軋軋速度約為 40 mm/sec，每一加工道次之厚度縮減量約為 10~15%，每軋軋一次後回爐持溫 5 分鐘以保持軋軋溫度，如此軋軋至試片厚度達 1 mm 以獲

得 1 mm 厚之 AZ91D 鎂合金展伸材。

(2) AZ91D 壓鑄件製備

本研究 AZ91D 壓鑄件(Die Cast)係聯盛發科技公司產製之筆記型電腦機殼壓鑄件。本研究所用來作測試之部份係取自筆記型電腦外殼底部壓鑄件之平面部分，其厚度約 0.6 mm。

2.2 熱處理

2.2.1 固溶處理

本實驗以氣氛爐進行固溶處理。AZ91D「展伸材」在 N_2 氣氛下進行 $420^\circ C$ 、2 小時之固溶處理後淬水，獲得過飽和 α 相；則 AZ91D「壓鑄件」不進行固溶處理，其原因為(a)壓鑄氣孔、(b)「壓鑄件」為最終產品，若進行高溫之固溶處理，會造成「壓鑄件」扭曲變形。

2.2.2 時效處理

本研究將固溶處理後淬水之 AZ91D「展伸材」及未經固溶淬水之 AZ91D「壓鑄件」分別置於 $150^\circ C$ 、 $200^\circ C$ 之油浴爐及 $250^\circ C$ 、 $300^\circ C$ 之空氣爐，各自進行 1 至 256 小時不等之時效處理。

2.3 試片分析

使用 DSC、SEM，探討 $Mg_{17}Al_{12}$ 之析出反應及金相組織觀察，並藉由硬度測試及拉伸試驗探討時效處理對機械性質之影響。

3. 結果與討論

3.1 AZ91D 展伸材

3.1.1 DSC 分析

圖 1(a)為 AZ91D 展伸材經過固溶、淬水處理後以 DSC 分析所得之 DSC 曲線圖，由圖可觀察到其在 $200\sim 300^\circ C$ 處有一平緩放熱峰，另外在 $360^\circ C$ 處有一明顯的吸熱峰； $200\sim 300^\circ C$ 溫度範圍之放熱峰為過飽和 α 相在此溫度範圍所發生之非連續型 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出反應；而 $360^\circ C$ 處之吸熱峰則為 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶回 α 相之固溶反應。

3.1.2 微觀結構分析

$Mg_{17}Al_{12}$ 之析出過程及析出物之型態、經 SEM 觀察顯示 $Mg_{17}Al_{12}$ 會以下之形貌方式析出：

(1)連續性析出(如圖2)：於晶粒內成核成長之費德曼組織結構、不規則板狀結構及晶粒內析出物。

(2)非連續性析出型態(如圖3a)：於晶界成核後向晶粒內部成長之 $\alpha + \beta$ 層狀結構，在成長過程中 β 相可能會分叉、或另行成核後繼續向晶粒內部成長。

(3)晶界析出(如圖3b)：於晶界上成核及粗化之顆粒狀析出。

3.1.3 機械性質量測

3.1.3.1 硬度量測

固溶、淬水之 AZ91D 展伸材在 $150^\circ C\sim 300^\circ C$ 溫度範圍之時效硬度變化曲線如圖4所示，由圖可知 AZ91D 展伸材經固溶、淬水後之硬度為 Hv 59.3，時效至 16 小時，硬度增加至 Hv 69.2，當時效至 256 小時，其硬度達 Hv 85.9；至於 $200^\circ C$ 之時效曲線，時效 1 小時就有析出硬化效果，當時效至 32 小時硬度達最大值 Hv 85.4，當時效時間超過 32 小時，可發現硬度開始緩慢下降。比較 $150^\circ C$ 及 $200^\circ C$ 之時效硬度變化曲線，顯然 $200^\circ C$ 之時效處理在短時間內就有明顯析出硬化效果；至於在 $250^\circ C$ 之時效硬度曲線，由於析出反應較 $200^\circ C$ 者更為快速，時效 1 小時，硬度有明顯增加；隨時效時間增加，硬度也持續增加，到了 16 小時其硬度達到最大值 Hv 80，時效時間超過 16 小時，則出現過時效軟化。至於 $300^\circ C$ 時效者，其最大時效硬度(Hv76.1)發生在 8 小時，之後發生過時效軟化。

