

壓鑄 ZA85 鎂合金高溫機械性質之研究

計畫類別：☒ 個別型計畫 ☐ 整合型計畫

計畫編號：NSC 96-2221-E-009-099

執行期間：96 年 8 月 1 日至 97 年 7 月 31 日

計畫主持人：朝春光 博士

共同主持人：

計畫參與人員： 研究生 蔡浩然 林哲毅 廖筱媛

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)：☒ 精簡報告 ☐ 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- ☐ 赴國外出差或研習心得報告一份
- ☐ 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- ☐ 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- ☐ 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

☐ 涉及專利或其他智慧財產權，☐ 一年☐ 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程研究所

中 華 民 國 九 十 七 年 七 月 三 十 一 日

摘要

本研究以合金設計之方式並以重力澆鑄法自行熔配高鋅鎂合金 (ZA85+X%Ca)，由成份分析顯示各鑄錠之化學組成其誤差皆在容許範圍內，顯見本研究已初步掌握鎂合金熔煉之流程與參數，而實驗結果更指出高鋅鎂合金於加入不同之 Ca 含量後將對晶粒尺寸、析出相及高溫機械性質產生不同的影響。

首先，晶粒尺寸隨著 Ca 的增加不但沒有晶粒細化的效果，反有粗大化的趨勢但不致於令鑄造組織產生明顯之縮孔或氣孔等鑄造缺陷。

其次，晶界上之析出相則完全取代了 β -Phase 而以熱穩定性較佳之 τ -Phase 來呈現，當 Ca 加入後則此 τ -Phase 亦有部分隨之轉變為熱穩定性更佳的 τ' -Phase 並以二相共存之。

最後，高溫機械性質更有顯著提昇，特別是加入 0.5%Ca 後，無論是常溫或高溫的環境下，皆有不俗的結果，顯見 ZA85+X%Ca 之高鋅鎂合金在高溫領域的應用上確有突出的表現。

關鍵字：重力澆鑄法、高鋅鎂合金、 τ -Phase、 τ' -Phase

Abstract

In this study, (ZA85+X%Ca) alloys were prepared by metal mould casting method and mixes the way designed with the alloy, The results showed that the errors of chemical composition of every ingot in permitting the range. The effects of Ca addition on the microstructure and mechanical properties of the alloys were investigated.

First of all, the results showed that the grain size was not refined by Ca addition. It was increased obviously with Ca addition and it was not reduced any cracks of casting.

Secondly, the τ -Phase which had better heat resistance precipitated on the grain boundary and the β -Phase were displaced completely by τ -Phase. After Ca addition, some τ -Phases were converted to the τ' -Phases which had more better heat resistance.

Finally, the mechanical properties of the elevated temperature were promoted apparently even more, especially after 0.5% Ca addition, not only room temperature but also elevated temperature environment were improved obviously; (ZA85+ X% Ca) high zinc magnesium alloys at elevated temperature application had conspicuous behavior.

Key word：metal mould casting、high zinc magnesium alloys、 τ -Phase、 τ' -Phase

前言

鎂合金因質量輕，比剛性強與比強度極佳，在金屬中分別佔第一位與第二位（比強度僅次於鈦），所以常被用於輕量化的用途，除了輕量化的考量外，鎂合金材料具優良的散熱效果、電磁遮蔽性、材料回收性等優勢，未來將是 3C (Computer、Communication、Consumer Electronics Products) 產品的好選擇，這使得鎂合金在此類產品的應用成為業者關注的焦點，大有部份取代塑膠材料的趨勢【1】。

不過鎂合金在應用上仍受限於高溫環境及腐蝕環境的制約，導致其實際應用成效不彰，特別是汽車領域上更為明顯，故而提昇鎂合金之高溫機械性質及其高溫領域之相關應用刻不容緩。

因此本研究將以鎂合金熔煉為經、合金設計為緯，再輔以各類儀器分析，如光學顯微鏡 (OM)、掃描式電子顯微鏡 (SEM) 並採用自行設計之高溫拉伸夾具搭配拉伸試驗機進行高溫機械性質等測試，期望能獲得一高溫性質佳且可實際應用的高溫鎂合金系統。

