

國立交通大學
材料科學與工程學研究所
碩士論文

固溶熱處理 ZA85 鎂合金經等通道轉角擠製後顯
微組織與機械性質改善之研究

**A Study on the Microstructures and Mechanical
properties of the Solution Heat Treated Mg
Alloy (ZA85) after Equal Channel Angular
Extrusion**

研究生：馬可威

指導教授：朝春光 教授

劉增豐 教授

中華民國一百零二年七月

固溶熱處理 ZA85 鎂合金經等通道轉角擠製後顯 微組織與機械性質改善之研究

學生：馬可威

指導教授：朝春光 博士

劉增豐 博士

國立交通大學 材料科學與工程研究所碩士班

中文摘要

本研究之 ZA85 鎂合金(Mg-8wt.%Zn-5wt.%Al)是以重力澆鑄法製成，並使用 EDS 確認合金成分以及 XRD 檢定晶出相為 τ 相，其組成為 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$ ，鑄造材之平均晶粒尺寸為 $150 \mu m$ 。將合金錠切成適當尺寸的試棒後進行固溶熱處理，其參數為 $335^{\circ}C$ 持溫 48 小時，再經 ECAE 製程，之後以 OM、SEM 觀察顯微組織與拉伸試片的破斷面，並探討其硬度、室溫與高溫拉伸性質。

ZA85 鎂合金晶粒尺寸隨製程變化為從經過固溶熱處理後之平均晶粒尺寸為 $170 \mu m$ ，ECAE 一道次之平均晶粒尺寸為 $13.6 \mu m$ ，ECAE 二道次之平均晶粒尺寸為 $10 \mu m$ ，ECAE 四道次之平均晶粒尺寸為 $6.8 \mu m$ ，最終 ECAE 六道次之平均晶粒尺寸為 $4.3 \mu m$ 。

ZA85 鎂合金經過固溶熱處理後的硬度、室溫與高溫拉伸強度皆會隨 ECAE 製程增加至四道次達最大值，室溫下其硬度為 HRB 46，最大抗拉強度與降伏強度在室溫、 $100^{\circ}C$ 與 $200^{\circ}C$ 下分別為 $415MPa / 284MPa$ 、 $361MPa / 206MPa$ 及 $261MPa / 173MPa$ ，而 ZA85 鎂合金經過固溶熱處理後但未進行 ECAE 製程，其室溫下之硬度為 HRB 19，最大抗拉強度與降伏強度在室溫、 $100^{\circ}C$ 與 $200^{\circ}C$ 下分別為 $243MPa / 152MPa$ 、 $206MPa / 125$ 及 $157MPa / 101MPa$ ，皆比有進行 ECAE 製程差。

伸長量部分固溶熱處理後經 ECAE 六道次為最佳，室溫下其伸長量為 9%，拉伸試片的破斷面密布細小之酒窩狀組織，而 $100^{\circ}C$ 及 $200^{\circ}C$ 下其伸長量分別為 23.3%與 60%，拉伸試片的破斷面為大型酒窩狀組織，而固溶熱處理後但未進行 ECAE 室溫下其伸長量為 4.2%， $100^{\circ}C$ 下其伸長量為 6.6%， $200^{\circ}C$ 下其伸長量為 7.4%，由拉伸試片破斷面主要為脆性斷裂。

A Study on the Microstructures and Mechanical properties of the Solution Heat Treated Mg Alloy (ZA85) after Equal Channel Angular Extrusion

Student : Ke-Wei Ma

Advisor : Dr. Chuen-Guang Chao

Dr. Tzeng-Feng Liu

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

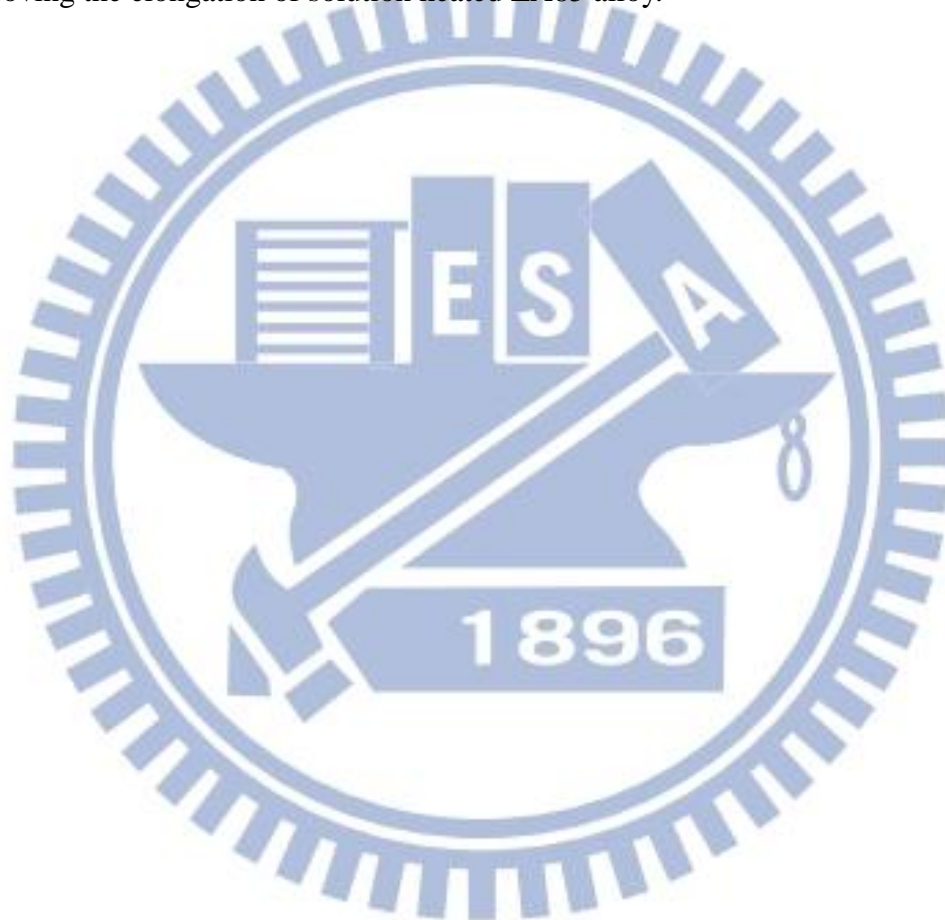
The effect of equal channel angular extrusion (ECAE) on the microstructures and mechanical properties of the solution heat treated ZA85 alloy (Mg-8wt.%Zn-5wt.%Al) was investigated in this study. EDS was used for chemical composition analysis and XRD was used for the second phase identification. The second phase is τ phase and its chemical formula is $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$. The average grain size of as-cast ZA85 was $150\mu m$. The microstructures and the fracture of tensile test sample cross-section were examined by OM and SEM. Rockwell indenter was used for hardness test and Instron 8501 was used for tensile test at room temperature, $100^{\circ}C$ and $200^{\circ}C$.

ECAE process was a kind of grain refinement process. In this study, the average grain size reduced from $170\mu m$ which was after solution heat treatment to $13.6\mu m$ by one pass. The average grain size reduced to $10\mu m$ by two passes. The average grain size reduced to $6.8\mu m$ by four passes further. Finally, The average grain size reduced to $4.3\mu m$ by six passes.

The ultra tensile strength (UTS) and the yield strength (YS) of solution heat treated ZA85 alloy were $243MPa / 152MPa$, $206MPa / 125$ and $157MPa / 101MPa$ at room temperature (RT), $100^{\circ}C$ and $200^{\circ}C$, respectively. After ECAE process, the UTS and YS increased with ECAE pass until four passes. The UTS and YS were $415MPa /$

284MPa、361MPa / 206MPa and 261MPa / 173MPa at RT, 100°C and 200°C, respectively. It was obviously that ECAE process could strengthen the solution heated ZA85 alloy.

The elongation of solution heat treated ZA85 alloy was 4.2%, 6.6% and 7.4% at RT, 100°C and 200°C, respectively. All the fractography were brittle fracture mainly. The maximum elongation at RT, 100°C and 200°C were ECAE six passes. The elongation was 9% and the fractography was very small dimple separated widely at RT. When the temperature was up to 100°C and 200°C, the big dimple occurred. Besides, the elongation was 23.3% and 60% respectively. ECAE process was good at improving the elongation of solution heated ZA85 alloy.



誌謝

感謝朝春光教授以及劉增豐教授在我碩士班期間細心的指導，奠定我金屬方面的知識，實驗上的指導更是給我正確的方向，這才使得我的實驗能順利進行，論文寫作方面也才能如期完成，我相信在教授們授予我寶貴的經驗下，肯定對我未來出社會面對工作有所幫助。

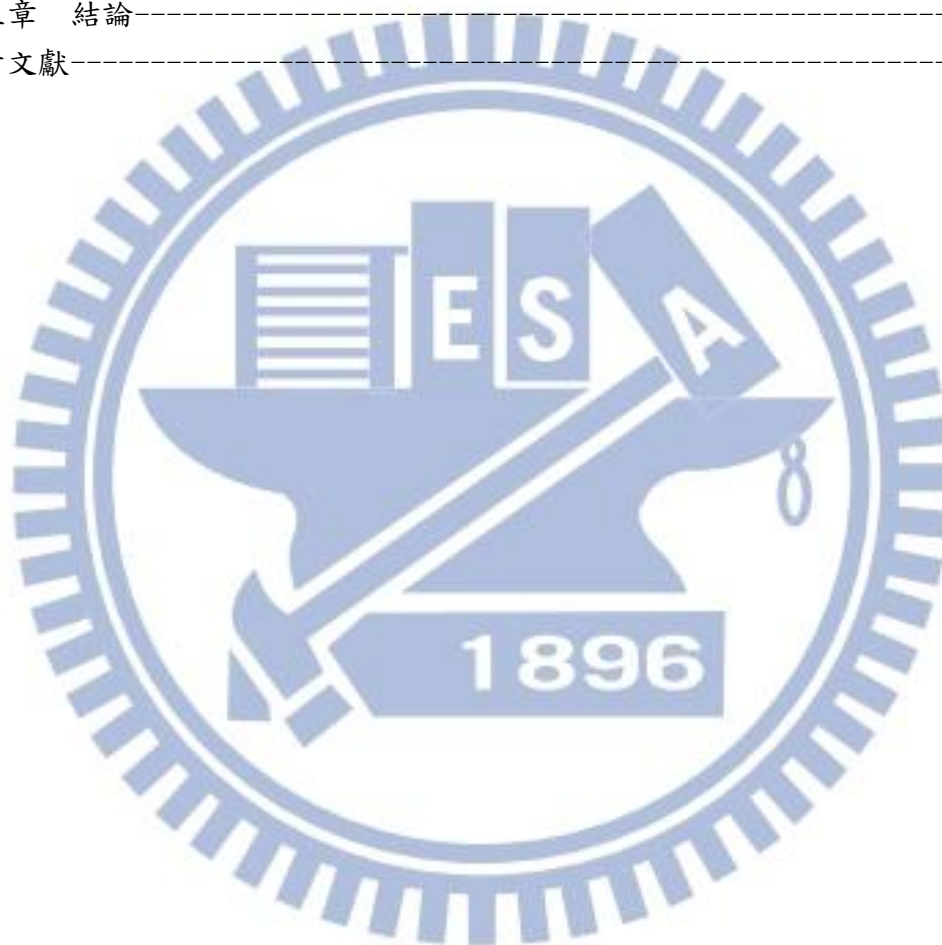
實驗室成員中最感謝林哲毅學長從我碩一時就開始帶我做實驗，讓我熟知實驗室內的儀器操作，並且幫助我解決實驗上的各種疑難雜症。感謝蔡浩然、李孝謙、張珮珊、王孝鐘及曾奕憲學長姐們，在師大熔煉鎂合金需要大家鼎力相助才能夠完成。感謝實驗室助理楊雅聿小姐不辭辛勞的處理實驗室的帳務，讓我可以專心於實驗上。感謝後山的林欣龍、張凱明、陳柏至、王浩仰、陳永昌、林晟毅、薛舜仁、孔目穎與陳思漢學長們給予我課業與實驗上的幫助。感謝張育誠碩士兩年來相互扶持。感謝呂明慰、李翔宇、彭宇凡、宋欣蔚、陳俊宏、宋明翰、黃鈞皓、李唐明、沈淮羽與林佑霖等一同打屁聊天的日子。感謝交大讓我認識到這麼多傑出又幽默有趣的人！

最後我要感謝我的母親，謝謝您含辛茹苦的養育我長大，我在外地求學六年期間，您都不斷鼓舞我持續進步，您是我最大的精神支柱，也感謝老妹介紹各種舒壓方法，讓我在讀書之餘可以徹底放鬆身心一下。

目錄

中文摘要	I
英文摘要	II
誌謝	IV
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	VIII
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	
2-1 鎂合金的簡介與發展	2
2-2 等通道轉角擠製(Equal Channel Angular Extrusion, ECAE)	
2-2-1 ECAE 的簡介	3
2-2-2 ECAE 擠製條件	4
2-2-3 ECAE 製程的優點	5
2-3 鎂合金熱機處理變形的原理	
2-3-1 溫度效應的影響	5
2-3-2 鎂合金動態再結晶的理論	6
2-4 鎂合金析出	
2-4-1 鎂合金動態析出強化的原理	6
2-4-2 鎂合金固溶熱處理	6
2-4-3 鎂合金淬火處理與時效處理	7
第三章 實驗方法	
3-1 實驗流程	16
3-2 鎂合金錠以及試棒的製備	17
3-3 固溶熱處理以及 ECAE 製程	17
3-4 金相微結構觀測	18
3-5 XRD 分析	18
3-6 硬度試驗	18
3-7 拉伸試驗	18

第四章 結果與討論	
4-1 ZA85 鎂合金固溶熱處理前後的分析	21
4-2 ECAE 擠製後的金相分析	
4-2-1 晶粒受 ECAE 擠製溫度與道次的影響	21
4-2-2 τ 相受 ECAE 的影響	22
4-3 機械性質的分析	
4-3-1 硬度試驗性質	23
4-3-2 拉伸試驗性質	23
4-3-3 拉伸試片破斷面分析	24
第五章 結論	59
參考文獻	60



表目錄

表 4-1	EDS 第一擇區的成分重量百分比與原子百分比	26
表 4-2	EDS 第二擇區的成分重量百分比與原子百分比	27
表 4-3	EDS 第三擇區的成分重量百分比與原子百分比	28
表 4-4	ZA85 鑄造材平均成分	29
表 4-5	EDS 於二次相擇點的成分重量百分比與原子百分比	30
表 4-6	EDS 於基底上擇點的成分重量百分比與原子百分比	31
表 4-7	硬度試驗	46
表 4-8	ZA85 鑄造材固溶熱處理完之室溫拉伸性質	51
表 4-9	ZA85 鑄造材之室溫拉伸性質	51
表 4-10	ZA85 鑄造材固溶熱處理完之 100oC 拉伸性質	51
表 4-11	ZA85 鑄造材之 100oC 拉伸性質	51
表 4-12	ZA85 鑄造材固溶熱處理完之 200oC 拉伸性質	52
表 4-13	ZA85 鑄造材之 200oC 拉伸性質	52
表 4-14	室溫下 ZA 系列拉伸性質	52
表 4-15	高溫下 ZA 系列拉伸性質	53

圖目錄

圖 2-1	AX52 鎂合金顯微組織-----	8
圖 2-2	AX22 鎂合金顯微組織-----	8
圖 2-3	AS21 鎂合金顯微組織-----	8
圖 2-4	Mg-Al-Zn 三元相圖-----	9
圖 2-5	Mg-Zn-Al、Mg-Zn-Al-Ca 及 Mg-Zn-Al-Sr 合金潛變曲線圖-----	10
圖 2-6	三種不同通道轉角的模式-----	11
圖 2-7	ECAE 不同擠製路徑-----	11
圖 2-8	AZ31 鎂合金經由 ECAE 三種擠製溫度及不同擠製速率之試棒外觀-----	12
圖 2-9	ZA84 鎂合金 335°C 固溶熱處理之顯微組織-----	12
圖 2-10	Mg-Zn 二元相圖-----	13
圖 2-11	6061 和 6069 鋁合金 170°C 之動態時效與靜態時效-----	14
圖 2-12	ZA84 鎂合金 180°C 靜態時效硬化曲線-----	15
圖 3-1	ECAE 對半內模具-----	19
圖 3-2	ECAE 萬能試驗機-----	19
圖 3-3	Future Tech FR-3 洛氏硬度儀-----	20
圖 3-4	Instron8501 型萬能試驗機-----	20
圖 4-1	ZA85 鑄造材的第一擇區分析-----	26
圖 4-2	ZA85 鑄造材的第二擇區分析-----	27
圖 4-3	ZA85 鑄造材的第三擇區分析-----	28
圖 4-4	ZA85 鑄造材二次相擇點分析-----	30
圖 4-5	ZA85 鑄造材基底上擇點分析-----	31
圖 4-6	ZA85 鑄造材之 OM 圖-----	32
圖 4-7	ZA85 鑄造材之 SEM 圖-----	32
圖 4-8	ZA85 鑄造材 XRD 圖-----	33
圖 4-9	ZA85 鑄造材經固溶熱處理之 OM 圖-----	33
圖 4-10	ZA85 鑄造材經固溶熱處理之 SEM 圖-----	34
圖 4-11	ZA85 鑄造材經固溶熱處理的 XRD 圖-----	34
圖 4-12	固溶熱處理後在 ECAE 不同擠製溫度之試棒外觀-----	35
圖 4-13	ZA85 鑄造材固溶熱處理後，N=1 之 SEM 圖(a)低倍率-----	36
	(b)高倍率-----	36
圖 4-14	ZA85 鑄造材固溶熱處理後，N=2 之 SEM 圖(a)低倍率-----	37
	(b)高倍率-----	37
圖 4-15	ZA85 鑄造材固溶熱處理後，N=4 之 SEM 圖(a)低倍率-----	38
	(b)高倍率-----	38

圖 4-16	ZA85 鑄造材固溶熱處理後，N=4 之 SEM 圖(a)低倍率-----	39
	(b)高倍率-----	39
圖 4-17	平均晶粒尺寸隨製程的變化-----	40
圖 4-18	ZA85鑄造材隨製程變化晶粒尺寸的面積百分比圖 -----	41
圖 4-19	ZA85-SHT + N=1 之 XRD 圖-----	42
圖 4-20	ZA85-SHT + N=2 之 XRD 圖-----	42
圖 4-21	ZA85-SHT + N=4 之 XRD 圖-----	43
圖 4-22	ZA85-SHT + N=6 之 XRD 圖-----	43
圖 4-23	ZA85-SHT + N=1 基底內之顯微組織-----	44
圖 4-24	ZA85-SHT + N=2 基底內之顯微組織-----	44
圖 4-25	ZA85-SHT + N=4 基底內之顯微組織-----	45
圖 4-26	ZA85-SHT + N=6 基底內之顯微組織-----	45
圖 4-27	硬度隨製程的變化-----	46
圖 4-28	室溫下拉伸性質-----	47
圖 4-29	100°C 拉伸性質-----	48
圖 4-30	200°C 拉伸性質-----	49
圖 4-31	不同溫度下拉伸性質的比較-----	50
圖 4-32	室溫下經過固溶熱處理拉伸試片的破斷面-----	54
圖 4-33	室溫下 SHT + N=4 拉伸試片的破斷面-----	54
圖 4-34	室溫下 SHT + N=6 拉伸試片的破斷面-----	55
圖 4-35	100°C 下經過固溶熱處理拉伸試片的破斷面-----	55
圖 4-36	100°C 下 SHT + N=4 拉伸試片的破斷面-----	56
圖 4-37	100°C 下 SHT + N=6 拉伸試片的破斷面-----	56
圖 4-38	200°C 下經過固溶熱處理拉伸試片的破斷面-----	57
圖 4-39	200°C 下 SHT + N=4 拉伸試片的破斷面-----	57
圖 4-40	200°C 下 SHT + N=6 拉伸試片的破斷面-----	58

第一章 前言

鎂是地球上蘊藏量豐富的金屬元素，原子序為 12，化學活性很高，晶格為六方最密堆積(Hexagonal Closed Packed, HCP)的結構，如果適當的添加一些鋁、鋅及鋇等元素製作成合金後，再配合一些改善合金機械性質的製程，可以使鎂合金的降伏強度與抗拉強度等機械性質顯著的提高，又因為鎂的密度僅 1.74g/cm^3 ，僅為鋁元素的 $2/3$ ，是所有結構金屬材料最低的，使得比強度性質十分優異，可使物品達到輕量化，輕量化是現代汽車發展的重點之一，可以節省油耗達到環保訴求，AZ 和 AM 系列的鎂合金具有良好的機械性質、抗腐蝕性質以及鑄造性佳，低溫下可以取代大部分的鋁合金用於汽車零件以及車體上，然而 AZ 和 AM 系列鎂合金都會產生 β 相($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)的析出物， β 相在高溫易受熱分解，是一種高溫不穩定的相，因此無法運用在自動變速箱、引擎等工作環境約 200°C 的高溫環境，本研究為 ZA 系列的高鋅鎂合金，ZA 系列的優勢在於所添加的合金元素為 Zn 與 Al，成本相對便宜且析出相為 τ 相，其組成為 $\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$ ，熔點比 β 相高出許多，是一種高溫穩定相，對於改善鎂合金高溫機械性質有非常正面的幫助。

ZA 系列鎂合金極具有開發的潛力，本實驗室林哲毅學長藉由等通道轉角擠製製程(ECAE)大幅提升 ZA85 鎂合金的性質，不論是室溫或是高溫環境都有相當優異的機械性質，而本研究為其接續之研究，希望能對固溶後的 ZA85 鎂合金有所有了解，因此本次實驗也是使用重力澆鑄法製作出實驗要用的 ZA85 鎂合金，ZA85 鎂合金先經過固溶熱處理後，才開始進行兩階段式(Two-Step)的等通道轉角擠製製程，在等通道轉角擠製的過程中，不僅 ZA85 鎂合金會發生晶粒細化的現象，固溶回基底的晶出相也會動態析出，使得 ZA85 鎂合金晶粒與析出相的微觀組織皆與 ZA85 鑄造材有所不同，之後分析等通道轉角擠製各道次硬度性質、室溫與高溫拉伸性質。

第二章 文獻回顧

2-1 鎂合金的簡介與發展

鎂的元素符號為 Mg，原子序 12，熔點 650°C，密度 1.74g/cm³，晶體結構為六方最密堆積(Hexagonal Closed Packed, HCP)，晶格常數 a=0.321nm 且 c=0.521nm，鎂合金比强度高又具有輕量化的特性，因此各界大量投入鎂合金的研究，近年來有 AZ 系列、AM 系列、AX 系列、AS 系列、AE 系列、ZK 系列及 ZA 系列等被提出來做研究。

常見的鎂鋁系列鎂合金有添加鋅、錳、鈣、矽和稀土族等元素，而鎂鋅系列的鎂合金則常添加鋅與鋇元素。鎂鋁系列是在鎂金屬中添加鋁元素形成 β 相 (Mg₁₇Al₁₂) 的析出相，利用 β 相在晶界析出形成晶出相來鎖住晶界之滑移，可惜 β 相在高溫非穩定相[1]，會受熱分解，所以無法使用於高溫的環境，添加鋅元素會形成 ε 相 (Mg₅₁Zn₂₀) 再轉變成 MgZn 相，而添加錳元素會出現 AlMn 粒子外，在熔煉鎂的時候，錳會與鐵、鈷、鎳、銅等雜質元素產生吸附作用，由於雜質元素與鎂之間的化學電位不同，若不將這些雜質元素從鎂基底中去除，就會發生伽凡尼腐蝕的現象(Galvanic Corrosion) [2]，大幅降低耐蝕能力，添加鈣元素會形成 Al₂Ca 和 Mg₂Ca，如圖 2-1[3]及圖 2-2[4]，這些粒子可以改善鎂合金的潛變強度，可是鑄造時會發生熱裂的問題[3, 4]，添加矽元素會形成 Mg₂Si 析出相，如圖 2-3[5] 所示，熔點高達 1085°C，使得鎂合金潛變性質能獲得提升，可是 Mg₂Si 相樹枝狀結構對於鑄造性能有不良影響[1, 5-7]，添加稀土元素能明顯改善鎂合金的耐熱性質及減少熱裂傾向[1, 8]，AE21 及 AE42 的抗潛變能力也比 AS 系列好[9-11]，可是稀土元素昂貴且得來不易，又熔煉過程容易消耗，不易保持固定成分比例。

高鋅鎂合金的研究方面，主要有 ZK 系列及 ZA 系列，其中鋇元素同樣為 HCP 的結構，可以做為鎂晶粒成核的位置[12]，因此在高鋅鎂合金中添加鋇元素晶粒細化的效果明顯。ZA 系列鎂合金主要析出相為 τ 相，化學組成為 Mg₃₂(Al,Zn)₄₉，如圖 2-4[13]所示，使低熔點的 β 相不生成[14, 15]，所以能適應高溫環境，又當合金成分中 Zn/Al 比大於 2 的時候，更會抑制 β 相的出現[13]，ZA 系列表現出適合運用在高溫環境，NL Industries 已經發表過 ZA102、ZA124、AZ55、AZ88 的研究，其中 ZA124 與 AS41 抗潛變的能力相當[16]，近期研究是添加與鎂同為鹼土族的金屬的鈣與鋇，而添加鈣的效果會比鋇抗潛變的能力更好[17]，如圖 2-5 [17]所示，這是因為在 ZA124 中添加鋇會出現抗力學能力較差的 ε 相 (Mg₅₁Zn₂₀)，可是添加鈣元素會形成低熔點的 Mg-Al-Zn-Ca 相，這限制了材料的使用溫度[18]。高鋅鎂合金雖然擁有優異的機械性質，但沒有成功被商業化乃是因為鋅元素的密度較大(6.57 g/cm³)，添加鋅元素會使鎂合金的密度上升，降低輕量化的效果，且鋅的添加量若過多，也會使合金的延性下降[19]。

2-2 等通道轉角擠製(Equal Channel Angular Extrusion, ECAE)

2-2-1 ECAE 的簡介

前蘇聯科學家 Segal 在西元 1995 年發展出 ECAE 製程[20]，其目的在於利用大量重複擠製時的純剪應力(Pure Shear Stress)使加工物件累積大量的應變能，進而達到次微米級(Submicrometer)甚至奈米級(Nanometer)的細化晶粒。ECAE 的模具分為外套模以及對半的內模具，內模具一側為橫截面積為正方形的垂直通道，垂直通道下面接另一個同等截面積的橫向通道，通道內側交角為 Φ ，外側弧角為 Ψ ，如圖 2-6[21]所示。擠製時，使用衝頭將試棒從上通道擠入模具下部的通道中，試棒進入通道轉角處時為一剪平面，所以試棒變形乃是受到純剪應力，因此材料的截面積是固定的，利用力學公式推導可知每道次的剪應變量與內模具外側弧角 Ψ 及內側交角 Φ 的關係如下，圖 2-6[21]：

- (i) 當 $\Psi = 0^\circ$ 時，則剪應變量 $\gamma = 2\cot(\Phi/2)$ 。
- (ii) 當 $\Psi = 180^\circ - \Phi$ ，則 $\gamma = \Phi$ 。
- (iii) 當 $0^\circ < \Psi < 180^\circ - \Phi$ ，則 $\gamma = 2\cot[(\Phi/2) + (\Psi/2)] + \Psi\csc[(\Phi/2) + (\Psi/2)]$ 。

