

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學研究所

碩士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering


National Taiwan University

Master Thesis

Mg-xLi (x=11, 14, 17wt.%)鎂鋰合金制振能之研究

Studies on Damping Capacities of Mg-xLi (x=11, 14,

17wt.%) Magnesium Alloys



李映萱

Ying-Hsuan Li

指導教授：吳錫侃 博士

Advisor: Shyi-Kaan Wu, Ph.D.

中華民國 100 年 6 月

June, 2011-

國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

論文中文題目： Mg-xLi(x=11,14,17wt.%)鎂鋰合金制振能之  
研究

論文英文題目： Studies on Damping Capacities of  
Mg-xLi(x=11,14,17wt.%) Magnesium Alloys

本論文係李映萱(R98527036)在國立臺灣大學材料科學  
與工程學系、所完成之碩士學位論文，於民國 100 年 6 月 24  
日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員： 吳錫侃 吳錫侃  
(指導教授)

薛人愷 薛人愷

王建義 王建義

薄慧雲 薄慧雲

系主任、所長 高振宏 高振宏 (簽名)

## 致謝

感謝吳錫侃教授的指導，我非常幸運能遇到這麼關心學生的老師，您積極、嚴謹的研究態度以及耐心教導，讓我在這兩年成長許多，非常感謝老師。感謝口試委員薛人愷、王建義教授與薄慧雲博士仔細地閱讀我的論文，並提供許多寶貴建議。感謝實驗室的大家，跟我同窗的宗恩和國祥；克駿、世庭、怡鴻學長；學弟妹簡甄、志軒、光廷、婷芸；歷任助理特別是小黃；康博士和陳博士；還有經常來串門子的鈺婷、英凱和偉倫，謝謝你們陪我走過苦悶的研究生生活，在我煩惱的時候給我鼓勵和幫助，在我無聊的時候陪我玩，為實驗室營造歡樂的氣氛，在我寫不出論文的時候跟我打賭，沒有你們我肯定無法完成碩士論文。感謝技術員謝先生、志鴻館的張先生和吳先生、系辦林小姐、機械工廠林師傅，謝謝每一個人熱心的幫助和叮嚀。感謝鍥而不捨地幫我修好 DMA 的 Jimmy 和 Eric。感謝從中央一直陪伴我到現在的夥伴們，謝謝你們經常聽我的牢騷還有給我鼓勵。感謝我自己終於撐到最後。

最後，感謝我的家人們，對我的支持和包容，希望當你們手中拿著這本論文的時候能感到一些些的驕傲。





## 摘要

本研究針對極輕質 LZ141 及 LZ171 鎂鋰合金，進行固溶處理與室溫軋延等處理方法來改變其顯微組織，並利用動態機械分析儀(DMA)來測試其於各溫度下之制振能大小，以及藉由顯微組織觀察、XRD 分析、硬度及拉伸試驗等，協助了解不同熱機處理條件對 LZ141 及 LZ171 合金的機械性質與制振能機制之影響。研究結果顯示，LZ141 合金經固溶處理再室溫軋延 70%，可明顯改善  $P_1$  峰之制振能，使其在 25°C 即可達  $\tan\delta=0.025$ 。另外，對不同熱機處理條件之 LZ141 合金分析其高溫制振背景(HTDB)活化能，發現其活化能與經 DMA 測試結束後之平均晶粒大小成正比，表示晶粒越小者具有越多可滑移之晶界，同時可提供越多的原子擴散通道，因此形成其 HTDB 所需之活化能也越低，但同時也會降低其潛變強度。對於含 17wt.% 鋰之 LZ171 合金，其比重降至  $1.32\text{g/cm}^3$ ，但也因鋰含量較高而使 LZ171 的制振能較 LZ141 合金差，且室溫軋延對  $P_1$  峰制振能的提升效果有限，但隨著加工量的增加， $P_2$  峰會漸往低溫移動而有助於改善低溫之制振能。此外，雖 LZ171 合金之制振性質較差，但其機械強度卻不遜於 LZ141 合金，對於相同熱軋延條件之板材，LZ141 合金之抗拉強度為 127MPa，LZ171 合金則為 126MPa。本研究同時探討 LAZ1110 合金經固溶處理與室溫軋延等處理後之機械性質，並了解其室溫下時效之強化機制。研究結果顯示，LAZ1110 合金經固溶處理後於室溫時效，約 20hr 可達到最高強度之 peak ageing，此時抗拉強度可達 245MPa，硬度最高為 91.7Hv，之後其強度及硬度便隨著時效時間的增加而降低，約在 500hr 之後可達到平衡，硬度值固定在 68Hv 上下。若在固溶處理後立即施以室溫軋延，其強度可進一步提升至 289MPa，並可有效減緩室溫時效的強度劣化趨勢並使其在較短的時間內達到平衡，約 250hr 即可達到平衡，硬度值平衡在 75Hv。另外由 XRD 分析結果發現，室溫軋延會促進  $\theta$  相之析出。

關鍵詞：鎂鋰合金、制振能、高溫制振背景、活化能、室溫時效、熱機處理



## Abstract

Ying-Hsuan Li

Cold-rolling and solid-solution treatments are conducted to strengthen extremely light LZ141 and LZ171 Mg-Li alloys. Damping capacities (DCs), microstructure observation, XRD tests, micro-Vickers hardness and tensile tests of strengthened LZ141/LZ171 alloys are investigated. Experimental results show that the DC ( $\tan\delta$ ) can reach 0.025 at room temperature for solid-soluted and then 70% cold-rolled (SSCR) LZ141 alloy. For various thermo-mechanical treated LZ141 alloy, the activation energy of HTDB increases with increasing the grain size of the alloy after it has been heated in DMA load-cell up to 300°C. This indicates that the finer grain size can enhance the grain boundary sliding and accelerate the diffusion process simultaneously and therefore lessen the activation energy of HTDB. In the  $\tan\delta$  curve of LZ171 alloy, cold-rolled LZ171 alloy exhibits inconspicuous  $P_1$  peak, but  $P_2$  peak shift toward lower temperature with the higher degree of cold-rolling which can improve DC at lower temperature. Although LZ171 alloy has worse DC than LZ141 due to its higher Li content, there is not much difference of tensile strength in between these two alloys. The tensile strength of as hot-rolled LZ141 alloy and that 70% of CR LZ141 alloy is 127MPa and 170MPa, respectively, and that of LZ171 alloy is 126MPa for as hot-rolled and 180MPa for SSCR. The strengthening mechanism of LAZ1110 alloy is also investigated in this study. Solid-soluted LAZ1110 alloy reaches the maximum hardness (91.7Hv) after ageing at room temperature for 20hr. At this maximum hardness, 80% cold-rolled LAZ1110 alloy would enhance  $\theta$  phase precipitation and cause the hardness decrease slightly, but retard the degradation of the hardness simultaneously when the specimen is aged at room temperature. Keywords: Mg-Li alloy, damping capacity, high temperature damping background, activation energy, room temperature ageing, thermo-mechanical treatment



# 目錄

致謝.....	i
摘要.....	iii
Abstract.....	v
目錄.....	vii
第一章 前言.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究動機.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2-1 簡介.....	3
2-2 鎂合金之成分與命名方法.....	3
2-3 添加合金元素對鎂合金之影響.....	4
2-3-1 常見之合金元素.....	4
2-3-1-1 鋁(Al).....	4
2-3-1-2 鋅(Zn).....	5
2-3-1-3 錳(Mn).....	5
2-3-1-4 銩(Zr).....	5
2-3-1-5 鋰(Li).....	6
2-3-1-6 矽(Si).....	6
2-3-1-7 鈣(Ca).....	6
2-3-1-8 稀土元素(RE).....	7
2-3-2 微量添加元素.....	7
2-3-2-1 鈹(Be).....	7
2-3-2-2 鈦(Sc).....	7
2-3-2-3 雜質:鐵(Fe)、鎳(Ni)、銅(Cu).....	8

2-4 材料的阻尼特性 .....	8
2-4-1 阻尼現象及意義 .....	8
2-4-2 滯彈性阻尼 .....	8
2-4-3 內耗的量測 .....	10
2-5 金屬材料之阻尼機制 .....	11
2-5-1 點缺陷制振峰 .....	11
2-5-1-1 Snoek 峰 .....	11
2-5-1-2 Zener 峰 .....	11
2-5-2 差排制振峰 .....	12
2-5-3 晶界制振峰 .....	12
2-5-4 高溫制振背景值(HTDB) .....	13
2-6 高制振能材料[39] .....	14
第三章 實驗步驟與方法 .....	27
3-1 實驗材料 .....	27
3-1-1 LZ141 合金 .....	27
3-1-2 LZ171 合金 .....	27
3-1-3 LAZ1110 合金 .....	28
3-2 實驗流程 .....	28
3-3 密度測量 .....	28
3-4 室溫軋延 .....	29
3-5 固溶處理 .....	29
3-6 顯微組織觀察 .....	30
3-7 XRD 分析 .....	30
3-8 DMA 測量分析 .....	30
3-8-1 DMA2980 儀器架構 .....	31
3-8-2 DMA2980 實驗參數設定 .....	31

3-8-3 夾具選擇之考量 .....	32
3-8-4 DMA 試片之製備 .....	32
3-9 維氏硬度測試(Micro-Vickers Hardness Test) .....	32
3-10 拉伸試驗 .....	33
第四章 Mg-14wt.%Li-1wt.%Zn 合金之探討 .....	43
4-1 熱軋延(Hot-rolled)之 LZ141 板材 .....	43
4-1-1 密度量測 .....	43
4-1-2 顯微組織觀察與機械性質測試 .....	43
4-1-3 制振能試驗 .....	44
4-1-4 頻率對熱軋延 LZ141 合金制振能的影響 .....	44
4-2 室溫軋延之 LZ141 合金材 .....	46
4-2-1 顯微組織觀察與硬度試驗 .....	46
4-2-2 室溫軋延對 LZ141 合金制振能之影響 .....	46
4-2-3 室溫軋延後頻率對 LZ141 合金制振能之影響 .....	47
4-3 固溶處理後再經室溫軋延之 LZ141 合金 .....	48
4-3-1 固溶處理之 LZ141 合金性質 .....	48
4-3-2 固溶處理再室溫軋延對 LZ141 合金機械性質之影響 .....	49
4-3-3 固溶處理再室溫軋延對 LZ141 合金制振能之影響 .....	50
4-4 高溫至振背景值(HTDB)之探討 .....	51
4-4-1 HTDB 活化能之數據分析 .....	51
4-4-2 固溶處理及(或)室溫軋延對 LZ141 合金 HTDB 之影響 .....	52
第五章 Mg-17wt.%Li-1wt.%Zn 合金之探討 .....	71
5-1 熱軋延之 LZ171 合金板材 .....	71
5-1-1 密度量測 .....	71
5-1-2 顯微組織觀察及強度試驗 .....	71
5-1-3 基本制振特性 .....	72

5-1-4 LZ171 合金 P <sub>1</sub> 制振峰活化能之探討 .....	73
5-1-5 振幅對鎂鋰合金制振能的影響 .....	74
5-2 室溫軋延之 LZ171 合金板材 .....	75
5-2-1 顯微組織觀察與機械性質測試 .....	75
5-2-2 室溫軋延對 LZ171 合金制振能之影響 .....	76
5-2-3 頻率對室溫軋延後 LZ171 合金制振能之影響 .....	76
5-3 固溶處理之 LZ171 合金 .....	77
5-4 固溶處理後再經室溫軋延之 LZ171 合金 .....	79
5-4-1 顯微組織觀察與機械性質測試 .....	79
5-4-2 固溶處理再室溫軋延對 LZ171 合金制振能之影響 .....	79
第六章 Mg-11wt.%Li-1wt.%Al 合金之探討 .....	99
6-1 經擠製之 LAZ1110 合金板材 .....	99
6-2 固溶處理與室溫時效 .....	100
6-2-1 固溶處理之 LAZ1110 合金 .....	100
6-2-2 室溫時效對 LAZ1110 之影響 .....	101
6-3 固溶處理後再室溫軋延之影響 .....	102
6-3-1 室溫軋延之 LAZ1110 合金 .....	102
6-3-2 固溶處理再室溫軋延之 LAZ1110 合金 .....	103
第七章 結論 .....	117
參考文獻 .....	121



# 第一章 前言

## 1-1 前言

隨著時代的演進，工程應用上輕量化、省能源的趨勢愈受重視，使得輕合金逐漸成為新世代的主要結構材料之一。鎂(Mg)是目前結構用金屬中密度最輕者，純鎂的比重僅  $1.74\text{g/cm}^3$ ，可與一般常用之工程塑膠(比重  $1.1\text{-}1.7\text{ g/cm}^3$ )相比擬，並且具有優良的切削性、散熱性、制振性及電磁波遮蔽性，以及易於回收的特性，使得鎂合金在 3C 產品及汽車工業上之應用受到極大的重視[1]。

在各種機械或工程結構件之中，如何消弭不必要的震動與噪音，一直是一個重要的課題，解決之方法通常為設計結構性阻尼或是使用高制振材料[2]，高制振材料具有吸收振動能量並減弱振動之功能。而純鎂及鎂合金被報導過屬於高制振能金屬材料，若能妥善利用鎂合金的此項特性，將其應用在各種機械零件及精密電子元件之中，對於降低振動及消除共振能具有很大的幫助，並可提升整體結構件之安全性與可靠度。圖 1-1 為各種常用之金屬材料的 SDI (specific damping index)及  $Q^{-1}$  值與抗拉強度之關係圖[3]，其中 SDI 為消散之能量與最大之儲存能量的比值，以百分比表示， $Q^{-1}$  值則表示制振能，將在 2-4-2 節定義之。根據圖 1-1 可知，鎂與鎂合金屬於低強度範圍高制振能材料。

然而，鎂由於其六方最密堆積 HCP (hexagonal close-packed)的結構，導致在室溫下加工性不佳。報導指出[4]，於鎂中添加超過 31at.% (11wt.%)的鋰元素，鎂合金會由 HCP ( $\alpha$  相)結構轉變為 BCC ( $\beta$  相)結構，可有效改善鎂合金於室溫下之成形性質及延展性。除此之外，鋰的比重僅  $0.53\text{ g/cm}^3$ ，與鎂形成之合金可進一步令其輕量化，使得鎂鋰合金更具吸引力及發展潛力。

## 1-2 研究動機

基於前述之加工性及輕量化之需求，本研究選擇使用 Mg-14Li-1Zn (wt.%) (LZ141)以及 Mg-17Li-1Zn (wt.%) (LZ171)鎂鋰合金，再藉由不同的固溶處理以及室溫軋延等方法，以改善鎂鋰合金的機械強度，並探討在不同溫度下 LZ141 及

LZ171 合金的制振能。此外，為了研究鎂鋁合金在中高溫的應用特性，而針對 LZ141 合金進行高溫制振背景值(high temperature damping background, HTDB)之數據分析，以了解經過不同熱機處理對於 LZ141 合金之抗潛變性質的影響。

本研究同時對於 LZ141 及 LZ171 合金，輔以光學顯微鏡(OM)、掃描式電子顯微鏡(SEM)進行顯微結構之觀察，以及使用 X 光繞射鑑定鎂鋁合金經各種處理後之優選方向及相的變化，同時進行硬度及拉伸試驗以比較不同熱機處理之強化效果。透過上述之金相觀察及機械性質測試，協助了解並解釋由動態機械分析儀所測得之材料阻尼性質及形成之機制。

另外本實驗室曾對 LAZ1110 合金的制振能性質進行完整之研究[5, 6]，並發現 LAZ1110 合金經熱機處理後具有優良的強化效果，然而並未針對其強化機制作深入之探討，因此本論文將在第六章中針對此部分作進一步之研究。