鎂合金熔煉以重力澆鑄法為主，合金設計則期望達到以下效果：

其一，添加不同含量之 Ca 元素，令其在晶界上形成熱穩定性較高的第二相，降低合金元素在基體中的擴散速率並阻止高溫時晶界的滑移，進而提高鎂合金的熱穩定性。

其二，文獻指出【2-13】，抑止 β -Phase 的生成並形成熱穩定高的介金屬化合物可提高鎂合金的高溫機械性質，因此，減少或消除低熔點且高溫下較不穩定之 β -Phase 亦為本研究主要目標之一。

研究方法

以鑄造 ZA85 鎂合金為主體，添加 Ca 於合金中，從合金設計觀點下改變 Ca 的添加量為變異參數，對 ZA85 合金的鑄造性以及室溫、高溫機械性質作更完整的了解。計畫任務包含兩部分，其一是在 ZA85 鎂合金中，分別添加 0.5 及 1.0 的 Ca 至合金內並以重力鑄造的方式澆鑄成鑄錠，其成份如表一所示，由於 ZA85 加 Ca 在鑄造製程中尚屬於陌生的系統，是以另一任務便為設定最佳的鑄造參數並藉此了解 Ca 含量於鑄造中所扮演的角色以及 Ca 含量抑止熱裂 (hot cracking) 情況的程度，最後再透過顯微組織的觀察並配合拉伸試驗來進一步了解不同 Ca 含量對機械性質的影響。

結果與討論

鑄錠之顯微組織

ZA85 (as-cast) 之光學顯微組織，如圖一 (a) 所示，圖中並無明顯之縮孔或氣孔等鑄造缺陷產生，表示澆鑄過程中 ZA85 熔湯流動性良好且鑄模預熱充份，若再透過更高倍率之 SEM 觀察更可發現到晶界上有類似條狀及網狀的析出物產生，如圖一 (b) 及 (c) 所示，再針對該析出物進行 EDS 作成份分析並參閱相關文獻【14】，則可發現該層狀及網狀析出物皆為熱穩定性較高之 τ -Phase ($\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$)，其次，於 OM 及 SEM 中均無觀察到任何高溫熱穩定性較差的 β -Phase ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$) 生成，顯示高鋅鎂合金隨著鋅含量的增加， β -Phase 可被有效的抑止而熱穩定性佳之 τ -Phase 則相應而生【15】。

ZA85+0.5Ca (as-cast) 之光學顯微組織，如圖二 (a) 所示，圖中亦無明顯之縮孔或氣孔等鑄造缺陷，顯示 0.5%Ca 的添加並未顯著降低鎂合金熔湯的流動性進而增加澆鑄的困難，而透過 SEM，如圖二 (b) 及 (c) 所示，則可觀察到晶界上亦有明顯的條狀析出物生成，逕行對該析出物作 EDS 成份分析並參閱文獻【9】，發現高鋅鎂合金的 Ca 含量超過 0.3% 後便會進一步改變 τ -Phase 的組成而產生熱穩定性更好的 τ' -Phase ($(\text{Mg}, \text{Ca})_{32}(\text{Al}, \text{Zn})_{49}$) 導致最終形成 τ -Phase 與 τ' -Phase 二相共存的情形出現。

ZA85+1Ca (as-cast) 之光學顯微組織，如圖三 (a) 所示，觀察結果與 0.5Ca 類似皆無明顯之鑄造缺陷產生，可知即便將 Ca 含量增加至 1%，對鎂合金熔湯流動性所產生的影響仍不致於令鑄錠產生缺陷，透過 SEM 影像的觀察，如圖三 (b) 及 (c) 所示，則可發現某些析出物的形貌產生了明顯的變化，若再針對析出物作 EDS 成份分析並配合已知文獻【15】，便可發現除了已存在之 τ -Phase 與 τ' -Phase 外更產生了新的 ϕ -Phase ($\text{Al}_2\text{Mg}_5\text{Zn}_2$)，究其原因，乃為高鋅鎂合金在融熔過程中，其熱穩定性較高之析出相，如 τ -Phase、 ϕ -Phase 或 ε -Phase 等極易受到 Al-Zn 含量的比值影響，些微的變動即會造成析出相的晶格常數產生變化進而造成相的改變。