藉由塑性力學理論可推得等效應變量 ϵ_{eq} 如下：

$$\epsilon_{eq} = \left[\frac{2 \left[\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2 + \frac{\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2}{2} \right]}{3} \right]^{1/2}$$

由於試棒是受到純剪應力而變形，所以 $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \gamma_{yz} = \gamma_{zx} = 0$ 代入上式，可推得等效應變量 ϵ_{eq} 與內側交角 Φ 及外側弧角 Ψ 的關係如下：

$$\epsilon_{eq} = \left[\frac{2\cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right]$$

又經過 N 次擠製後的總等效應變量可推得如下：

$$\epsilon_N = N \left[\frac{2\cot\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right) + \Psi \operatorname{cosec}\left(\frac{\Phi}{2} + \frac{\Psi}{2}\right)}{\sqrt{3}} \right]$$

ECAE 的製程裡除了通道角影響試棒微結構外，試棒放入通道內的方位關係也會有其影響，由試棒放入通道內的方位關係可定義出不同的擠製路徑，Segal[22]及 Iwahashi 等人[23]依據每道次之間試棒旋轉角度的不同定義出四種擠製路徑如下，：

- (i)路徑 A：每道次擠製間，試棒並不旋轉，保持相同的方位進入通道擠製。
- (ii)路徑 B_A：第二道次將試棒順時鐘或逆時鐘擇一旋轉 90° 擠製後，爾後每道次擠製間，試棒皆與上一道次反方向旋轉 90° 再進行擠製。
- (iii)路徑 B_C：每道次擠製間，試棒皆順時鐘或逆時鐘擇一固定方向旋轉 90° 再進行擠製。
- (iv)路徑 C：每道次擠製間，試棒皆順時鐘或逆時鐘擇一固定方向旋轉 180° 再進行擠製。

由於擠製以後應變會累積在試棒內的剪平面上，選用不同的路徑，應變累積在試棒內不同的剪平面上，產生的微觀組織也就不盡相同。如圖 2-7[22]，每道次 ECAE 擠製時，試棒都會被剪切，因為路徑 A 試棒是不旋轉的，所以經過多道次的擠製後，微觀組織被相同方向剪切後的角度只會越來越小，另外兩個角度皆不變，也就限制了某些面被剪切，最後會傾向形成薄板狀的組織，選用路徑 B_A 擠製時，由於試棒僅在其中兩個平面旋轉，因此在經過多道次擠製後，試棒的微觀組織會有不均勻的現象，選用路徑 B_C 擠製時，多道次擠製對試棒而言即是有旋轉周期，使得試棒內每個面被剪切及皆有應變累積的效果，因此易得到等軸晶，選用路徑 C 擠製時，亦有同樣效果，路徑 B_C 與路徑 C 的差異為路徑 B_C 四道次為一循環，路徑 C 兩道次為一循環，其中路徑 B_C 又比路徑 C 更快得到等軸晶，因此選用路徑 B_C 會比路徑 C 得到較多等軸晶微觀組織[24]。

2-2-2 ECAE 擠製條件

ECAE 是擠製加工，擠製加工的參數可以歸類出擠製溫度以及擠製速率，而這兩個參數的高低受到合金本身的晶格類型以及合金本身的初始晶粒尺寸影響，合金本身的晶格類型決定本身有多少滑移系統，所以會影響擠製溫度的高低以及擠製速率的快慢，初始晶粒的尺寸則會影響試棒容不容易被加工剪切，例如：鋁合金為面心立方晶格(Face Centered Cubic, FCC)，此類型晶格在室溫下可啟動的滑移系統為 $\langle 10\bar{1} \rangle \{111\}$ ，能提供多達 12 組的滑移系統，充足的滑移系統使得鋁合金在室溫下就可以擠製成功[25]。鎂合金為六方最密堆積晶格(Hexagonal Closed packed, HCP)，此類型晶格在低溫下可啟動的滑移系統為 $\langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$ ，僅能提供 3 組滑移系統，嚴重不足的滑移系統使得鎂合金的擠製溫度必須高於 200°C 而且擠製速率不能過快[26]，Kang 等人[27]的研究指出擠製溫度的高低會影響擠製速率的上限，其 ECAE 的實驗溫度為 150°C、200°C 以及 250°C，當擠製溫度越高時，擠製速率也就可以隨之越快，如圖 2-8 [27]。

初始晶粒的尺寸影響 ECAE 擠製成功方面有 Matsubara 等人[28]的研究，他們用純鎂以及 Mg-0.6wt%Zr 鑄造材來實驗，初始晶粒的尺寸各為 1.4mm 與 70 μ m，模具通道轉角 Φ 角為 90°，外側弧角 Ψ 角為 20°，以路徑 B_C 擠製，結果純鎂在擠製溫度 300°C 下僅能擠製一道次，而 Mg-0.6wt%Zr 鑄造材在擠製溫度 300°C 下也僅能擠製一道次，如果試棒在進行 ECAE 前先經過一般擠型(Extrude)處理，可使純鎂與 Mg-0.6wt%Zr 鑄造材晶粒的尺寸各降為 55 μ m 與 11 μ m，重複上述擠製實驗，純鎂在擠製溫度 300°C 下能擠製兩道次，而 Mg-0.6wt%Zr 鑄造材在擠製溫度 300°C 下能擠製四道次。Matsubara 等人[29]另外又選用初始晶粒尺寸為 50 μ m 的 Mg-9wt%Al 鑄造材進行 ECAE，模具通道轉角 Φ 角為 90°，外側弧角 Ψ 角為 20°，當擠製溫度為 200°C，擠製速率為 8mm/s，以路徑 B_C 擠製，結果試棒經過一道次 ECAE 就產生裂痕，如果試棒在進行 ECAE 前先經過一般擠型(Extrude)處理，使得晶粒尺寸縮小至 12 μ m，重複上述擠製實驗，Mg-9wt%Al 鑄造材在擠製溫度 200°C，擠製速率 8mm/s，能擠製兩道次。從以上研究可得出當初始晶粒尺寸越小，ECAE 擠製越能成功，提高擠製溫度，擠製速率可以提高，擠製前若是由其它製程先細化晶粒後，可以降低擠製溫度或提高擠製速率。

2-2-3 ECAE 製程的優點

試棒經過 ECAE 製程橫截面積不變，因此可以在不更換模具的情況下，重複進行多道次 ECAE 製程來使材料內部產生超微晶粒[30]，並可使試棒結構更為緊密[31]，除了鎂合金大量運用此製程研究外，鋁合金[32]與銅合金[33]皆有相關研究，ECAE 的優點為(i)使試棒微結構均勻且緻密(ii)可多道次重複擠製累積大量應變(iii)成品具有優異的機械性質(iv)加工前後試棒的橫截面積不變(v)製程成本低(vi)特殊機械性質

2-3 鎂合金熱機處理變形的原理

2-3-1 溫度效應的影響

低溫下，鎂合金為六方最密堆積晶格(Hexagonal Closed Packed, HCP)，此時差排主要是在滑移面{0001}即為基底面(Basal Plane)上滑移，基底面的滑移系統為 $\langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$ ，僅能提供三組的滑移系統，使得室溫下鎂合金僅依靠差排來達到塑性變形是很困難的，然而鎂合金晶格常數 a 軸為 0.321nm，c 軸為 0.521nm，c/a 比為 1.623，而完美六方最密堆積晶格常數 c/a 比為 1.633，兩者相互比較可知鎂合金的 c 軸較短，所以當鎂合金在室溫下受到平行基底面的壓縮應力時，便可能會誘發變形雙晶(Deformation Twin)的出現來提供鎂合金足夠的變形。

當加熱鎂合金至一定高溫區的時候，鎂合金除了基底面可以滑移之外，差排另外可以在 $\{1\bar{2}10\}$ 柱狀面(Prism Plane)與 $\{1\bar{2}11\}$ 金字塔面(Pyramidal Plane)上滑移[34]，然而鎂合金在高溫變形的過程中，因為滑移系統不甚充足，材料內部仍舊會發生不均勻變形，所以鎂合金高溫下變形主要不是依靠差排滑移，而是藉由產生動態再結晶(Dynamic Recrystallization, DRX)的晶粒來降低材料內部差排所

儲存的應變能。

2-3-2 鎂合金動態再結晶的理論

再結晶的過程為高應變區的原子藉由熱能活化擴散行為與材料內部應力為驅動力，從高應變區遷往無應變區，因此原子在無應變區得以重新排列形成新的無應變晶粒。細分再結晶的種類可分為靜態再結晶與動態再結晶，兩者相異之處在於發生動態再結晶時，材料正處在加工過程，有依靠外加應力的幫助促使發生再結晶的現象，而靜態再結晶則無外加應力的幫助。試片加工過程常常是材料儲存應變能的階段，材料為了保持總能量在最低位置，所以必須減少過多儲存的應變能，常見的方式是在晶界處、變形帶、雙晶等缺陷處發生動態再結晶來產生無應變的新晶粒[35]，這可以降低材料內部應變能。

2-4 鎂合金析出

2-4-1 鎂合金動態析出強化的原理

析出強化的目的是利用過飽和固溶體在晶粒內均勻的析出析出物，而這些析出物可以成為阻礙差排滑移的障礙物，若是在晶界上析出則可以抑制晶粒成長。一般金屬析出強化分為三個階段(i)固溶熱處理(ii)淬火(iii)時效處理。固溶熱處理的目的是為了使合金的晶出相溶回基底，通常是依據相圖將室溫下在雙相區的合金升溫至單相區，並且持溫一段時間使晶出相原子藉由高溫擴散的幫助均勻溶入基底中，再水淬至室溫，形成過飽和固溶體，之後在某一特定溫度持溫可使析出相析出，即為時效處理。細分時效方式又可分為靜態時效處理與動態時效處理，靜態時效處理為放置在固定溫度的加熱爐中持溫，而動態時效處理為在時效階段進行熱機處理並同時有析出的效果，由於外加應力提供額外驅使動力，降低析出成核所需的能障，所以在相同溫度條件下，動態析出會比靜態析出早發生[36]。

2-4-2 鎂合金固溶熱處理

固溶熱處理的參數為固溶溫度及持溫時間，固溶溫度的高低會影響固溶晶出相的多寡、晶出相原子擴散的快慢及基底晶粒的大小，持溫時間則影響晶出相固溶回基底的完成度。由Z. Zhang等人[14]和S. Tardif等人[37]研究的文獻中指出ZA104鎂合金從高溫開始固化時各相的出現順序如下：

- (i) $L \rightarrow L1 + \alpha\text{-Mg}$ ，偏晶(Monotectic)反應溫度 600°C
- (ii) $L1 \rightarrow L2 + \alpha\text{-Mg} + \Phi$ ，二元共晶(Eutectic)反應溫度 589°C
- (iii) $L2 + \Phi \rightarrow L3 + \alpha\text{-Mg} + \tau$ ，三元類包晶(Peritectic)反應溫度 344°C
- (iv) $L3 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \tau$ ，二元共晶(Eutectic)溫度 332°C

而Balasubramani等人[38]的研究亦為高鋅鎂合金固溶熱處理的探討，他們選用ZA84鑄造材從高溫開始固化時各相的出現順序如下：

- (i) $L \rightarrow L1 + \alpha\text{-Mg}$ ，偏晶(Monotectic)反應溫度 593.44°C
- (ii) $L1 + \alpha\text{-Mg} \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \tau + L2$ ，三元類包晶(Peritectic)反應溫度 354.22°C

(iii) $L2 \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \tau + \Phi$ ，三元共晶(Eutectic)溫度 346.62°C

為了避免固溶溫度過高使得試片有液相的產生，因此他們選定 335°C 為固溶溫度，並且將試片在 335°C 分別持溫24、48、72及100小時，經由SEM圖片指出，隨著固溶時間的上升 τ 相明顯的減少許多但不會完全消失，如圖2-9 [38] 所示，而從Mg-Zn二元相圖，如圖2-10[39]所示，鎂合金對鋅的最大固溶量為6%，而XRD的分析指出，固溶時間超過48小時的試片就沒有 τ 相的峰值，因此對於ZA84鎂合金而言，固溶參數為 335°C 持溫48小時。

2-4-3 鎂合金淬火處理與時效處理

將固溶熱處理完的試片水淬即為淬火熱處理，主要目的是保留高溫穩定固溶相至低溫形成過飽和固溶體，並且提供晶粒內一些能夠成核的空位。進入時效處理階段，析出物開始析出，由於固溶原子和基底原子的尺寸多半不同，所以會在固溶原子和基底原子之間產生應力場，固溶原子和基底原子尺寸差異越大，不齊度(Misfit)就越高，介面差排也就越多，這提供析出物有足夠空間析出，越多的固溶原子在差排周遭析出會使得差排越難移動，因此材料得以被強化。析出行為受到持溫溫度與持溫時間影響，因為析出是靠溶質原子的擴散作用，所以當持溫的溫度越高析出物成核成長也就越快，當持溫的時間越久，析出物將從剛開始析出至最佳散佈狀態後越長越大，析出物粗化不僅表面形貌改變[40]，析出物間距也將會上升[38]，析出相與母相的關係將由整合性(coherency)轉變為半整合性(Semi-coherent)，最終成為非整合性狀態(Incoherent)，對應於時效硬化曲線即為初時效(under aging)-最佳時效(aging)-過時效(over aging)三階段。

M. Cai等人[36]用Al-Mg-Si鋁合金6061及6069做動態時效的實驗，在 560°C 固溶3小時後水淬至室溫進行ECAE，ECAE的通道轉角為 120° ，擠製溫度條件為 170°C ，擠製速率為 30mm/min ，硬度隨時效處理時間如圖2-11(a)[36]所示，靜態時效處理其硬度值在圖上曲線的走勢為隨時效時間上升而上升，達到最大硬度值後就過時效而明顯下降許多，動態時效處理為在ECAE擠製過程中，同時產生時效析出的效果，其硬度值在圖上曲線的走勢為一開始即達到很高的硬度值，但隨時間上升而漸漸的緩慢下降，拉伸強度方面也是經過動態時效處理的效果比較好如圖2-11(b)[36]。

Balasubramani等人[38]將ZA84鎂合金作固溶熱處理，在 335°C 持溫48小時，靜態時效溫度選用 180°C ，時效硬化曲線如圖2-12[38]所示，ZA84鎂合金硬度值隨著靜態時效的時間而增加，到靜態時效處理16小時的時候，硬度值達到最高峰，之後即發生過時效的行為，硬度值與靜態時效時間成反比。

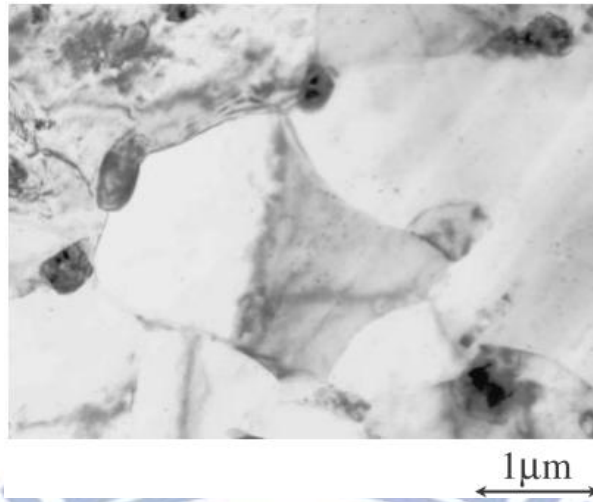


圖 2-1 AX52 鎂合金之 TEM 圖，Al₂Ca 細小顆粒在 Mg 晶界上[3]。

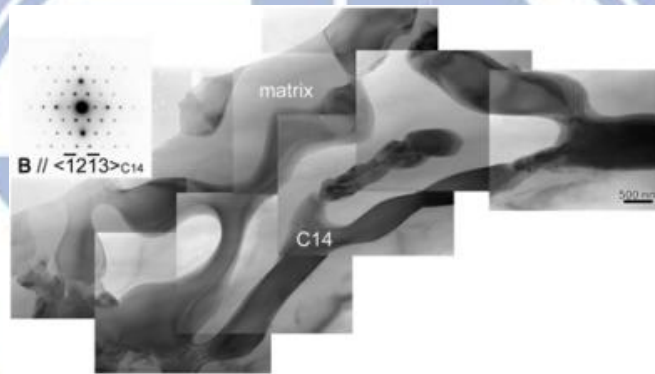


圖 2-2 AX22 鎂合金之 TEM 圖，Mg₂Ca 析出相在 Mg 基底周圍[4]。

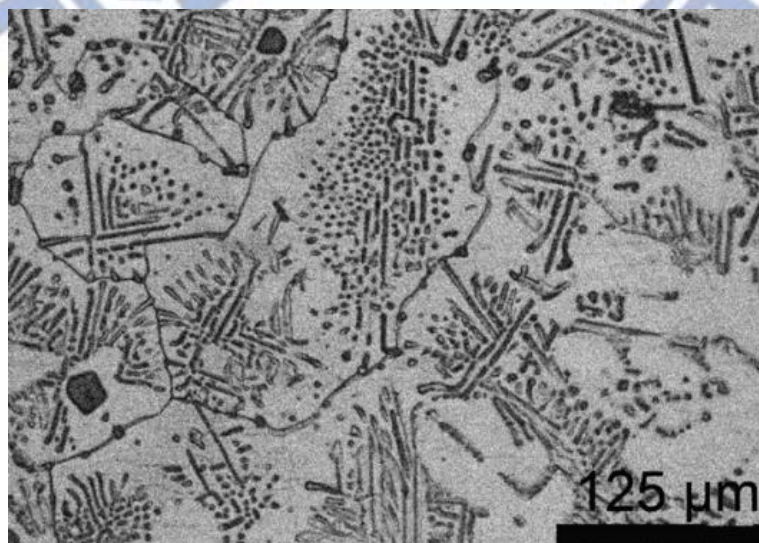


圖 2-3 AS21 鎂合金之 OM 圖，添加 Si 元素會在晶界析出樹枝狀的 Mg₂Si 相[5]。

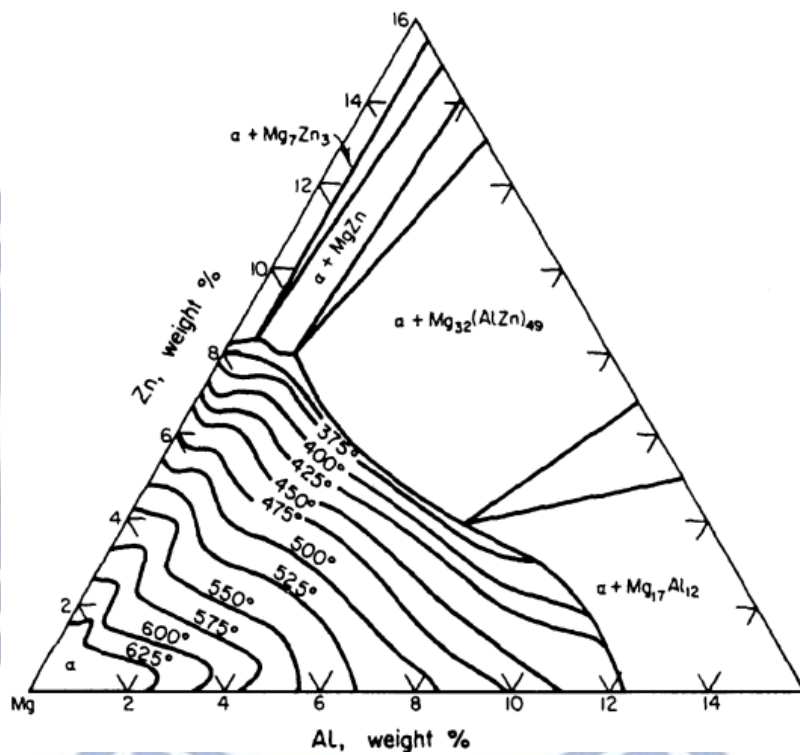
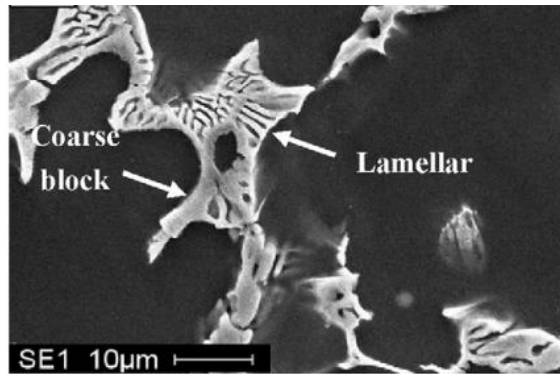
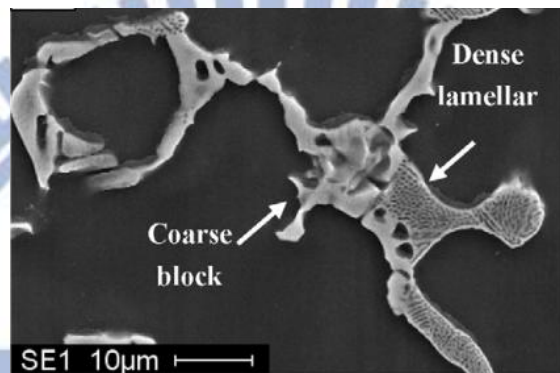


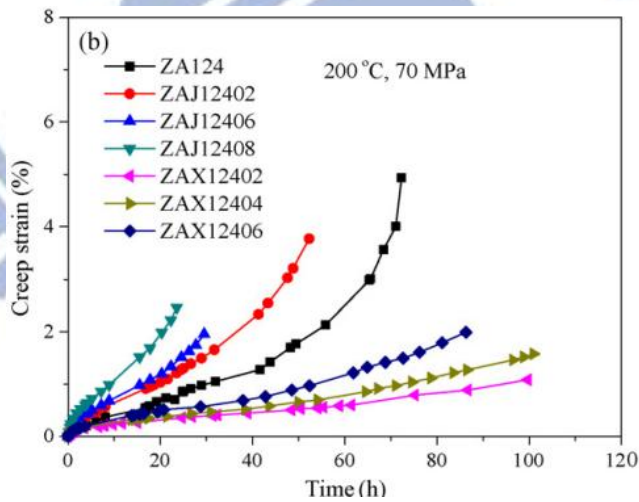
圖 2-4 Mg-Al-Zn 三元相圖富鎂角區，可以看到 ZA85 鎂合金主要析出相為 τ 相，化學組成為 $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Zn})_{49}$ ，不存在 β 相 ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) [13]。



(a)



(b)



(c)

圖 2-5(a) ZAX12406 的 SEM 圖，Lamellar 處為 Φ 相 ($\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2$)，Coarse block 處為 τ 相 ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$)。(b) ZAJ12408 的 SEM 圖，Dense lamellar 處為 ε 相 ($\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$)，Coarse block 處為 τ 相 ($\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$)。(c) 200°C/70Mpa 時的潛變曲線，可以發現 ZAX 優於 ZA 與 ZAJ[17]。

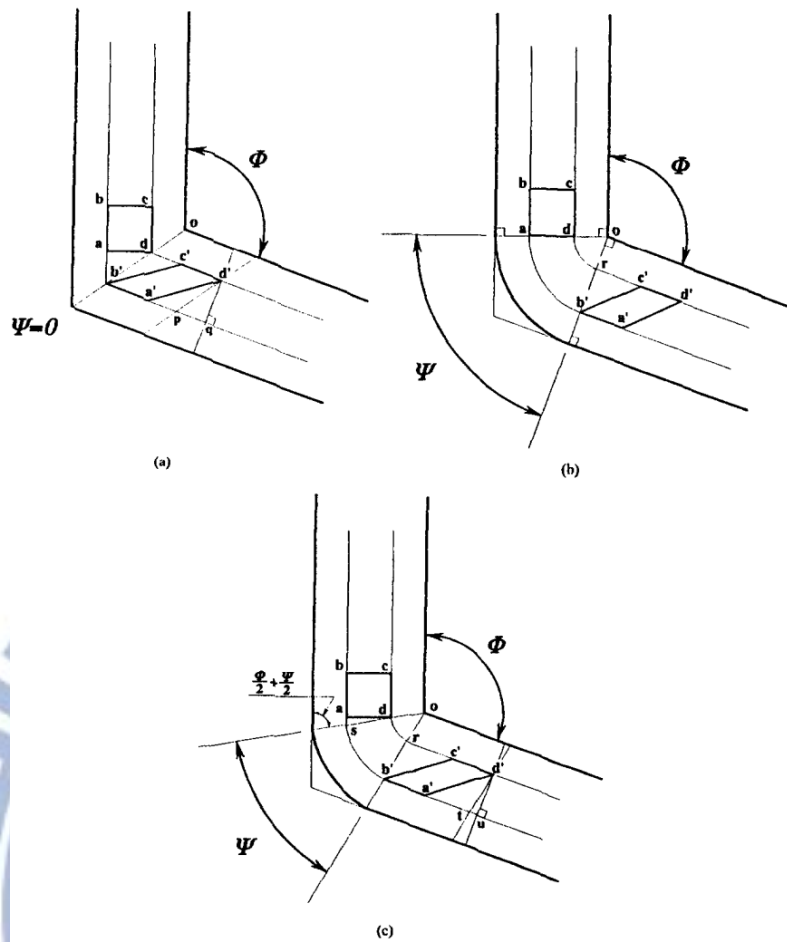


圖 2-6 三種不同通道轉角的模式[21]

(a) 當 $\Psi = 0^\circ$ 時，則剪應變量 $\gamma = 2\cot(\Phi/2)$ 。

(b) 當 $\Psi = 180^\circ - \Phi$ ，則 $\gamma = \Phi$ 。

(c) 當 $0^\circ < \Psi < 180^\circ - \Phi$ ，則 $\gamma = 2\cot[(\Phi/2) + (\Psi/2)] + \Psi \csc[(\Phi/2) + (\Psi/2)]$ 。