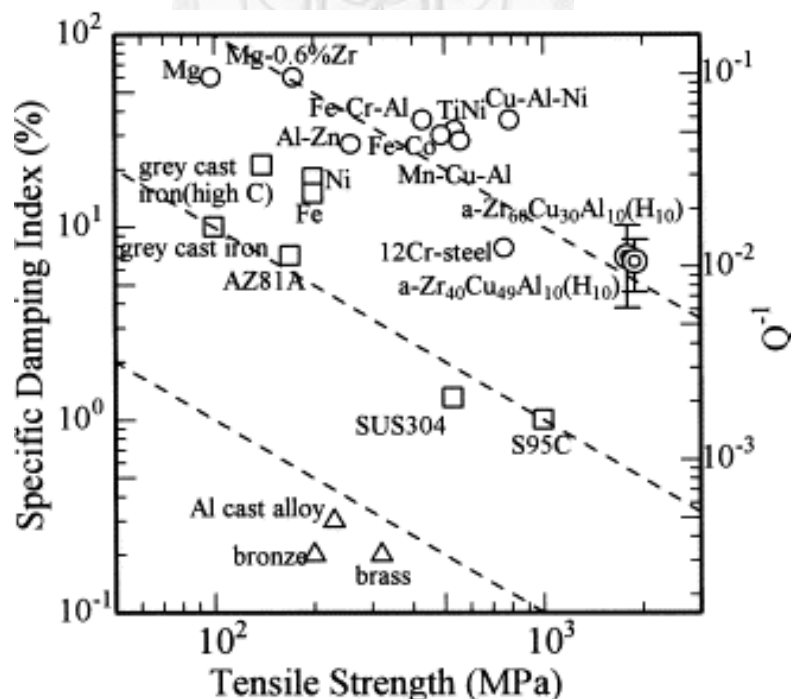


圖 1-1 常用金屬材料之 SDI 以及抗拉強度關係圖[3]。

## 第二章 文獻回顧

### 2-1 簡介

鎂屬於鹼土族金屬元素，並為結構性金屬中比重最輕者，其密度僅  $1.74\text{g/cm}^3$ 。純鎂為六方最密堆積(HCP)結構，於室溫下僅有在基面上(0001) $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 的主要滑移系統或是在(10 $\bar{1}2$ )錐面上的雙晶，以及在柱面(10 $\bar{1}0$ )上沿 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向之次要滑移系統。因滑移系統之缺乏而導致鎂在室溫下的延展性不佳，冷加工時容易產生沿晶破斷或是局部發生在基面上之穿晶破壞[7, 8]。而當溫度超過  $225^\circ\text{C}$  時，由於錐面(10 $\bar{1}1$ )上 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向有一組新的滑移系統加入，而且雙晶變得較不重要，因此鎂會突然出現良好的變形性質[9]。圖 2-1 為純鎂於常溫下可能之滑移及雙晶系統的示意圖[10]。純鎂於常溫( $25^\circ\text{C}$ )下其晶格常數為  $a=0.32092\text{nm}$ ， $c=0.52105$ ，其  $c/a$  比值為 1.6236，非常接近理想緊密堆積之 1.633。表 2-1 列出純鎂之熔點、強度、熱膨脹係數等重要物理性質[7]。

多數的鎂合金均具有較高的比強度、良好的切削性、鑄造性，以及在惰性氣氛下具有優良的焊接性質。此外，鎂合金具有極佳的制振性質，純鎂的制振能甚至優於鑄鐵，應用在機械設備上可延長其壽命週期並可降低噪音。儘管擁有諸多優異性質，鎂合金還是有一些重大的缺點，鎂在室溫下難以加工以及抗腐蝕性不佳，收縮率較高而導致鑄造時易產生許多孔洞等，這些負面性質造成鎂合金在工程應用上的困難。雖然鎂在地殼中含量高達 2.7%，但由於鎂的活性很高，造成熔煉純化的成本提高，因此應用上要取代鋁及鋼鐵仍有相當大的困難。表 2-2 列出鎂、鋁合金以及鋼材與塑膠材料之成本比率及 PCI (performance cost index) 值[11]。就現行之 PCI 顯示鎂合金的競爭力稍差，但考量整體之產品開發、製造、組裝及回收等，鎂合金之評價與鋁合金及塑膠材料相比並不遜色[12]。鎂及鎂合金之主要優缺點則列於表 2-3 中以為參考[7, 8]。

### 2-2 鎂合金之成分與命名方法

鎂在實際工業應用時，通常會添加各種合金元素來改善其機械強度與抗腐蝕

等性質。而主要強化鎂合金機械性質之機制為析出硬化以及固溶強化，固溶強化的效果取決於合金元素與鎂原子大小的差異；而析出硬化之效率則與溶解度會隨溫度下降而降低的現象，以及析出相於低溫時的穩定度有關，而析出之介金屬相的穩定度將隨著負電性差異的增加而提高[7]。然而，合金元素於鎂中固溶度的大小為應用上更加重要的考量因素，而固溶度也與原子尺寸差異及元素價位差異有極大的關係，圖 2-2 為二元鎂合金中各種元素的液態溶解程度[13, 14]。

根據 ASTM B275 針對非鐵金屬所訂定之標準規範，鎂合金之命名可分為三部分。開頭之二至三個英文字母表示主要的合金元素，後方之數字依序代表合金元素含量之重量百分比，合金元素對應之字母列於表 2-4，而數字後之字母及標號代表合金之熱處理狀態，其標示所代表之意義列於表 2-5 中[15]。以 LZ141 合金為例：



## 2-3 添加合金元素對鎂合金之影響

### 2-3-1 常見之合金元素

#### 2-3-1-1 鋁(Al)

鋁是鎂合金中最常見的添加元素，主要目的為增進其強度。由於鋁亦屬於輕金屬之一，因此鋁的添加對於鎂合金的輕量化並不會造成太大的影響。鋁可改善鑄造性並提高鑄件的強度與硬度，而添加6wt.%的鋁可得到鑄件的強度和延展性之最佳組合，如圖2-3所示[16]。由Mg-Al二元平衡相圖[17](圖2-4)可觀察到，鋁為少數可輕易溶解在鎂中的金屬之一，其最大之溶解度可達12 wt.%，並在室溫降至約1wt.%。在超過其溶解限時，由於會有脆性的 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出物形成，導致

鎂合金的抗潛變性、延展性及軋延性下降[15]。然而，含有6wt.%以上鋁之鎂合金為可熱處理合金，而其硬化機制主要為 $Mg_{17}Al_{12}$ 之析出硬化[7]，因此 $Mg_{17}Al_{12}$ 對於鎂合金的性質扮演決定性之角色，一般商用鎂合金之鋁添加量不超過10wt.%。

### 2-3-1-2 鋅(Zn)

鋅是另一個鎂合金中常見之合金元素，一般常與鋁元素一併添加於鎂合金中，例如商用鎂合金 AZ 系列。添加鋅不僅可改善鎂合金的室溫機械性質，也可降低 Fe、Ni 等不純物在鎂合金中的腐蝕效應，並易在鎂合金表面形成  $Mg_{17}(Al, Zn)_{49}$  介金屬化合物，增進其抗腐蝕能力。鋅的添加量通常不超過 1wt.%，否則會和鋁元素發生反應而影響鎂合金的機械性質[18, 19]。

### 2-3-1-3 錳(Mn)

錳元素通常會與其他合金元素一同添加，而不會單獨使用，例如與鋁同時添加，則會形成  $MnAl$ 、 $MnAl_4$  及  $MnAl_6$  等化合物，它能降低鐵元素在鎂合金中的溶解度而形成較無害的化合物(如  $MgAlFe$ )，進而能提高合金對鹽水的抗蝕性，同時亦可使晶粒細化，提高鎂合金的降伏強度。錳元素在鎂中的最大溶解度為 1.5-2mass%[15, 20]。

### 2-3-1-4 鈳(Zr)

研究指出，鈳是鎂合金的添加元素中，最能有效使晶粒細化的合金元素，依不同的冷卻條件，可使晶粒大小細化至 10-100 $\mu m$  之範圍。當鈳的添加量達 0.6wt.%時，可大幅提升鎂合金之強度及延展性[21]，如圖 2-5 所示。此外，鈳的添加不僅可強化鎂合金，也可提高其抗蝕性[22]。目前已開發出一系列含鈳的鎂合金，並成功運用地在超塑性研究上。

### 2-3-1-5 鋰(Li)

鎂合金常用之添加元素之中，只有鋰能有效降低其合金密度，如圖2-6所示[16]。圖2-7為鎂鋰二元平衡相圖，由相圖可知，當鋰含量約在5wt.%至11wt.%之間時，於室溫下鎂鋰合金呈現 $\alpha+\beta$ 雙相共存，其中 $\alpha$ 相為富鎂之HCP結構，而 $\beta$ 相則為富鋰之BCC結構。若鋰的添加量高於11wt.%，則鎂合金的顯微結構僅以BCC之 $\beta$ 相存在[4]，此時鎂合金之密度會減少22%。此外，曾有報導指出[23, 24]，當鋰含量介於8-10wt.%之間時，由於BCC結構的 $\beta$ 相可藉晶格擴散以控制晶界之滑移，故鎂鋰合金會出現超塑性，如圖2-8所示。

添加鋰不僅可有效降低鎂合金之密度，形成之 $\beta$ 相更能大幅改善室溫的加工性質，鎂鋰合金具有極佳的比強度和比彈性係數，使得極輕質鎂鋰合金深具吸引力與研究潛力。然而，鋰的活性極高，對於合金處於熔融態時會發生燃燒和揮發等負面反應，需有特殊熔煉設備因而提高成本，鋰元素並對合金的抗腐蝕性有害，此外，鋰的添加也會造成鎂合金的強度下降。但基於現今在輕量化上之需求，鎂鋰合金仍具有很大的發展潛力[25]。

### 2-3-1-6 矽(Si)

矽元素添加於鎂合金中會產生 $Mg_2Si$ 析出物，此析出物具有硬度高、密度低、熔點高(1080°C)以及熱膨脹係數低( $7.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ )等特性，於鎂合金中能造成散布強化之效果，進而能提升鎂合金的降伏強度以及耐高溫潛變性質。然而， $Mg_2Si$ 是一個脆性的析出物，因此矽的添加導致鎂合金的延展性變差，應用上容易受到限制[26, 27]。

### 2-3-1-7 鈣(Ca)

鈣的添加具有類似稀土元素的效果，能夠改善鎂合金之機械性質以及抗潛變能力，然而，鈣元素為一個相對可降低成本之選擇，因此鈣的選用變得越來越常

見，特別是以  $\text{Al}_{12}\text{Ca}$  取代  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  之作用。此外，鈣能有效細化 as-casted 鎂合金之顯微組織，以及可減緩熔煉過程之氧化，並且能改善鎂合金在室溫及高溫之機械性質[15, 28]。

### 2-3-1-8 稀土元素(RE)

稀土元素為鎂合金中重要的合金元素。添加稀土元素可改善鑄造材之性質，能提升抗潛變、抗腐蝕及高溫性質而不影響其導電性質。含鋁之鎂合金添加稀土元素之後可得到優良的性質，常使用之合金系統為 Mg-Zn-RE-Zr (ZE, EZ)、Mg-Ag-RE-Zr (QE)、Mg-Y-RE-Zr (WE) 以及 Mg-Al-RE (AE)[29] 等。稀土元素可與鎂形成熱穩定相如  $\text{Mg}_{12}\text{Ce}$ 、 $\text{Mg}_{12}\text{Nd}$  及  $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ ，取代一般低熔點的析出相而強化晶界[30]。

### 2-3-2 微量添加元素

#### 2-3-2-1 鈹(Be)

鈹元素於鎂合金中的溶解度極低，且其溶解度隨著熔融態鎂的溫度降低而下降，當溫度達液相線時，鈹傾向從熔融合金表面析出，進而能降低鎂合金表面的活性，以減緩其氧化。通常鈹元素之添加量只有 5-15ppm，在鑄造合金中會造成晶粒粗化[15]。

#### 2-3-2-2 釷(Sc)

鎂釷二元合金為包晶系統，能提高鎂合金之熔點，因此近年來釷的添加被認為可提升抗潛變性質[15]，然而添加釷元素對於鎂合金的影響卻很少被報導。目前已知加入微量的釷 (0.03-0.06wt.%) 能有效細化 AZ31 鎂合金的晶粒，因而能改善其延展性。此外，在高溫下，由於含釷之析出物顆粒會限制晶界的移動，因此能有效防止晶粒之成長[31]。

### 2-3-2-3 雜質:鐵(Fe)、鎳(Ni)、銅(Cu)

存在於鎂合金中之鐵、鎳、銅等元素一般被認為是雜質，若銅含量超過 0.05 mass%、或鐵及鎳含量超過 0.005 mass%，將對抗蝕性有極不利之影響，如圖 2-9 所示。鐵元素於熔融態鎂合金中的溶解度可藉由錳的添加來抑制，錳、鋁及鐵可形成介金屬化合物，而沉澱於爐底之溶渣中。然而，目前尚未找到已確立的方法能用來控制鎳與銅雜質的含量[15]。

## 2-4 材料的阻尼特性

### 2-4-1 阻尼現象及意義

物體受到外力而振動，當移除外力後此振動能量會逐漸消散，而使物體趨於靜止。振動衰減之機制，一部分為空氣之阻尼和通過支撐物所造成的能量損耗；另一部分則為材料內部的原因而造成機械能的消耗，此現象稱為內耗(internal friction)。研究材料之內耗現象按兩種方向進行，其一為將內耗作為材料的一種使用性能指標，依應用目的而發展高阻尼材料(用為防振材料)或低內耗材料(如利用彈性的傳感器材料)，主要是研究合金元素和熱處理對於材料制振能的影響。另一方向則把內耗作為研究固體內部結構(特別是缺陷)之工具，藉由改變振動頻率、振幅及溫度，觀察各種因素對於內耗影響之規律，以了解產生內耗之機構[32]。一般而言，會造成潛變現象之作用皆會產生阻尼，但於低應力或低溫下的阻尼作用，並不會伴隨潛變的發生[33]。

### 2-4-2 滯彈性阻尼

對於理想之彈性體，當受到外界應力時，可立即產生彈性變形，並於外力去除後此變形量立刻消逝。完全彈性體受到正向外力而變形之示意圖如圖 2-10(a) 所示，此種變形方式完全與時間無相依性，並可於外力移除時完全回復。若施加之應力為正弦函數之循環應力，則對應之應變將為立即性的，即兩者曲線之間沒有相位差( $\delta=0^\circ$ )。純彈性變型可以虎克定律(Hooke's Law)描述



$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad (2-1)$$

而對於理想流體，其變形方式為純黏性，如圖 2-10(b)所示。純黏性之變形於外力移除後完全不可回復，且在外加應力之下，應變將隨著時間而發展直到外力移除為止。純黏性之變形量與時間相關，應力應變之間具有完全的相位差 ( $\delta=90^\circ$ )。此種黏性流體(viscous flow)可以牛頓流體定律(Newton's Law)表示

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2-2)$$

其中  $\eta$  為黏性係數[34]。

然而大部分的材料所呈現之應變並非為完全純彈性或純黏性，而是結合兩種特性之行為，稱為黏彈性質(viscoelasticity)。施加應力於真實材料上時，其形變並不會完全遵守虎克定律，而是應變在達到該應力下所能達到的最高數值之前必須經過一段時間，如圖 2-11 所示，此種變形稱為滯彈性(anelastic) 形變。若考慮一滯彈性材料受到反覆應力，其隨時間之變化為

$$\sigma = \sigma_a \sin \omega t \quad (2-3)$$

其中  $\sigma_a$  為應力振幅， $\omega = 2\pi f$  為正弦變化之角頻率。對應此應力之應變也將為正弦曲線，然而應變曲線與應力曲線將存在一相位差，其落後之相位角為  $\delta$ [31]

$$\varepsilon = \varepsilon_a \sin(\omega t - \delta) \quad (2-4)$$

這種應變落後於應力變化的關係，將會在應力-應變曲線圖上出現一橢圓形的遲滯圈，如圖 2-12 所示。於一個週期內所造成的能量損耗，等於此遲滯圈的面積

$$\delta U = \oint \sigma d\varepsilon = \left(\frac{\sigma_a^2}{E}\right) \pi \sin \delta \quad (2-5)$$