Ca 添加量與晶粒尺寸之關係

鑄錠之Ca含量與其平均粒徑大小之關係則如表二所示，由結果可知，未添加Ca與加入0.5%Ca二者的晶粒尺寸差異非常小，可知Ca的添加並沒帶來任何晶粒細化的效果，而當Ca含量增至1%時，晶粒尺寸則有顯著的增加，探討其原因，主為Ca的添加會局部的降低鎂合金熔湯的流動性，此現象隨著Ca含量的增加而越趨明顯，雖說尚無任何鑄造缺陷的產生，卻也導致鑄錠內部晶粒的粗大化，進而影響後續機械性質的表現。

機械性質測試

實驗結果如表三所示，由結果可知Ca的添加量以0.5%時的效果最好，相較於未添加Ca的ZA85鎂合金而言，二者的降伏強度（YS）與抗拉強度（UTS）在高溫環境下便有明顯的差距，即便溫度有所提高但二者的YS與UTS則始終維持約25MPa的距離，故可知在相似的晶粒尺寸下高溫穩定相 τ -Phase與 τ' -Phase確實產生了關鍵性的作用，有效地阻擋了高溫時差排的滑移及晶界的移動，而較為特別的是，一般文獻皆指出AZ系鎂合金其 β -Phase

（ $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ）在常溫下可有效地阻擋差排滑移進而提昇鎂合金之機械性質【16】，不過以高鋅鎂合金而言，在 β -Phase均為 τ -Phase及 τ' -Phase所取代的情況下，機械性質卻仍舊有所提昇，顯示高溫穩定相在常溫下對鎂合金亦有強化的效果存在。

不過當Ca含量增至1%時，其在常溫下與高溫下的表現不升反降，究其原因，推測為晶粒粗大化所致，根據 Hall-Petch Equation： $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ ，可知金屬的抗拉強度隨晶粒尺寸增加而下降，雖然Ca含量的增加能產生 τ -Phase、 τ' -Phase與 ϕ -Phase等高溫穩定相，但其強化效果終究不敵晶粒尺寸增加所帶來的負面效果，進而導致整體強度下降。

拉伸試片破斷面分析

各鑄錠之拉伸破斷面如圖四—圖六所示，實驗結果顯示拉伸皆以脆性破壞為主，各破斷面均有明顯之劈裂面（Cleavage plane）與半劈裂面（Quasi-Cleavage plane）產生，少部分更有Pits存在，探討常溫拉伸發生脆性破壞的緣由，主因在於鎂合金本身為HCP結構，其在常溫下的滑移系統僅有基底面（0001）能產生滑移且僅有三組滑移系統，因此晶面產生滑移的可能性非常低，導致塑性變形極為困難，是以並沒有在破斷面上發現到明顯之塑性變形特徵；至於高溫100℃、150℃及200℃的拉伸則仍是以脆性破壞的方式來呈現，究其原因，乃為鎂合金溫度上升至180℃左右時，隨著雙晶的形成導致鎂合金有更多的附加滑移面產生，如（10-11）、（10-12）等晶面先後產生滑移，致使鎂合金的塑性變形能力得到顯著提昇【17】，因此100℃時仍可視為常溫拉升，鎂合金並無產生多餘的滑移系統提供塑性變形，而150℃與200℃的環境下則是依靠高溫穩定性佳之 τ -Phase及 τ' -Phase的貢獻，令鎂合金不致於在高溫下產生明顯之晶面滑移，進而提昇高溫機械性質；其次，探討Pits的成因，推測位於晶界上的 τ -Phase及 τ' -Phase為一硬且脆的析出相，雖有助於高溫機械性質的提升，但當其承受拉升應力時，此硬脆之析出相反倒成為裂縫成核的來源，隨著應力的持續施加亦伴隨著裂縫的成長，最終形成Pits【18】。

結論

- 1、熔煉過程中，Ca的添加雖會影響鎂熔湯的流動性造成晶粒尺寸的改變，不過仍不會引起明顯之縮孔或空孔等鑄造缺陷。
- 2、Ca的添加將令高鋅鎂合金中的 τ -Phase轉變為穩定性更佳之 τ' -Phase。
- 3、Ca加入後並無晶粒細化的效果，當其含量增至1%時反令晶粒粗大化。
- 4、機械性質表現以0.5%的Ca含量最好，顯示高溫穩定相 τ -Phase及 τ' -Phase有助於高溫機械性質的提升。
- 5、拉伸破斷面皆以脆性破壞為主，呈現明顯的劈裂面與半劈裂面並有少量的Pits產生。