3.1.3.2 拉伸測試

圖5顯示 AZ91D 展伸材固溶、淬水及經 $200^\circ C/32h$ 時效等兩種試片作測試，測試溫度包括室溫、 150 、 180 及 $200^\circ C$ 拉伸測試之結果，其圖表示 AZ91D 展伸材不論有無經過時效處理(200 時效 32 小時至最大硬度)，其降伏強度與抗拉強度均隨溫度上升而下降，比較有、無經過時效處理之兩種材料強度可知，在 $180^\circ C$ 及低於此溫度之測試環境下，經時效處理過之 AZ91D 之降伏與抗拉強度均較未時效者來的高，顯示 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出反應可提升 AZ91D 在室溫至 $180^\circ C$ 溫度區間之降伏與抗拉強度。但隨測試溫度上升，經時效處理過之 AZ91D 試片之「強度下降速度」較未時效處理者來的大，當測試溫度達 $200^\circ C$ 時，經時效處理之 AZ91D 之降伏及抗拉強度下降到比未時效者來的低，而造成在

200°C 環境下，強度大幅下降之原因為 $Mg_{17}Al_{12}$ 之粗化及球狀化有關(如圖6所示)。換句話說，當溫度在180°C 以下之層狀 $Mg_{17}Al_{12}$ 之析出可提升AZ91D之強度，但在200°C 以上原層狀 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出物將因高溫粗化/球狀化而降低，而降低其對AZ91D之強化效果。

3.2 AZ91D 壓鑄件

3.2.1 DSC 分析

由圖 1(b) DSC 曲線可觀察其在 200°C~300°C 有明顯一放熱峰，另外在 300°C~400°C 範圍有兩個明顯吸熱峰及 435°C 還有一吸熱峰。200~250°C 溫度範圍之放熱峰為初晶 α 相及共晶相 ($\alpha + \beta$) 會在此溫度範圍所發生之非連續型 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出反應；而 300°C~400°C 處有兩個吸熱峰則為 β 相固溶為 α 相之溫度。會造成兩個吸熱峰，推測可能原因為壓鑄件之偏析現象造成有兩個吸熱峰；而 435°C 有一明顯之吸熱峰，則為 ($\alpha + \beta$) 共晶相之溶點溫度。

3.2.2 微觀結構分析

圖 7(a) 為 AZ91D 壓鑄件原材之 SEM 顯微組織圖。由於壓鑄件製程屬急速冷卻，其組織應為由液體轉變為初晶 α 相及共晶相 ($\alpha + \beta$) 所組成，但由圖實際顯示者為液體轉變為初晶 α 相(富鎂之介穩相)及其周邊之 β' 相(富鋁之介穩相)所組成。

AZ91D 壓鑄件經 150~300°C 時效處理，根據 SEM 觀察，結果顯示 $Mg_{17}Al_{12}$ 會以下之形貌方式析出(如圖 7b 所示)：

- (a) 初晶 α 相(富鎂之介穩相)經時效處理後會析出顆粒狀 $Mg_{17}Al_{12}$ 強化相。
- (b) β' 相(富鋁之介穩相) 經時效處理後會分解為較穩定之 α 相 + β 相。

3.2.3 機械性質量測

3.2.3.1 硬度量測

AZ91D 壓鑄件在 150°C~300°C 溫度範圍之時效硬度變化曲線如圖 8 所示，由圖可知 AZ91D 壓鑄件未經時效處理之硬度為 Hv 81，經過 150°C 時效處理 1 小時，硬度下降至 Hv 76.8，但時效至 16 小時硬度增加至 Hv 79.8，之後時效時間增加，其硬度也跟著增加，當時效至 128 小時，其硬度達 Hv 84.3。至於 200°C 之時效曲線，其時效 10 分鐘，硬度下降為 Hv 79.3，但時效至