而振動總能量為

$$U = \sigma_a^2 / 2E \quad (2-6)$$

因此可求出相對之能量損耗為

$$\frac{\delta U}{U} = 2\pi \sin \delta \cong 2\pi \tan \delta \quad (2-7)$$

上式中，由於  $\delta$  角度很小，因此  $\sin \delta \ll 1$ ，可近似為  $\tan \delta$ 。在此可利用類似阻尼電磁回路中的品質因子(quality factor, Q)定義

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\delta U}{U} = \tan \delta \quad (2-8)$$

在此 $Q^{-1}$  為損失因子(loss factor)，亦稱作反品質因子(inverse quality factor)，通常利用此值表示材料之阻尼或內耗大小[32]。

由於滯彈性變形與時間有關，因此內耗大小也會與施加的頻率有關，其大小關係如圖 2-13 所示。由圖 2-13 可知，當 $\omega\tau \ll 1$ 時( $\tau$  表示材料之弛豫時間)，應變可完全跟上應力之變化， $\tan \delta$  值為零或很小，而圖中  $M_R$  稱為弛豫彈性模數 (relaxed elastic modulus)，其表示弛豫應變得到充分發展之彈性模數；而當 $\omega\tau \gg 1$  時，應力變化很快而弛豫應變來不及發生，因此 $\tan \delta$  值也等於零或很小，而  $M_U$  稱為完全彈性模數或無弛豫彈性模數(unrelaxed elastic modulus)，表示為完全的彈性變形[35]。因此，在 $\omega\tau = 1$ 時，內耗會出現一最大值，此時橢圓形遲滯圈的面積最大，如圖 2-13 所示。

### 2-4-3 內耗的量測

材料之阻尼大小，可藉由量測自由振動(free vibration)下的振幅衰減來求出。振幅之自由衰減示意圖如圖 2-14(a)所示，其衰減符合下列之指數關係

$$A_n = A_0 \exp(-n\Delta) \quad (2-9)$$

$$\Delta = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad \text{或} \quad \Delta = \ln \frac{A_n}{A_{n+1}} \quad (2-10)$$

其中 $\Delta$ 稱為對數衰減率，可作為內耗之度量。 $A_0$  為初始振幅， $A_n$  為經過  $n$  次振動後的振幅。帶入前面所定義的相對能量損耗 $\delta U/U = (A_{n-1}^2 - A_n^2)/A_n^2$ ，並帶入式(2-9)及(2-10)換算後可得

$$Q^{-1} = \frac{1}{\pi n} \ln \frac{A_0}{A_n} \quad (2-11)$$

另外一種常見之方法為對材料施以相同振動強度不同頻率之振動，然後檢測試件的振幅，可得如圖 2-14(b)所示之共振曲線，並依下式可計算材料內耗值

$$Q^{-1} = \frac{f_2 - f_1}{f_r} = \frac{\Delta f}{f_r} \quad (2-12)$$

其中 $f_1$ 、 $f_2$  是當振動強度為最大值之一半時的頻率； $f_r$  為共振頻率，在此頻率可

獲得最大的振動強度[32, 36]。

## 2-5 金屬材料之阻尼機制

### 2-5-1 點缺陷制振峰

#### 2-5-1-1 Snoek 峰

1941 年 Snoek 對於 C、N 間隙原子在  $\alpha$ -Fe 中引起內耗的機制提出了令人信服的解釋，因此，後來凡是由於間隙原子所引起之內耗峰均被稱為 Snoek 峰[37]。由於 C、N 等原子半徑比鐵原子小得多，因此固溶在具有 BCC 結構之  $\alpha$ -Fe 中的時候，只能形成插入型(interstitial)溶質原子，而當溶質原子占據  $\alpha$ -Fe 之八面體位置(octahedral site)時，會對晶格造成扭曲。如圖 2-15 所示，若施加一拉伸應力，溶質原子會傾向跳躍至平行拉伸方向之晶格邊上，此方向的八面體位置因為外加拉伸應力而具有額外的空間。假如施加應力變化之頻率極高，插入型原子就沒有足夠的時間可以移動，Snoek 效應就不會發生；而當頻率極低時，插入型原子便可以自由的在晶格間移動，產生與外加應力之間無相位差的應變。若是在中等頻率循環應變之下，原子跳躍時間與應力改變時間相近，應變將會落後於應力變化，因此就會出現相位差，而產生能量損耗之現象。

由於原子跳躍為一熱活化的過程，因此 Snoek 峰應用於金屬研究之中，可用來測定間隙原子的擴散係數及擴散活化能。此外，Snoek 峰的高度與溶質原子的固溶度成正比，因此可利用內耗法測定溶質原子固溶量的相對變化[32, 33]。

#### 2-5-1-2 Zener 峰

Zener 峰是指置換型(substitutional)固溶原子所引起之內耗峰。這類內耗峰是在 1943 年由 Zener 首先於  $\alpha$  銅中發現，其理論指出此類內耗的原因是應力引發溶質原子的重新分布(stress-induced redistribution of solute atoms)[38]。由於單一的置換型原子所造成的晶格扭曲是立方對稱的，因此無法以 Snoek 機構產生內耗，

而若置換型原子形成溶質原子對(solute atom pairs)可使晶格扭曲轉變為四方對稱。無外加應力時，這些原子對呈隨機的分布；當外加拉應力時，若溶質原子半徑較大，則溶質原子對之軸線將沿著應力方向排列，以減少晶格扭曲，從而造成應力引發有序排列，產生內耗峰[32]。此效應不僅在 FCC 結構中發生，於 BCC 及 HCP 結構中也常被觀察到，然而，置換型原子所造成的晶格扭曲程度較插入型原子要低的多，因此制振峰的高度會比 Snoek 峰低許多 [39]。

### 2-5-2 差排制振峰

由於晶體中的差排比點缺陷具有更複雜的晶格扭曲及應力場，因此產生的內耗效應也較點缺陷更多樣化，這些內耗效應於加工過而含有大量差排的金屬中特別顯著。由於差排移動時在 kink 等固定點之間會弓出(bowing out)，因此移動時伴隨著差排伸長，此線張力具有儲存能量之效果。此外，差排又可與點缺陷交互作用，產生各種不同機制之內耗峰，可分為下列四類[39]：

- (1) Bordoni 峰或 Niblett-Wilks 峰：差排本身的移動所造成，而差排的移動來自於 kink 的增殖或側向移動。
- (2) Hasiguti 峰：差排與晶格本身的缺陷(空位與自身插入型原子)之間交互作用所造成的，通常發生在低於室溫以下之溫度[40]。
- (3) Snoek-Köster 峰：外來雜質原子於差排四周形成應力場所造成，通常發生在較高溫之區間，又稱作差排強化 Snoek 效應[41]。
- (4) 中高溫的差排峰：發生在較高溫區段，由於差排爬升或是其他擴散控制的機制所造成的差排弛豫現象。

### 2-5-3 晶界制振峰

基本上，發生於金屬中的晶界弛豫現象主要源自於晶界滑移以及晶界上的原子團重新排列[42]；或是晶界於垂直方向上的移動，即優選方位晶粒成長而消耗相鄰之晶粒。除了在某些特殊的情況之下，例如形成雙晶、麻田散體相變態(martensitic phase transformation)，或是於非常高的溫度下，由於空位擴散導致晶

界移動等，否則上述第二種機制所造成的內耗通常非常微小而不易被測得[39]。

晶界內耗最初於 1941 年由 C. Zener 所提出[43]，而 T. S. Kê 在 1947 年藉由扭轉擺測量單晶與多晶純鋁的內耗實驗證實之[44]，如圖 2-16 所示，多晶鋁的內耗曲線具有一明顯之制振峰，稱為葛氏峰，而單晶鋁則無此內耗峰的存在。晶界內耗的機制可以晶界的黏滯性滑動模型說明，Zener 認為晶界上存在非晶質之結構，而在高溫及應力作用下，相鄰之晶粒沿晶界發生黏滯性流動的現象，並在三個晶粒交界處流動受阻並減緩，產生弛豫應變。在週期性的外加荷重之下，具有類似黏性行為之晶界會將機械能轉變為熱能，致使多晶材料的制振能會隨著溫度的升高而增加[36, 45]。另有研究指出，雖制振峰強度與晶粒大小無關，但是晶粒尺寸越小，表示能提供滑移之晶界越多，則發生晶界滑移的起始溫度便會越低[39]。

#### 2-5-4 高溫制振背景值(HTDB)

所有的多晶材料於高溫下( $T > (0.6 \sim 0.7)T_m$ )皆可觀察到制振能存在一連續之背景值，而此背景值會隨著溫度呈指數上升，稱為高溫制振背景值 (High-Temperature Damping Background, HTDB)，這種現象與黏彈性形變有關。HTDB 對材料結構相當敏感，隨著晶粒大小的增加而下降，並在加工過或部分回復的試件之中會被提升，而在較高溫時由於退火作用而降低 HTDB。HTDB 經常與前述之各種制振峰重疊，而其機制尚未完全的被確認，目前已有有人提出之機制為：在晶界上或晶界附近發生擴散控制之差排爬升，以及晶界滑移，因此 HTDB 只會發生在多晶材料，然而這兩種機制很難從實驗上分離[39]。這種高溫下之機械性質主要是由潛變行為所決定，且擴散機制對其影響極大，過去有研究結果顯示，材料之 HTDB、自擴散及潛變之活化能相近[46]。此外，由於 HTDB 對於結構敏感，而在測試過程中材料之顯微結構必定會經歷變化，因此 HTDB 與測試的升溫速率有關[47]。

## 2-6 高制振能材料[39]

高制振能材料(high-damping metals/materials)常被縮寫為Hidamets或HDM，被廣泛應用在降低噪音與震動，避免疲勞的問題以及提升切削工具之品質與可靠度等。根據2002年於東京舉辦的第一屆國際HDM研討會中提出之概念「只有在特定的應用條件之下方能定義Hidamets」，因此HDM之定義並非一般物理性的定義，而是針對特定操作條件及應用需求而制定。基於工程之觀點，HDM材料不僅須具有穩定且出色的制振能性質，也必須有足夠的強度，且在實用上希望能在室溫具有良好的制振能。然而，大部分的HDM之強度與制振能呈現反比之趨勢，如圖1-1所示。

根據第一屆(2002)與第二屆(2005)國際HDM研討會之共識[48, 49]，金屬材料之 $\tan\delta$ 值必須高於0.03，此材料才可被稱作HDM。依造成高制振效果的顯微組織及其對應的機制而論，可將HDMs大致分為下列五大類：

- (1) 具高度異質結構之HDMs，例如鑄鐵和人造複合材料。
- (2) 熱彈性麻田散體之HDMs，例如鈦鎳、銅鋅鋁以及銅鋁鎳形狀記憶合金。
- (3) 含有磁域之HDMs，例如鐵、鎳、鈷及其組成的合金。
- (4) 含有易移動差排之HDMs，例如純鎂和鎂合金。
- (5) 具有極高氫濃度之HDMs，例如塊狀金屬玻璃質的鈳基合金、鈦鎳或鈦鎳銅形狀記憶合金。

表 2-1 純鎂之重要物理性質[7]。

Crystal Structure	HCP
Density	1.738 g/cm <sup>3</sup> at RT 1.584 g/cm <sup>3</sup> at T <sub>m</sub>
Young's Modulus	45 GPa
Ultimate Tensile Strength	80-180 MPa
Fracture Elongation	1-12 %
Melting Point	650 ± 0.5°C
Boiling Point	1090 °C
Specific Heat Capacity	1.05 kJ/(kg K)
Fusion Heat	195 kJ/kg
Heat Conductivity	156 W/(m· K) (RT)
Linear Expansion Coefficient	26×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (RT)
Shrinkage (solid-liquid)	4.2 %
Shrinkage (T <sub>s</sub> -RT)	5%
Specific Electrical Conductivity	22.4 m/(Ω mm <sup>2</sup> ) (RT)
Normal Potential	-2.37 V

表 2-2 鎂、鋁合金以及鋼材與塑膠材料之成本比率及 PCI (performance cost index)值[11]

材料	單位重量之成本比率	單位體積之成本比率	相同剛性之 PCI 值	相同強度之 PCI 值
鋼材 (Galvanized)	1	1	1	1
鋁合金 (A380)	3.36	1.17	1.67	1.13
鋁合金 (6061)	3.59	1.33	1.93	1.13
塑膠 (PC/ABS)	6.14	0.83	3.74	1.61
鎂 (2002)	7.5	1.67	2.79	1.87
鎂 (2003)	5.91	1.33	2.22	1.49

表 2-3 鎂與鎂合金之各項主要優缺點[8]

Advantages of magnesium	Disadvantages of magnesium
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Lowest density of all metallic constructional materials.</li> <li>➤ High specific strength.</li> <li>➤ Good castability, suitable for high pressure diecasting.</li> <li>➤ Can be turned/milled at high speed.</li> <li>➤ Good weldability under controlled atmosphere.</li> <li>➤ Much improved corrosion resistance using high purity magnesium;</li> <li>➤ Readily available.</li> <li>➤ Compared with polymeric materials:                             <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Better mechanical properties</li> <li>✓ Resistant to ageing</li> <li>✓ Better electrical and thermal conductivity</li> <li>✓ Recyclable.</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Low elastic modulus</li> <li>➤ Limited cold workability and toughness</li> <li>➤ Limited high strength and creep resistance at elevated temperatures</li> <li>➤ High degree of shrinkage on solidification</li> <li>➤ High chemical reactivity</li> <li>➤ In some applications limited corrosion resistance</li> </ul>

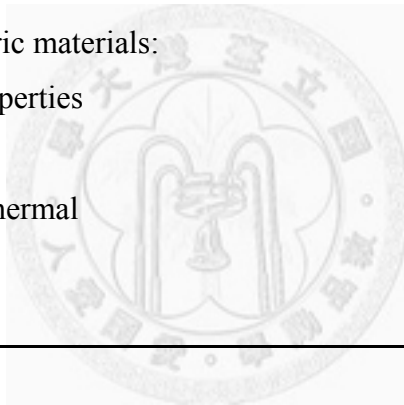


表 2-4 鎂合金中合金元素所對應之英文字母[50]

A—Aluminum	N—Nickel
B—Bismuth	P—Lead
C—Copper	Q—Silver
D—Cadmium	R—Chromium
E—Rare earths	S—Silicon
F—Iron	T—Tin
G—Magnesium	V—Gadolinium
H—Thorium	W—Yttrium
J—Strontium	X—Calcium
K—Zirconium	Y—Antimony
L—Lithium	Z—Zinc
M—Manganese	



表 2-5 鎂合金之熱處理狀態代號[15]

General divisions	
F	As fabricated
O	Annealed recrystallised (wrought products only)
H	Strain hardened
T	Thermally treated to produce stable tempers. Other than F, O or H
W	Solution heat treated (unstable temper)
Subdivisions of H	
H1	Plus one or more digits Strain hardened only
H2	Plus one or more digits Strain hardened and then partially annealed
H3	Plus one or more digits Strain hardened and then stabilised
Subdivisions of T	
T1	Cooled and naturally aged
T2	Annealed (cast products only)
T3	Solution heat treated and then cold worked
T4	Solution heat treated
T5	Cooled and artificially aged
T6	Solution heat treated and artificially aged
T7	Solution heated and stabilised
T8	Solution heat treated, cold worked, and artificially aged
T9	Solution heat treated , artificially aged and cold worked
T10	Cooled, artificially aged, and cold worked