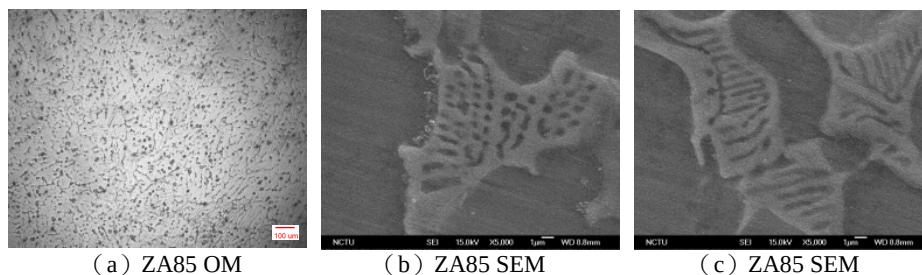
參考文獻

- 【1】王建義,金屬熱處理雜誌第84期 P55 - P64
- 【2】P. Zhang, Scripta Materialia, 52, pp.277-282, 2005
- 【3】E. Evangelista, E. Gariboldi, O. Lohne, S. Spigarelli,, Materials Science and Engineering A, 387-389, pp.41-45, 2004
- 【4】B. Bronfin, M. Katsir, E. Aghion, Materials Science and Engineering A, 302, pp.46-50, 2001
- 【5】I.P. Moreno, T.K. Nandy, J.W. Jones, J.E. Allison, T.M. Pollock, Scripta Materialia, 48, pp.1029-1034, 2003

- 【6】G. Pettersen, H. Westengen, R. Hoier, O. Lohne, Materials Science and Engineering A, 207, pp.115-120, 1996
- 【7】W. Blum, P. Zhang, B. Watzinger, B.V. Grossmann, H.G. Haldenwanger, Materials Science and Engineering A, 319-321, pp.735-740, 2001
- 【8】唐乃光,“壓鑄高溫鎂合金之發展”,工業材料雜誌,218期,pp.163-173,2005
- 【9】Z. Zhang, R. Tremblay, D. Dube, Materials Science and Engineering A, 385, pp.286-291, 2004
- 【10】Bai Jing, Sun Yangshan, Xun Shan, Xue Feng, Zhu Tianbai, Materials Science and Engineering A, 419, pp.181-188, 2006
- 【11】Kinji Hirai, Hidetoshi Somekawa, Yorinobu Takigawa, Kenji Higashi, Materials Science and Engineering A, 403, pp.276-280, 2005
- 【12】R. Ninomiya, T. Ojio, K. Kubota, Acta metall. mater., 43, pp.669-674, 1995
- 【13】Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, Taketoshi Ishida, Materials Science and Engineering A, 380, pp.93-99, 2004
- 【14】Yingxin Wang, Shaokang Guan, Xiaoqin Zeng, Wenjiang Ding, Materials Science and Engineering A, 416 (2006) 109-118
- 【15】J. Zhang, et al., Materials Science and Engineering A, 465 (2007) 43-51
- 【16】CSIRO Manufacturing Science and Technology, Melbourne, Victoria, Australia, Acta Mater. 48 (2000) 1775-1787
- 【17】張津,章宗和,鎂合金及應用,化學工業出版社,2004年7月,pp.127-135
- 【18】Wenlong Xiao, Shusheng Jia, Jun Wang, Yaoming Wu, Limin Wang, Materials Science and Engineering A, 474 (2008) 317-322

表一 ZA85+X%Ca鎂合金之化學組成

	Zn%	Al%	Ca%	Mg%
ZA85	7.01	5.76	0	Balance
ZA85+0.5%Ca	6.15	4.41	0.48	Balance
ZA85+1%Ca	8.39	5.98	1.11	Balance