1 小時，硬度增加至 Hv 85.3，之後隨時效時間增加，其硬度也跟著增加，當時效至 16 小時硬度達最大值 Hv 88.8，當時效時間超過 16 小時，可發現硬度開始緩慢下降，由於過時效所致。

由 150°C 及 200°C 時效可看出 AZ91D 壓鑄件之硬度先下降後上升，推測初期之下降係因壓鑄件在鑄造成型，由於凝固收縮所造成殘留內應力。其殘留內應力所造成之強化效果在此 150°C 及 200°C 時效時，因退火消除殘留內應力造成材料軟化。之後的時效硬度上升則主要 $Mg_{17}Al_{12}$ 之析出硬化。至於在 250°C 之時效硬度曲線，時效 1 小時，其硬度有明顯增加；隨時效時間增加，硬度也持續增加，到了 16 小時其硬度達到最大值 Hv 87.5，時效時間超過 16 小時，則出現過時效軟化。至於 300°C 時效者，其最大時效硬度(Hv86.2)發生在 2 小時，之後發生過時效軟化。

3.2.3.2 拉伸測試

圖 9 顯示 AZ91D 壓鑄件原材、及時效處理(200 時效 16 小時)，測試溫度包括室溫、150、180 及 200°C 拉伸測試之結果，其圖表示 AZ91D 壓鑄件不論有無經過，其降伏強度與抗拉強度均隨溫度上升而下降，而比較有、無經過時效處理之兩種材料強度可知，在 180°C 及低於此溫度之測試環境下，經時效處理過之 AZ91D 壓鑄件之降伏與抗拉強度均較未時效者來的高，顯示析出反應可提升 AZ91D 壓鑄件在室溫至 180°C 溫度區間之降伏與抗拉強度。但隨測試溫度上升，經時效處理過之 AZ91D 壓鑄件之「強度下降速度」較未時效處理者來的大，當測試溫度達 200°C 時，經時效處理之 AZ91D 之降伏及抗拉強度下降到比未時效者來的低，而造成析出物在 200°C 環境下，強度大幅下降之原因將與 $Mg_{17}Al_{12}$ 之粗化及球狀化有關(如圖 10 所示)。換句話說，當溫度在 180°C 以下之層狀 $Mg_{17}Al_{12}$ 之析出可提升 AZ91D 壓鑄件之強度，但在 200°C 以上 $Mg_{17}Al_{12}$ 將因高溫粗化/球狀化而降低其對 AZ91D 之強化效果。

4. 結論

- AZ91D 展伸材經固溶、淬水處理，其 DSC 量測結果顯示，200~300°C 溫度範圍之放熱峰為過飽和 α 相在此溫度範圍所發生之 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出反應，而 360°C 處之吸熱峰則為 $Mg_{17}Al_{12}$ 固溶回 α 相之固溶反應。

- AZ91D展伸材經固溶、淬水、時效處理會有 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出，其析出型式有以下三種：(1)連續性析出型態、(2)非連續析出型態、及(3)晶界析出。
- AZ91D壓鑄件經時效處理會有 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出，其析出型式有以下兩種：(a) 初晶 α 相(富鎂之介穩相)會析出顆粒狀 $Mg_{17}Al_{12}$ 強化相；(b) β' 相(富鋁之介穩相)會分解為較穩定之 α 相+ β 相。
- AZ91D展伸材經固溶、淬水經時效處理(200°C/32小時)及AZ91D壓鑄件經時效處理(200°C/16小時)之拉伸結果顯示，時效處理可提升展伸材及壓鑄件在室溫至180°C溫度區間之降伏與抗拉強度。當溫度達200°C時，經時效處理之展伸材及壓鑄件之降伏及抗拉強度下降到比未時效者來的低，其原因為 $Mg_{17}Al_{12}$ 將因高溫粗化/球狀化而降低其對展伸材及壓鑄件之強化效果。
- AZ91D壓鑄件高溫軟化之原因有兩種：一為壓鑄件在鑄造成型時，由於凝固收縮造成內部有殘留應力存在，此強化效果在150°C環境以上之使用時發生退火消除應力造成材料軟化；另一個為AZ91D壓鑄件超過200°C環境下，因 $Mg_{17}Al_{12}$ 相在此溫度下易粗化/球狀化，造成過時效軟化。
- 對AZ91D壓鑄件進行預時效處理，一方面可利用預時效之高溫對壓鑄件先行消除內部殘留應力，避免日後在高溫使用時發生軟化；另一方面還可藉由高溫時效處理析出 $Mg_{17}Al_{12}$ 來提升AZ91D壓鑄件在150至180°C強度。

