

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

添加稀土金屬對 Mg-8Al-xRE 鎂鋁合金的潛變行為影響之研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2216-E-002-014-

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：顧鈞豪

計畫參與人員：簡朝棋

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 7 月 25 日

添加稀土金屬對 Mg-8Al-xRE 鎂鋁合金的潛變行為影響之研究
The study of creep behaviors on the Mg-8Al-xRE alloy with the addition of minor rare earth metals

執行期間：93 年 08 月 01 日至 94 年 07 月 31 日

計畫主持人：顧鈞豪

☐ 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

執行單位：國立台灣大學材料科學與工程研究所

行政院國家科學委員會專題研究計劃成果報告

添加稀土金屬對 Mg-8Al-xRE 鎂鋁合金的潛變行為影響之研究
The study of creep behaviors on the Mg-8Al-xRE alloy with the addition of minor rare earth metals

計劃編號：93-2216-E-002-014

執行期限：93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

主持人：顧鈞豪

國立台灣大學材料科學與工程研究所 教授

計劃參與人員：簡朝棋

國立台灣大學材料科學與工程研究所 研究生

一、中文摘要

希望能同時重視環保並使用輕量化產品一直是世界各國努力追求的目標，而工程材料中的鎂合金因能順應潮流而深受重視。雖然鎂合金在較高溫度具有甚多的優點，但亦有不良的高溫潛變強度低以及高溫氧化等問題。由於材料性質的影響，使鎂合金的高溫應用受限。例如自動變速箱，其工作溫度達 175℃，引擎汽缸體達 200℃^[1]；在此較高溫度的情況下，鎂合金材料是無法使用的。潛變性不佳主要是由於 Al₁₂Mg₁₇ 共晶相在高溫不穩定^[2]；加以鋁元素在鎂基體之快速擴散，加速了 Mg-Al 合金在高溫時之潛變行為。為了改善鎂合金材料之高溫潛變性能，由過去的研究及經驗的累積可歸納出以下解決方法：(1) 添加與鋁元素易結合之元素，以便抑制 Al₁₂Mg₁₇ 相在 Mg-Al 系列合金中生成。(2) 促使第二相析出物在晶界上析出，以便鎖住晶界之滑移。(3) 在鎂合金基體內產生高溫穩定之微細顆粒，對差排移動產生強力侷限。

因 Mg-Al 系鎂合金具有良好的機械性質、鑄造性及耐蝕性，極具應用價值。但是利用稀土元素 RE (La-rich misch metal) 的添加，並以間接熱擠型法來改善其高溫潛變性的研究卻不多。因而於鎂合金潛變特性之研究領域，尚有寬廣之發展空間。於 Mg-8Al 合金中添加 RE (La-rich misch metal)，因 RE 易與 Al 結合形成 Al₁₁RE₃，可有效抑制 Al₁₂Mg₁₇ 高溫不穩定相的形成，而且形成的 Al₁₁RE₃ 高溫穩定相會析出在晶界與鎂基體上，能夠有效阻礙晶界的滑移，並對差排的移動加以限制，進而達到提升高溫潛變的性質。就高溫材料之應用而言，除高溫強度與抗氧化性之考量外，潛變行為之研究扮演相當重要之角色。因此本研究主要針對具有不同含量 RE 之 Mg-8Al-xRE 鎂合金擠型材料之潛變機構與潛變破壞行為進行研究。上述之研究結果可