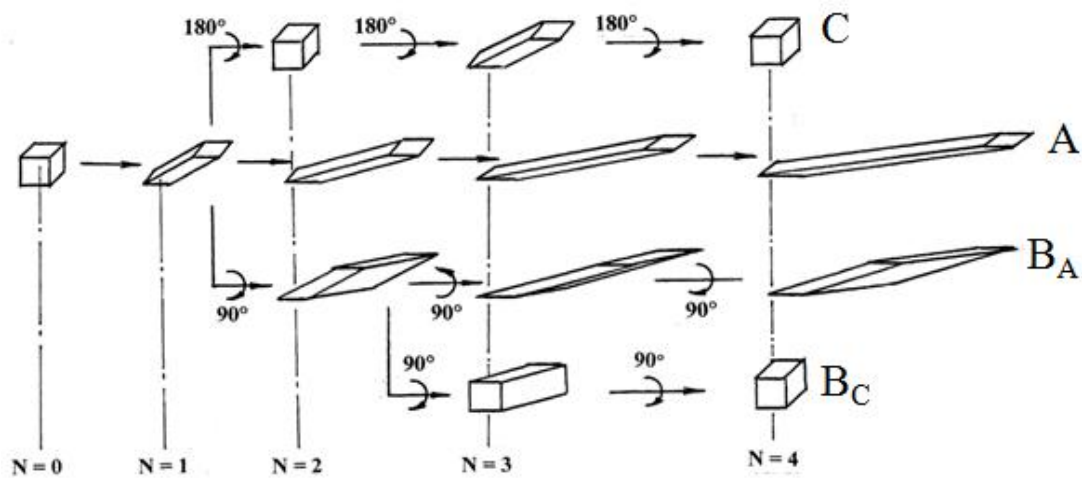


圖 2-7 ECAE 不同擠製路徑影響材料內部晶粒變形的示意圖[22]。

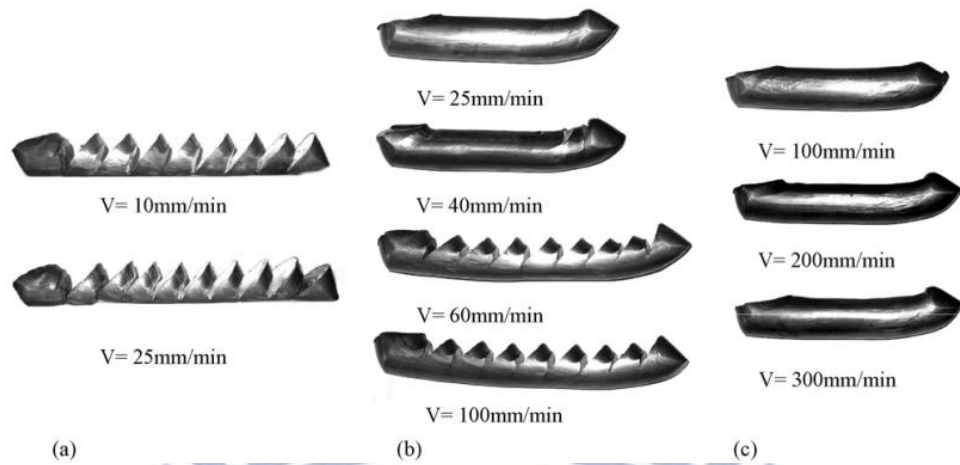


圖 2-8 AZ31 鎂合金經由三種擠製溫度(a)150°C(b)200°C(c)250°C 及不同擠製速率試棒變形的情况[27]。

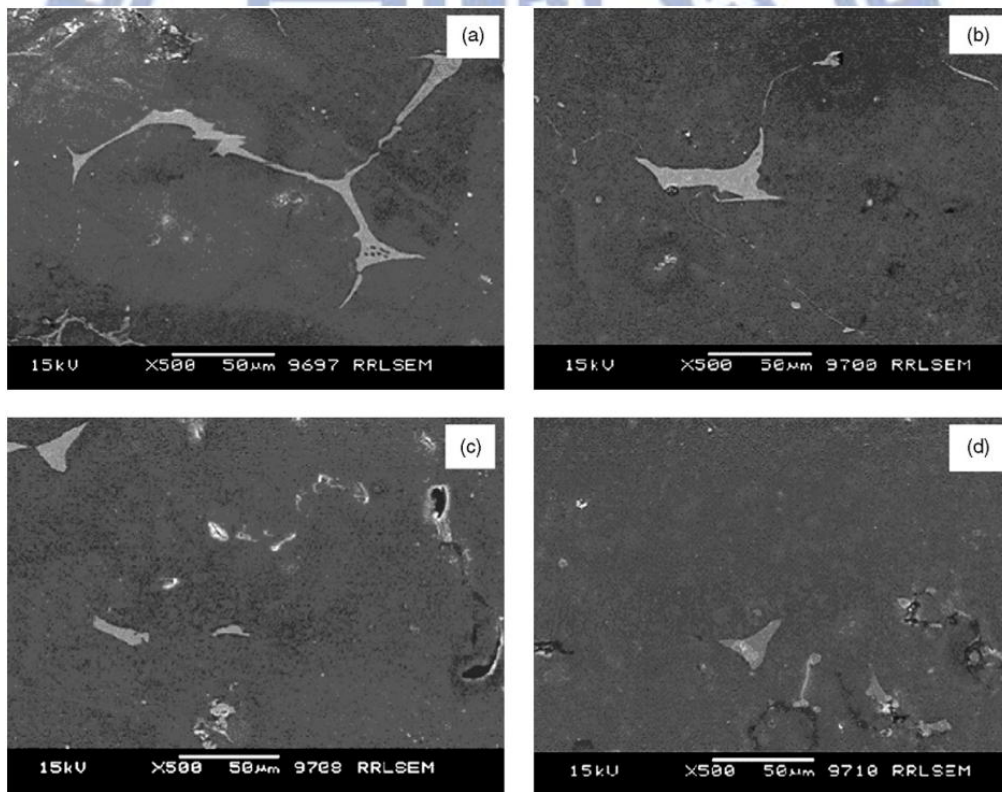


圖 2-9 ZA84 鎂合金 335°C 固溶熱處理(a)24 小時(b)48 小時(c)72 小時(d)100 小時之 SEM 圖[38]。

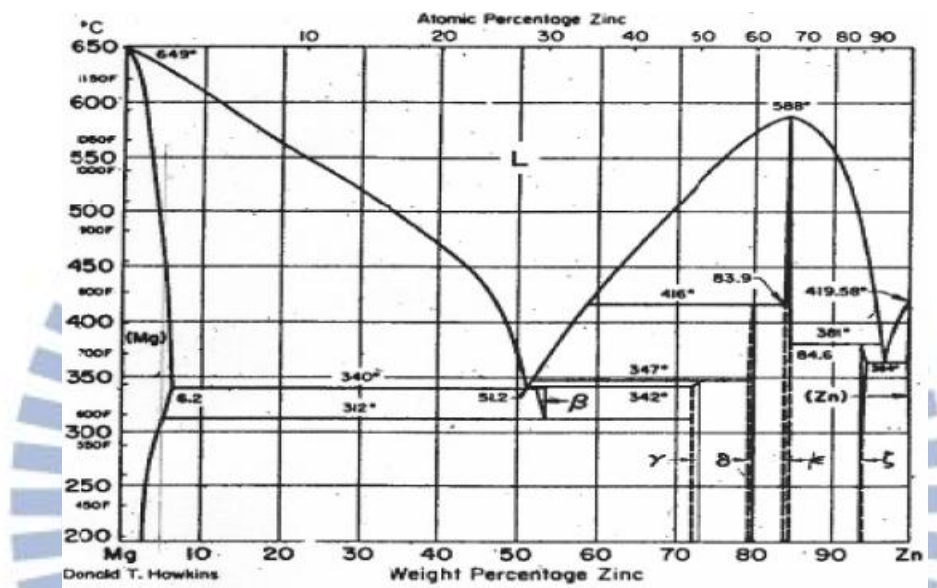
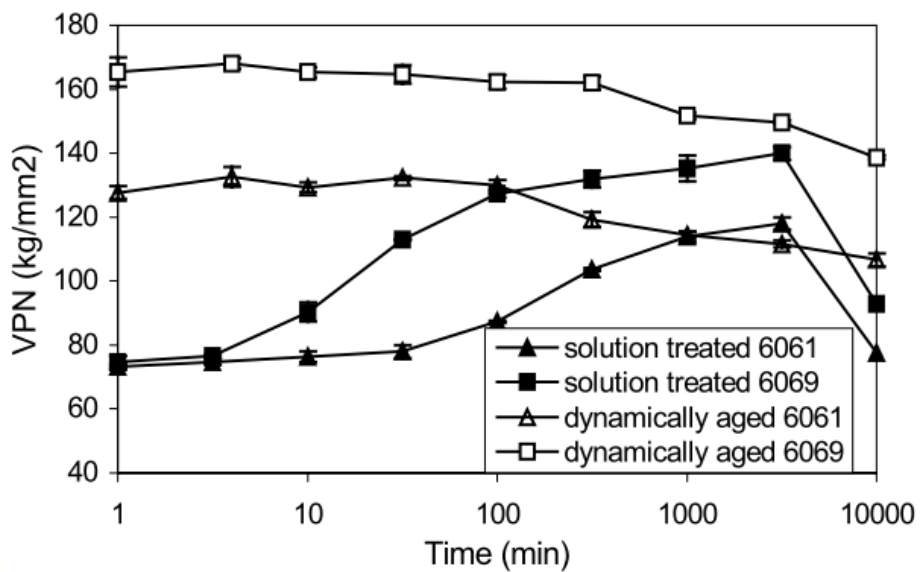
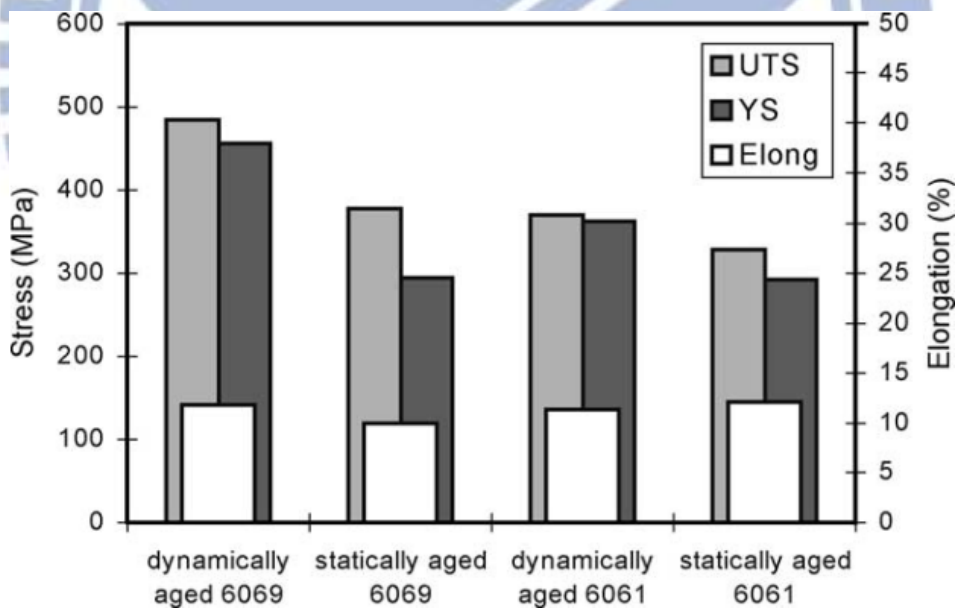


圖 2-10 Mg-Zn 二元相圖，鋅的最大固溶量約 6wt.%[39]。

1896



(a)



(b)

圖 2-11 (a) 6061 和 6069 鋁合金在 170°C 下，動態時效與靜態時效硬化峰曲線的比較 (b)6061 和 6069 鋁合金在 170°C 硬化峰時的拉伸性質比較，動態時效的拉伸強度比靜態時效強[36]。

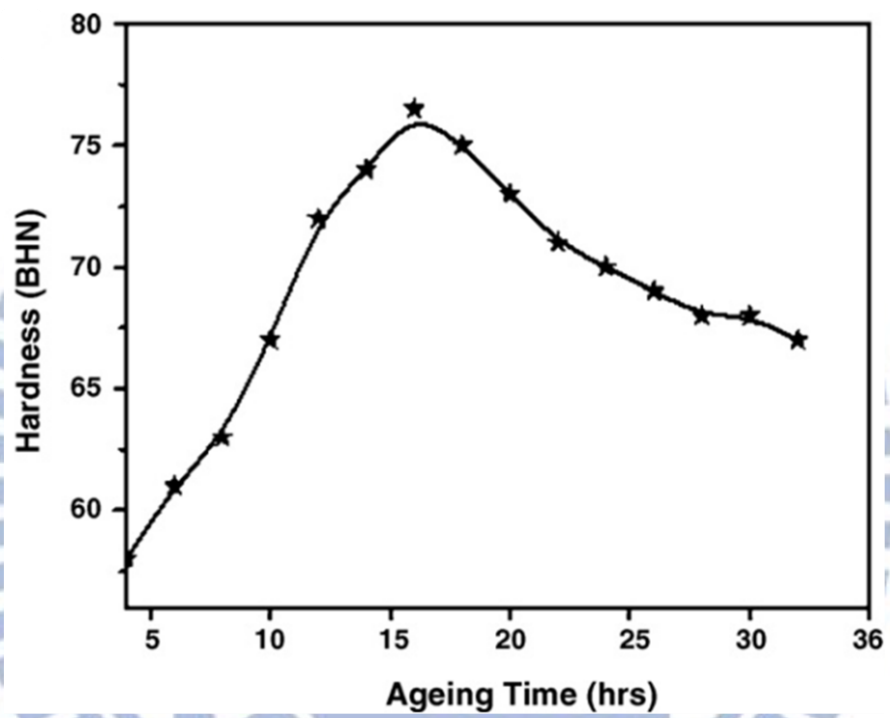
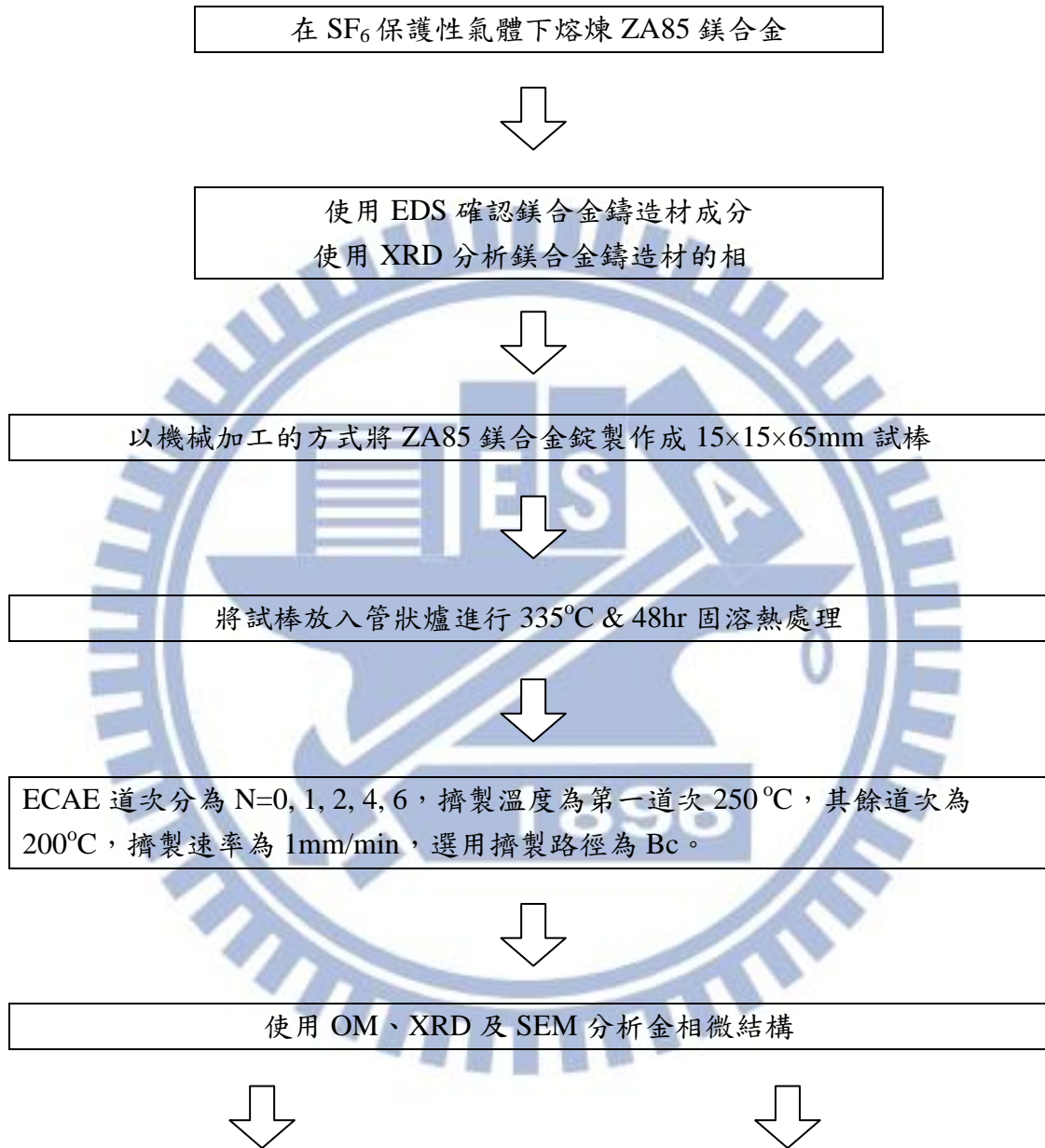


圖 2-12 ZA84 鎂合金 180°C 靜態時效硬化曲線，硬化峰在 16 小時處[38]。

第三章 實驗方法

3-1 實驗流程



硬度試驗	拉伸試驗
HRB 洛氏硬度試驗荷重為 100kgf	拉伸試驗溫度：RT, 100°C, 200°C 拉伸應變速率：1 x 10 ⁻³ /s 拉伸試片的尺寸： 31mm×11mm×2mm，中心部位 6mm×3mm×2mm。

3-2 鎂合金錠以及試棒的製備

鎂鋅鋁原料選用純度皆大於 99.98%，首先將鎂塊與鋁塊放入不銹鋼坩鍋中，將熔爐升溫至 700°C 持溫至鎂塊與鋁塊熔化成合金熔湯，由於液態鎂的活性很大容易形成氧化鎂，所以有些許液態湯狀物出現時，即必須通以密度比空氣大的 SF₆ 保護性氣體以隔絕空氣氧化，當鎂塊與鋁塊完全熔化成合金熔湯的時候，此時放入低熔點的鋅塊持溫 2 分鐘，使合金湯均勻熔融後再以重力澆鑄的方式倒入模具內。經由 EDS 確認鑄錠的成分並使用 XRD 分析鑄錠的晶出相，之後將鑄錠先由鋸床切割成合適的條狀尺寸，再使用銑床加工成 15×15×65mm 試棒。

3-3 固溶熱處理以及 ECAE 製程

設定管狀爐固溶溫度為 335°C，固溶時間為 48 小時，將試棒表面噴滿氮化硼(BN)以隔絕爐管內的空氣後，放入管狀爐內進行固溶熱處理，試棒依序做完固溶熱處理後放入 ECAE 模具內進行擠製，ECAE 模具系統可分成兩塊對半的內模具、外套模、底座以及加熱套，內模具一側為 15mm×15mm 通道，等通道轉角的內側角 Φ 為 120° 如圖 3-1，內外套模間有 4° 傾角，可使擠製過程中，內外套模會越壓越緊而不鬆動，而擠製流程如下。

第一道次：

1. 使用加熱套將模具加熱至 250°C。
2. 試棒用鐵氟龍膠帶包覆，減少試棒與通道壁間的摩擦。
3. 試棒放入通道內預熱 10 分鐘。
4. 萬能試驗機以 1mm/min 的速率擠壓衝頭，使試棒被擠過通道角受到極大剪應力，如圖 3-2 所示。

其餘道次：

1. 使用加熱套將模具加熱至 200°C
2. 試棒稍微研磨修整截面積尺寸後用鐵氟龍膠帶包覆，減少試棒與通道壁間的摩擦。
3. 試棒由第一次放入的位置順時鐘轉 90° 再放入通道內預熱 10 分鐘，此即為路徑 Bc。
4. 萬能試驗機以 1mm/min 的速率擠壓衝頭，使試棒被擠過通道角受到極大剪應力，如圖 3-2 所示。

3-4 金相微結構觀測

將鎂合金鑄造材、經過固溶熱處理及固溶後且 ECAE 擠製完 $N=1, 2, 4, 6$ 試棒切割成適當的尺寸後，使用碳化矽(SiC)砂紙依序#80、#400、#800#、#1500、#2000、#4000 研磨，再依序以 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$ 氧化鋁粉懸浮液拋光，拋光完放入腐蝕液(1g 苦味酸 + 3.5ml 冰醋酸 + 35ml 乙醇 + 5ml 去離子水)腐蝕 1 秒鐘，最後使用大量乙醇沖洗掉試片表面腐蝕液並吹乾。之後藉由光學顯微鏡以及掃描式電子顯微鏡觀察初始晶粒、動態再結晶晶粒以及動態析出物的分佈情形，輔以 Image-Pro 影像分析軟體計算初始晶粒、動態再結晶晶粒以及動態析出物的尺寸與各級晶粒尺寸所占圖片面積百分比。

3-5 XRD 分析

使用 XRD 分析晶出相固溶前後及動態析出的相，XRD 的入射光為 Cu 的 K_{α} ，其波長為 0.154nm ，反射角(2θ)設定 20 至 90 度，掃描速度為 $0.067(2\theta/\text{s})$ 。

3-6 硬度試驗

使用 Future Tech FR-3 洛氏硬度儀，如圖 3-3 所示，並選擇 B 尺度(HRB)量測硬度值，試驗荷重為 100kgf，每個試片量測 12 個點，去除最大及最小值後取 10 點平均即得平均硬度值。

3-7 拉伸試驗

拉伸試驗機為 Instron 8501 型萬能試驗機，如圖 3-4 所示，將鎂合金鑄造材、經過固溶熱處理及固溶後且 ECAE 擠製完 $N=1, 2, 4, 6$ 試棒加工成板狀拉伸試片，拉伸試片的尺寸為 $31\text{mm}\times 3\text{mm}\times 2\text{mm}$ ，中心部位長 6mm。拉伸溫度為室溫、 100°C 及 200°C ，拉伸應變速率為 $1 \times 10^{-3}/\text{s}$ 。 100°C 及 200°C 高溫拉伸時，需要讓試片在待測溫度持溫 5 分鐘才開始實驗。

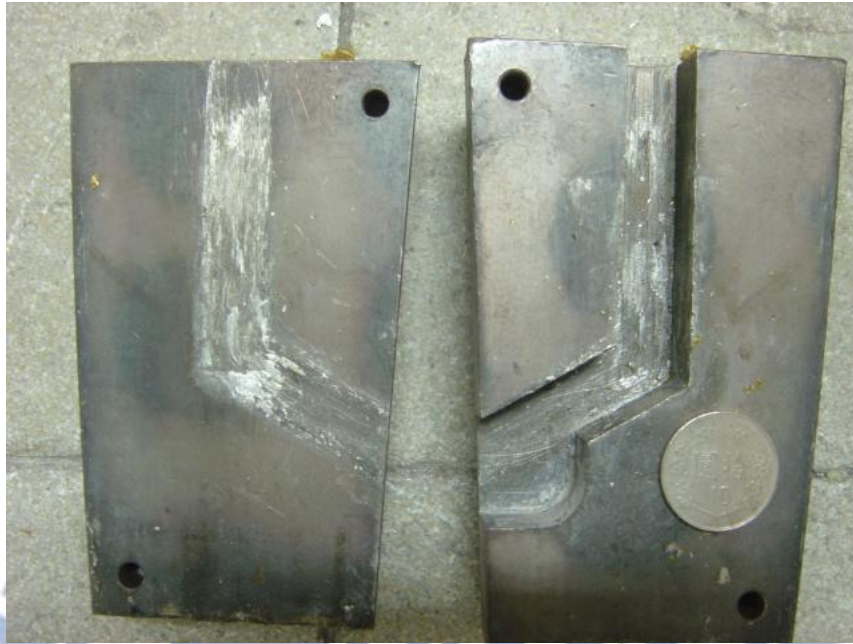


圖 3-1 ECAE 對半內模具



圖 3-2 ECAE 萬能試驗機



圖 3-4 Future Tech FR-3 洛氏硬度儀



圖 3-3 Instron8501 型萬能試驗機

第四章 結果與討論

4-1 ZA85 鎂合金固溶熱處理前後的分析

使用帶鋸機切割重力澆鑄之 ZA85 鎂合金，取錠的中心部位進行合金元素成分以及晶出相的分析。圖 4-1 至圖 4-3 皆為任意選擇三區的合金成分 EDS 結果，表 4-1 至 4-3 則為圖 4-1 至圖 4-3 個別的成分重量百分比與原子百分比，將上述三項數據平均後的結果即為 ZA85 鎂合金的成分(Mg-7.58wt.%Zn-5.15wt.%Al)，如表 4-4 所示。圖 4-4 為 EDS 擇點分析，所選擇的位置為晶出相的位置，有 Zn、Al 及 Mg 元素存在，如表 4-5 所示，圖 4-5 為 EDS 擇點分析，所選擇的位置為基底的區域，表 4-6 為圖 4-5 的成分重量百分比與原子百分比，基底為富 Mg 相僅有少量的 Zn 和 Al 存在於鎂的基底中，比較表 4-5 與表 4-6 可以發現晶出相中 Mg 的含量比基底中少，而 Zn 及 Al 的含量皆比基底中高出許多，這顯示晶出相為一個富 Zn 的相。圖 4-6 為 ZA85 鎂合金的 OM 圖，平均晶粒大小為 150 μm ，在晶界上有一些縮孔之鑄造缺陷，圖 4-7 為 ZA85 鎂合金的 SEM 圖，從圖中可以發現 α -Mg 晶界上有大量的晶出相，圖 4-8 為 XRD 分析 ZA85 鎂合金錠內所含相的種類的結果，配合使用 MDI Jade 5.0 軟體分析，比對的結果可知所有的 peak 為 α -Mg 的相與化學式為 $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ 的 τ 相，若與含 τ 相的高鋅鎂合金文獻比較[14][37][38]，所有 τ 相的 peak 出現的位置也相同，從 Mg-Al-Zn 的相圖也同樣可以得知，合金成分為 Mg-8wt.%Zn-5wt.%Al 時，晶出相為 $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ 。圖 4-9 為試片經過 335 $^{\circ}\text{C}$ & 48 小時固溶熱處理後的 OM 圖，平均晶粒大小為 170 μm ，與圖 4-6 比較，固溶熱處理後晶界上的 τ 相大量溶回基底中，圖 4-10 為固溶熱處理後的 SEM 圖，等倍率下與圖 2-9[38]相符，晶界上並沒有明顯粗大的 τ 相，進一步以 XRD 分析，如圖 4-11 所示，符合 ZA84 文獻[40]，在 335 $^{\circ}\text{C}$ & 48 小時的固溶條件下，僅有微量 τ 相的 peak 存在。

4-2 擠製後試棒的金相分析

4-2-1 晶粒受 ECAE 的影響

本實驗採用兩階段 ECAE，ECAE 第一道次擠製的溫度為較高溫的 250 $^{\circ}\text{C}$ ，這是因為若是使用較低溫的 180 $^{\circ}\text{C}$ 、200 $^{\circ}\text{C}$ 及 220 $^{\circ}\text{C}$ 做為第一道次 ECAE 溫度會出現試棒波浪撞破斷或著很深的表面裂紋，如圖 4-12 所示，這是因為鑄錠中的初始晶粒經過固溶處理後，晶粒由固溶前的 150 μm 長大至固溶後的 170 μm ，造成擠製困難，因此 ECAE 第一道次需要較高溫度先初步細化晶粒並消除缺陷，之後其餘道次降低 ECAE 溫度至 200 $^{\circ}\text{C}$ ，因為溫度會使得動態再結晶新生成的小晶粒成長，降低晶粒細化的效果，所以除了第一道次以外，後續道次的擠製溫度皆為 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

圖 4-13(a)為 ECAE 擠製完第一道次的 SEM 圖，平均晶粒大小為 $13.6\mu\text{m}$ ，由於試棒受到 ECAE 剪應力作用，所以觀測到大晶粒具有方向性，而動態再結晶產生的一些無方向性等軸小晶粒出現在原先大晶粒的晶界上，這些小晶粒的大小約為 $3\mu\text{m}$ ，如圖 4-13(b)所示，除此之外，經過第一道次的 ECAE 後，一般鑄造缺陷會被大幅消除，這會使得微組織更為緊密[29]。