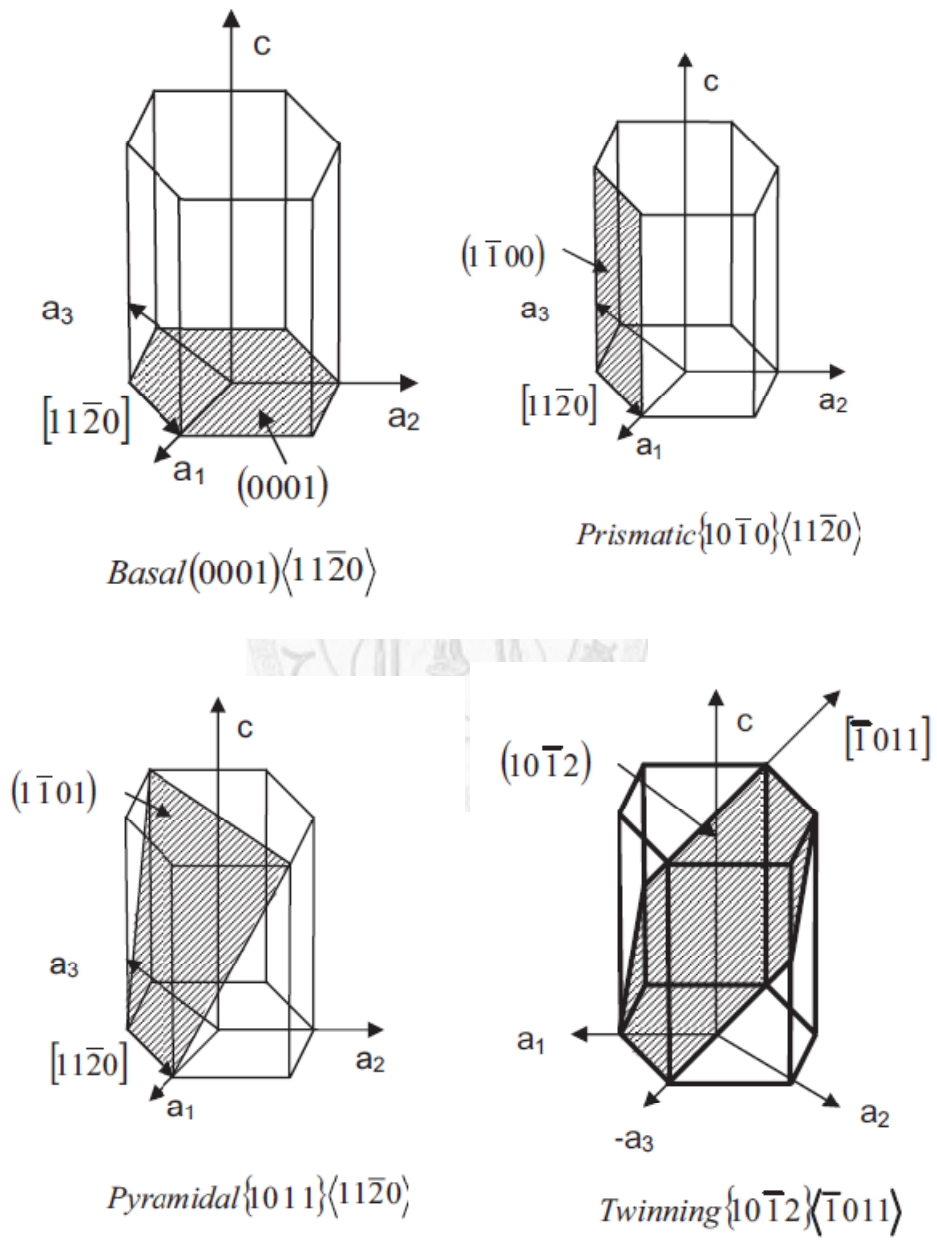


圖 2-1 HCP 結構之純鎂，其可能之滑移系統及雙晶系統[51]。

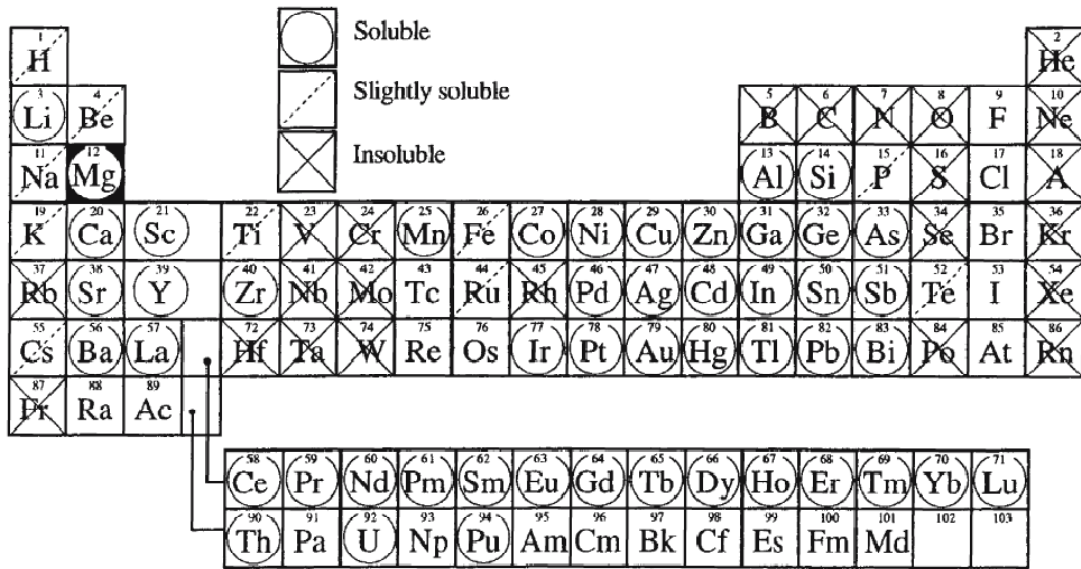


圖 2-2 二元鎂合金中各種元素的液態溶解度[15]。

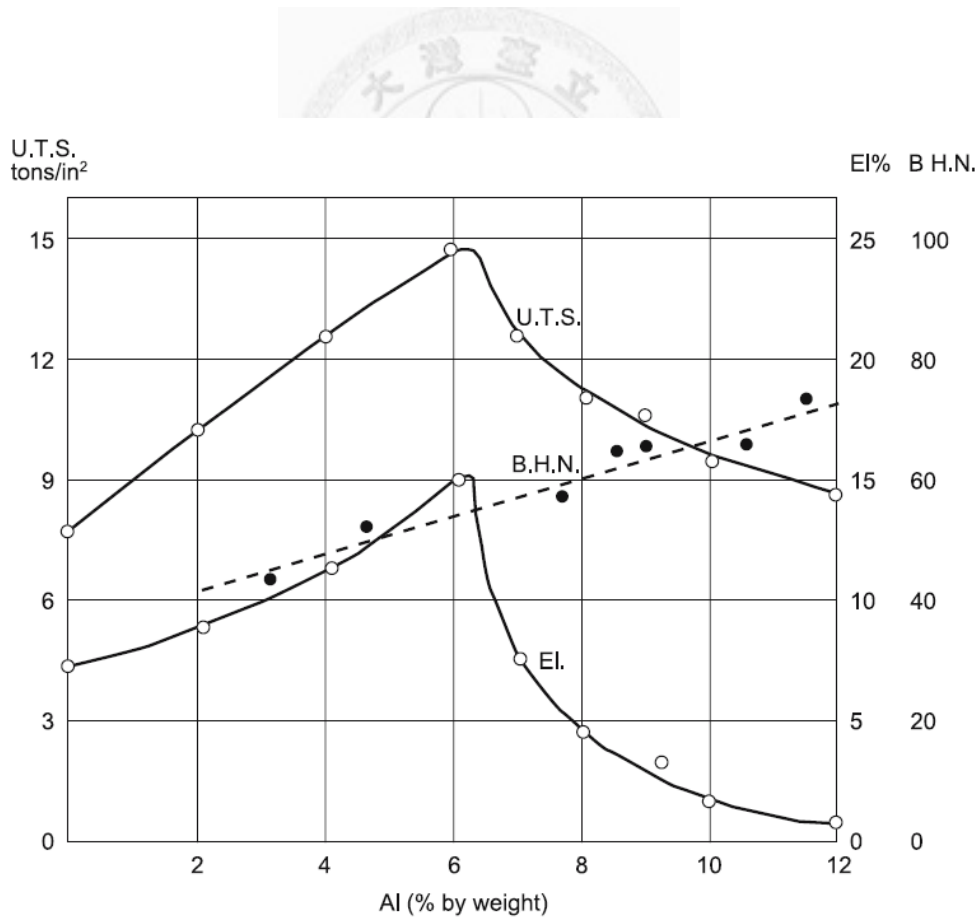


圖 2-3 剛鑄造之鎂鋁合金，其鋁含量對強度及延展性之影響[16]

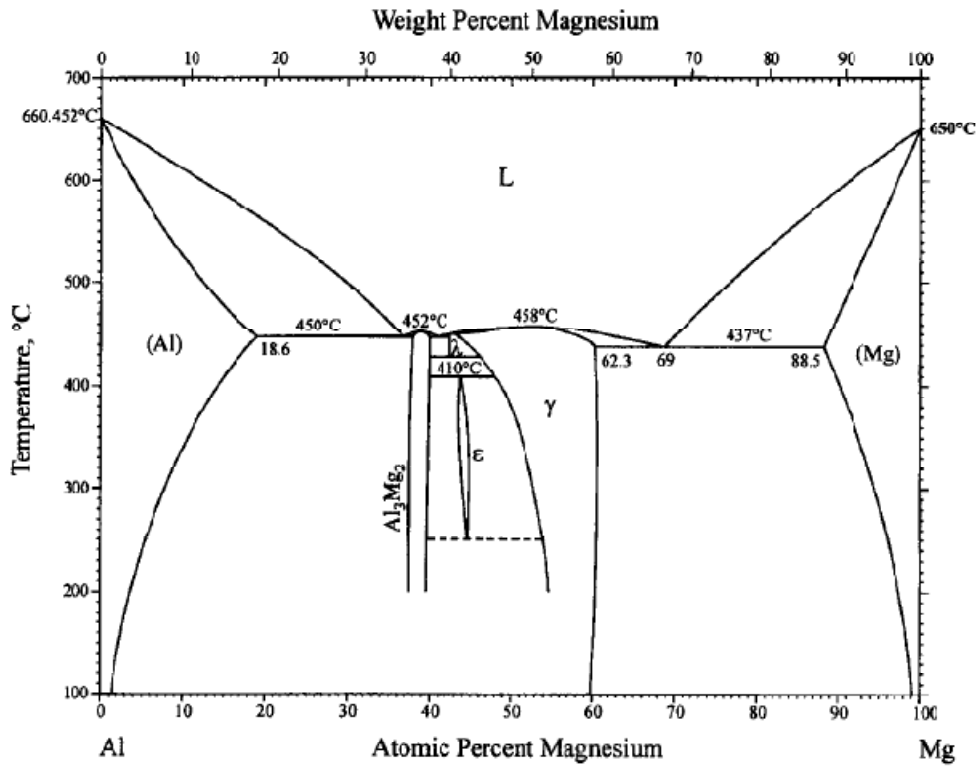


圖 2-4 鎂鋁二元平衡相圖[17]

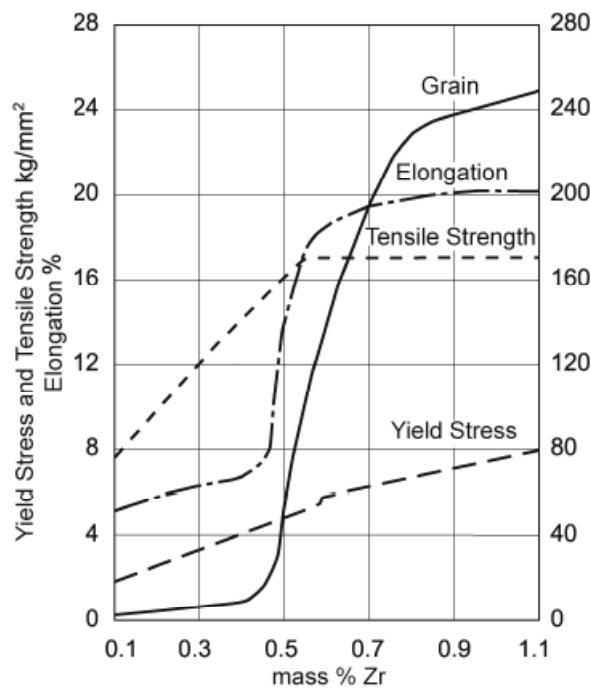


圖 2-5 鎂鋯二元合金之鋯含量對於機械性質以及晶粒大小之影響[52]。

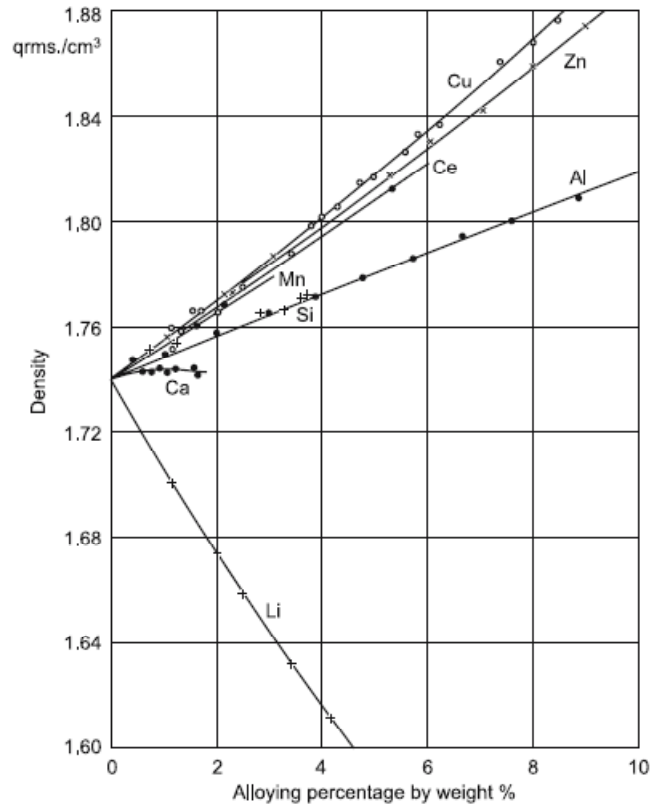


圖 2-6 室溫下合金元素的添加對於鎂合金密度的影響[16]