作為汽車工業上，用於設計自動變速箱、引擎汽缸體及活塞的參考，對於提高引擎性能、節省能源、加工費用與設備成本而言將有莫大之助益。

關鍵詞：鎂合金，Mg-8Al-xRE 合金，顯微結構，散佈強化，潛變性質

英文摘要

For the purposes of both to protect the environments and to reduce the garbage on the earth, the properties of magnesium alloys are just able to meet the requirements of industrial application. Although, magnesium alloys have many advantages, but their high temperature creep strength and high temperature oxidation resistance are rather poor. Owing to the poor high temperature behavior of the Mg alloy, its high temperature application is restricted, such as the gearbox of autos at 175 °C, the cylinder head of engines at 200 °C. The poor creep property is just because of the Al₁₂Mg₁₇ eutectic phase, which is unstable at high temperature, and the quick diffusion of aluminum atoms in magnesium matrix; both may accelerate the creep speed of Mg-Al alloys at high temperature. For improving the creep properties of magnesium alloy at high temperature, previous researches may be summarized as the followings: (1) Adding some active elements to bond with aluminum atoms for suppressing the Al₁₂Mg₁₇ phases in Mg-Al alloys. (2) Promoting the secondary phases to precipitate at the grain boundaries for pinning the sliding of grain boundaries. (3) Producing some fine particles of high temperature stability in magnesium alloys, so that to restrict the movement of dislocations. The effects of improving the creep property at high temperature by rare-earth elements (misch metal) addition is limited. By adding RE to Mg-8Al to form Al₁₁RE₃, which can suppress the unstable Al₁₂Mg₁₇ at high temperature and

may precipitate at both the grain boundaries and the magnesium matrix, can be effective to obstruct the grain boundaries migration and to restrict the dislocation sliding; and finally to promote the creep property at high temperature. The study of the creep properties of this alloying becomes significant for high temperature application. Generally speaking, the final goal of investigating the high temperature behavior and the effects of the phase constituents on the creep resistance of the Mg-8Al by the additions of misch metal have been reached.

Keywords : Magnesium alloy, Mg-8Al-xRE alloy, Microstructure, Dispersoid strengthening, Creep behaviors

二、前言

為了提升引擎之燃燒效率並期望能達到節省燃料和減低CO及CO₂排放量以減輕環境污染之目的，高溫材料須質輕且具優異之高溫特性，一直是研究者的目標。超合金的應用雖然已甚為廣泛，但比重太大是其缺點。希望材料兼具有高比強度，高吸震性，機械加工性佳與環保可回收性，以及低密度($\rho \sim 1.8\text{g/cm}^3$)等優越特性之Mg-Al合金近年來一直受到科學家與工程師們的重視。但由於此Mg-Al合金主要的強化相為 β 相($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$)， β 相是b.c.c.結構，與具有h.c.p.結構的鎂基材是非整合性的，而且其熔點不高(437°C)。在高溫下，熱活化能增加，原子擴散速率加快，而導致 β 相快速的粗大與軟化。所以在高溫下之抗潛變性相當低，因而造成在結構上之實際高溫應用有限。但藉由第三合金元素之添加(例如 $\text{Sr}^{[3]}$ 、 $\text{Y}^{[4]}$ 、 $\text{Ca}^{[5]}$ 、 $\text{Si}^{[2]}$ 、 $\text{RE}^{[6,7]}$ 等)和熱機加工處理，則可得到具有優良工程性質的鎂合金，而有希望作為未來高溫結構材料之用(例如汽車用的自動變速箱、引擎汽缸體或活塞等)。

就目前之生產可發現，鎂合金一般是採用壓鑄或觸變鑄造製程來製造。但是，上述製程的產品特別是傳統的鎂合金薄壁鑄造(如3C 產品外殼等薄壁型)產品，時常具有如嚴重捲氣、高孔洞率、冷縮、強度不足及難以成型成為薄件等鑄造缺陷，因而產品的品質控制不易而需要大量的後續修補製程。基於以上原因，因此有必要對於鎂合金之鑄造製程以及合金特性再加研究，製作出具高強度及高溫抗潛變性佳之合金以供高溫構件使用。

本研究利用真空感應電爐(VIM)熔煉鎂合金含有 RE(La-rich misch metal)1~3 wt%-

Mg-8Al-xRE，而後以間接熱擠型擠製成薄板，並進行相關之顯微結構觀察、高溫潛變性質測試，藉以瞭解添加 RE 之鎂合金經間接擠型後，進而改善鎂合金抗高溫潛變性的可行性。研究結果可作為工業上設計引擎關鍵零組件與航太用中低溫用途之零組件之參考；對於提高引擎性能、節省能源、加工費與設備成本而言有莫大之助益。且可進一步建立鎂合金之合金特性資料庫，作為後續研究之前導。