圖 4-14(a)為 ECAE 擠製完第二道次的 SEM 圖，平均晶粒大小為 $10\mu\text{m}$ ，仍舊有許多有方向性的大晶粒存在，長軸的方向是平行擠製的方向，動態再結晶的小晶粒依舊是在原先大晶粒的晶界上出現，且數量有隨累積的應變增加而明顯的增多，圖 4-14(b)為 ECAE 擠製完第二道次動態再結晶區域的放大圖，這些小晶粒的大小約為 $3\mu\text{m}$ ，圖中右上角為未固溶之 τ 相。ECAE 擠製完四道次後的金相如圖 4-15(a)所示，平均晶粒大小為 $6.8\mu\text{m}$ ，從圖中可以看到還是有一些大晶粒存在，這些大晶粒漸趨於沒有方向性的等軸晶，這是因為 ECAE 的擠製路徑 Bc 每四道次應力循環一周所致，ECAE 擠完四道次的晶粒也就趨於等軸晶的狀態，而動態再結晶如圖 4-15(b)所示，這些小晶粒的大小約為 $3\mu\text{m}$ ，與之前的道次相比較並無明顯成長的情形，並且被剪切的 τ 相更均勻分布在晶界上阻礙小晶粒成長。圖 4-16(a)這是 ECAE 擠完六道次的 SEM 圖，平均晶粒大小為 $4.3\mu\text{m}$ ，從圖中可以明顯發現大晶粒變少了，動態再結晶所新生成的小晶粒的區域又變得更多，且這些新生成的晶粒沒有成長的情形，所有的晶粒都近乎等軸狀態均勻分佈，如圖 4-16(b)所示。

圖 4-17 說明平均晶粒隨道次的變化，首先從 $150\mu\text{m}$ 經過固溶熱處理後長大至 $170\mu\text{m}$ ，再隨著 ECAE 道次的增加，動態再結晶產生的小晶粒 ($<10\mu\text{m}$) 越來越多，所以平均晶粒尺寸逐漸下降，此外比較圖 4-13(a)、圖 4-14(a)、圖 4-15(a)及圖 4-16(a)也可以看出隨著 ECAE 道次增加組織會變得越均勻。

圖 4-18 為使用影像分析軟體(Image-Pro)計算鑄造材、固溶處理後及 ECAE 各道次(N=1、2、4、6)的晶粒大小分佈圖，橫坐標為晶粒尺寸，縱座標為各晶粒尺寸所占整體的面積百分比，鑄造材與固溶熱處理後的晶粒尺寸 $200\mu\text{m}$ 級所占面積比例最高，ECAE 第一道次後開始產生動態再結晶的區域，晶粒尺寸小於 $10\mu\text{m}$ 的小晶粒占面積 27%，大晶粒則變小，大晶粒 $110\mu\text{m}$ 級占面積 22.5%，所以晶粒尺寸為雙峰分佈(Bimodel)，ECAE 二道次後，晶粒尺寸小於 $10\mu\text{m}$ 的小晶粒分佈率為 31.5%，ECAE 四道次小晶粒分佈率上升至 46.3%，最後 ECAE 六道次小晶粒分佈率達到 62.4%，大晶粒則逐漸被細化，這顯示多道次 ECAE 擠製後顯微組織越均勻。

4-2-2 τ 相受 ECAE 的影響

τ 相分為未固溶回基底內與在基底內動態析出，未固溶回基底內的 τ 相受 ECAE 剪應力的作用會被剪切而成碎裂狀，如圖 4-13(b)，這些被剪切碎裂的 τ 相會散佈在動態再結晶之晶界上，抑制小晶粒成長，而隨著 ECAE 道次數增加，這些被剪切碎裂的 τ 相的分佈會越來越均勻，如圖 4-14(b)與圖 4-15(b)，圖 4-16(b)

為 ECAE 六道次時，這些碎裂的 τ 相會因為溫度的影響而有明顯粗化的趨勢。

圖 4-19 至圖 4-22 為 ECAE 各道次(N=1、2、4 和 6)XRD 圖，從 XRD 的分析可知原先固溶處理而消失的 τ 相，在 ECAE 擠製的過程中會動態析出，圖 4-23 至圖 4-26 分別為 ECAE 各道次(N=1、2、4、6)鎂基底內動態析出的 τ 相，這些動態析出的 τ 相皆為圓形的形狀，在 N=1、2 及 4 的時候，這些 τ 相並沒有成長的情形，平均大小約為 0.1 μm ，並且均勻分布在基底內，當 N=6 的時候，原本基底內的 τ 相因為長時間受溫度的影響，使得一些 τ 相有明顯粗化(coarsening)的情形，尺寸約為 0.3 μm ，在這些 τ 相周圍可以發現一圈無析出區。

總結以上現象可知，未固溶回基底內的 τ 相會被 ECAE 剪切而碎裂分佈於動再結晶晶界上，隨著 ECAE 道次的增加，分佈的更均勻，也有成長的跡象。固溶回基底內的 τ 相，在進行 ECAE 擠製的過程中會在基底內發生動態析出，這些動態析出的 τ 相隨 ECAE 道次數的增加，有一些會有成長的情形。

4-3 機械性質的分析

4-3-1 硬度試驗性質

圖 4-27 為硬度與各道次對應關係圖，由表 4-7 可看出，鎂合金鑄造材平均硬度值為 HRB 19，固溶熱處理後的試片有固溶強化的效果，所以平均硬度值上升至 HRB 24，在 N=1 的平均硬度值為 HRB 37，N=2 的平均硬度值為 HRB 44，N=4 的時候，平均硬度值達到最大值 HRB 46，這些都符合平均晶粒大小與硬度成反比的關係，晶粒細化是強化硬度性質的其中一項方法，而 N=4 的擠製總時間約為 4 小時，與圖 2-12[38]比較，ZA84 固溶熱處理後靜態時效硬度最大值則是出現在靜態時效 180 $^{\circ}\text{C}$ 持溫 16 小時處，這是因為本實驗 ECAE 製程為動態時效階段，析出相受到更高的溫度以及擠製應力的幫助下，使得 τ 相更利於析出和成長，時效硬化曲線就會提早出現，N=6 的時候，被剪切碎裂的 τ 相與一些在基底內析出的 τ 相有明顯長大的現象，而且在基底內動態析出的 τ 相周遭存在無析出相區，這會使得材料內部組織不均勻，也因此 N=6 的平均硬度值略微下降至 HRB 44。

4-3-2 拉伸試驗性質

圖 4-28 至圖 4-30 分別為室溫、100 $^{\circ}\text{C}$ 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸性質與各道次對應關係圖，數值部分如表 4-8 至表 4-13 所示，ZA85 鑄造材的平均晶粒大小為 150 μm ，而固溶後的平均晶粒大小為 170 μm ，雖然固溶後的平均粒徑變大，但因為固溶強化的關係，所以有經過固溶處理的最大抗拉強度(UTS)與降伏強度(YS)在室溫、100 $^{\circ}\text{C}$ 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 皆比鑄造材的強度高。經過固溶熱處理完及 ECAE 一道次後，初始晶粒的晶界上開始出現新生的動態再結晶，平均晶粒大小為 13.6 μm ，並且在基底中有許多的動態析出 τ 相，使得 UTS 與 YS 在室溫、100 $^{\circ}\text{C}$ 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 皆有上升，經過固溶熱處理完及 ECAE 二道次後，動態再結晶區域變多，晶粒大小下降至 10 μm ，晶粒再進一步細化使得 UTS 及 YS 在室溫、100 $^{\circ}\text{C}$ 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 皆比 ECAE

一道次時強，經過固溶熱處理完及 ECAE 四道次的時候拉伸強度最好，UTS 與 YS 在室溫、100°C 及 200°C 分別為 415MPa / 284MPa、361MPa / 206MPa 及 261MPa / 173MPa，這是因為動態再結晶的區域變多，平均晶粒大小又更進一步細化至 6.8 μm ，而基底內的析出相仍是均勻分佈，經過固溶熱處理完及 ECAE 六道次後，雖然平均晶粒大小又更進一步細化至 4.3 μm ，且動態再結晶的數量是上升的，但 UTS 與 YS 在室溫、100°C 及 200°C 各下降至 359MPa / 242MPa、307MPa / 174MPa 及 232MPa / 136MPa，這是因為剪切碎裂的 τ 相與基底內有些動態析出的 τ 相都有成長的情形，這些粗化的 τ 相會導致拉伸強度降低。

未經固溶熱處理的數據，其 ECAE 製程參數為擠製溫度 180°C，擠製速率 2mm/min，選用 B_C 路徑[41]。未經固溶熱處理的數據，UTS 與 YS 隨著道次增加皆上升，在 ECAE 六道次的時候達到最大值在室溫、100°C 及 200°C 分別為 402MPa / 281MPa、318MPa / 197MPa 及 249MPa / 162MPa，與本實驗相比，在室溫、100°C 及 200°C 下，N=0、1、2、4 道次時，有經過固溶熱處理之 UTS 與 YS 皆比未經固溶熱處理表現好。ZA85 鑄造材的平均晶粒大小從 150 μm 上升至固溶熱處理後 170 μm ，但因為固溶強化的關係，所以有經過固溶處理的 UTS 與 YS 皆比鑄造材的強度高，N=1、2 及 4 時，有經過固溶熱處理之基底會在 ECAE 擠製時動態析出 τ 相，並且均勻分佈在基底內因此 UTS 與 YS 皆比未經固溶熱處理好，而 N=6 的時候由於有經過固溶熱處理的 ECAE 擠製速率比未經固溶熱處理的慢(1mm/min : 2mm/min)，所以有些動態析出的 τ 相與被剪切碎裂的 τ 相受到長時間溫度的影響而有成長的情形，這些粗大的 τ 相不利於機械強度，因此其 UTS 與 YS 皆比未經固溶熱處理表現差。

室溫、100°C 及 200°C 有無固溶熱處理之伸長量皆隨著 ECAE 道次增加而不斷上升，這是因為 ECAE 能消除缺陷且是有效晶粒細化的製程，而晶粒細化可以提供越多的小晶粒，也就越多的滑移系統來提升延性，又顯微組織隨 ECAE 道次數的上升變得越均勻，因此延性得以上升。經過固溶熱處理後的伸長量比 ZA85 鑄造材好，在兩者都是由大晶粒組成的情況下，有經過固溶熱處理會使得大量的晶出相固溶回基底中，這使得晶界上的粗大的晶出相減少許多，材料延性也因此提升。

表4-14與表4-15分別為室溫與高溫下ZA系列方面的研究與本實驗的比較，表中ZA系列鎂合金皆為重力澆鑄製程，鑄造材之UTS皆約175MPa左右，之後進行ECAE擠製可以大幅提升拉伸強度，若是先經過熱處理，之後不論再進行一般擠型或ECAE也都能大幅提升拉伸強度，但相較之下以進行ECAE製程其結果較為突出。

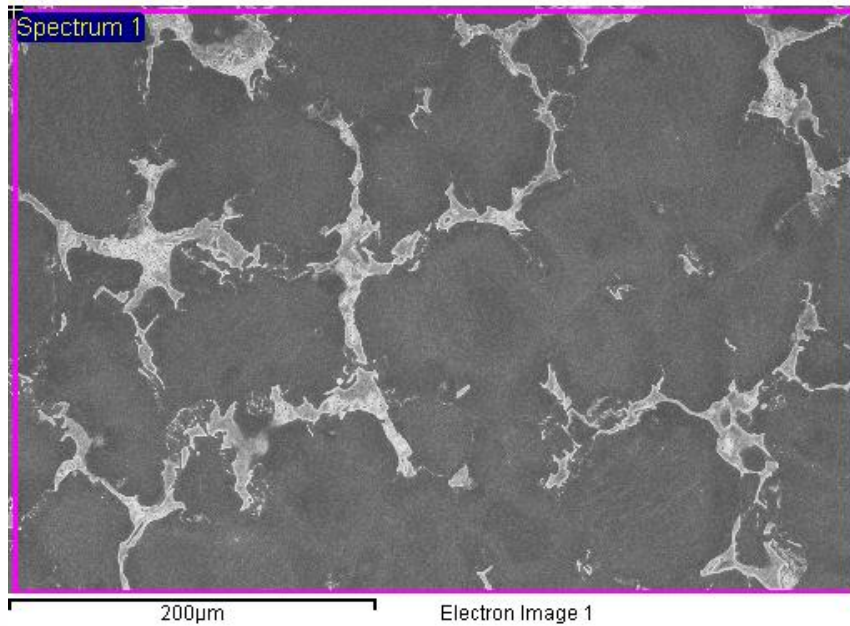
4-3-3 拉伸試片破斷面分析

材料破斷面形貌分析可分為延性與脆性斷裂，圖4-33至圖4-35為室溫下經過固溶熱處理後，N=0、4和6拉伸試片破斷面的SEM圖，從圖中可以發現N=0，有一些劈裂面，所以主要是脆性斷裂，N=4與6破斷面表面佈滿細小之酒渦狀組織，

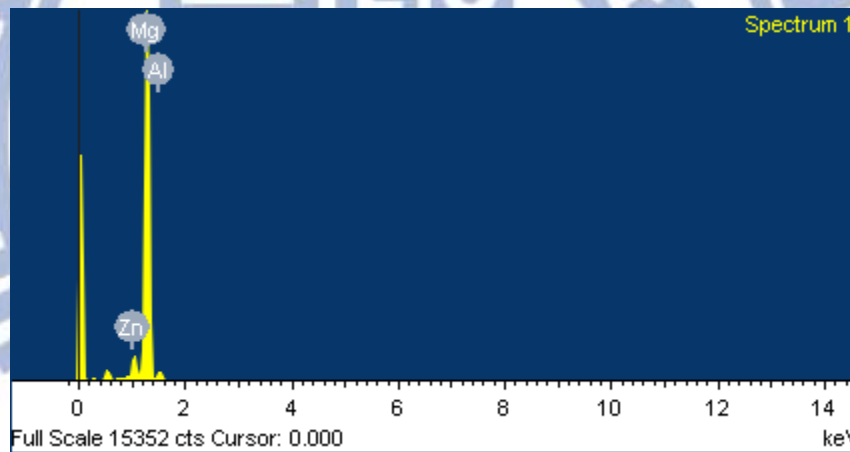
伸長量也因此比N=0好，圖4-36至圖4-38為100°C下經過固溶熱處理後，N=0、4和6拉伸試片破斷面的SEM圖，從圖中可以發現N=0主要是脆性斷裂，N=4破斷面表面佈滿細小酒窩狀組織，N=6破斷面上有較大的酒窩狀組織，酒窩狀組織大小差異由空孔-薄板機構可知，當拉伸試片破斷面開時產生小空孔時，若是材料抵抗裂縫傳播的能力不佳，將導致這些小空孔彼此藉由裂縫連接而沒有機會有成長的行為，造成酒窩狀組織較小，N=6晶粒細化程度較N=4高，因此總晶界數多，抵抗裂縫傳播能力較好，酒窩狀組織也就比較大，圖4-39至圖4-41為200°C下經過固溶熱處理後，N=0、4和6拉伸試片破斷面的SEM圖，從圖中可以發現N=0有一些劈裂面，所以主要是脆性斷裂，N=4斷裂面有大型的酒窩狀組織，而N=6已經有類似巨觀杯錐狀破裂的形貌，且伸長量達到60%。

綜合以上結果，決定破斷面形貌分為ECAE道次數及溫度的影響，材料經過ECAE擠製產生許多動態再結晶小晶粒，材料內部晶粒數越多，總晶界數也就越多，抵抗裂縫傳播能力也就越強，因此在相同溫度下，破斷面隨ECAE道次數從固溶熱處理後的脆性斷裂轉變成酒窩狀組織的延性斷裂，而從N=4與6伸長量隨拉伸溫度越高表現越好，從破斷面分析可以得知酒窩狀組織隨拉伸溫度越高不僅變少也變大。





(a)

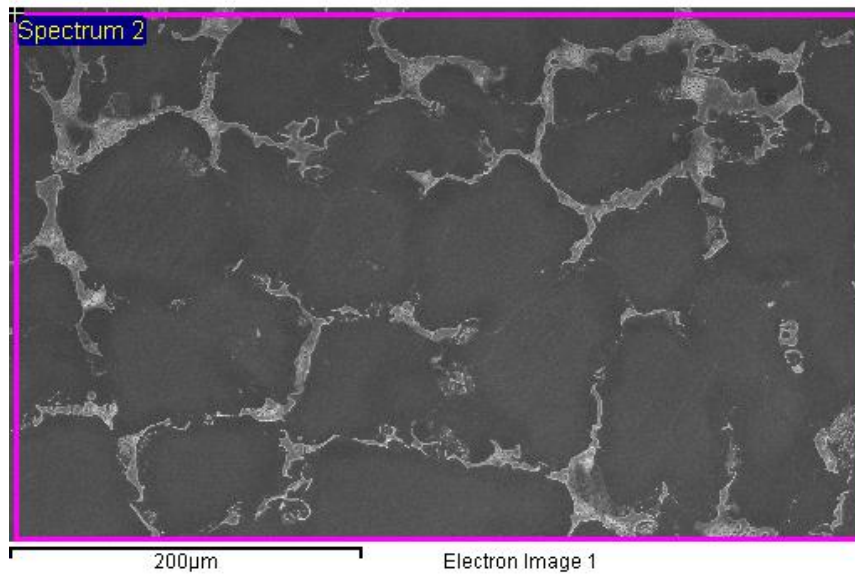


(b)

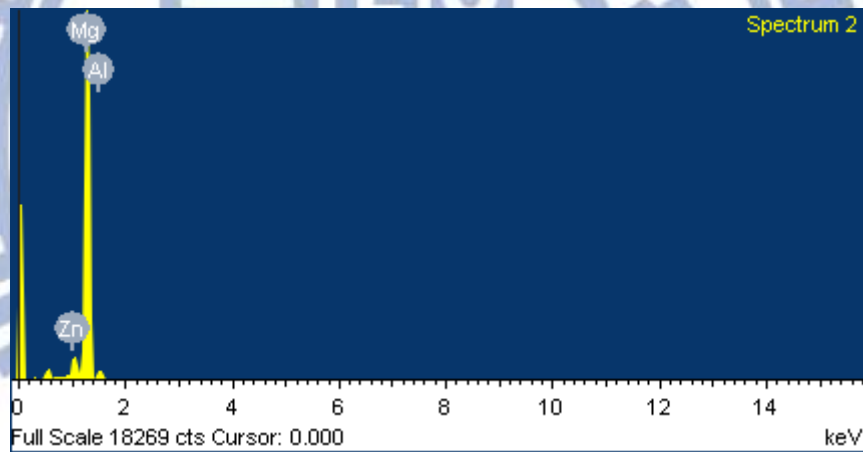
圖4-1 ZA85鑄造材的第一擇區分析(a)位置(b)EDS強度分佈圖

表4-1 EDS第一擇區的成分重量百分比與原子百分比

元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	87.27%	92.17%
Al	5.06%	4.81%
Zn	7.67%	3.01%
Total	100%	



(a)

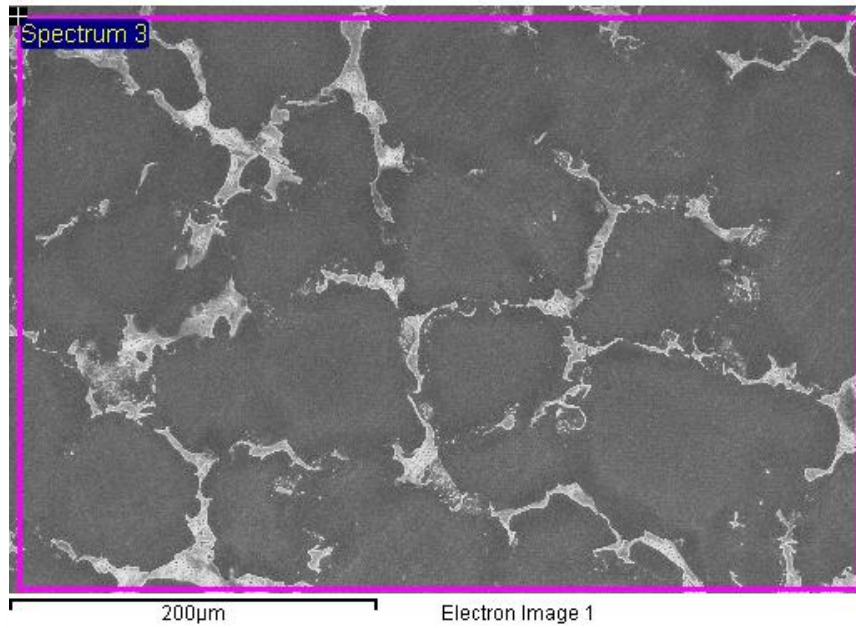


(b)

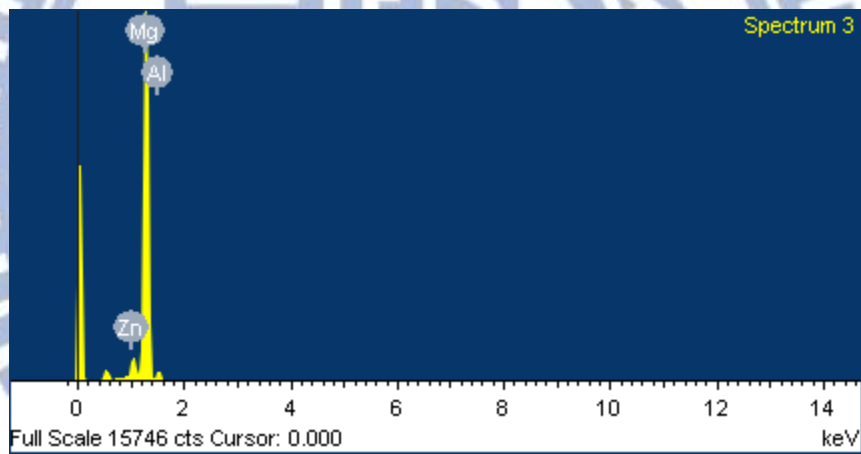
圖4-2 ZA85鑄造材的第二擇區分析(a)位置(b)EDS強度分佈圖

表4-2 EDS第二擇區的成分重量百分比與原子百分比

元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	87.03%	91.98%
Al	5.23%	4.98%
Zn	7.74%	3.04%
Total	100%	



(a)



(b)

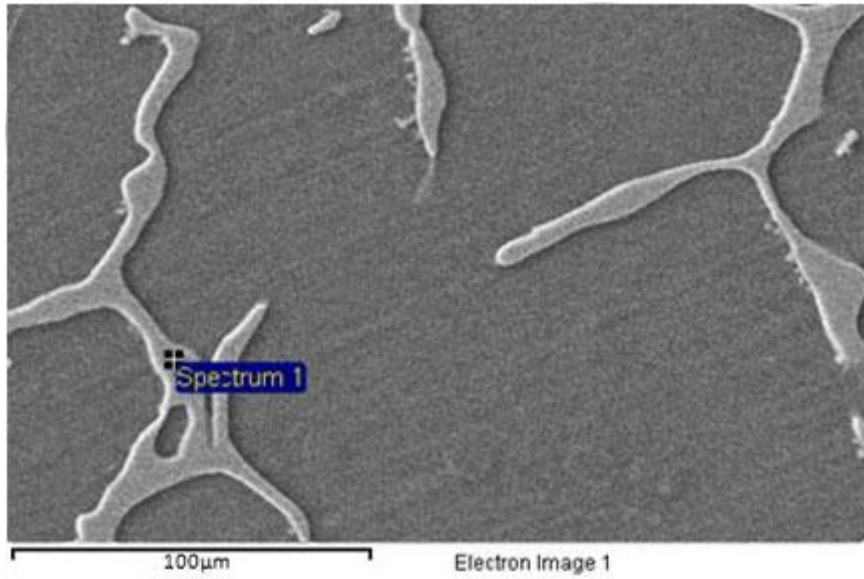
圖4-3 ZA85鑄造材的第三擇區分析(a)位置(b)EDS強度分佈圖

表4-3 EDS第三擇區的成分重量百分比與原子百分比

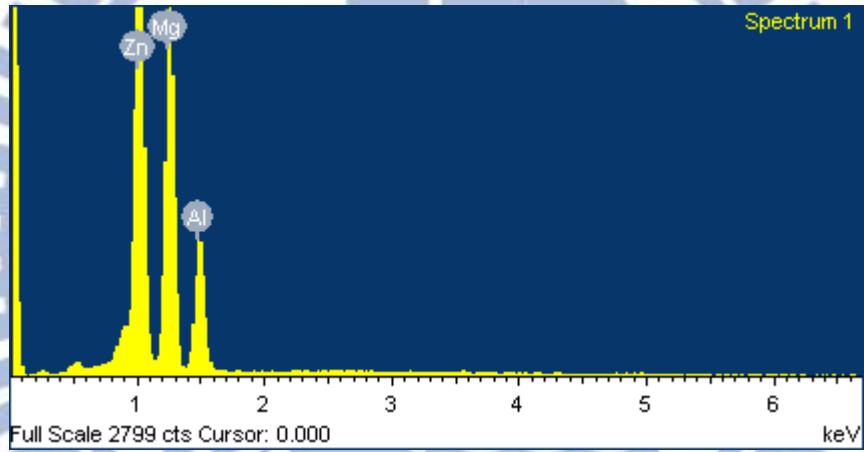
元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	87.52%	92.23%
Al	5.16%	4.90%
Zn	7.32%	2.87%
Total	100%	

表4-4 ZA85鑄造材平均成分

元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	87.27%	92.13%
Al	5.15%	4.90%
Zn	7.58%	2.97%
Total	100%	



(a)

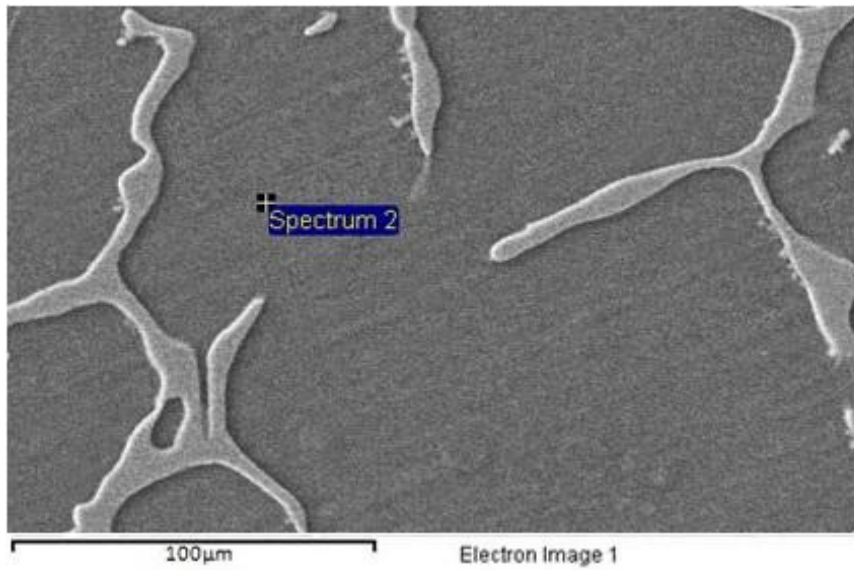


(b)