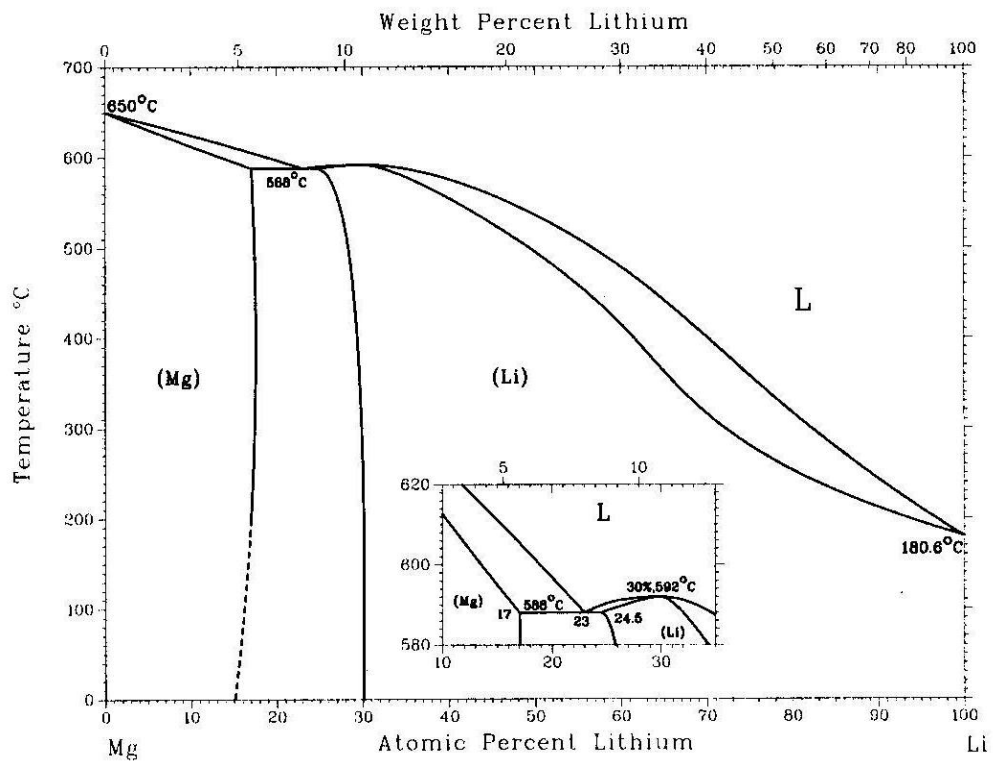


圖 2-7 鎂鋰二元平衡相圖[4]

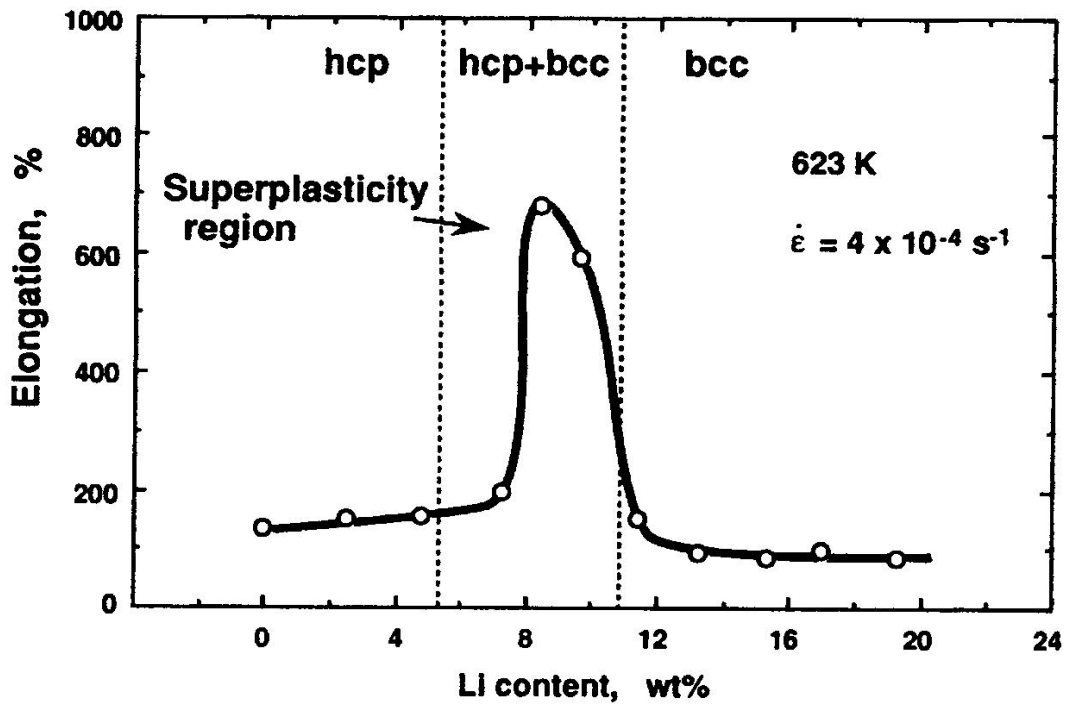


圖 2-8 鎂鋰合金之伸長率隨著鋰含量之變化，其中鋰含量為 0-20wt.% [24]

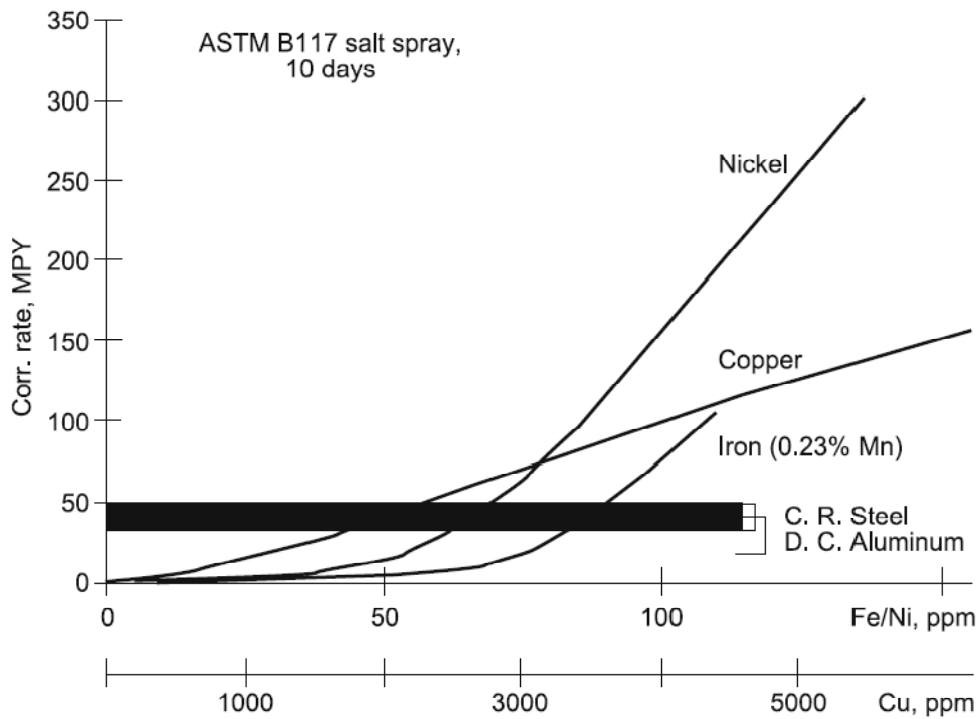


圖 2-9 雜質對於腐蝕速率之影響。Cold rolled 鋼板及 die casted 鋁材作為參考值 [15]。

**(a)**



**(b)**



圖 2-10 當受到外加正向應力時，(a)純彈性(b)純黏性物體之應變示意圖。右方圖表示受到循環應力時其應變對應力之相位差[34]。

**(a)**

**(b)**

圖 2-11 滯彈性變形示意圖(a)應力加載、去載規範(b)應變對時間的關係圖[32]。

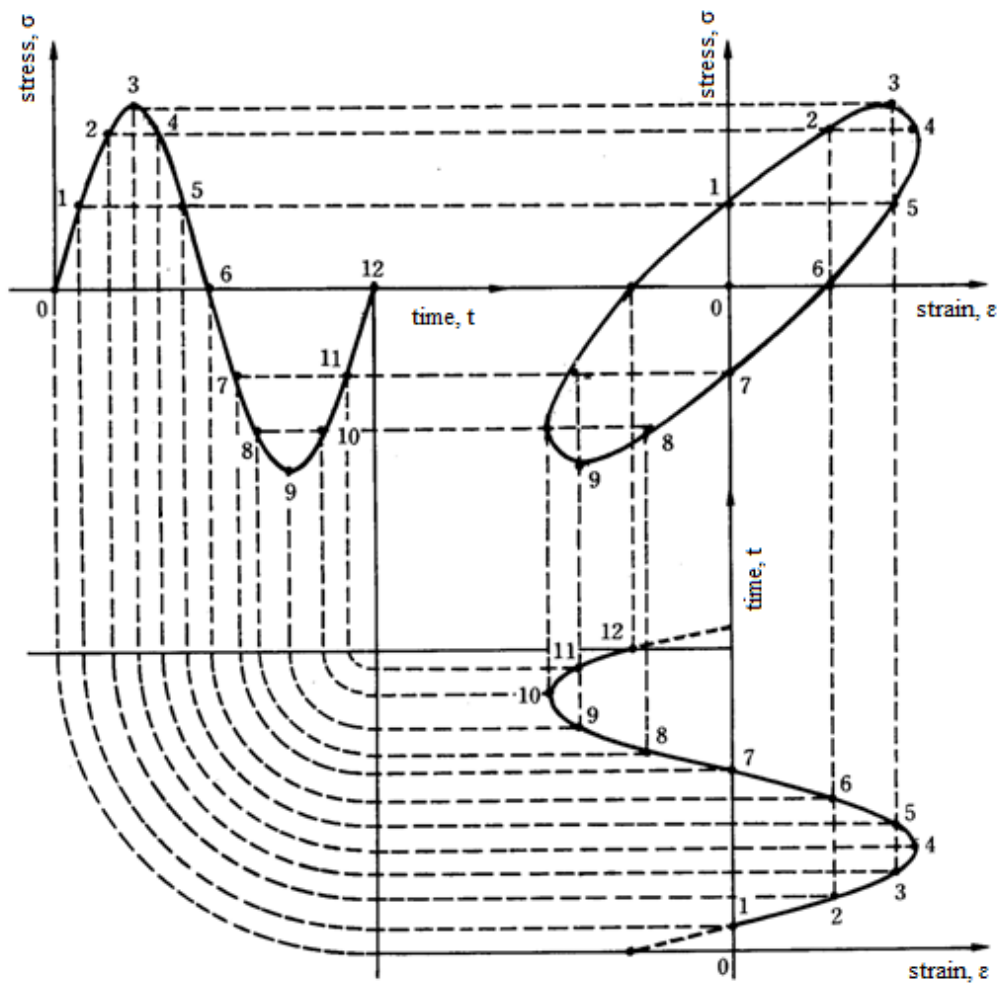


圖 2-12 由於應變落後於應力(相位差  $\delta$ )而產生之能量損耗，圖中數字代表時間的進行[32]。



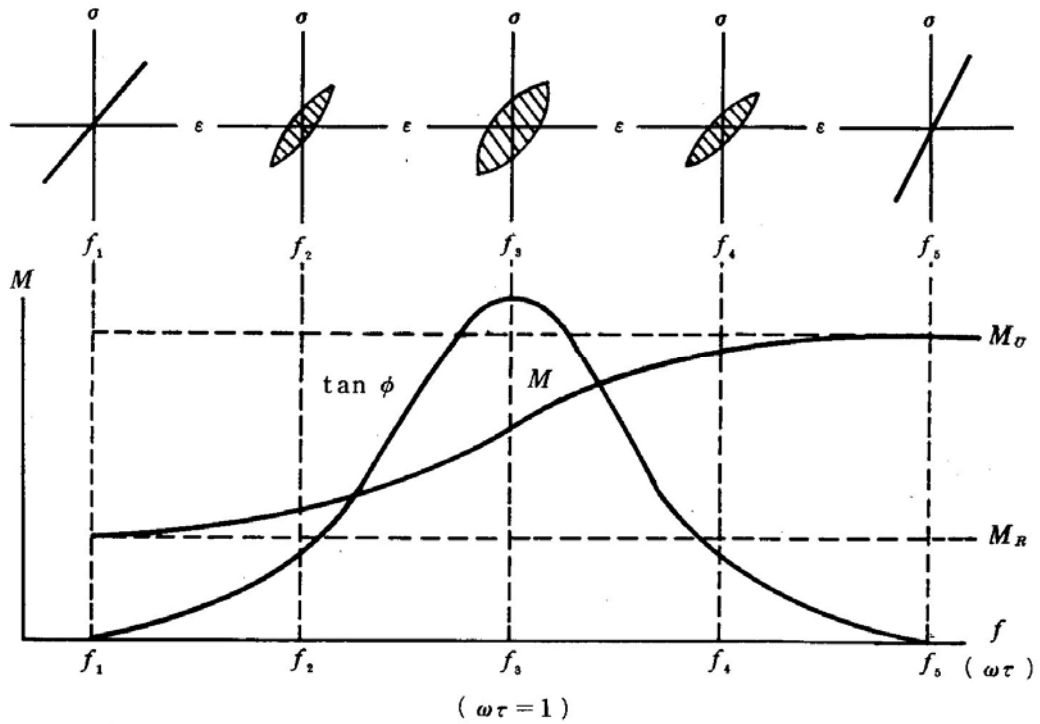


圖 2-13 滯彈性內耗大小與頻率之關係，圖中  $M$  為彈性模數[32]。

(a)

(b)