參考文獻

- [1] A. Luo, M. O. Pekguleryuz, "Cast Mg alloys for elevated temperature applications", Journal of Materials Science, Vol.29, 1994, pp.5259-5271
- [2] 陳振華, 耐熱鎂合金, 化學工業出版社, 2007, pp.1-229

誌謝

本研究承蒙國科會 NSC96-2221-E-036-012 計劃之經費補助及工研院邱垂泓博士(鎂合金協會秘書長)在實驗材料上之提供，再此特致以最大謝意。

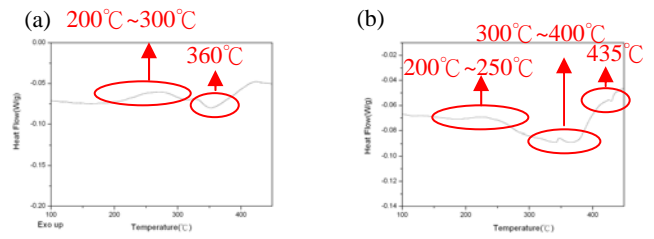


圖 1 DSC 曲線圖(a) AZ91D 展伸材經固溶處理淬水後 (b) AZ91D 壓鑄件

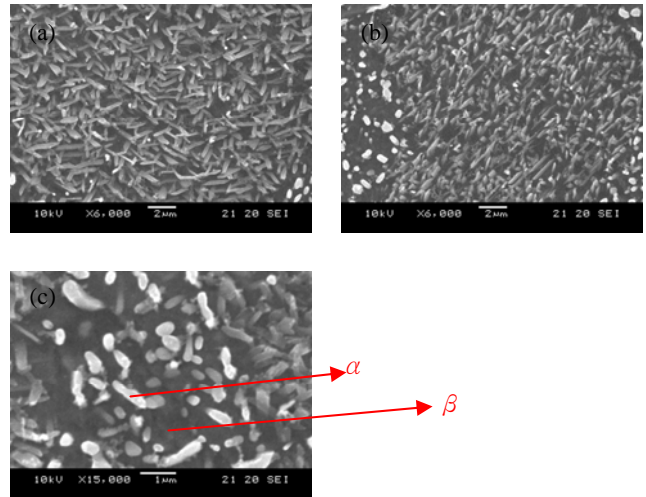


圖 2 連續析出型態顯微結構；(a)費德曼組織結構，(b)不規則狀結構，(c)顆粒狀析出物。

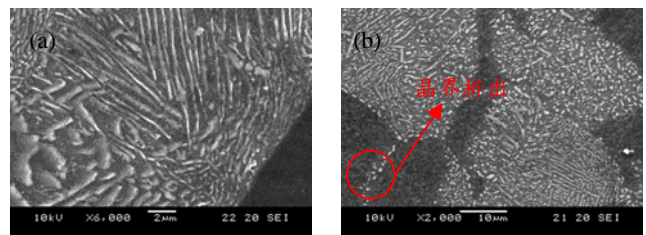


圖 3 (a)非連續析出型之層狀結構，(b)晶界析出。

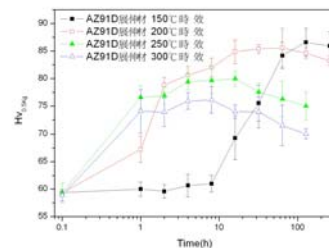