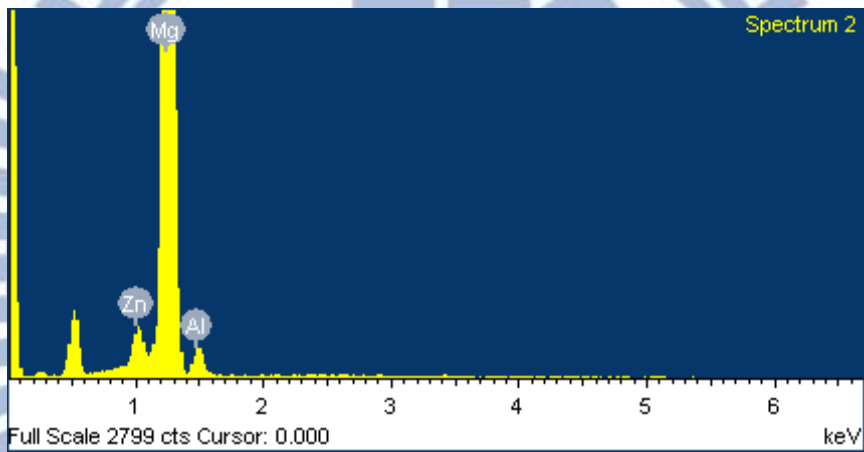
圖4-4 ZA85鑄造材二次相擇點分析(a)位置(b)EDS強度分佈圖

表4-5 EDS於二次相擇點的成分重量百分比與原子百分比

元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	48.99%	58.86%
Al	28.86%	31.24%
Zn	22.15%	9.90%
Total	100%	



(a)



(b)

圖4-5 ZA85鑄造材基底上擇點分析(a)位置(b)EDS強度分佈圖

表4-6 EDS於基底上擇點的成分重量百分比與原子百分比

元素	重量百分比(wt.%)	原子百分比(at.%)
Mg	91.18%	92.79%
Al	7.18%	6.59%
Zn	1.64%	0.62%
Total	100%	

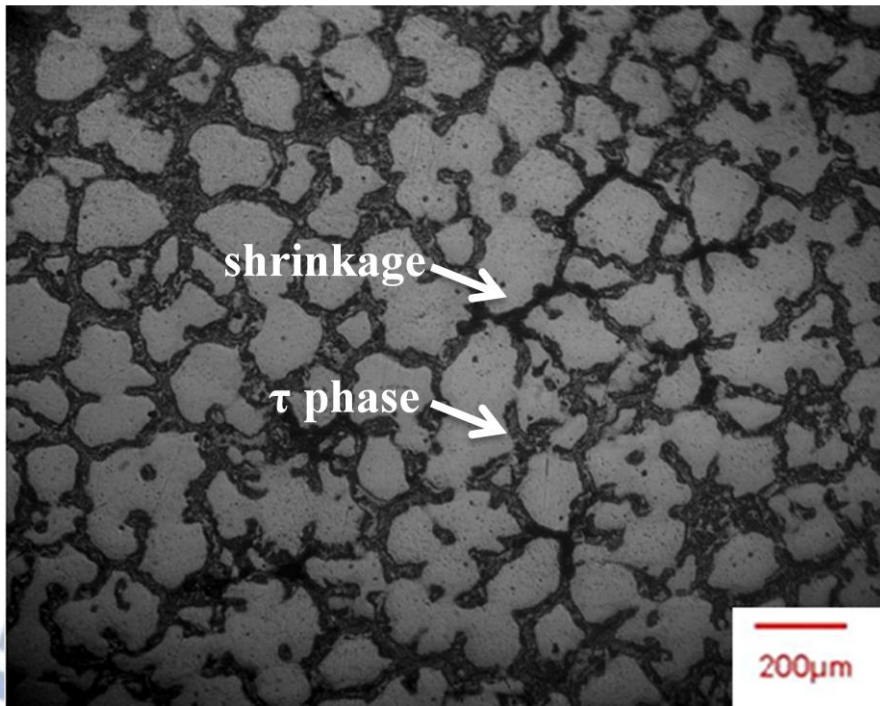


圖4-6 ZA85鑄造材的OM圖，平均晶粒大小為150 μm 。

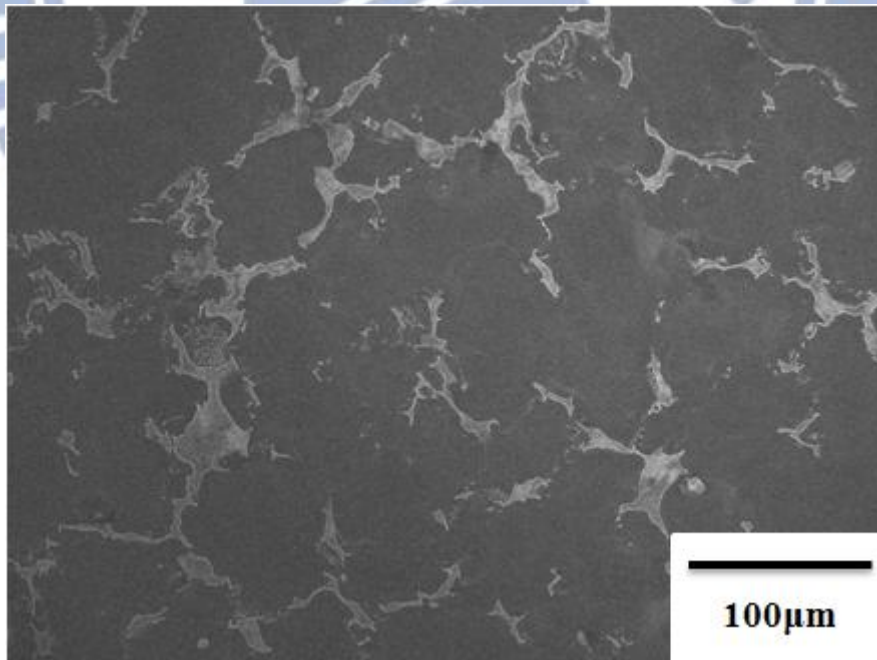


圖4-7 ZA85鑄造材的SEM圖。

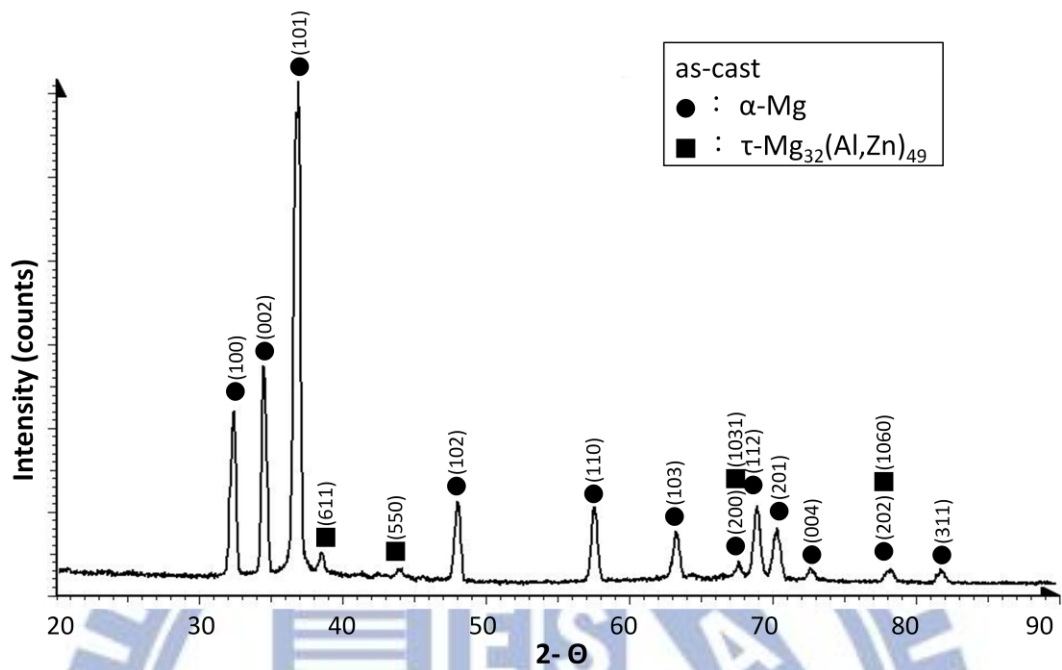


圖4-8 ZA85鑄造材XRD圖，可發現僅有 α -Mg與 τ 相存在。

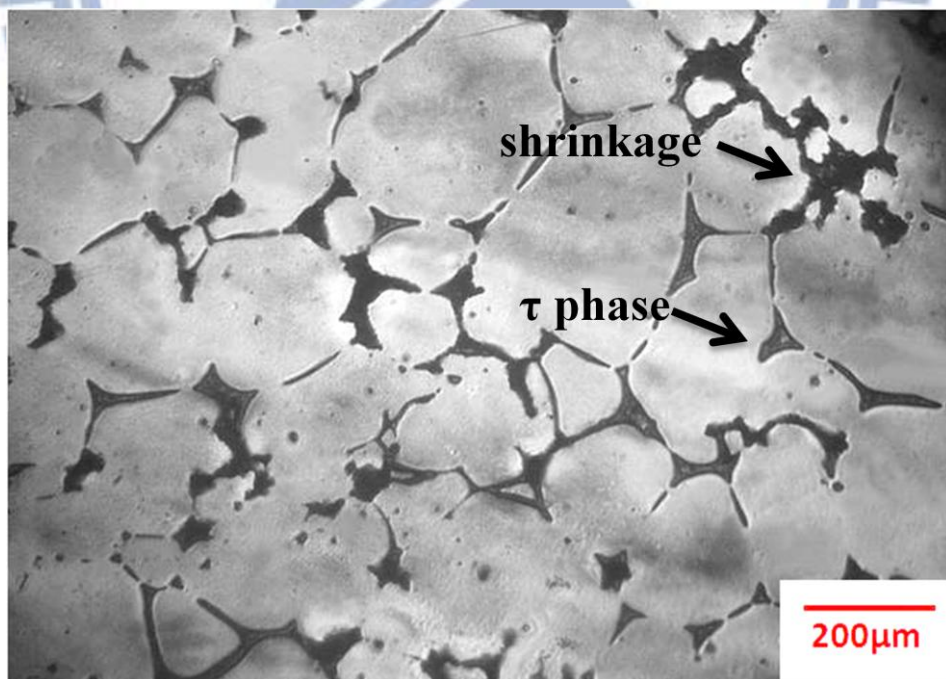


圖4-9 ZA85鑄造材經固溶熱處理的OM圖。

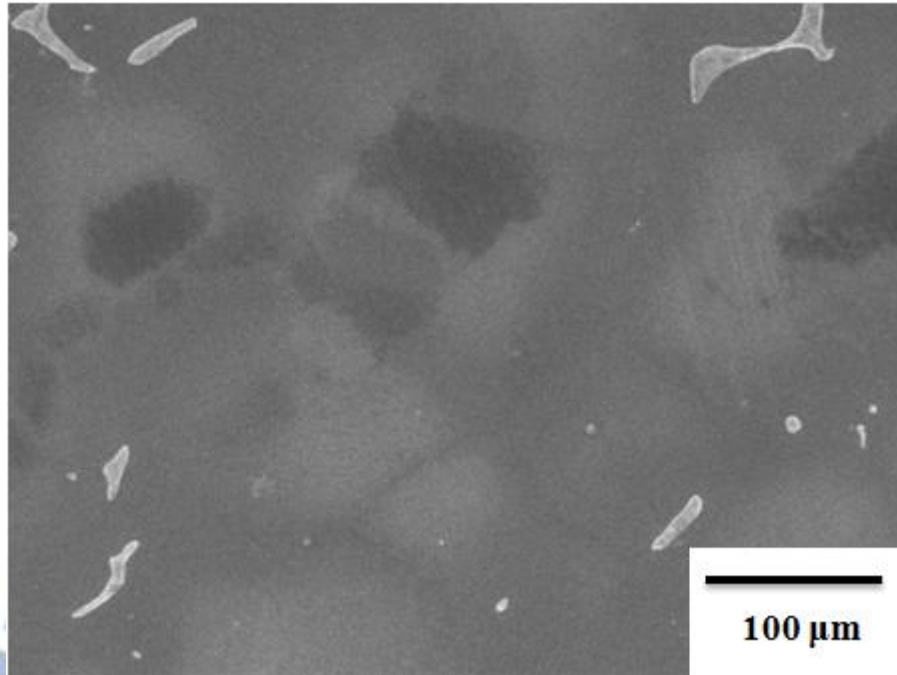


圖4-10 ZA85鑄造材經固溶熱處理的SEM圖。

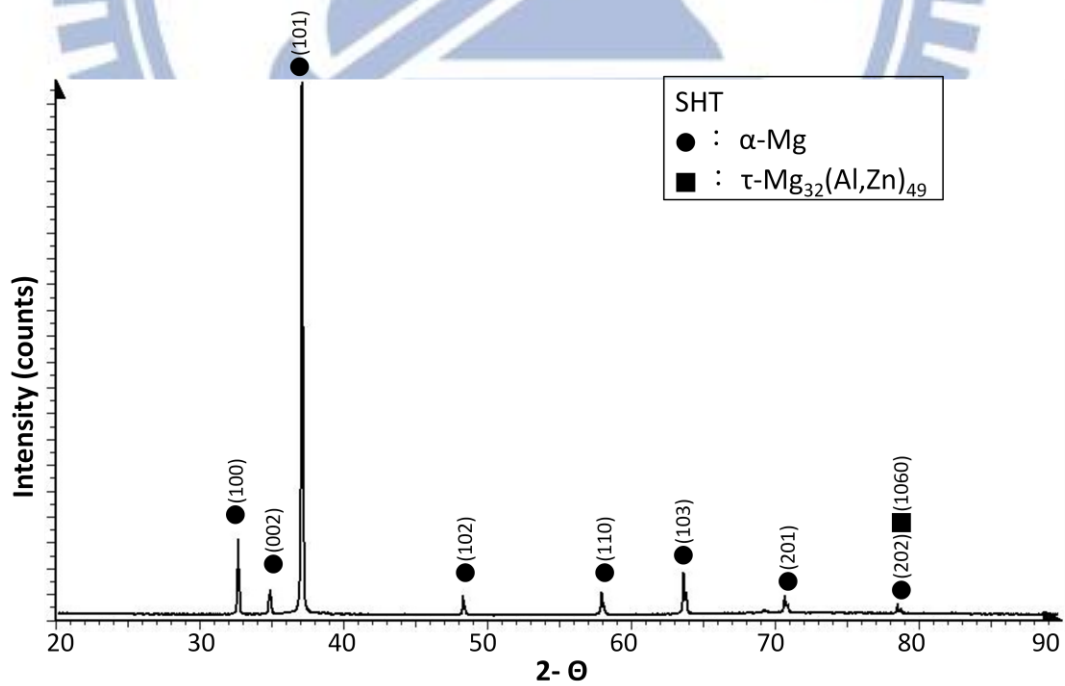
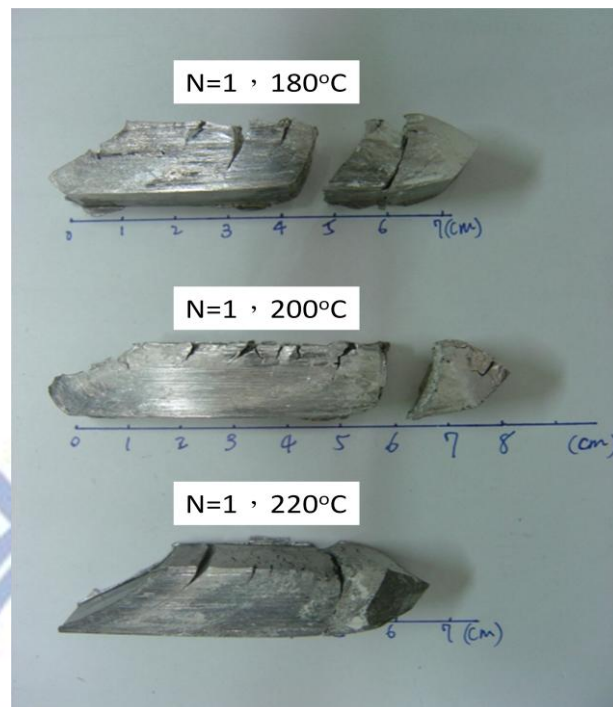
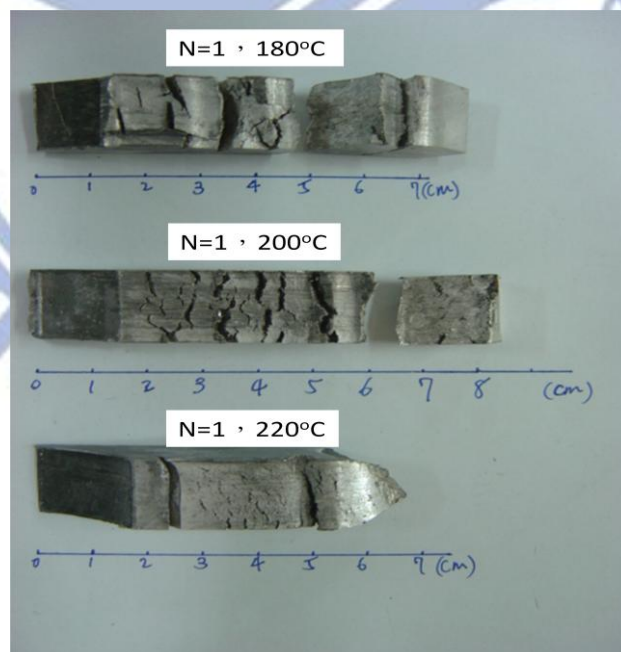


圖4-11 ZA85鑄造材經固溶熱處理的XRD圖，可發現有 α -Mg與微量 τ 相存在。

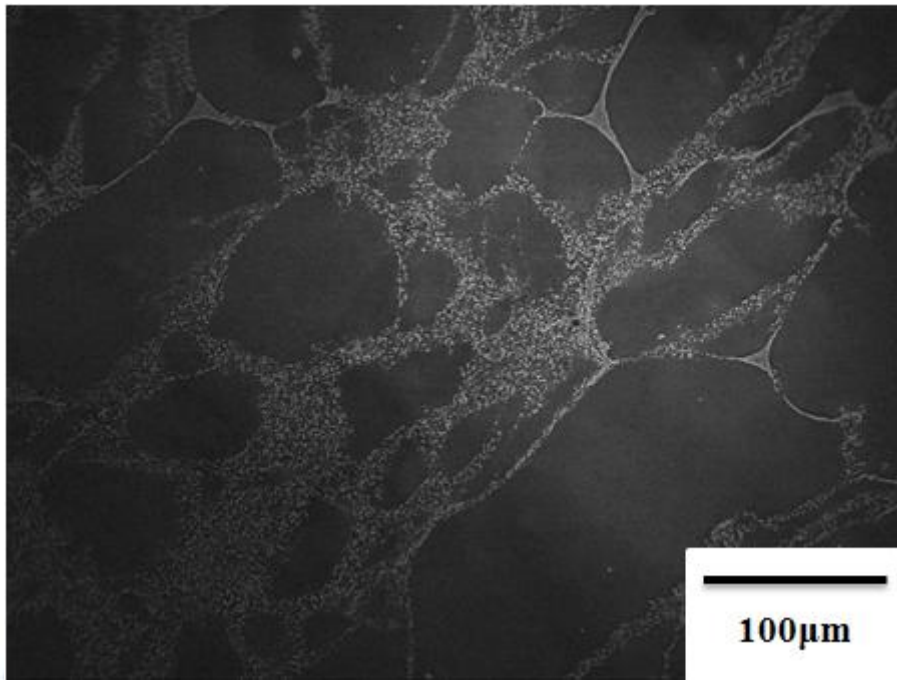


(a)

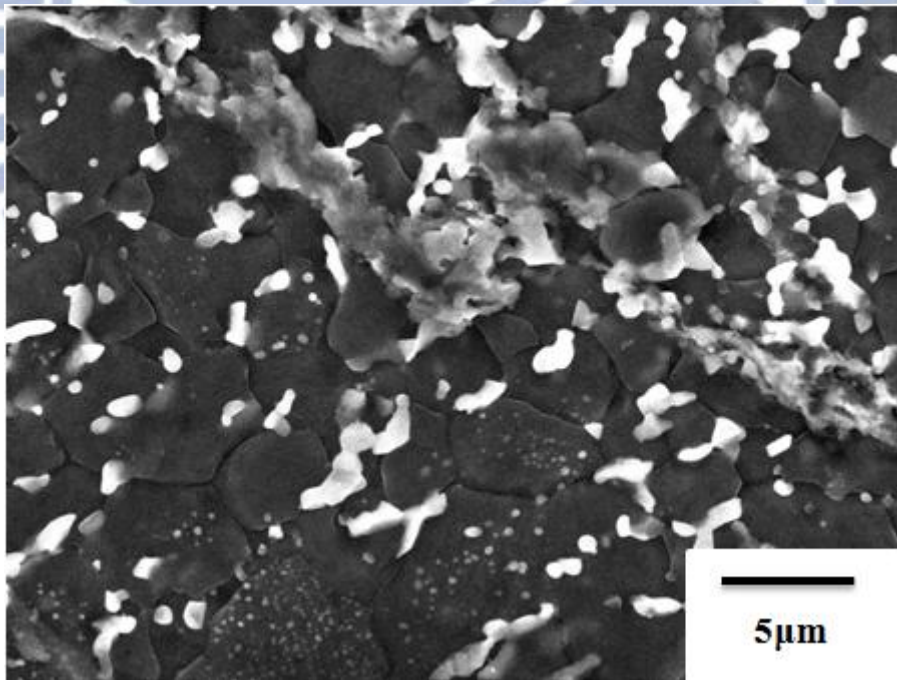


(b)

圖4-12 由上而下分別為SHT後，ECAE一道次在180°C、200°C及220°C擠製之(a)側視圖(b)俯視圖。

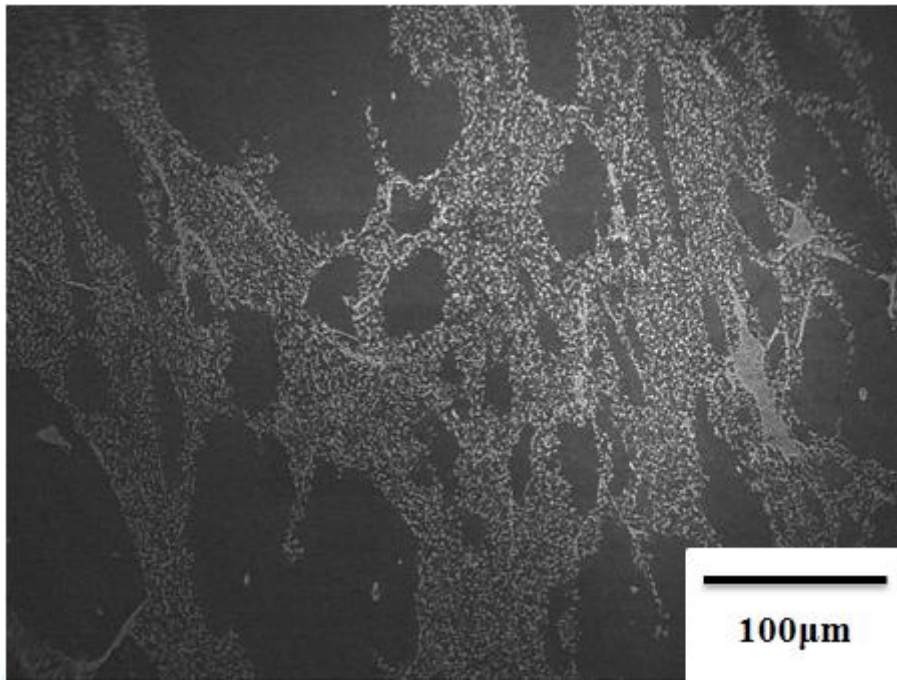


(a)

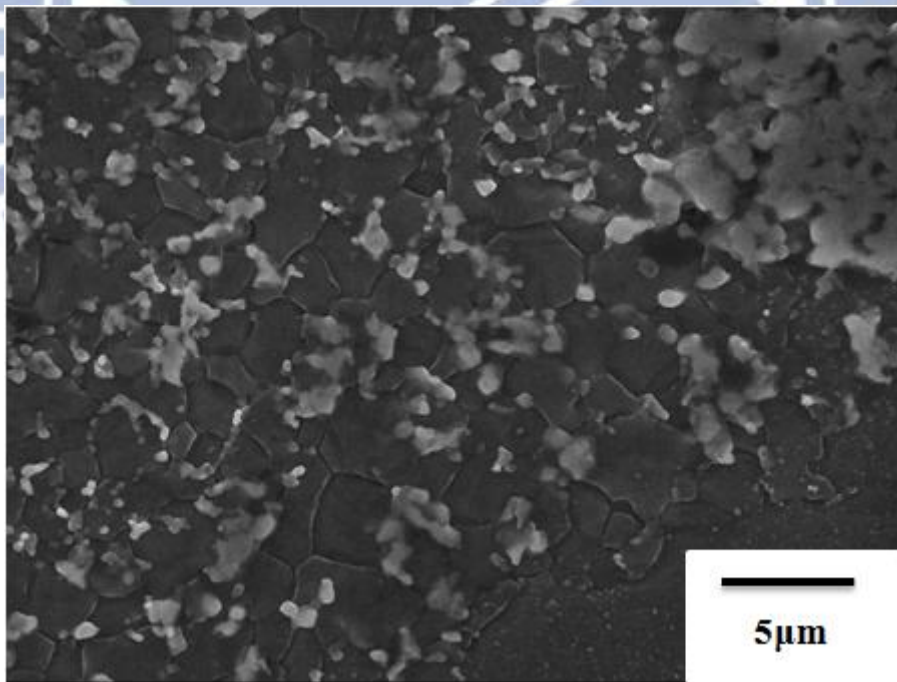


(b)

圖4-13 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經ECAE一道次之(a)低倍率(b)高倍率SEM圖。

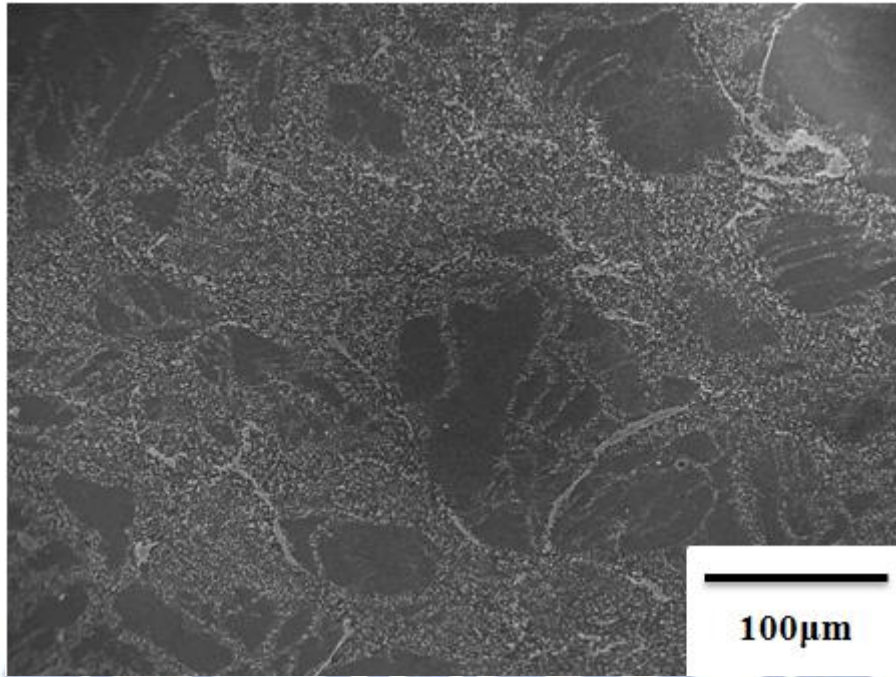


(a)