關鍵詞：RE(La-rich misch metal)、真空感應電爐熔煉 (VIM)、間接熱擠型

三、實驗方法

3.1 材料準備

本實驗所需的合金以真空感應熔煉爐(Vacuum Induction Melting)配製，並添加了 RE(La-rich misch metal)之 Mg-8Al-xRE(x 代表 0, 1, 2 及 3%, wt.%)合金鑄錠。而後以間接擠型法，擠製成 3mm 厚之薄板。擠製參數為：擠型比(面積比)90:1，盛錠桶溫度 360°C ，鑄錠預熱溫度 320°C ，擠型壓力 185kg/cm^2 ，擠型速度 900cm/min 。

3.2 成份分析及顯微組織觀察

將鑄造出的材料分別以感應耦合電漿電子光譜分析儀(ICP-AES)分析其成份是否符合合金成分之設計值，再以光學顯微鏡(OM)及掃描式電子顯微鏡(SEM)之背向散射電子像觀察其熱機加工後之顯微組織。並利用 SEM 以及 EDX 分析析出相成分。

3.3 潛變試驗

潛變試驗是採用 ATS(Applied Test System)定負荷試驗機進行測試。加熱爐為三區段式，可確保在測試過程中有較大的均溫區。在測試過程中配置一獨立的熱電偶用以校正爐溫。測試用的夾具為楔型耦合(wedge coupling)夾具。應變速率係以 LVDT(linear variable differential transformer)量測，應變訊號經由一對一的應變/電壓轉換器傳至電腦，再用 Labview 程式以數位的方式記錄應變對時間的關係。潛變測試的試片尺寸為標距尺寸為 $16 \times 4 \times 3\text{mm}^3$ 。測試溫度為 125 、 150 、 175 及 200°C ，而測試應力分別為 40 、 60 、 80 及 100MPa 。當試片上架後置於預設溫度恆溫 10 分鐘後始施予負荷並開始記錄。

四、結果與討論

4.1 成份分析與顯微結構觀察

成份分析結果如表 1 所示，RE 的添加量皆能夠符合實驗設計值。圖 1 中之 (a) 及 (b) 分別為 Mg-8Al 與 Mg-8Al-2RE 鎂合金之顯微組織，以 SEM 背向散射電子成像時可藉由 RE 的高原子序而顯現出較基地為亮的析出物，且析出物之量隨合金中之原有 RE 含量增加而增加。藉由 SEM 以及 EDX 分析析出相成分可發現 Mg-8Al 合金中主要以 α -Mg 與 β ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$) 析出相為主，而添加 RE 的合金中則同時存有 β 與 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 析出相。根據 Wei 等人的研究^[8]顯示，由於 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 的高化學穩定性，再加上 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 的析出溫度高於 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ，所以 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 會先於 $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ 析出直到基地中的 RE 消耗殆盡，也不會再有任何的擬二元 Mg-RE 相或擬三元 Mg-Al-RE 相形成。

表 1. Mg-8Al-xRE 鎂合金化學成份表

合金	組成, wt%			
	Mg	Al	Zn	Total(RE)
Mg8Al	Balance	7.78	0.62	
Mg8Al-1RE	Balance	8.18	0.60	1.13
Mg8Al-2RE	Balance	8.26	0.66	2.17
Mg8Al-3RE	Balance	8.34	0.65	3.16