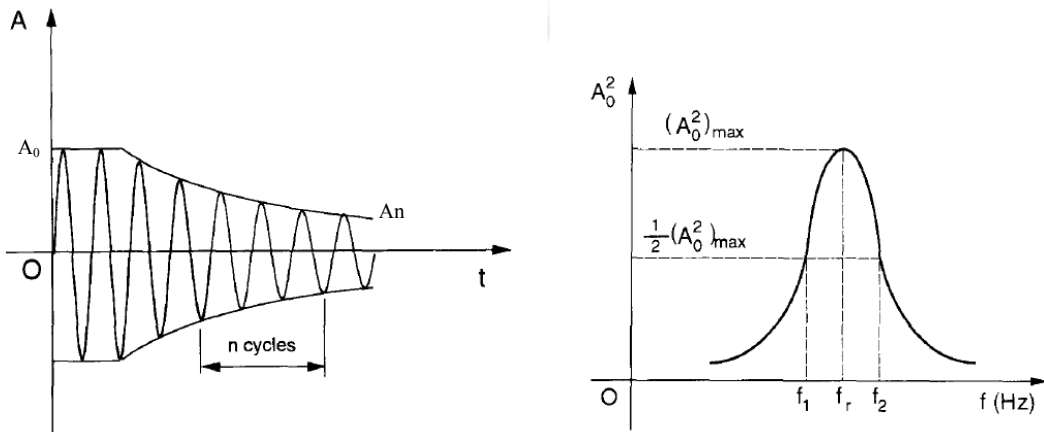


圖 2-14 (a)於自由振動下振幅衰減示意圖[53]；(b)Lorentzian 峰:振幅平方對頻率之曲線[35]。

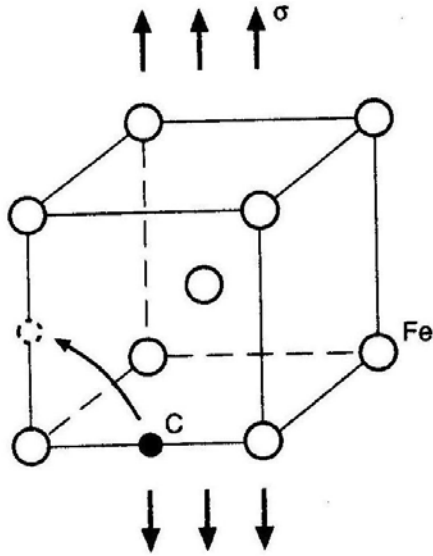


圖 2-15 Snoek 效應示意圖，插入型碳原子在 BCC 結構之  $\alpha$ -Fe 中的間隙位子之間進行跳躍[37]。

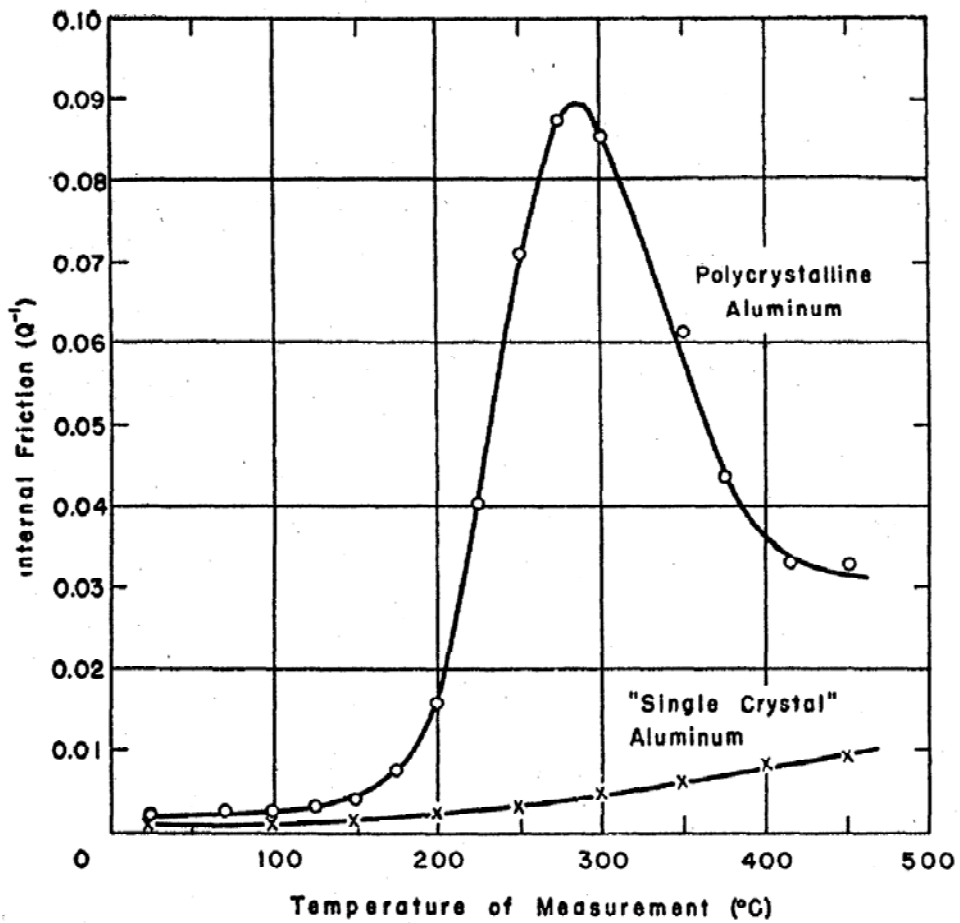


圖 2-16 單晶與多晶純鋁之內耗對溫度曲線，多晶鋁具有晶界峰(葛氏峰) [44]。

## 第三章 實驗步驟與方法

### 3-1 實驗材料

#### 3-1-1 LZ141 合金

本研究中所採用之 LZ141 合金為具有鎂合金熔煉經驗的工廠所熔鑄。由於 Mg、Li 等元素均為極活潑之金屬，因此需在 Ar 保護氣氛下熔煉，使用真空感應爐(vacuum induction melting, VIM)熔煉高純度之鎂、鋅及鋁，再加入特定量之鋰至已熔化之合金中，接著將熔融態之合金澆鑄於 390mm×80mm×310mm 之鋼模中凝固。利用 ICP-AES 分析剛取得之鎂鋰合金主要化學元素組成，其結果如表 3-1 所示。接著將此鑄錠切成厚 30mm 之厚板進行熱軋延，將鎂合金加熱至 200℃，roller 的溫度控制在 120℃，每道次軋延量為 0.5mm/pass，最後分別軋成 3mm、4mm 及 5mm 厚的板材，並根據公式(3-1)計算出軋延量分別為 90%、87%及 83%。軋延量的計算方式通常以厚度減少的百分比表示：

$$\text{加工量}(\%) = \frac{t-t'}{t} \times 100 \quad (3-1)$$

其中 t 及 t' 分別為室溫軋延前與室溫軋延後的試片厚度。本研究所有熱軋延(as hot-rolled)條件之 LZ141 合金皆採用熱軋延 90%(3mm 厚)之板材。

#### 3-1-2 LZ171 合金

本研究中所使用之 LZ171 合金是由同 LZ141 合金熔鑄的工廠所提供，其熔煉之過程與 LZ141 合金相同，先於充入 Ar 的真空感應爐中混合熔煉高純度的鎂、鋅及少量鋁，接著加入特定量之鋰，再將熔融態之合金澆鑄於一圓柱型鋼模中進行鑄造，製造出直徑 172mm，長約 330mm 之圓形鑄錠。切取 30mm 之厚板，再進行與 LZ141 合金相同條件之熱軋延，得到厚度 3mm 與 10mm 之板材，軋延量分別為 90%與 67%。同樣利用 ICP-AES 分析剛取得之 LZ171 鎂鋰合金的主要化學元素組成，其結果列於表 3-2 中。本研究所有熱軋延(as hot-rolled)條件之 LZ171 合金皆採用熱軋延 90%(3mm 厚)之板材。

### 3-1-3 LAZ1110 合金

本研究所使用之 LAZ1110 鎂合金，同樣在 Ar 保護氣體下進行熔煉，以真空感應熔煉(vacuum induction melting, VIM)高純度之鎂、鋁及鋅，並澆鑄於圓柱形鋼模內，製成一直徑為 203.2mm，長為 450mm 之鑄錠。利用 ICP-AES 測得此鑄錠的化學元素組成，如表 3-3 所示。接著將此鑄錠在 350°C 下作均質化處理 12hr，並於 210°C 下進行高溫擠製成厚度 5mm，寬 95mm 之板材，並根據公式(3-2)計算出此 LAZ1110 鎂合金的擠型比約為 68.3:1。其中 w 與 t 分別為擠製成形板材後之寬度(95mm)與厚度(5mm)，d 為鑄錠之直徑(203.2mm)。

$$E. R. = \frac{1}{4} \pi d^2 / w \times t \quad (3-2)$$

### 3-2 實驗流程

圖 3-1 與 3-2 分別為 LZ141 與 LZ171 鎂合金的實驗流程圖，剛取得之材料皆為熱軋延之板材。本研究為了追求超輕質高制振能之鎂合金，而添加高含量的鋰元素，但因此犧牲其機械強度性質。為改善此問題，針對鎂鋰合金施以固溶強化及(或)不同程度的室溫室溫軋延，藉此探討鎂鋰合金顯微結構的改變對機械性質之影響，同時使用動態機械分析儀(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)測量其制振能的變化，並針對其制振峰與高溫制振背景值(HTDB)進行數據分析及求其活化能，並了解在常溫附近合金之制振能其達高制振能材料(high damping material, HDM)之條件。圖 3-3 則為 LAZ1110 合金之實驗流程圖，為探討其在室溫時效之強化機制，對 LAZ1110 合金進行固溶處理及室溫軋延，並於室溫時效不同時間之後，進行強度與硬度試驗，並以 XRD 分析其顯微組織。

### 3-3 密度測量

本研究利用阿基米德原理(Archimedes' Principle)，測量 LZ141 與 LZ171 合金之密度。以阿基米德原理測量密度之步驟如下所述[54]：

(1)以電子天秤測量試片在空氣中的重量，稱為  $W_{air}$ 。

(2)將試片浸於油浴中，並在真空皿中抽真空 30 分鐘以上，直到油面不再冒氣泡為止。洩真空，取出試片並輕輕拭去表面多餘殘油，秤量試片重量，稱作  $W_{oil}$ 。

滲油之目的主要為排除材料表面孔洞對密度造成之誤差。

(3)將步驟(2)之滲油試片浸入水中秤重，稱之  $W_{water}$ 。

(4)根據阿基米德原理之公式，即可算出合金的真實密度  $\rho$ ：

$$\rho = \frac{W_{air}}{W_{oil} - W_{water}} \quad (3-3)$$

### 3-4 室溫軋延

本研究中所使用之軋延機為日本大東(DAITO)株式會社所生產，型號 DBR150×200 2HI-MILL 軋延機。在室溫之下軋延鎂鋰合金時，為了避免試片產生裂痕，以及保護軋延機的滾輪(roller)，每道次的軋延量為 0.7mm 或以下，在開始軋延之前，必須在滾輪上均勻塗上潤滑油，滾輪轉速皆固定在 10m/min。為避免滾輪高度的不均造成厚度的誤差，每個軋延道次之間須將試片翻面。由鎂鋰合金二元平衡相圖(圖 2-7)可知，Mg-14wt.%Li 及 Mg-17wt.%Li 合金皆為單一 BCC 相結構，Mg-11wt.%Li 則具有少量的  $\alpha$  相析出(HCP 結構)，在室溫下皆具有優良之加工性。本實驗對鎂鋰合金進行不同程度之室溫軋延，並依式(3-1)計算其加工量分別達到 55%、70%、80%及 85%等。

### 3-5 固溶處理

為了消除 LZ141 及 LZ171 鎂合金晶界上阻礙晶界滑移的析出物，進而提升其制振性質，以及研究 LAZ1110 合金之時效行為，因而針對各合金進行固溶處理(solid-solution treatment)。進行固溶處理時，為避免試片被鹽浴腐蝕等問題，必須先將試片置於抽真空之石英管中並以乙炔焰封管，封管後的試片浸於鹽浴爐中作固溶處理，待時間一到便立刻將試片投入水中水淬。本研究中 LZ141 合金的固溶條件為 400°C×40min，LZ171 合金為 350°C×1hr，LAZ1110 則為 400°C×20min。

### 3-6 顯微組織觀察

本研究所使用之鎂鋰合金的熔點皆在 600°C 以下，因此作金相實驗鑲埋試片時為避免試片受到高溫之影響而改變其顯微組織，在本實驗中皆採用冷鑲埋處理。鑲埋好的試片依序以#600、#1200、#2000 的金鋼砂紙研磨過，接著再以粒徑為 1 $\mu$ m、0.3 $\mu$ m 及 0.05 $\mu$ m 之氧化鋁粉進行拋光，直到試片表面呈現鏡面。因鎂鋰合金極易氧化，拋光後的試片需盡快進行金相腐蝕。Mg-14wt.%Li 及 Mg-17wt.%Li 合金之腐蝕液為 3% Nital，成分如表 3-4 所示，LZ141 合金腐蝕時間需 8 秒，LZ171 則只需 4 秒。而 LAZ1110 合金之腐蝕液配方如表 3-5 所示，腐蝕時間為 4 秒。腐蝕完畢以酒精清洗試片表面並盡快用熱風吹乾，接著以 Nikon 光學顯微鏡 (optical microscope, OM) 進行表面觀察，放大倍率有 50X、100X、200X 及 400X 等。若需要以更高倍率作詳細的觀察，則使用 JEOL JSM6510 掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 觀察之。

### 3-7 XRD 分析

XRD 分析所使用的試片尺寸約為 10mm×10mm，將試片切取至適當大小後，以#2000 之砂紙研磨表面，再用粒徑 1 $\mu$ m 之氧化鋁粉進行拋光。本研究使用 Rigaku-UltimaIV TTRAXIII 型之 X 光繞射分析儀 (X-ray Diffractometer, XRD)，X 光的光源為銅靶所產生之 K $\alpha$  X-ray，操作電壓為 50kV，電流為 300mA，掃描之 2 $\theta$  角度由 20°至 80°，掃描速度為 4°/min。繞射結果與 JCPDS 資料庫比對，以了解鎂鋰合金經各種處理後所產生之結構改變。

### 3-8 DMA 測量分析

在本研究中最主要的部份為制振能之研究，使用的是動態機械分析儀 (dynamic mechanical analyzer, DMA)，將試片安裝於夾具上進行變頻、變溫之測試，以量測 LZ141 及 LZ171 合金的阻尼特性。本研究所使用的 DMA 儀器為美國 TA Instrument 出產之 DMA2980，操作之振幅可介於 1 $\mu$ m 至 50 $\mu$ m 之間，頻率可由 0.1Hz 改變至 100Hz，在此範圍之內量測材料之剛性(stiffness)與能量散失

(energy dissipation)。

### 3-8-1 DMA2980 儀器架構

DMA2980 之主機外觀如圖 3-4 所示，其包含的主要配件及其功能如下：

1. DMA 主體：包含 DMA 內建之介面控制電子原件、電磁閥等。
2. 操作面板：提供操作者控制並監視 DMA 之性能。
3. 顯示面板：用以監視儀器的狀態(如升/降溫、待命、實驗完成等)及操作參數(如溫度、位置等)。
4. 爐體組件：包圍著夾具組件並對試片進行加熱或冷卻。爐體內之溫度，是由 CHROMEL®/ALUMEL®熱電偶測定之，它位於試片側邊及下方。
5. 夾具組件：為了能測試多樣材料及進行各種性質測試，可更換不同的夾具組件。主要的夾具有三點彎曲式、單/雙懸臂式、薄膜/纖維拉伸、壓縮、穿刺、與剪切式等。圖 3-5 為本研究所使用之單/雙懸臂模式夾具。
6. CHROMEL®/ALUMEL®熱電偶：測定試片溫度，並透過傳輸至螢幕顯示。
7. 機械部分外殼：包圍著空氣軸承、光學編碼器、驅動馬達以及其他相關之電子儀器裝置。

除了 DMA 主機之外還有另外兩項重要組件，其一為氣體冷卻裝置(gas cooling accessory, GCA)，如圖 3-6 所示，它連接 DMA 本體與液態氮儲桶，填充液態氮以控制爐體溫度，使 DMA 能進行一定升/降溫速率之低溫試驗。另一個組件為空氣壓縮機(air compressor accessory, ACA)，主要功能是為 DMA 中的空氣軸承提供壓縮空氣，以便驅動夾具的活動部位。

### 3-8-2 DMA2980 實驗參數設定

表 3-6 列出 DMA2980 的部分操作參數規範。於本研究中，使用 DMA2980 做鎂合金之阻尼性質測試時，最常使用之測量方式為升溫掃描，LZ141 合金皆以 0~300°C 掃描，而 LZ171 因熔點較低，測設溫度設定在-50~200°C。以 LZ141 合金為例，設定之實驗流程如下：

- (1) 降溫至 0°C，並達平衡。
- (2) 於 0°C 持溫一分鐘。
- (3) 以每分鐘 3°C 之升溫速率，由 0°C 穩定的升溫至 300°C。

於本實驗中，為增加數據的可靠度，實驗過程中的操作振幅皆固定為 15 $\mu$ m，應變振幅(strain amplitude,  $\epsilon_a$ )皆控制在 $(1.8\pm 0.1)\times 10^{-4}$ ，以避免因為應變振幅之改變而影響實驗的進行。

### 3-8-3 夾具選擇之考量

對於中等硬度且具有高制振能的材料來說（例如熱固性樹脂、非定形彈性體或本研究之鎂合金等），使用單/雙懸臂是最普遍之選擇。圖 3-7 即為 DMA 測試所用之單/雙懸臂夾具示意圖。除了考慮到單懸臂所需的試片長度較小之外，雙懸臂方式較適合於軟質彈性體與受支撐之流動樹脂，而單懸臂則較適合非晶質聚合物與通過玻璃轉換溫度區域之彈性體，因此本實驗中選擇單懸臂夾具來使用。

### 3-8-4 DMA 試片之製備

最適用於單懸臂夾具之試片為具有均勻長、寬和厚度的矩形試片，通常適用之長度範圍為 35-60mm，寬度為 5-7mm，厚度則是 1.0-1.6mm，且試片的長度對厚度之比值以大於 10 為佳。本研究之試片皆固定在 35 $\times$ 5 $\times$ 1.3(mm<sup>3</sup>)。試片經過適當之切削後，以#2000 之砂紙將試片之毛邊磨平，並盡可能將試片各處之寬度與厚度誤差控制在 0.03mm 以內。於本研究中，若非刻意提及，所有試片皆沿著軋延方向(rolling direction, RD)切取。此外，本研究中每一次 DMA 測試均使用新的試片，其原因為鎂鋁合金為低熔點金屬，在每一次升溫測試中等同於對鎂合金做一次熱處理，而改變其顯微組織。