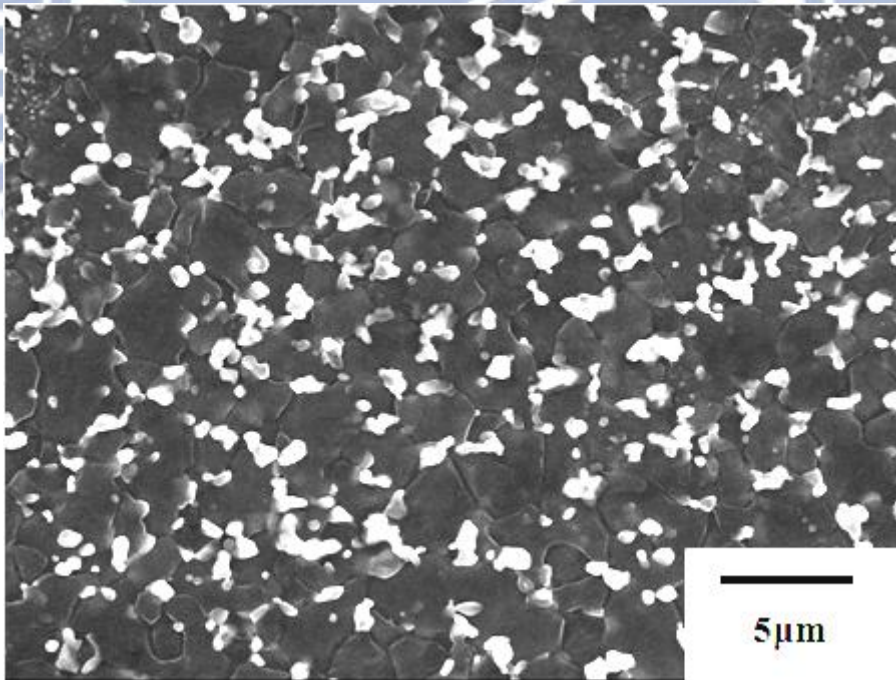


(b)

圖4-14 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經ECAE二道次之(a)低倍率
(b)高倍率SEM圖。

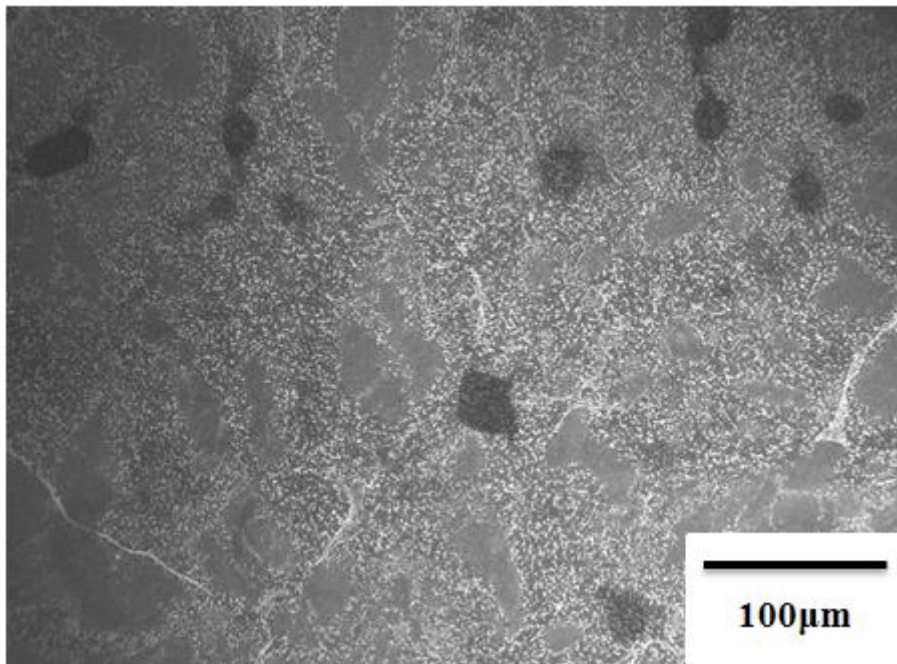


(a)

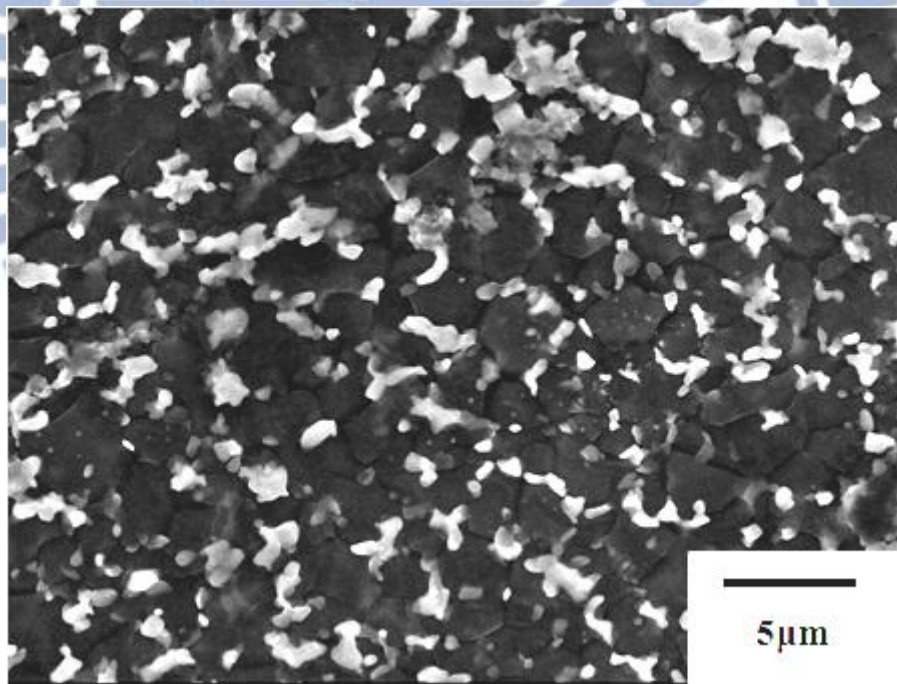


(b)

圖4-15 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經ECAE四道次之(a)低倍率
(b)高倍率SEM圖。



(a)



(b)

圖4-16 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經ECAE六道次之(a)低倍率
(b)高倍率SEM圖。

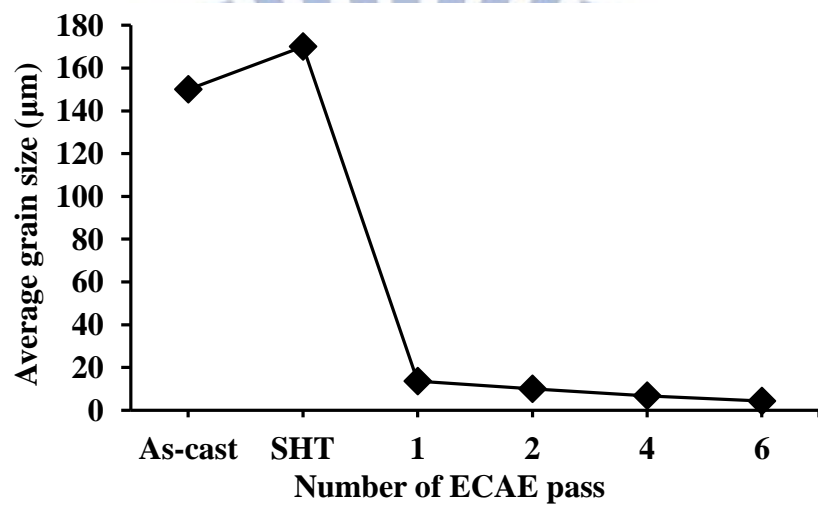


圖4-17 平均晶粒尺寸隨製程的變化。

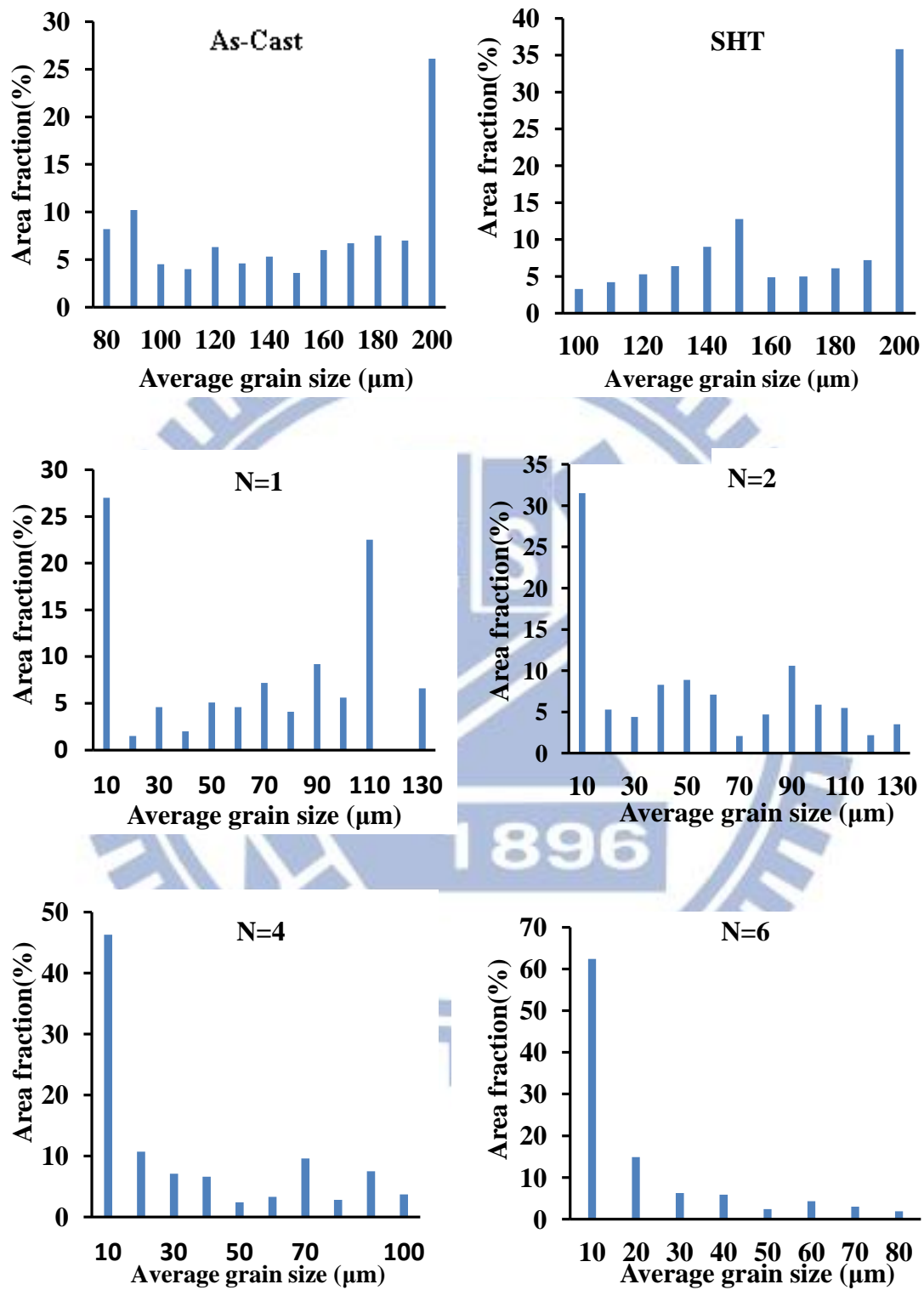


圖4-18 ZA85鑄造材隨製程變化晶粒尺寸的面積百分比圖

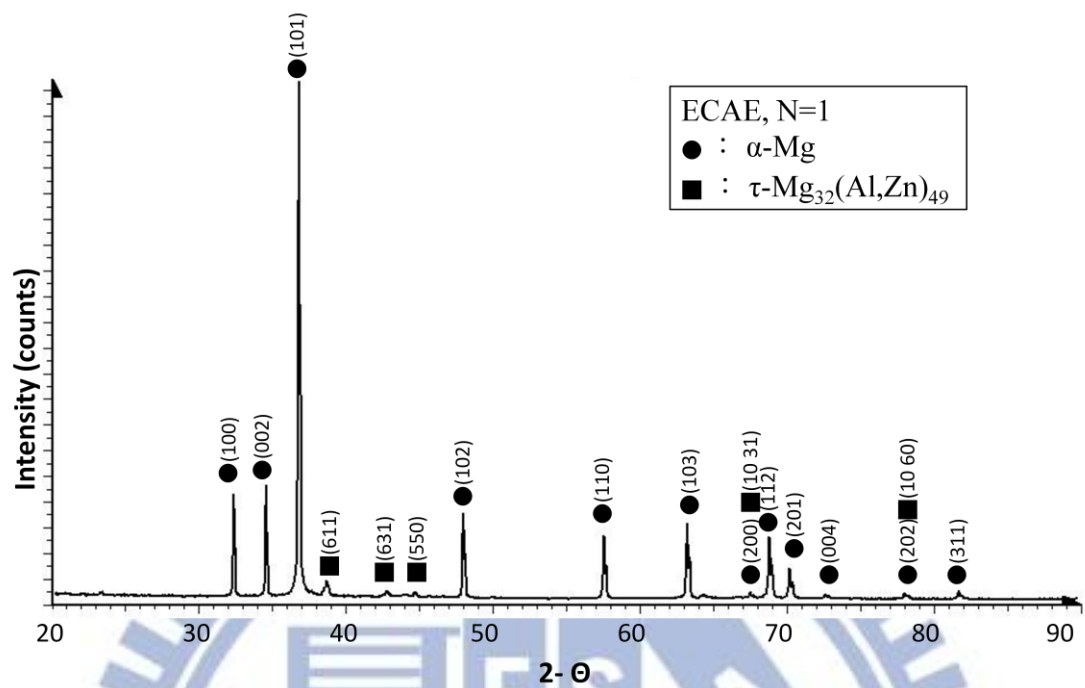


圖4-19 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經過ECAE一道次擠製後的XRD圖，可發現有 α -Mg與 τ 相存在。

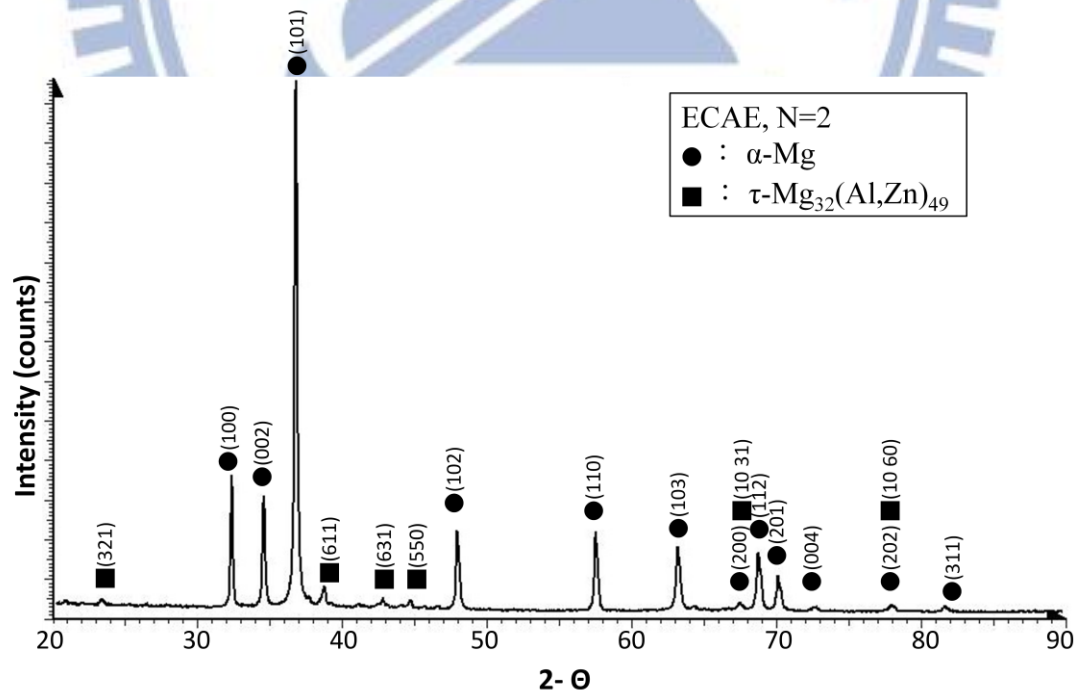


圖4-20 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經過ECAE兩道次擠製後的XRD圖，可發現有 α -Mg與 τ 相存在。

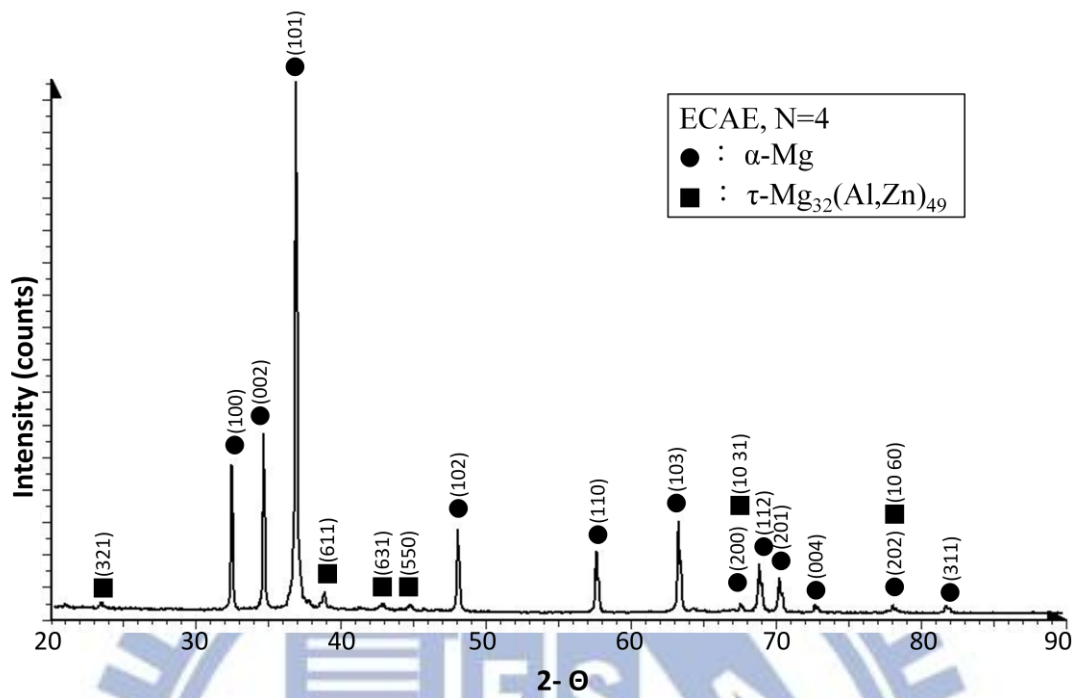


圖4-21 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經過ECAE四道次擠製後的XRD圖，可發現有 α -Mg與 τ 相存在。