圖 4 AZ91D 展伸材時效硬度變化曲線。

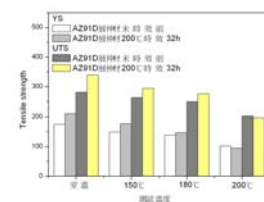


圖 5 AZ91D 展伸材固溶、淬水與經過時效處理，在不同溫度下拉伸測試之抗拉及降伏強度

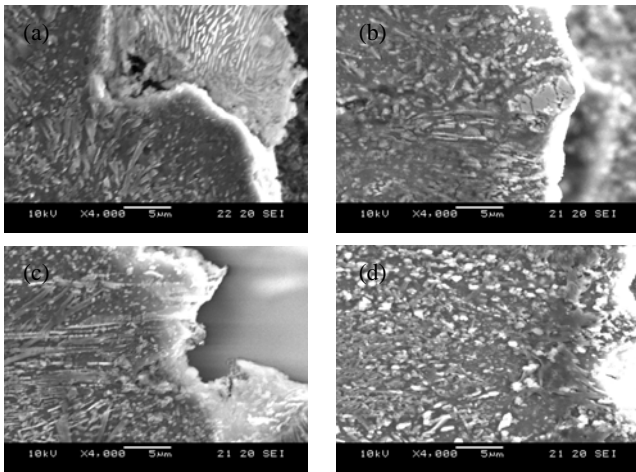


圖 6 AZ91D 展伸材經過固溶、淬水、200°C 時效 32 小時，(a) 室溫、(b)150°C、(c)180°C、(d) 200°C 拉伸測試之試片近破斷區表面觀察。

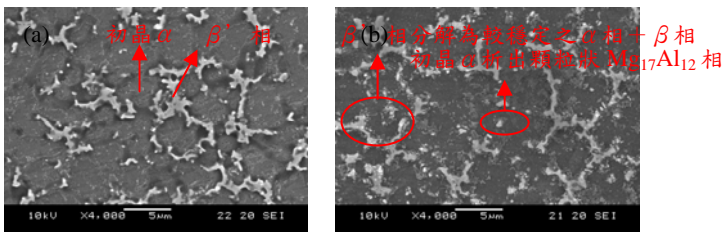


圖 7 AZ91D 壓鑄件(a)原材、(b)經時效處理 SEM 顯微結構圖。

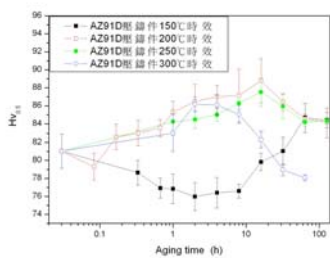


圖 8 AZ91D 壓鑄件之時效硬度變化曲線。

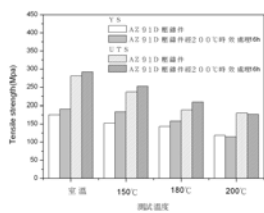


圖 9 AZ91D 壓鑄件與經時效處理，在不同溫度下拉伸測試之抗拉及降伏強度

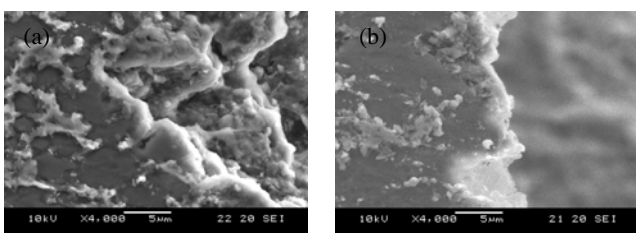


圖 10 (a)AZ91D 壓鑄件與(b)經時效處理 在 200°C 拉伸測試之試片近破斷區表面觀察。