### 3-9 維氏硬度測試(Micro-Vickers Hardness Test)

本研究使用 Mitutoyo Hardness HM 硬度試驗機來進行維氏硬度量測，以觀察鎂合金在各種處理條件下其硬度值之變化。測試時所施加之荷重為 100g，loading 時間設定為 15 秒。每個試片皆隨機選擇 10 個位置點進行測試，須注意每個測試



點之間不得太靠近以免受到影響。取得結果後，去除最大與最小的硬度值，再將剩餘的 8 個 Hv 值取平均值及其 deviation 並記錄之。

### 3-10 拉伸試驗

本研究中所作之拉伸試驗，使用的拉伸機為日本 SHIMADZU 公司 AG-IS 50kN 型之拉伸試驗機，其示意圖如圖 3-8 所示。拉伸之試片根據 ASTM E8 之標準制作，試片皆沿軋延方向(RD)切取，如圖 3-9 所示，拉伸試片在使用前須先以 #2000 之砂紙磨除菱角毛邊，避免表面裂紋。拉伸時採用 stroke control 的方式，設定夾具之最大位移量為 1mm/min (strain rate 為  $8.3 \times 10^{-4}$ ) 之拉伸速率，荷重為 10kN，於室溫下進行拉伸試驗。拉伸試驗在進行時，拉伸試驗機所配置之電腦會將所測得之 stroke 移動量以及 force 大小之數據儲存。實驗結束後，利用電腦儲存之 stroke(夾具總位移量)數據除以 gauge length (20mm) 並求得 strain，同時亦計算經測試後之 force 除以拉伸試片之截面積以求得 stress，將計算後之 strain 與 stress 利用繪圖軟體繪製成拉伸曲線。

表 3-1 經由 ICP-AES 測得之 LZ141 合金主要化學元素組成。

LZ141	Mg	Li	Al	Zn
wt. %	Balance	14.09	0.015	0.599
at. %	Balance	36.58	0.01	0.165

表 3-2 經由 ICP-AES 測得之 LZ171 合金主要化學元素組成。

LZ171	Mg	Li	Al	Zn
wt. %	Balance	16.17	0.049	0.602
at. %	Balance	41.38	0.031	0.158

表 3-3 經由 ICP-AES 測得之 LAZ1110 合金主要化學元素組成。

LAZ1110	Mg	Li	Al	Zn
wt. %	Balance	10.54	1.106	0.383
at. %	Balance	29.29	0.791	0.113

表 3-4 LZ141 與 LZ171 合金之金相腐蝕液配方

Alloy	Nitric acid	Ethyl alcohol
LZ141	3ml	97ml
LZ171	3ml	97ml

表 3-5 LAZ1110 合金之金相腐蝕液配方

Alloy	Picric acid	Acetic acid	Water	Ethyl alcohol
LAZ1110	1ml	1ml	1ml	7ml

表 3-6 TA Instrument 出產之 DMA 2980 的部分儀器規範

施測氣氛	受控制之惰性氣體或空氣穩流
荷重	0.001 ~ 18N
溫度範圍	-145 ~ 600°C
升溫速率	0.1 ~ 50°C/min
降溫速率	0.1 ~ 10°C/min
持溫穩定度	±0.1°C above 50°C ±1.0°C below 50°C
頻率範圍	0.01 ~ 200Hz
模數範圍	$10^3 \sim 3 \times 10^{12}$ Pa
tanδ 值之範圍	0.0001 ~ 10
tanδ 值之精確度	0.00001

圖 3-1 LZ141 合金研究之實驗流程圖。

圖 3-2 LZ171 合金研究之實驗流程圖。

圖 3-3 LAZ1110 合金研究之實驗流程圖。

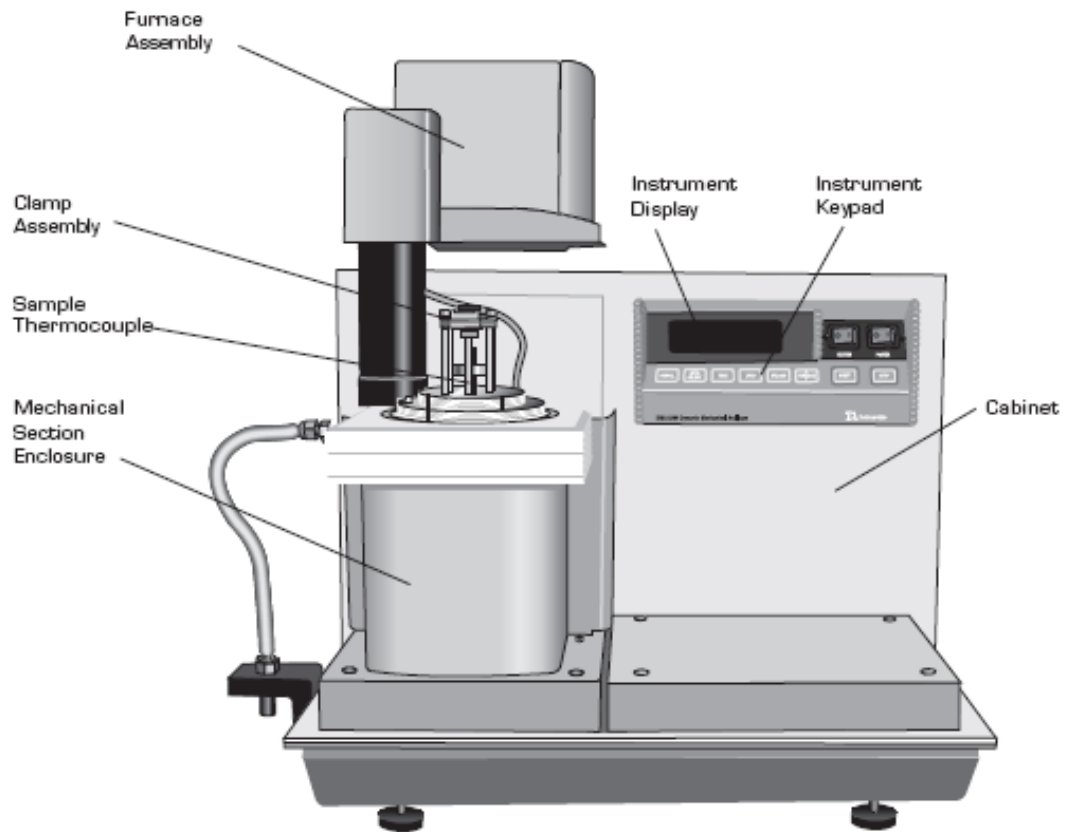


圖 3-4 DMA2980 主機外觀。

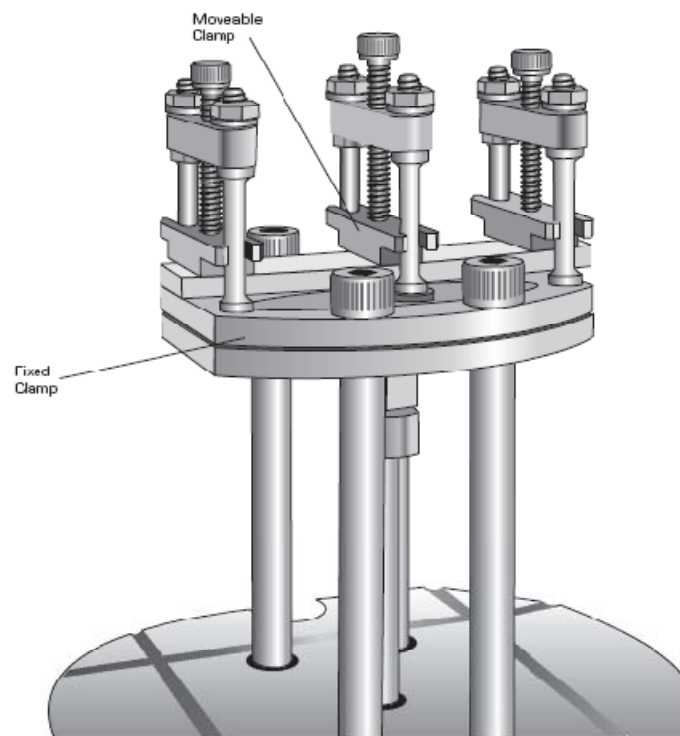


圖 3-5 DMA 之標準懸臂夾具。

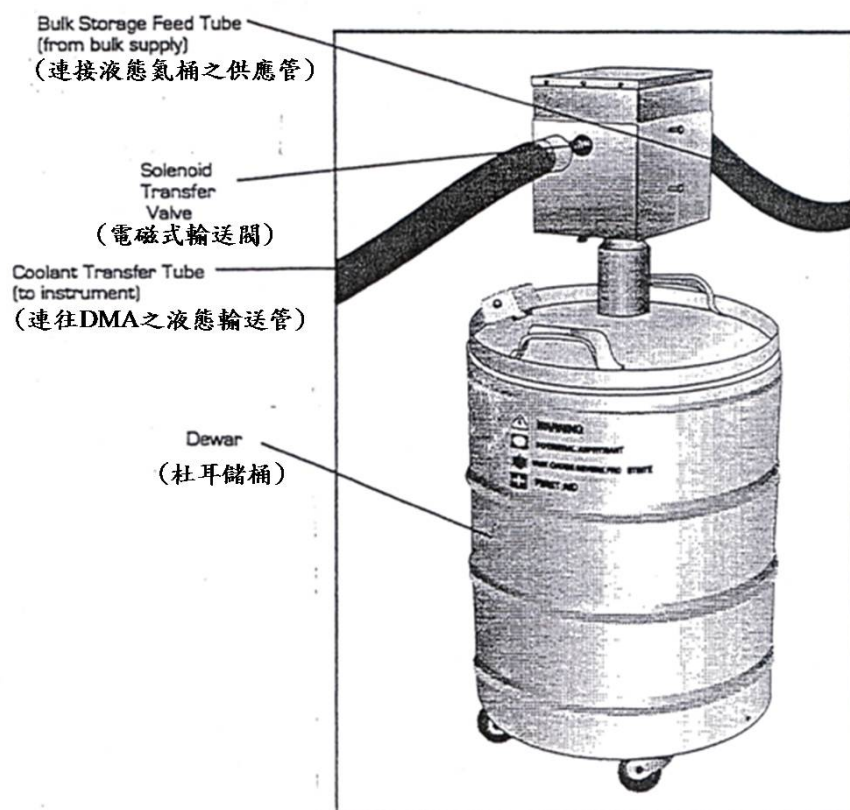


圖 3-6 DMA 之氣體冷卻組件(GCA)。

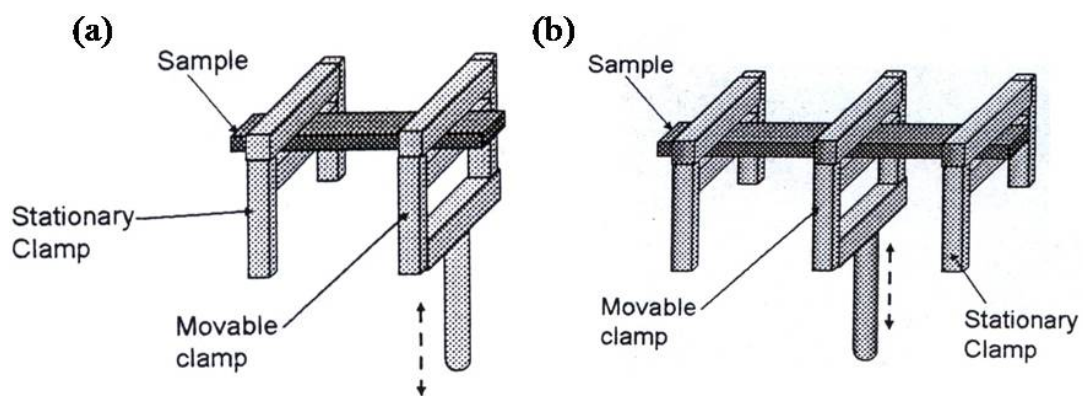


圖 3-7 DMA(a)單懸臂 (b)雙懸臂夾具示意圖。



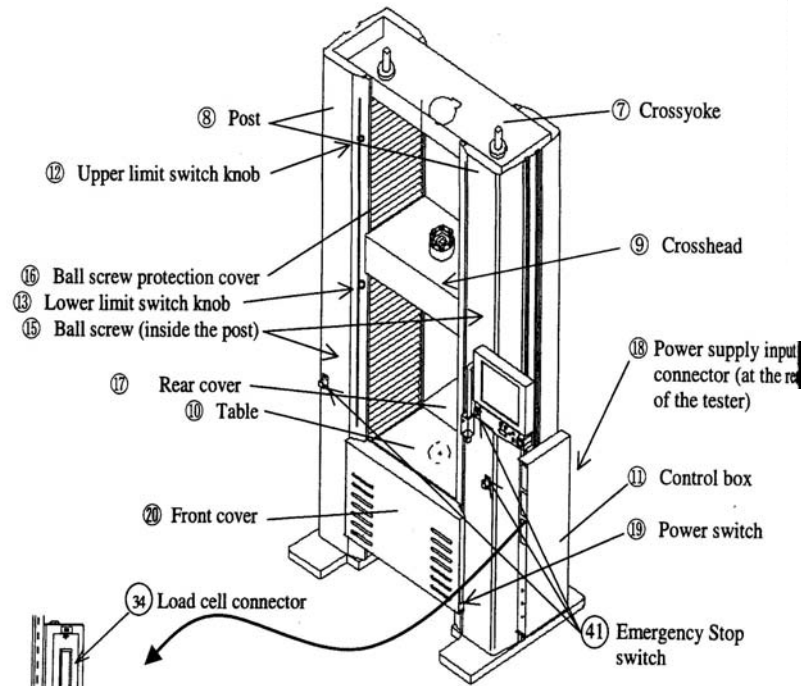


Fig. 3.1a Main Parts of the AG-IS MO Series (Floor-type) Main frame

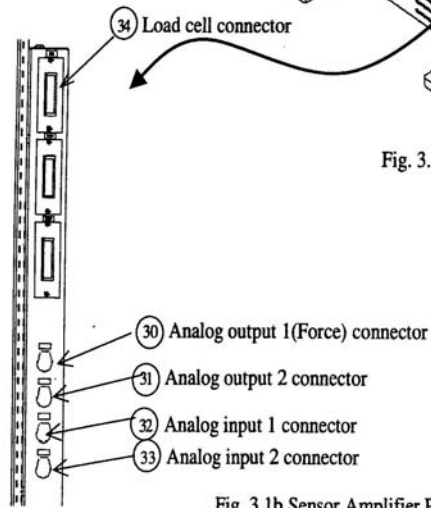
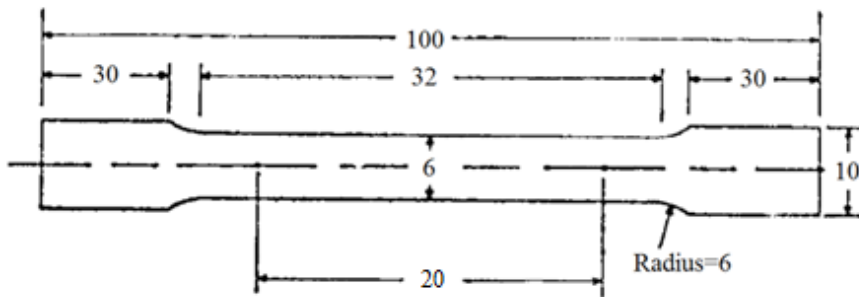


Fig. 3.1b Sensor Amplifier Panel for the AG-IS MO Series (Floor-type)

圖 3-8 拉伸試驗機示意圖。



單位：mm

圖 3-9 拉伸試片規格[55]。



## 第四章 Mg-14wt.%Li-1wt.%Zn 合金之探討

本章將針對 Mg-14.09Li-0.6Zn(wt.%), 依據 ASTM 之規範命名為 LZ141 鎂鋰合金之制振能及機械性質作一探討。本實驗室去年便針對 LZ141 合金之制振能作初步之研究, 探討室溫軋延及固溶處理對 LZ141 鎂鋰合金之強度及制振能的影響[6], 該研究採用 as-casted 之 LZ141 合金材。本章主要接續去年 LZ141 之研究, 採用工業界常使用之熱軋延板材, 以去除鑄錠中的氣孔, 並繼續探討 LZ141 鎂鋰合金經固溶強化及(或)室溫軋延後之機械性質及制振能的表現。