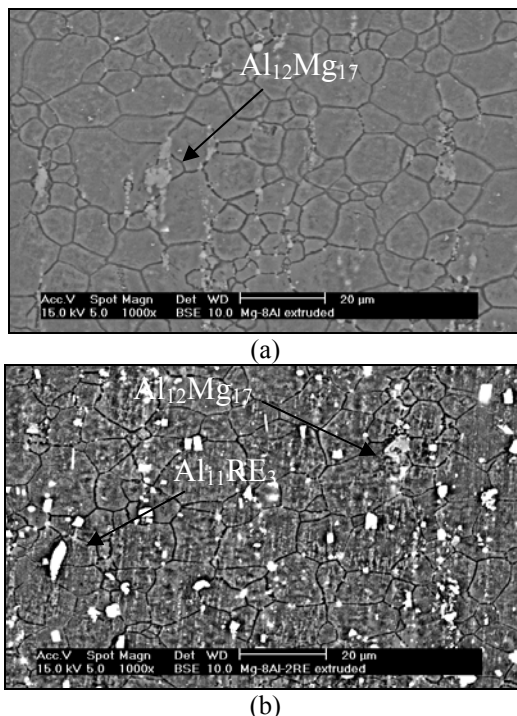


圖 1. (a) Mg-8Al (b) Mg-8Al-2RE 合金顯微組織

4.2 潛變試驗結果分析

4.2.1 潛變試驗曲線

Mg-Al 系列鎂合金抗高溫潛變性較差，主要的原因是在高溫下容易發生晶界滑移造成的^[9]。而 Mg-Al 系合金中主要的強化相為 β 相，但是 β 相的熔點低 (約 437°C) 以致高溫中的穩定性較差，所以在高溫下 β 相容易粗化或軟化因而失去其強化效果，導致 Mg-Al 系合金之抗高溫潛變性不佳。故一般 Mg-Al 系合金無法應用在高溫環境。

由實驗結果得知 Mg-8Al-xRE 合金之抗高溫潛變性質可隨著 RE 含量的增加而獲得改善，且可發現於高溫高荷重下 ($175^\circ\text{C}/80\text{MPa}$) 添加 2 wt.% RE 於 Mg-8Al 合金中，潛變破斷壽命由 8.5hr 增加至 12hr，對於潛變性質的改善效果不彰。但是在高溫低荷重下 ($175^\circ\text{C}/40\text{MPa}$)，2 wt.% RE 的添加則對潛變破斷壽命的提升有顯著的效果，由 43hr 增加至 112hr。

而在低溫高荷重下 ($150^\circ\text{C}/80\text{MPa}$)，其潛變破斷壽命已較高溫高荷重下增長許多，隨著 2 wt.% RE 的加入，其潛變破斷壽命的提升更加顯著，由 43hr 增至 76hr，故 RE 的添加對於低溫下之抗潛變性改善較佳。於低溫低荷重下 ($150^\circ\text{C}/40\text{MPa}$)，未添加 RE 之 Mg-8Al 合金之潛變破斷壽命已由 (高荷重 80MPa) 43hr 大幅提昇至 (低荷重 40MPa) 354hr，故施加之荷重對於潛變破斷壽命影響甚鉅；但是於低溫低荷重下，同時添加 2 wt.% RE 時，其潛變破斷壽命可由 354hr 增至 564hr。由以上之分析結果可知 RE 對於 Mg-8Al 合金之抗高溫潛變性的改善在高溫高荷重下效果較差，但在高溫低荷重下有明顯的提昇，而在低溫低荷重下的改善效果最顯著。潛變試驗曲線如圖 2 所示，潛變試驗數據則整理如表 2 所示。

由於 Mg-8Al 合金中添加 RE (La-rich misch metal)，因 RE 易與 Al 結合形成 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ (熔點約 1240°C)^[8]，可有效抑制 β 高溫不穩定相的形成，且形成的 $\text{Al}_{11}\text{RE}_3$ 高溫穩定相能析出在晶界與鎂基地上，可有效阻礙晶界的滑移，並對差排的移動加以限制，進而達到提升高溫潛變的性質，即 RE 的添加可有效的降低穩態潛變階段的速率。

4.2.2 穩態潛變速率的分析

在材料潛變性質的研究方面，常藉由穩

態潛變速率的分析來探討潛變的變形機構。一般而言，穩態潛變速率可由式(1)表示：

$$\dot{\epsilon}_s = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (1)$$

其中 $\dot{\epsilon}_s$ 為穩態潛變速率、A 為常數、 σ 為外加應力、n 為應力指數(stress exponent)、 Q_c 為潛變活化能、R 為氣體常數、T 為絕對溫度。此經驗式的基本觀念是穩態潛變速率可以由應力的幂次定律及溫度的 Arrhenius 定律表示。式(1)中 n 值的大小與潛變的變形機構有關。