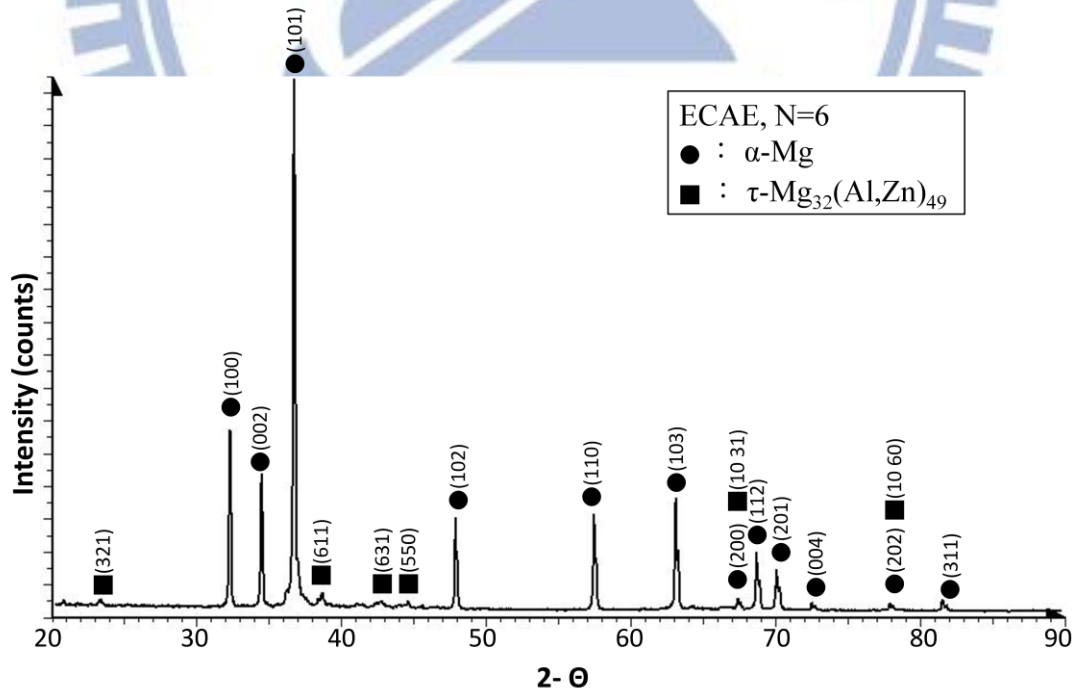


圖4-22 ZA85鑄造材先固溶熱處理後，再經過ECAE六道次擠製後的XRD圖，可發現有 α -Mg與 τ 相存在。

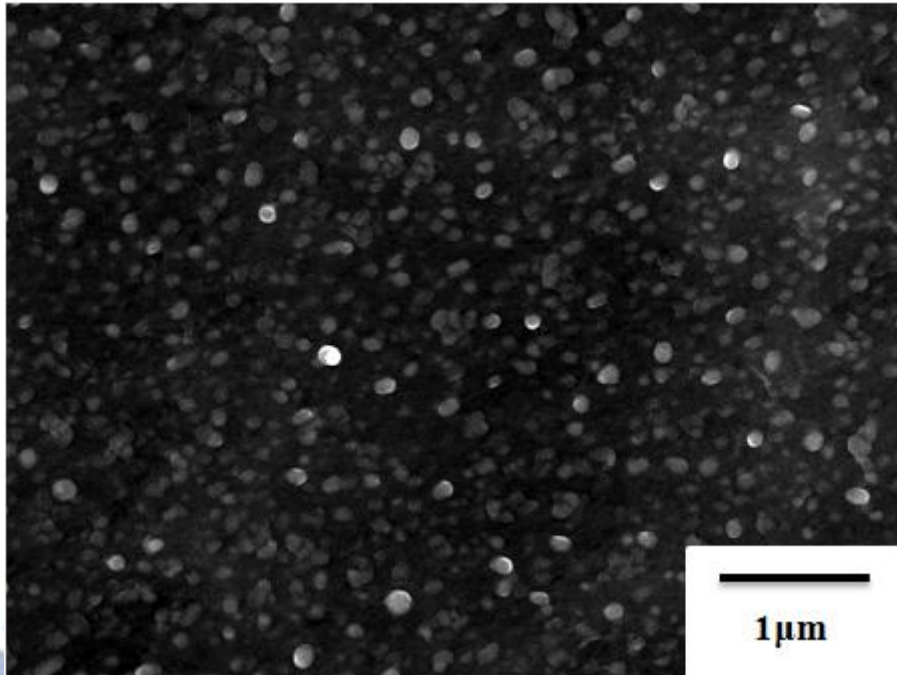


圖4-23 N=1，基底內動態析出的 τ 相之SEM圖。

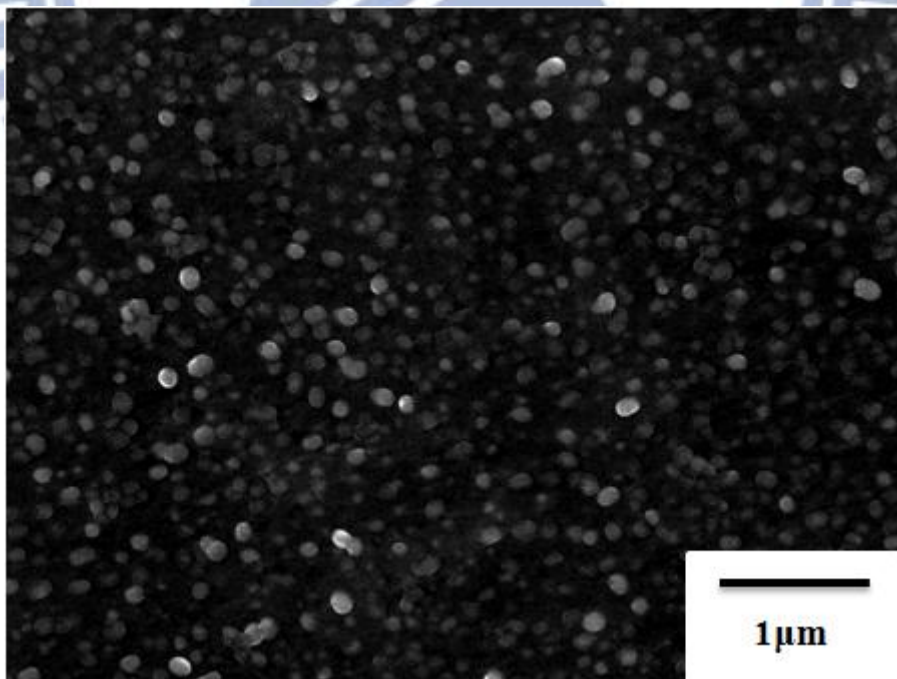


圖4-24 N=2，基底內動態析出的 τ 相之SEM圖。

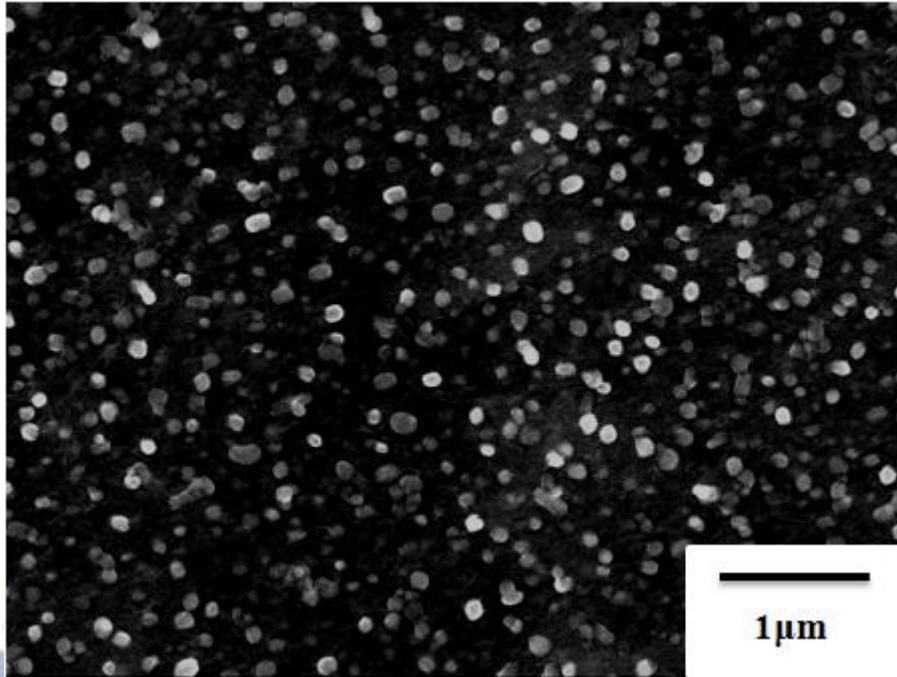


圖4-25 N=4，基底內動態析出的 τ 相之SEM圖。

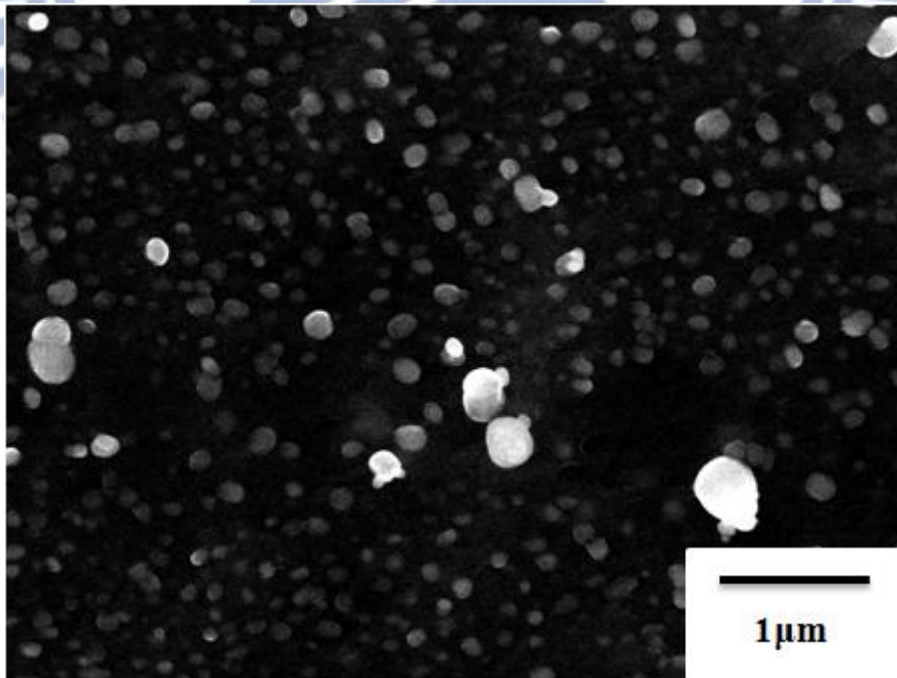


圖4-26 N=6，基底內動態析出的 τ 相之SEM圖。

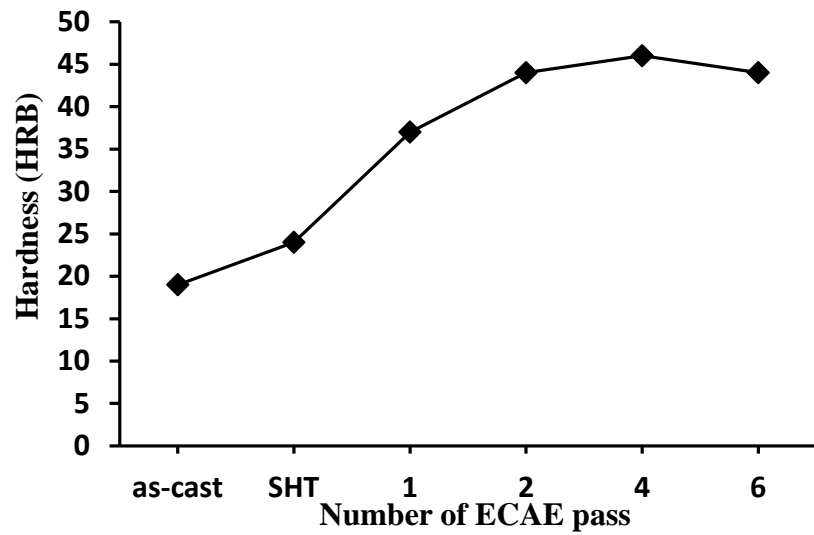
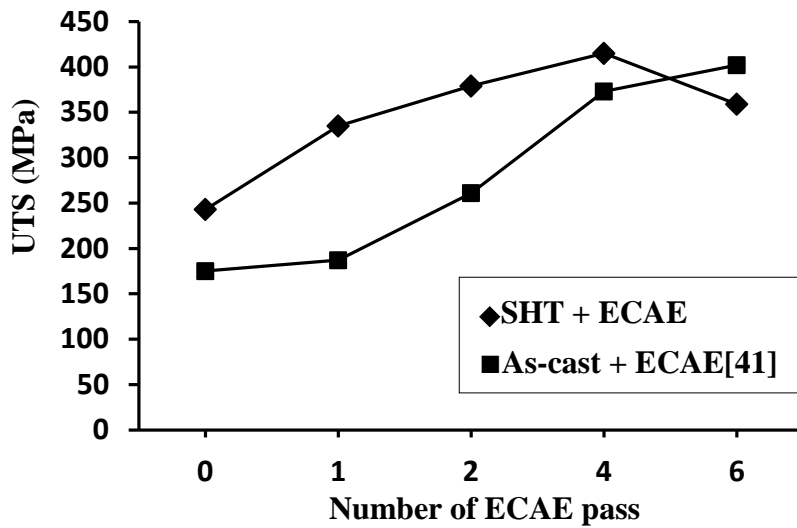


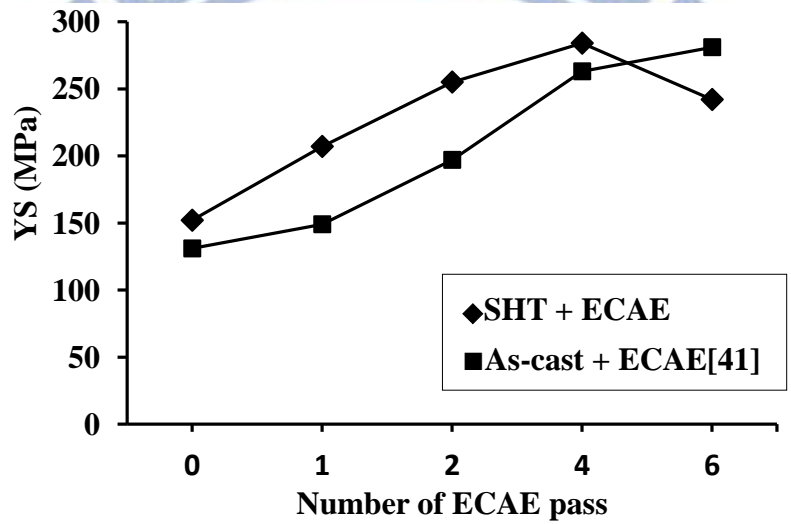
圖4-27 硬度隨製程的變化。

表4-7 硬度試驗

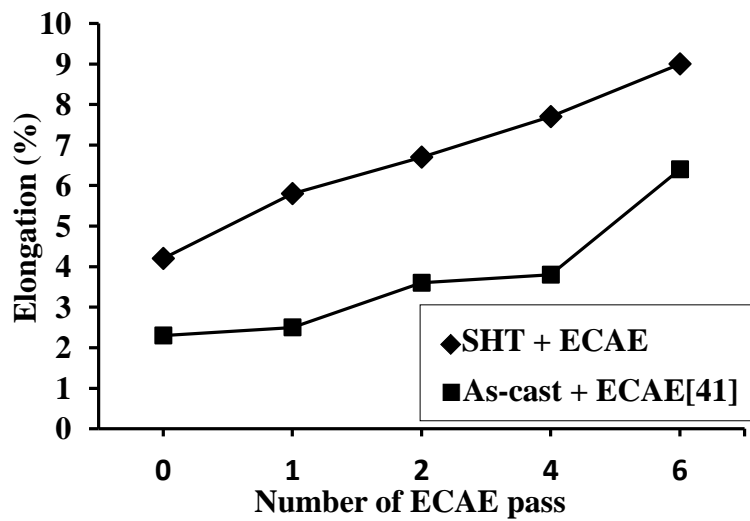
道次	As-cast	SHT	N=1	N=2	N=4	N=6
硬度(HRB)	19	24	37	44	46	44



(a)

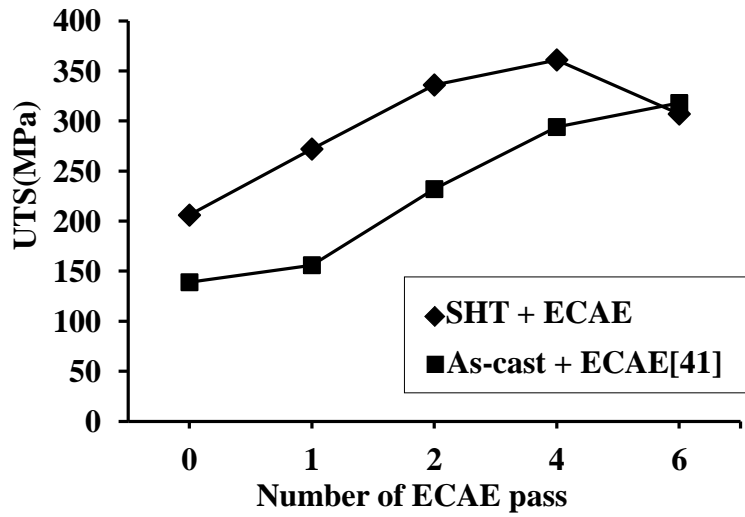


(b)

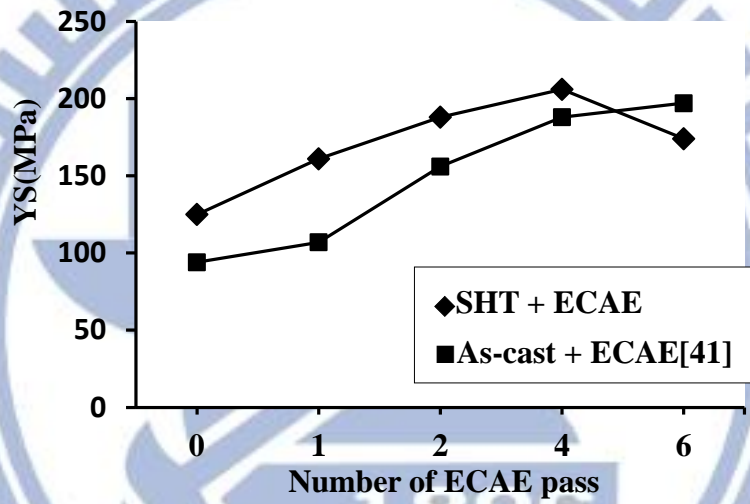


(c)

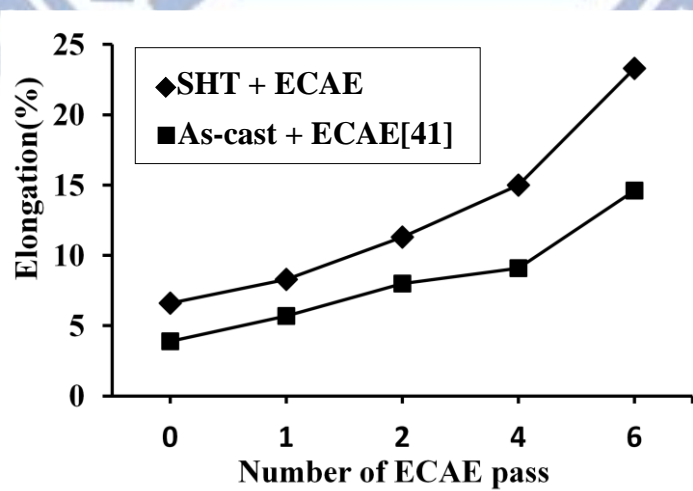
圖4-28 室溫下(a)最大抗拉強度(b)降伏強度(c)伸長量與ECAE道次關係。



(a)

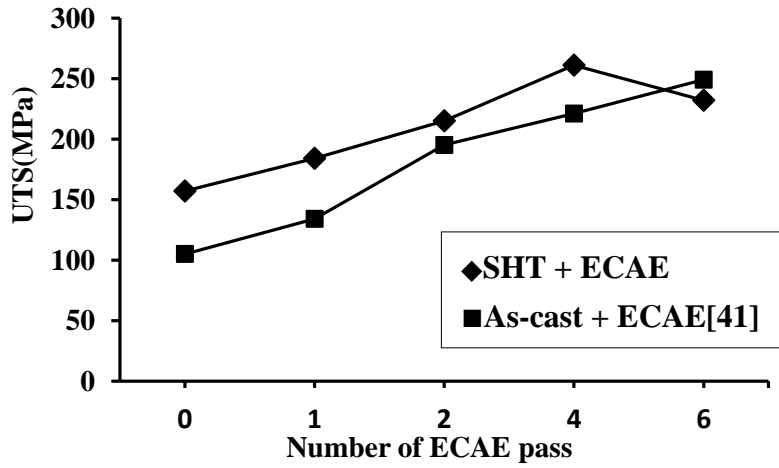


(b)

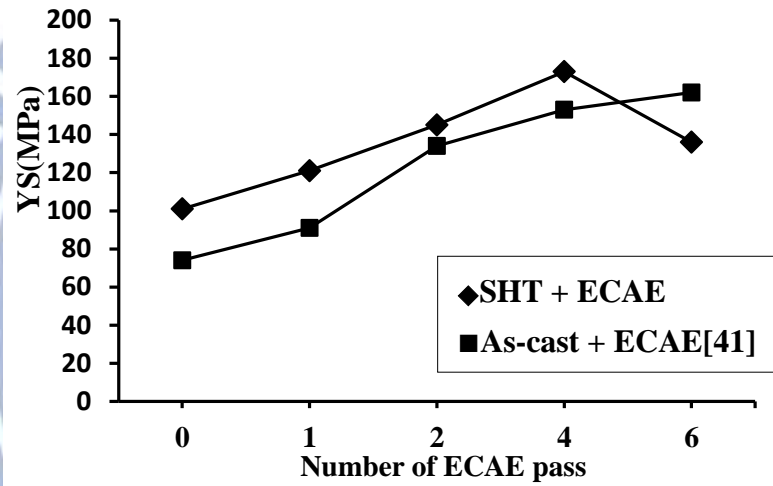


(c)

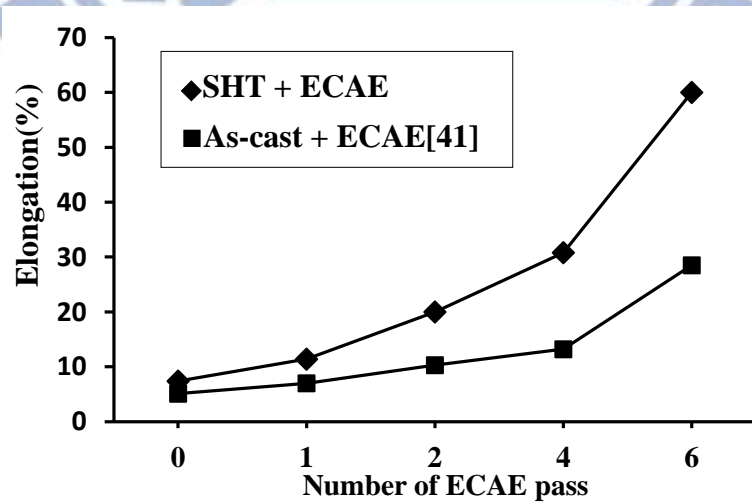
圖4-29 100°C下(a)最大抗拉強度(b)降伏強度(c)伸長量與ECAE道次關係。



(a)

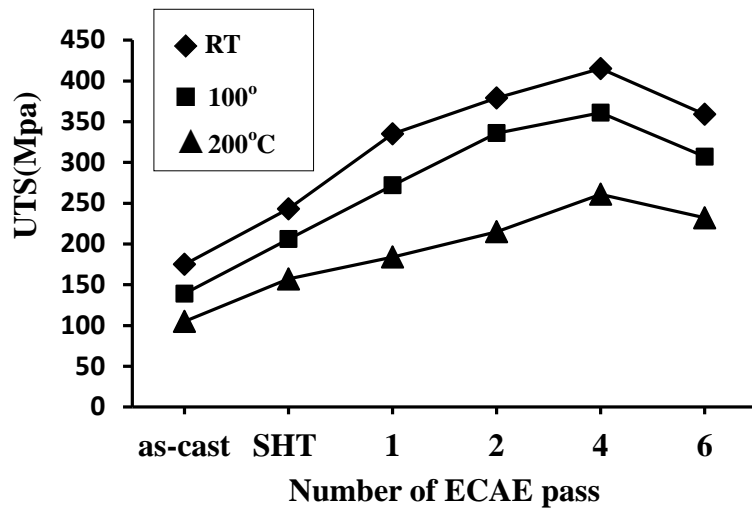


(b)

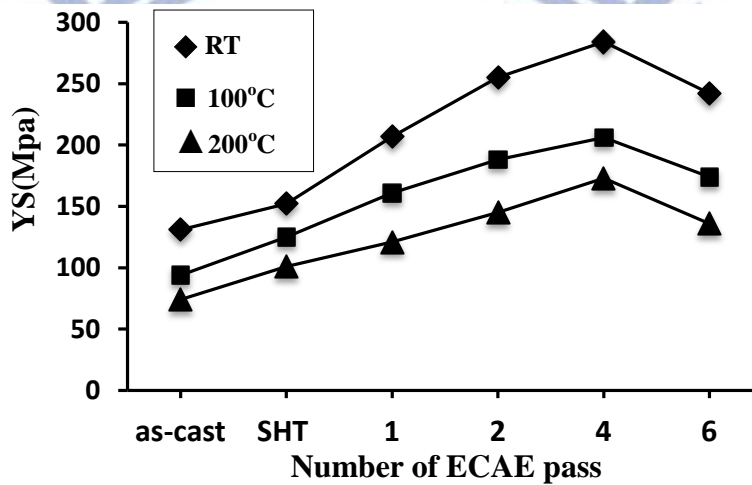


(c)

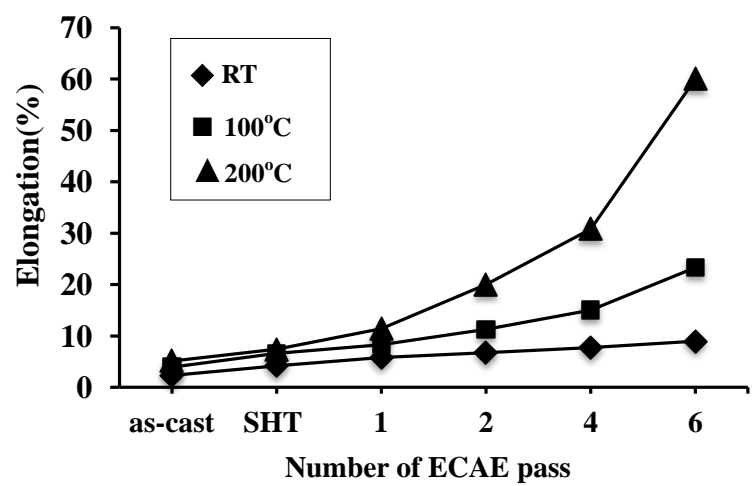
圖4-30 200°C下(a)最大抗拉強度(b)降伏強度(c)伸長量與ECAE道次關係。



(a)



(b)



(c)

圖4-31 不同溫度下(a)最大抗拉強度(b)降伏強度(c)伸長量與ECAE道次關係。

表4-8 ZA85鑄造材固溶熱處理完之室溫拉伸性質

道次	SHT	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	243MPa	335MPa	379MPa	415MPa	359MPa
降伏強度(MPa)	152MPa	207MPa	255MPa	284MPa	242MPa
伸長量(%)	4.2%	5.8%	6.7%	7.7%	9%

表4-9 ZA85鑄造材之室溫拉伸性質[41]

道次	As-cast	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	175MPa	187MPa	261MPa	373MPa	402MPa
降伏強度(MPa)	131MPa	149MPa	197MPa	263MPa	281MPa
伸長量(%)	2.3%	2.5%	3.6%	3.8%	6.4%

表4-10 ZA85鑄造材固溶熱處理完之100°C拉伸性質

道次	SHT	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	206MPa	272MPa	336MPa	361MPa	307MPa
降伏強度(MPa)	125MPa	161MPa	188MPa	206MPa	174MPa
伸長量(%)	6.6%	8.3%	11.3%	15%	23.3%

表4-11 ZA85鑄造材之100°C拉伸性質[41]

道次	As-cast	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	139MPa	156MPa	232MPa	294MPa	318MPa
降伏強度(MPa)	94MPa	107MPa	156MPa	188MPa	197MPa
伸長量(%)	3.9%	5.7%	8%	9.1%	14.6%

表4-12 ZA85鑄造材固溶熱處理完之200°C拉伸性質

道次	SHT	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	157MPa	184MPa	215MPa	261MPa	232MPa
降伏強度(MPa)	101MPa	121MPa	145MPa	173MPa	136MPa
伸長量(%)	7.4%	11.4%	20%	30.8%	60%

表4-13 ZA85鑄造材之200°C拉伸性質[41]

道次	As-cast	N=1	N=2	N=4	N=6
最大抗拉強度(MPa)	105MPa	134MPa	195MPa	221MPa	249MPa
降伏強度(MPa)	74MPa	91MPa	134MPa	153MPa	162MPa
伸長量(%)	5.1%	7%	10.3%	13.2%	28.5%

表4-14 室溫下ZA系列拉伸性質[37, 41-44]

鎂合金	製程	最大抗拉強度(UTS)
ZA62	重力澆鑄	190
ZA62	重力澆鑄+ECAE	330
ZA73	重力澆鑄	165
ZA73	重力澆鑄+均質化熱處理+一般擠型	360
ZA84	重力澆鑄	174
ZA85	重力澆鑄	175
ZA85	重力澆鑄+ECAE	402
ZA85 本實驗	重力澆鑄+固溶熱處理	243
ZA85 本實驗	重力澆鑄+固溶熱處理+一般擠型	415
ZA104	重力澆鑄	188

表4-15 高溫下ZA系列拉伸性質[41, 43, 44]

鎂合金	製程	拉伸溫度	最大抗拉強度 (UTS)
ZA73	重力澆鑄	200°C	130
ZA84	重力澆鑄	150°C	126
ZA85	重力澆鑄	200°C	105
ZA85	重力澆鑄+ECAE	200°C	221
ZA85 本實驗	重力澆鑄+固溶熱處理	200°C	157
ZA85 本實驗	重力澆鑄+固溶熱處理+一般擠 型	200°C	261