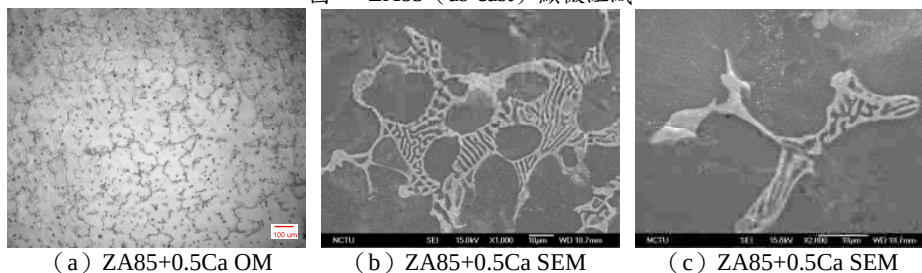


(a) ZA85 OM

(b) ZA85 SEM

(c) ZA85 SEM

圖一 ZA85 (as-cast) 顯微組織

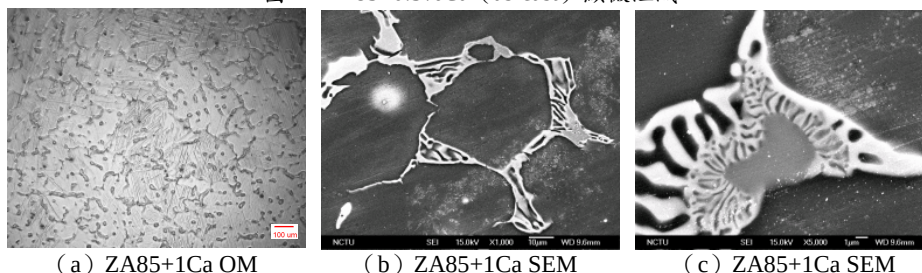


(a) ZA85+0.5Ca OM

(b) ZA85+0.5Ca SEM

(c) ZA85+0.5Ca SEM

圖二 ZA85+0.5%Ca (as-cast) 顯微組織



(a) ZA85+1Ca OM

(b) ZA85+1Ca SEM

(c) ZA85+1Ca SEM

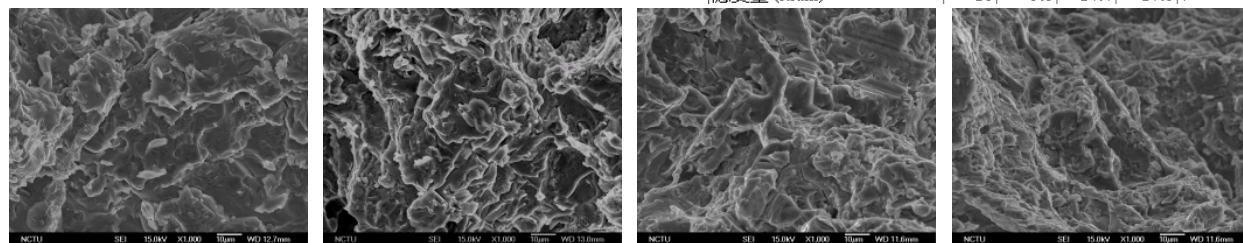
圖三 ZA85+1%Ca (as-cast) 顯微組織

表二 平均粒徑比較表

表三 拉伸實驗結果

Ca (wt. %)	0	0.48	1.11
Grain Size (μm)	97	106	153

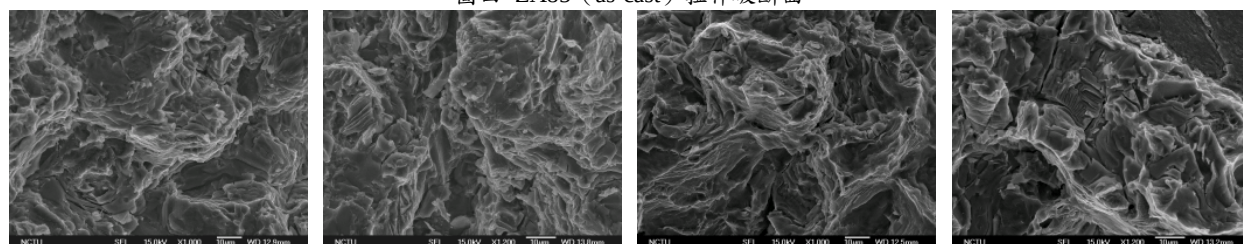
ZA85+1Ca Mg Alloy	room	100	150	200	$^{\circ}\text{C}$
降伏強度 (YS)	71	83	75	52	Mpa
抗拉強度 (UTS)	86	117	111	87	Mpa
應變量 (strain)	11.1	15.3	12.1	17.6	%
ZA85+0.5Ca Mg Alloy	room	100	150	200	$^{\circ}\text{C}$
降伏強度 (YS)	108	95	87	76	Mpa
抗拉強度 (UTS)	134	120	114	105	Mpa
應變量 (strain)	12.5	13.4	18	19	%
ZA85 Mg Alloy	room	100	150	200	$^{\circ}\text{C}$
降伏強度 (YS)	82	45	71	55	Mpa
抗拉強度 (UTS)	114	66	95	72	Mpa
應變量 (strain)	10	9.6	14.4	17.8	%