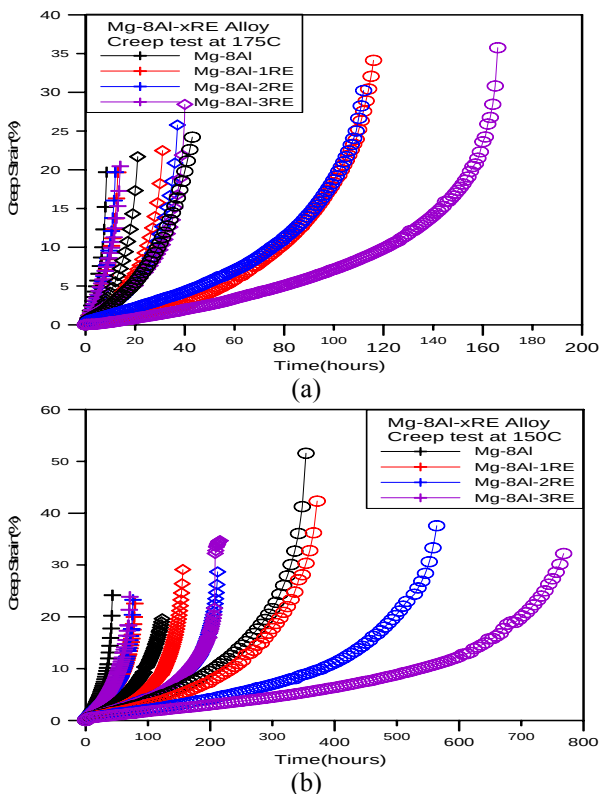


圖 2. (a)Mg-8Al-xRE 合金在 175°C 的潛變曲線，(b)

Mg-8Al-xRE 合金在 150°C 的潛變曲線。

註：十字符號表荷重為 80MPa，菱形符號表荷重為 60MPa，圓形符號表荷重為 40MPa。

將表 2 之實驗數據代入式(1)中，再以穩態潛變速率與應力之雙對數座標作圖可得圖 3 之實驗結果，並由圖 4 可求得其應力指數分佈由 1.1 至 3.0 不等。而後以穩態潛變速率與溫度倒數之半對數作圖可得圖 4 之實驗結果，並由圖 5 可求得其潛變活化能由 76.54 至 92.69 KJ/mole 不等，一般而言，施加應力下降時其活化能可增加。由以上之應力指數可判定其潛變破斷機構為晶界滑移(grain boundary sliding)。

圖 5 與圖 6 為 Mg-8Al 及 Mg-8Al-2RE 合金於 150°C，不同荷重下(40MPa~80MPa)之潛變破斷面。由斷口形貌可發現同時存在有脆性破斷的特徵(劈裂)與延性破斷特徵(韌窩)，並可發現隨著 RE 之添加量增多，試片斷口形貌越趨平整，因頸縮產生之扭曲變形量越少。

表 2 Mg-8Al-xRE 合金之潛變試驗數據

Mg-8Al Alloy			
175°C			
Stress(MPa)	S.S creep rate (1/s)	Fracture strain (%)	Creep life (hour)
80	4.43×10^{-7}	19.7	8.5
60	5.42×10^{-7}	21.7	21
40	9.80×10^{-7}	24.2	43
150°C			
80	3.16×10^{-7}	24.2	43
60	1.27×10^{-7}	19.6	123
40	5.36×10^{-8}	51.6	354
Mg-8Al-2RE Alloy			
175°C			
Stress(MPa)	S.S creep rate (1/s)	Fracture strain (%)	Creep life (hour)
80	8.95×10^{-7}	19.7	12
60	3.94×10^{-7}	25.8	37
40	2.06×10^{-7}	30.2	112
150°C			
80	2.49×10^{-7}	23.3	76
60	6.88×10^{-8}	28.7	212
40	2.80×10^{-8}	37.6	564