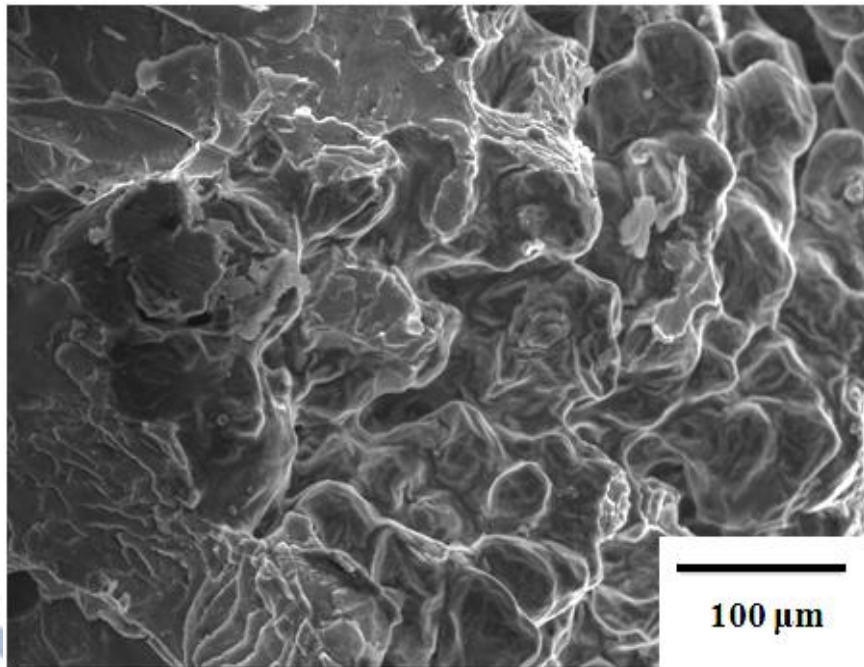


圖4-32 室溫下經過固溶熱處理拉伸試片破斷面之SEM圖

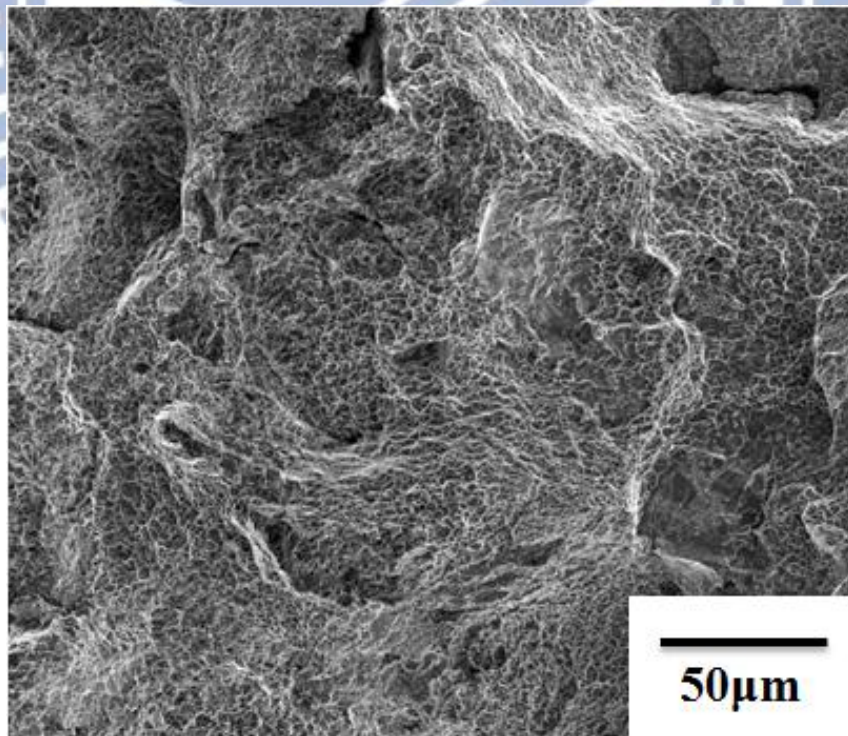


圖4-33 室溫下N=4拉伸試片破斷面之SEM圖

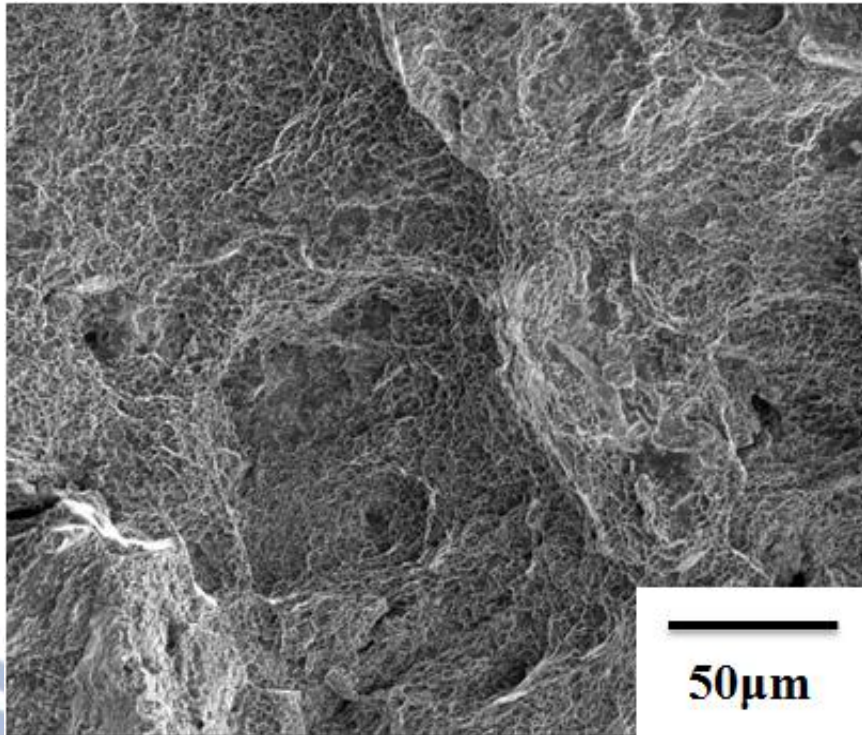


圖4-34 室溫下N=6拉伸試片破斷面之SEM圖

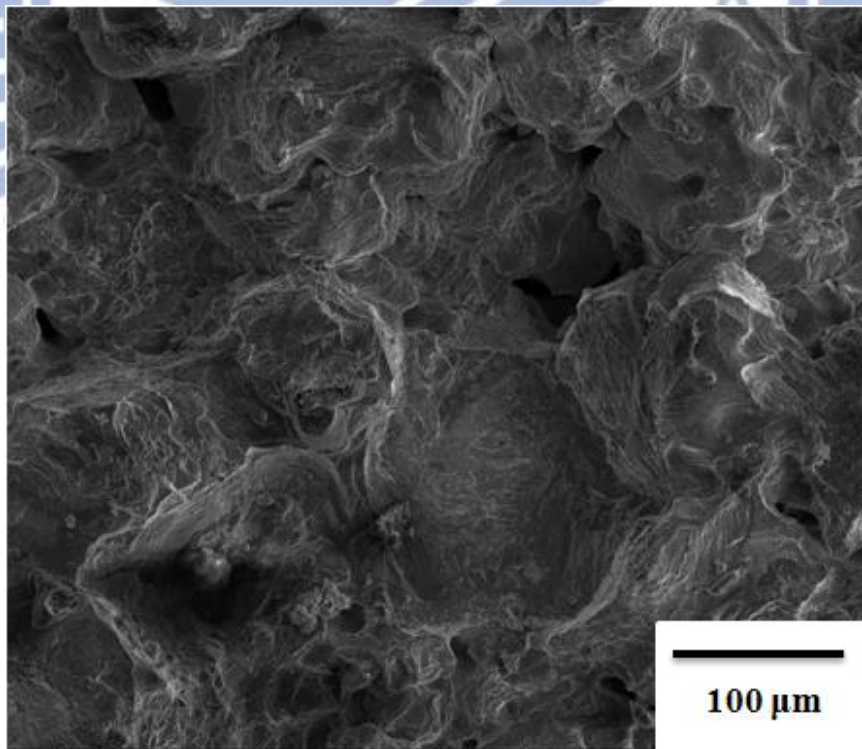


圖4-35 100°C下經過固溶熱處理拉伸試片的破斷面

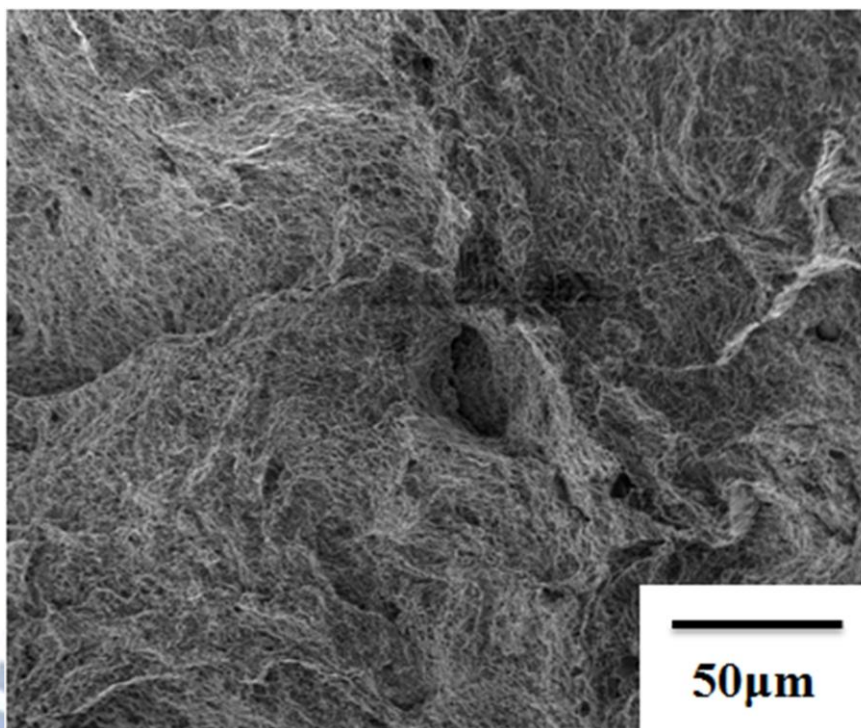


圖4-36 100°C下N=4拉伸試片破斷面之SEM圖

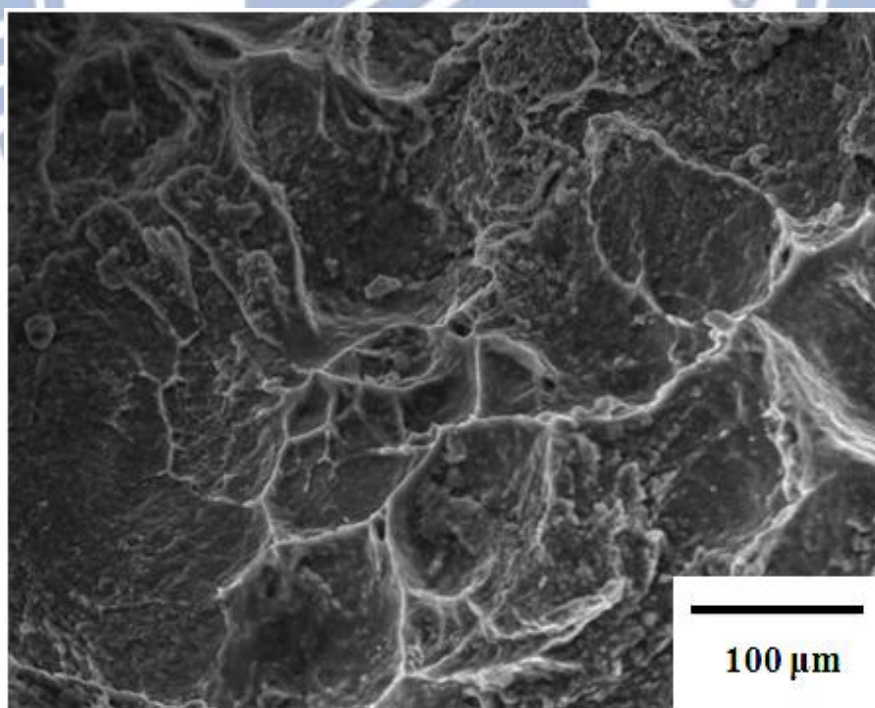


圖4-37 100°C下N=6拉伸試片破斷面之SEM圖

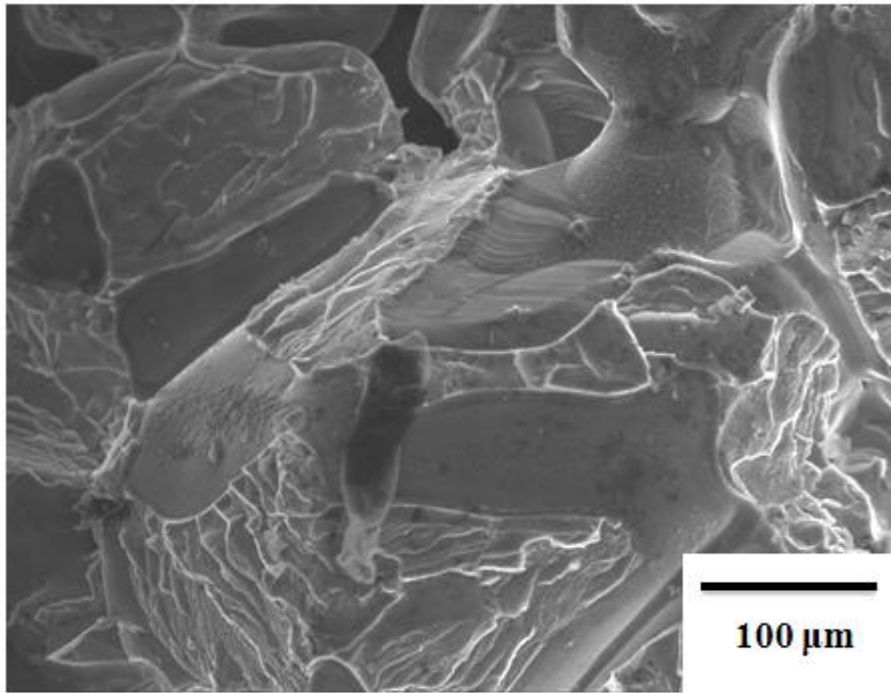


圖4-38 200°C下經過固溶熱處理拉伸試片破斷面之SEM圖

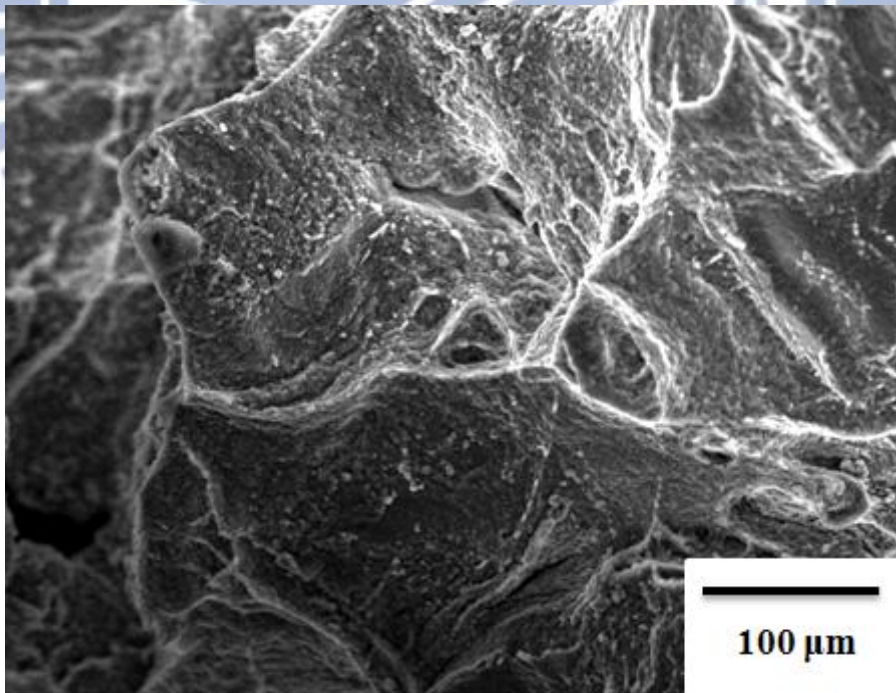


圖4-39 200°C下N=4拉伸試片破斷面之SEM圖

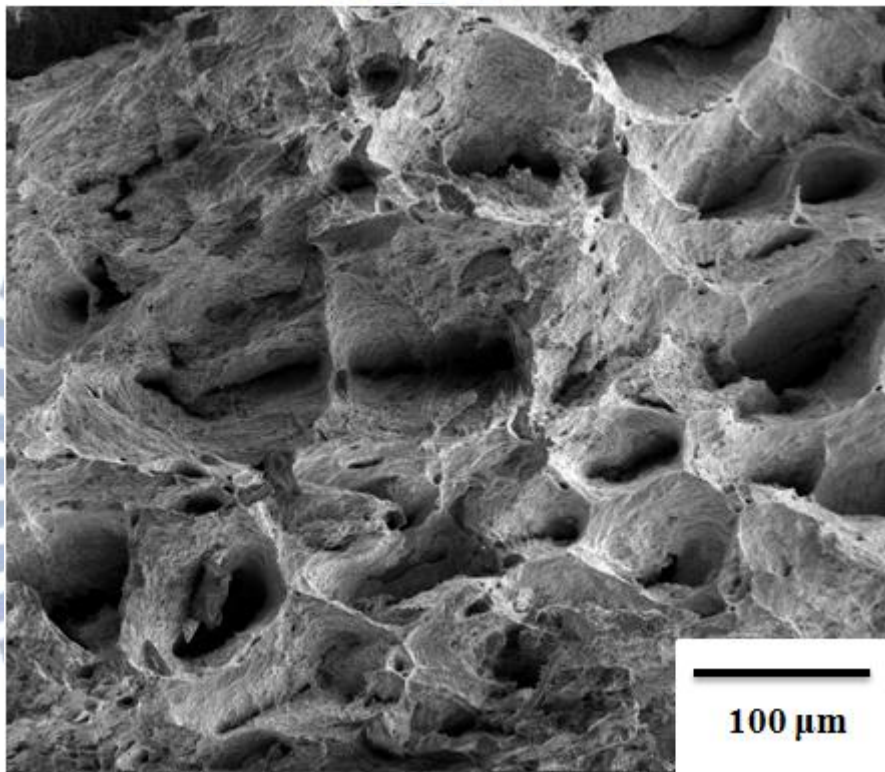


圖4-40 200°C下N=6拉伸試片破斷面之SEM圖

第五章 結論

本實驗為探討 ECAE 對進行過固溶熱處理的 ZA85 鎂合金機械性質的影響，ZA85 鎂合金以重力澆鑄法製作，鑄錠經由 XRD 和 EDS 檢測僅有 α -Mg 及 τ 相 $\text{Mg}_{32}(\text{Al},\text{Zn})_{49}$ ，固溶熱處理的條件是在 335°C 下持溫 48 小時，之後進行 ECAE 熱機處理 ($N=1, 2, 4$ 和 6)，ECAE 第一道次為 250°C ，其餘道次為 200°C ，擠製速率為 $1\text{mm}/\text{min}$ ，選用路徑 Bc，以下為本實驗之結果：

1. ZA85 鎂合金鑄態初始晶粒約 $150\mu\text{m}$ ，晶粒內與晶界上存在縮孔和孔洞等鑄造缺陷。
2. ZA85 鎂合金經過固溶熱處理後，晶界上的 τ 相大量消失，而初始晶粒成長至 $170\mu\text{m}$ ，由 XRD 檢測僅有 α -Mg，EDS 觀測也可發現大量 τ 相消失。
3. 固溶熱處理後的 ZA85 鎂合金經過 ECAE 第一道次後，大晶粒被初步細化，可以看到有動態再結晶產生，平均粒徑為 $13.6\mu\text{m}$ ；ECAE 二道次後，平均粒徑 $10\mu\text{m}$ ；ECAE 四道次後，平均粒徑 $6.8\mu\text{m}$ ；ECAE 六道次後，平均粒徑 $4.3\mu\text{m}$ ，可見得 ZA85 鎂合金晶粒隨著道次數的上升，而逐漸細化。除此之外，各道次動態再結晶所產生的小晶粒在本實驗 ECAE 擠製溫度下並無明顯成長的現象，這是因為未固溶回基底的 τ 相被剪切，並隨著道次均勻分布於小晶粒晶界上，阻礙小晶粒的晶界移動。
4. 從硬度、室溫和高溫拉伸強度可以觀測到最大值皆發生在 ECAE 第四道次，硬度為 HRB 46，室溫最大抗拉強度與降伏強度分別為 $415\text{MPa} / 284\text{MPa}$ ， 100°C 最大抗拉強度與降伏強度分別為 $361\text{MPa} / 206\text{MPa}$ ， 200°C 最大抗拉強度與降伏強度分別為 $261\text{MPa} / 173\text{MPa}$ ，而 ECAE 六道後的性質是下降的，因為 ECAE 六道次會發生過時效使得晶粒內析出相以及被剪切的 τ 相有粗化的現象，這些粗化的 τ 相都不利於增強強度。
5. 室溫與高溫拉伸後的伸長量方面，都是 ECAE 六道次後的伸長量最好，室溫伸長量為 9%，破斷面分析為細小酒窩狀組織， 100°C 伸長量為 23.3%， 200°C 伸長量為 60%，破斷面分析皆為大型酒窩狀組織，其原因為 ECAE 可消除鑄造缺陷、多道次擠製能使顯微組織更加均勻以及晶粒細化可增加延性。
6. 本實驗與未固溶熱處理之相關實驗相比，因為在 EACE 擠製過程中有動態析出相產生，這些析出相可以加強機械性質，因此固溶熱處理能提升材料的強度。
7. 本實驗與其它 ZA 系列的研究相比，可以顯示出固溶熱處理以及 ECAE 製程對於改善鎂合金機械性質有明顯的貢獻。

參考文獻

1. 楊智超, “輕量化新鎂合金材料之發展”, 工業材料雜誌, 198 期, 2003, pp. 81-85.
2. 林哲毅, “ZA85 鎂合金經等通道轉角擠型後顯微組織與機械性質改善之研究”, 2009, pp. 4.
3. Y. Chino, L. J. Seol, Y. Nakaura, K. Ohori and M. Mabuchi, “Mechanical properties of Mg-Al-Ca alloy recycled by solid-state recycling”, *Materials Transactions*, **46**, 2005, pp. 2592-2595.
4. T. Hommaa, S. Nakawaki, K. Oh-ishi, K. Hono and S. Kamado, “Unexpected influence of Mn addition on the creep properties of a cast Mg-2Al-2Ca (mass%) alloy”, *Acta Materialia*, **59**, 2011, pp. 7662-7672.
5. W. M. Gana, K. Wua, M. Y. Zhenga, X. J. Wanga, H. Changa and H.-G. Brokmeier, “Microstructure and mechanical property of the ECAPed Mg₂Si/Mg composite”, *Materials Science and Engineering A*, **516**, 2009, pp. 283-289.
6. P. Zhang, “Creep Behavior of the Die-Cast Mg-Al Alloy AS21”, *Scripta Materialia*, **52**, 2005, pp. 277-282.
7. B. Bronfin, M. Katsir and E. Aghion, “Preparation and Solidification Feature of AS21 Magnesium Alloy”, *Materials Science and Engineering A*, **302**, 2001, pp. 46-50.
8. C. C. Jain and C. H. Koo, “Creep and Corrosion Properties of the Extruded Magnesium Alloy Containing Rare Earth”, *Materials Transactions*, **48**, 2007, pp. 265 -272.
9. I. P. Moreno, T. K. Nandy, J. W. Jones, J. E. Allison and T. M. Pollock, “Microstructural Stability and Creep of Rare-Earth Containing Magnesium Alloys”, *Scripta Materialia*, **48**, 2003, pp. 1029-1034.
10. K. Asla, A. Tari and F. Khomamizadeh, “The effect of different content of Al, RE and Si element on the microstructure, mechanical and creep properties of Mg-Al alloys”, *Materials Science and Engineering A*, **523**, 2009, pp. 1-6.
11. W. Blum, P. Zhang, B. Watzinger, B. v. Grossmann and H.G. Haldenwanger, “Comparative study of creep of the die-cast Mg-alloys AZ91, AS21, AS41, AM60 and AE42”, *Materials Science and Engineering A*, **319**, 2001, pp. 735-740.
12. 陳振華, “變形鎂合金”, 化學工業出版社, 2005, pp. 102-103.
13. Z. Zhang, A. Couture and A. Luo, “An Investigation of the Properties of Mg-Zn-Al Alloys”, *Scripta Materialia*, **39**, 1998, pp. 45-53.

14. Z. Zhang, R. Tremblay, D. Dubé and A. Couture, “Solidification Microstructure of ZA102, ZA104 AND ZA106 magnesium alloys and its effect on creep deformation”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **39**, 2000, pp. 503-512.
15. S. Harosh, L. Miller, G. Levi and M. Bamberger, “Microstructure and properties of Mg-5.6wt%Sn-4.4wt%Zn-2.1wt%Al alloy”, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2007, pp. 9983-9989.
16. Z. Zeng, R. Tremblay and D. Dube, “Microstructure and Mechanical Properties of ZA104(0.3-0.6Ca) Die-Casting Magnesium Alloys”, *Materials Science and Engineering A*, **385**, 2004, pp. 286-291.
17. W. Xiaofenga, S. Yangshan, X. Fenga, B. Jing and T. Weijian, “Effects of Sr and Ca on the microstructure and properties of Mg-12Zn-4Al-0.3Mn alloy”, *Materials Science and Engineering A*, **508**, 2009, pp. 50-58.
18. A. A. Luo, “Recent Magnesium Alloy Development for automotive Powertrain Application”, *Materials Science Forum*, **419-422**, 2003, pp. 57-66.
19. 黃秀榕, “等通道彎角擠製(ECAE)對鎂合金之影響”, 國立中央大學機械工程研究所, 2003, pp. 63-65.
20. V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy and V. I. Kopylov, “Russian Metallurgy”, *Engl. Transl.*, **1**, 1981, pp.115.
21. V. M. Segal, “Materials Processing by simple Shear”, *Materials Science and Engineering A*, **197**, 1995, pp. 157-164.
22. V. M. Segal, “Engineering and Commercialization of Equal Channel Angular Extrusion (ECAE)”, *Materials Science and Engineering A*, **386**, 2004, pp. 269-276.
23. Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto and T. G. Langdon, “The Process of Grain Refinement in Equal Channel Angular Pressing”, *Acta Materialia*, **9**, 1998, pp. 3317-3331.
24. L. B. Tong, M. Y. Zhenga, X. S. Hu, K. Wu, S. W. Xu, S. Kamado and Y. Kojima “Influence of ECAP routes on microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Ca alloy”, *Materials Science and Engineering A*, **527**, 2010, pp. 4250-4256.
25. Y. Y. Wang, P. L. Sun, P. W. Kao and C. P. Chang, “Effect of Deformation Temperature on the Microstructure Developed in Commercial Purity Aluminum Processed by Equal Channel Angular Extrusion”, *Scripta Materialia*, **50**, 2004, pp. 613-617.
26. K. Mathis, J. Gubicza and N. H. Nam, “Microstructure and Mechanical Behavior of AZ91 Mg Alloy Processed by Equal Channel Angular Pressing”, *Journal of Alloys and Compounds*, **394**, 2005, pp. 194-199.

27. F. Kang, J. T. Wang and Y. Peng, "Deformation and Fracture during Equal Channel Angular Pressing of AZ31 Magnesium Alloy", *Materials Science and Engineering A*, **487**, 2008, pp. 68-73.
28. K. Mastubara, Y. Miyahara, Z. Horita and T. G. Langdon, "Achieving Enhanced Ductility in a Dilute Magnesium Alloy through Severe Plastic Deformation", *Metall. Mater. Trans.*, **35**, 2004, pp. 1735-1744.
29. K. Mastubara, Y. Miyahara, Z. Horita and T. G. Langdon, "Developing Superplasticity in a Magnesium Alloy through a Combination of Extrusion and ECAP", *Acta Materialia*, **52**, 2003, pp. 3073-3084.
30. K. Yan, Y. S. Sun, J. Bai and F. Xue, "Microstructure and mechanical properties of ZA62 Mg alloy by equal-channel angular pressing", *Materials Science and Engineering A*, **528**, 2011, pp. 1149-1153.
31. M. Furekawa, Y. Iwahashi, Z. Hortia, M. Nemoto and T. G. Langdon, "The Shearing Characteristics associated with Equal Channel Angular Pressing", *Materials Science and Engineering A*, **257**, 1988, pp. 328-332.
32. C. Pithan, T. Hashimoto, M. Kawazoe, J. Nagahora and K. Higashi, "Microstructure and Texture Evolution in ECAP Processed A5056", *Materials Science and Engineering A*, **280**, 2000, pp. 62-68.
33. O. F. Higuera-Cobos, J. M. Cabrera, "Mechanical, microstructural and electrical evolution of commercially pure copper processed by equal channel angular extrusion", *Materials Science & Engineering A*, **571**, 2013, pp. 103-114.
34. 王建義, "鎂合金板材之擠型技術", *工業材料雜誌*, 170 期, 2001, pp. 134.
35. R. B. Figueiredo and T. G. Langdon, "Principles of grain refinement in magnesium alloys processed by equal-channel angular pressing", *J. Mater. Sci.*, **44**, 2009, pp. 4758-4762.
36. M. Cai, D. P. Field and G. W. Lorimer, "A systematic comparison of static and dynamic ageing of two Al-Mg-Si alloys", *Materials Science and Engineering A*, **373**, 2004, pp. 65-71.
37. S. Tardif, R. Tremblay and D. Dube, "Influence of cerium on the microstructure and mechanical properties of ZA104 and ZA104 + 0.3Ca magnesium alloys", *Materials Science and Engineering A*, **527**, 2010, pp. 7519-7529.
38. N. Balasubramani, U. T. S. Pillai and B. C. Pai, "Optimization of heat treatment parameters in ZA84 magnesium alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, **457**, 2008, pp. 118-123.
39. ASM, "Metallography, Structure and Phase Diagram" *Metals Handbook*, 8th Edition, **8**, pp. 316.

40. S. W. Xu, N. Matsumoto, S. Kamado, T. Honma and Y. Kojima, “Dynamic microstructural changes in Mg-9Al-1Zn alloy during hot compression”, *Scripta Materialia*, **61**, 2009, pp. 249-252.
41. C. Y. Lin, H. J. Tsai, C. G. Chao and T. F. Liu, “Effects of equal channel angular extrusion on the microstructure and high-temperature mechanical properties of ZA85 magnesium alloy”, *Journal of Alloys and Compounds*, **530**, 2012, pp.48-55.
42. K. Yan, Y. S. Sun, J. Bai and F. Xue, “Microstructure and mechanical properties of ZA62 Mg alloy by equal-channel angular pressing”, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 2011, pp.1149-1153.
43. J. Zhang, Y. Dou, B. Zhang and X. Luo, “Elevated-temperature plasticity and mechanical properties of a rare earth-modified Mg–Zn–Al alloy”, *Materials Letters*, **65**, 2011, pp. 944–947.
44. F. Pan, M. Yang, L. Cheng, “Effects of minor scandium on as-cast microstructure, mechanical properties and casting fluidity of ZA84 magnesium alloy”, *Materials Science and Engineering A*, **527**, 2010, pp.1074–1081.