(a) ZA85 常溫

(b) ZA85 100 $^{\circ}\text{C}$ (c) ZA85 150 $^{\circ}\text{C}$ (d) ZA85 200 $^{\circ}\text{C}$

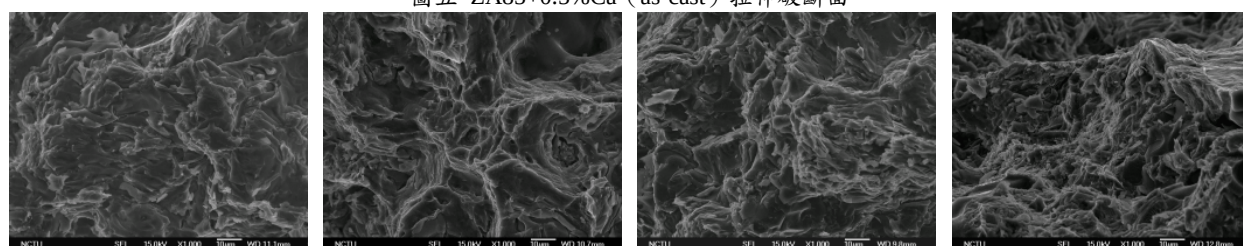
圖四 ZA85 (as-cast) 拉伸破斷面



(a) ZA85+0.5%Ca 常溫

(b) ZA85+0.5%Ca 100 $^{\circ}\text{C}$ (c) ZA85+0.5%Ca 150 $^{\circ}\text{C}$ (d) ZA85+0.5%Ca 200 $^{\circ}\text{C}$

圖五 ZA85+0.5%Ca (as-cast) 拉伸破斷面



(a) ZA85+1%Ca 常溫

(b) ZA85+1%Ca 100 $^{\circ}\text{C}$ (c) ZA85+1%Ca 150 $^{\circ}\text{C}$ (d) ZA85+1%Ca 200 $^{\circ}\text{C}$

圖六 ZA85+1%Ca (as-cast) 拉伸破斷面

計畫結果自評

研究內容與原計畫相符程度

原計畫採壓鑄之方式配合Ca含量的改變，嘗試自行熔配ZA85+X%Ca高鋅鎂合金，再藉由顯微組織之觀察及EDS成份分析來探討高溫穩定相之成因及其型態，最後再佐以機械性質測試來比較不同Ca含量其在常溫及高溫下的表現。

本研究則因量小且設備租借不易，因此採重力金屬模鑄造法之方式自行熔配高鋅鎂合金，並利用光學顯微鏡、掃描式電子顯微鏡及拉伸試驗機比較不同Ca含量的鑄錠其機械性質與顯微組織之關係，因此，除鑄造方式略有不同外其餘研究內容與計畫內容完全相符。

達成預期目標情況

本計畫目的，主要是利用合金設計之方式嘗試改變鎂合金其析出相的形態，藉以改善鎂合金之高溫機械性質。由實驗結果顯示高溫穩定相的析出在常溫及高溫下均有助於鎂合金機械性質的提升，以常溫為例加入0.5%Ca之ZA85鎂合金，其抗拉強度由114MPa增加至134MPa，提昇幅度約為20%；而高溫環境下平均提昇幅度更維持在35%，效果良好。

由上述結果可知，本研究確可藉合金設計的方式，以適當之Ca含量來改變鎂合金之析出相型態並進一步提昇高溫機械性質，符合計畫預期。

研究成果之學術與應用價值

本計畫完成ZA85+X%Ca高鋅鎂合金之合金熔配與顯微組織研究，將對高鋅鎂合金之鑄造流程及高溫性質研究有突破性的重大貢獻。同時透過不同Ca含量的添加改善鎂合金機械強度。因此本計畫成果除可作為後續鎂合金相關技術之外，更能拓展鎂合金相關應用。