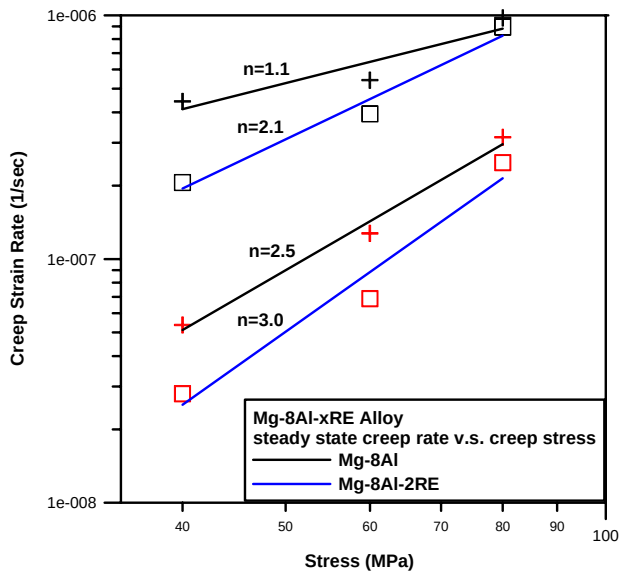


圖 3. Mg-8Al-xRE 合金穩態潛變速率對應力作圖的結果。註：黑色符號表溫度為 175°C，紅色符號表溫度為 150°C。

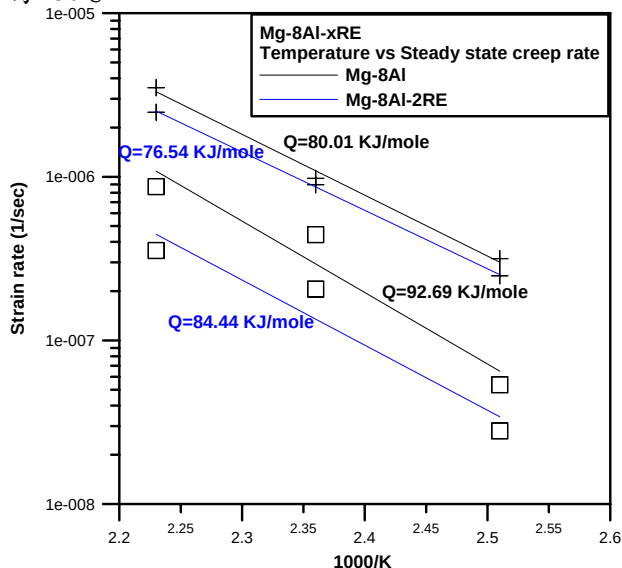


圖 4. Mg-8Al-xRE 合金在應力分別為 80 與 40MPa 下穩態潛變速率之 Arrhenius 曲線。註：十字符號表應力為 80MPa，方形符號表應力為 40MPa。

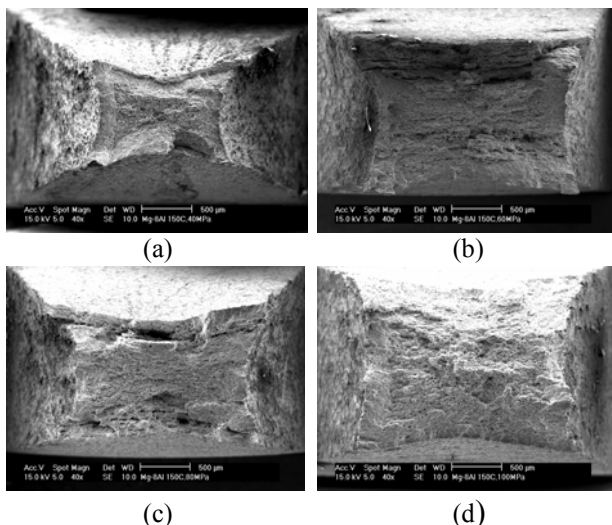


圖 5. Mg-8Al 合金於 150°C，施加荷重為(a)40MPa(b)60MPa(c)80MPa(d)100MPa 之潛變破斷面。

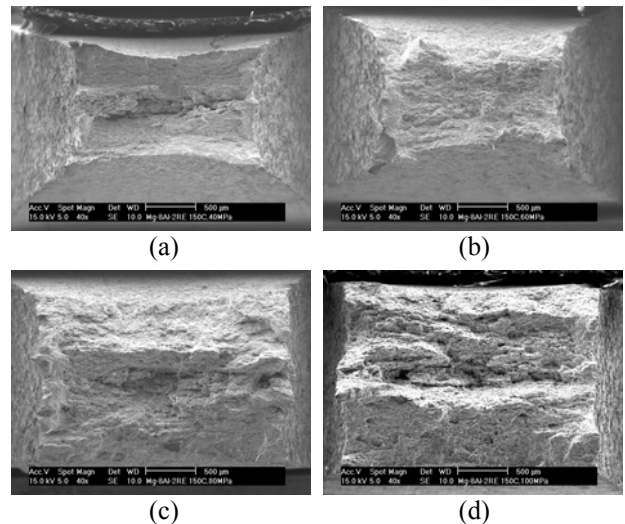


圖 6. Mg-8Al-2RE 合金於 150°C，施加荷重為(a)40MPa(b)60MPa(c)80MPa(d)100MPa 之潛變破斷面。

五、結論

- 1 Mg-8Al 基材合金中主要的相包含 α -Mg (matrix) 及 β (Al₁₂Mg₁₇)， β 相為主要的強化相；添加 RE (La-rich Misch Metal) 後則 Mg-8Al 鎂合金中主要的析出相為 β 相和 Al₁₁RE₃ 相。
- 2 RE 的添加有抑制非高溫穩定相 β 的析出，並容易與 Al 形成熱穩定性高的 Al₁₁RE₃ 相。於高溫下 β 相容易粗化或熔解以致其強化效果喪失，唯有 Al₁₁RE₃ 相仍能繼續阻擋差排的運動與晶界的滑移，進而改善其高溫潛變性。
- 3 由潛變實驗數據可求得其應力指數分佈由 1.1 至 3.0 不等，而潛變活化能由 76.54 至 92.69 KJ/mole 不等，因此可判定其潛變機構為晶界滑移 (grain boundary sliding)。
- 4 斷口形貌可發現同時存在有脆性破斷的特徵(劈裂)與延性破斷特徵(韌窩)，並可發現隨著 RE 添加入，試片斷口形貌越趨平整，因頸縮產生之扭曲變形量越少。

感謝語

本計畫承蒙國科會資助，中山科學研究院材料暨光電研究所冶金組協助合金熔煉及成型，特此致謝。

六、參考文獻

1. A. A. Luo, Mater. Sci. Forum Vols. 419-422 (2003) p. 57.
2. A. A. Luo, Inter. Mater. Reviews Vol. 49 No. 1 p. 13.
3. Eric Baril, Pierre Labelle, and Mihriban O. Pekguleryuz, JOM November (2003) p. 34.

4. Mayumi Suzuki, Hiroyuki Sato, Kouich Maruyama, and Hiroshi Oikawa, *Mater. Sci. Eng.*, A319-321 (2001) p.751.
5. Alan. A. Luo, Michael P. Balogh, and Bob R. Powell, *Metall. Mater. Trans. A Vol. 33A*, March (2002) p. 567.
6. S. Spigarelli, E. Cerri, E. Evangelista, L. Kloc, and J. Čadek, *Mater. Sci. Eng.*, A254 (1998) p. 90.
7. Ifeanyi A. Anyanwu, Yasuhiro Gokan, Shuuhei Nozawa, Atsuya Suzuki, Shigeharu Kamado, Yo Kojima, Suguru Takeda, and Taketoshi Ishida, *Mater. Trans.*, Vol. 44, No. 4 (2003) p. 562.
8. L. Y. Wei, G. L. Dunlop, *Journal of Alloys and Compounds* 232 (1996) p. 264.
9. G. Yuan, M. Liu, W. Ding and I. Akihisa, *Mater. Trans.*, Vol. 44, (2003) p. 458.