### 4-1 熱軋延(Hot-rolled)之 LZ141 板材

#### 4-1-1 密度量測

本節利用阿基米德原理, 依 3-3 節所提之方法量測熱軋延後 LZ141 合金的密度, 其結果如表 4-1 所示。熱軋延後之 LZ141 合金的密度為  $1.390 \text{ g/cm}^3$ , 較 as-casted 之 LZ141 的  $1.379 \text{ g/cm}^3$  略為提高, 顯示 as-casted 之鑄錠含有較多的氣孔, 經熱軋延後 LZ141 合金材內的氣孔密合, 因此其密度略為增加。相較於純鎂(比重  $1.74 \text{ g/cm}^3$ )及一般商用鎂合金如 AZ80(比重  $1.802 \text{ g/cm}^3$ [5]), LZ141 合金明顯具有超輕質之特性, 若能針對此合金作深入研究, 提升其機械性質與制振能, 將可更加擴增其應用範圍。

#### 4-1-2 顯微組織觀察與機械性質測試

圖 4-1 為熱軋延之 LZ141 合金由光學顯微鏡所觀察到的金相, 箭頭所指方向為軋延方向。由圖 4-1 可知, 經熱軋延後, LZ141 合金之晶界無法明顯分辨, 但可看出晶粒粗大且延著軋延方向被拉長, 並可觀察到大量的滑移帶。圖 4-2 為 LZ141 合金之 XRD 圖, 由  $20^\circ$  以每分鐘 4 度之速率掃描至  $80^\circ$ 。其中圖 4-2(a) 為 as-casted LZ141 合金, 由 XRD 結果可發現 LZ141 合金主要為  $\beta$  相結構, 並具有  $(110)_\beta$  的優選方向, 此外, 在  $37^\circ$  左右可發現一  $\alpha$  相繞射峰。利用 SEM 觀察 as-casted LZ141 合金之金相, 如圖 4-3 所示, 可發現到在晶界有少許  $\alpha$  相的析出,

如箭頭所標示。由鎂鋰合金之二元平衡相圖(圖 2-7)可知，Mg-14wt.%Li 合金應為單一  $\beta$  相結構，但由 XRD 結果仍可發現微量的  $\alpha$  相的存在，由此可知，as-casted LZ141 合金具有  $\alpha+\beta$  兩相，其中  $\alpha$  相難以完全消除，此現象亦於 T. Liu 的 LA141 (Mg-14wt.%Li-1wt.%Al)合金研究中觀察到，但未說明其原因[56]。圖 4-2(b-d)則是 LZ141 合金熱軋延板材上不同方位的 X-ray 繞射圖，左方為其方位示意圖。經過熱軋延之後，板材表面出現  $(200)_\beta$  的優選方位， $(211)_\beta$  繞射峰強度也提升許多；而在板材橫截面及側面之優選方向皆為  $(110)_\beta$ ，同 as-casted 者。經過熱軋延之後仍可見到  $(100)_\alpha$ 、 $(002)_\alpha$  等  $\alpha$  相繞射峰的存在，顯示無法藉由熱軋延除去  $\alpha$  相析出物。熱軋延之 LZ141 合金硬度為  $45.5\pm 1.4\text{Hv}$ ，相較於 as-casted 者之  $41.6\pm 0.6\text{Hv}$  稍微提升了一些。

### 4-1-3 制振能試驗

圖 4-4 為熱軋延之 LZ141 合金於振動頻率 1Hz 之下，作  $0\sim 300^\circ\text{C}$  之溫度掃描制振能測試，同時附上 as-casted LZ141 者的  $\tan\delta$  曲線作為比較[6]，兩者應變振幅皆控制在  $(1.8\pm 0.1)\times 10^{-4}$ 。由圖 4-4 可發現 LZ141 合金在  $50^\circ\text{C}$  附近有一  $P_1$  制振峰，於鎂合金中一般認為  $P_1$  峰是由於差排的移動所產生[57, 58]，經過熱軋延後提高了 LZ141 合金內之差排密度，因此稍微提高了  $P_1$  峰之制振能。此外，熱軋延對於  $P_2$  峰(約  $180^\circ\text{C}$ )附近的  $\tan\delta$  值有明顯的提升效果， $P_2$  峰之形成原因普遍認為是由於晶界滑移所造成[45, 59]，主要原因為熱軋延導入大量的缺陷(參見圖 4-1)，因此在 DMA 升溫測試時，於  $180^\circ\text{C}$  附近時發生再結晶，提供更多可滑移之晶界，使得熱軋延之 LZ141 合金在  $P_2$  峰附近的制振能大幅的提升，此現象亦在去年的室溫軋延之 LZ141 合金中探討過[6]。

### 4-1-4 頻率對熱軋延 LZ141 合金制振能的影響

在 DMA 的測試中，振動頻率為最常改變之操作參數之一，藉由施加不同的振動頻率可觀察其對材料制振能的影響，甚至可由制振峰溫度隨頻率改變的趨勢，計算出形成該制振峰之活化能(activation energy)。圖 4-5 為熱軋延之 LZ141 合金

經由不同頻率之 DMA 測試，所得之  $\tan\delta$  值對溫度的曲線疊圖。測試的頻率分別為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz，應變振幅皆固定在  $(1.8\pm 0.1)\times 10^{-4}$ ，每一次測試皆使用新的試片，厚度與寬度之誤差值控制在 0.03mm 以下，且試片之方向皆為平行軋延方向切取(RD)。由圖 4-5 可發現 LZ141 合金之  $\tan\delta$  值大致上隨著頻率的下降而提升，即在固定的溫度之下，較低頻率者具有較良好之制振性質。此外，觀察  $P_1$  與  $P_2$  峰的峰值溫度，可發現其峰值溫度明顯隨著頻率的增加而漸往高溫移動，此趨勢正符合熱活化機制的弛豫(relaxation)現象，對於熱活化過程，其弛豫時間(relaxation time,  $\tau$ )對溫度的變化皆遵循 Arrhenius 法則[60]：

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right) \quad (4-1)$$

其中  $H$  為活化能， $\tau_0$  為弛豫常數， $k$  為 Boltzmann 常數， $T$  為絕對溫度。若將式(4-1)兩邊倒數並取自然對數則可得下列式子：

$$\ln(\tau^{-1}) = \ln(\tau_0^{-1}) - \frac{H}{kT} \quad (4-2)$$

另外，於峰頂處  $\omega\tau = 1$ ， $\omega$  為角頻率( $\omega = 2\pi f$ ， $f$  為振動頻率)。取圖 4-5 中不同頻率  $P_1$  峰峰頂的絕對溫度之倒數  $1000/T_{P_1}$  作為橫座標，再對施加頻率  $\omega$  取自然對數後計算出  $\ln \omega$  值，並以  $\ln \omega$  值為縱座標作圖，計算出各項的參數列於表 4-2 中，其計算結果如圖 4-6 所示，圖中並附上 as-casted LZ141 合金者[6]作為比較。由圖 4-6 中趨勢線的斜率及縱軸截距，可求得熱軋延 LZ141 合金之  $P_1$  峰活化能  $H=0.898\text{eV}$  及  $\tau_0=1.49\times 10^{-15}\text{ sec}$ ，而 as-casted LZ141 合金之  $P_1$  峰活化能  $H=1.019\text{eV}$ 、 $\tau_0=2.42\times 10^{-17}\text{ sec}$ ，顯示經過熱軋延之後，由於缺陷的導入，能夠降低形成  $P_1$  制振峰所需之活化能。此外，圖 4-5 中的  $P_2$  峰具有與  $P_1$  峰相同之趨勢，即峰頂隨著頻率增加而漸往高溫移動，如此可照前述之方法計算出  $P_2$  制振峰之活化能，計算結果如圖 4-7 所示，熱軋延 LZ141 合金之  $P_2$  制振峰活化能  $H=4.007\text{eV}$ ， $\tau_0=6.17\times 10^{-46}\text{ sec}$ 。若與去年所作 as-casted LZ141 合金經過室溫軋延之  $P_2$  峰活化能  $H=2.22\text{eV}$  相比，熱軋延者之活化能較高，推測其原因為冷加工者儲存能較高，促使 LZ141 合金在較低溫便完全再結晶(約  $150^\circ\text{C}$  附近)，具有較多可滑移之晶界；

熱軋延之 LZ141 因儲存能較小， $P_2$  峰約在  $180^{\circ}\text{C}$  左右，且發生再結晶時成核之位置較少，因此其  $P_2$  峰活化能較高。

## 4-2 室溫軋延之 LZ141 合金材

由前一節之結果可知，熱軋延對於 LZ141 鎂鋰合金的強化效果有限，且對於室溫附近的制振能並無法明顯改善。因此，本節為有效改善 LZ141 合金之強度及進一步提升其制振性質，擬用在室溫下軋延之方法來強化 as hot-rolled 之 LZ141 合金，並研究冷加工對其制振能之影響。

### 4-2-1 顯微組織觀察與硬度試驗

As hot-rolled 之 LZ141 合金經過室溫軋延 55% 及 70% 後之金相如圖 4-8 所示。室溫軋延 55% 者為使用 3mm 厚之熱軋延板材(熱軋延量為 90%)，70% 者則是使用 5mm 厚之板材(熱軋延量 87%)。由圖 4-8 可發現經過大量的冷加工，晶粒變得細長且破碎，成為纖維狀組織。圖 4-9 為 LZ141 合金經過室溫軋延 70% 後之 XRD 繞射結果，掃描速度為每分鐘 4 度。與圖 4-2(a) 比較可發現，原本 as-casted LZ141 之優選方向  $(110)_{\beta}$  經過室溫軋延 70% 後已大幅下降，取而代之的為  $52^{\circ}$  附近之  $(200)_{\beta}$  相。經過室溫軋延 55% 後，由於加工硬化之結果，LZ141 合金之硬度由剛取得之  $45.5 \pm 1.4\text{Hv}$  提高至  $50.7 \pm 1.5\text{Hv}$ ，但後續隨著軋延量提高，硬度變化並不大，室溫軋延 70% 之 LZ141 合金硬度約為  $51.6 \pm 1.5\text{Hv}$ 。LZ141 合金經 55% 及 70% 之室溫軋延後，其抗拉曲線如圖 4-10，該圖並附上熱軋延者作為比較。由圖 4-10 可知，經過室溫軋延 55%，由於差排的導入，LZ141 合金之抗拉強度可提升至 158MPa，而當冷加工量提高至 70% 時，其抗拉強度更可提升至 170MPa。

### 4-2-2 室溫軋延對 LZ141 合金制振能之影響

圖 4-11 為 LZ141 合金板材經過室溫軋延 55% 及 70% 之制振能曲線疊圖，同時附上熱軋延者作為比較，振動頻率皆為 1Hz，應變振幅均控制在  $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-4}$ ，試片皆為 RD 方向。由圖 4-11(a) 可發現，經過室溫軋延後 LZ141 合金之  $P_2$  峰明

顯往低溫移動，甚至於  $P_2$  峰之肩部(shoulder)與  $P_1$  峰重疊而使  $P_1$  峰變的較不易分辨，顯示冷加工可導入較高的儲存能，致使 LZ141 合金在較低的溫度發生再結晶現象，此外， $P_2$  峰之大小與冷加工量的大小沒有一正比的關係。圖 4-11(b)為(a)圖中 0~100°C 區間放大圖，由圖 4-11(b)可觀察到，室溫軋延 55% 有助於提升 LZ141 合金於  $P_1$  峰附近之制振能，由此可知室溫軋延導入較多的差排對室溫之制振能有正面的影響，能使 LZ141 合金達 HDM ( $\tan\delta=0.025$ ) 之標準溫度由 91.2°C (熱軋延者) 下降至 41.5°C。而室溫軋延 70% 者在室溫制振能反而變差，推測其原因可能為冷加工量過大，差排糾結而不易移動，對低溫制振能有不利的影響。但由於室溫軋延造成  $P_2$  峰往低溫移動而連帶提升了  $P_1$  峰附近的制振能，而使得室溫軋延 70% 之 LZ141 合金約在 50.6°C 即可達到 HDM 之標準。而去年的 LZ141 鎂鋁合金研究中也同樣發現室溫軋延量對於室溫附近的制振能有一最適值，過高的冷加工量反而有不良之影響[6]。

#### 4-2-3 室溫軋延後頻率對 LZ141 合金制振能之影響

由上一節的結果得知當室溫軋延量為 55% 時可改善室溫附近之制振能，但為能進一步提升 LZ141 合金之強度，本節採用室溫軋延 70% 者，透過改變不同的振動頻率以尋找於室溫達 HDM 標準之方法。圖 4-12 為 LZ141 合金經 70% 室溫軋延後，分別於 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz 等不同振動頻率下作 DMA 升溫測試之曲線疊圖，每次之測試均使用新的試片，每個試片的厚度與寬度誤差不得超過  $\pm 0.03\text{mm}$ ，應變振幅均控制在  $(1.8 \pm 0.1) \times 10^{-4}$  之內。由圖 4-12 可知，室溫軋延 70% 之 LZ141 合金的制振能隨著頻率降低而有規律的上升，顯示制振能與振動頻率具有一反向關係。當施加頻率為 0.1Hz 時，達 HDM 標準之溫度為 18.4°C，而當頻率提高至 0.5Hz 時，達 HDM 標準之溫度則上升至 41°C 左右。此外，由圖 4-12 可觀察到經過室溫軋延 70% 後 LZ141 合金的  $P_2$  峰隨著頻率的上升而漸往高溫移動之現象，此現象正與 4-1-4 節所提到的 Arrhenius 熱活化機制相符，因此，依循 4-1-4 節之作法，取角頻率( $\omega$ )之自然對數為縱座標， $T_{p2}$  之絕對溫度

倒數為橫座標作圖，其結果如圖 4-13 所示。由圖中最適直線之斜率可求出室溫軋延 70%之 LZ141 合金的  $P_2$  峰活化能  $H=3.234\text{eV}$ ，弛豫時間  $\tau_0=3.5\times 10^{-40}\text{ sec}$ 。此值與 4-1-4 節中，熱軋延 LZ141 合金之  $P_2$  峰活化能  $H=4.007\text{eV}$  相比較顯得較低，推測其原因為室溫軋延所造成之加工儲存能較大，可提高 DMA 升溫測試過程中再結晶的驅動力，再結晶速度較快，因此，在  $P_2$  峰溫度附近可滑移之晶界較多，因而可降低形成  $P_2$  峰所需之活化能。

### 4-3 固溶處理後再經室溫軋延之 LZ141 合金

於鎂鋰合金二元平衡相圖(圖 2-7)中，Mg-14wt.%Li 合金應為單一  $\beta$  相，但由 XRD 分析(圖 4-2)及 SEM 所觀察到之金相(圖 4-3)結果可知 LZ141 合金含有微量的  $\alpha$  相析出，因此本節將利用固溶處理來消除析出在晶界之  $\alpha$  相及其他可能的析出物。由去年之研究結果中得知，LZ141 合金經固溶處理後減少了晶界上的  $\alpha$  相，而使晶界較容易滑移，因此可提升  $P_2$  峰的制振能，但是固溶處理卻對室溫附近的制振能有負面之影響[6]。因此，本節擬用  $400^\circ\text{C}\times 40\text{min}$  固溶強化之後再經過冷加工，使能導入較多的差排，並期望能提升 LZ141 合金之整體制振能與機械性質。

#### 4-3-1 固溶處理之 LZ141 合金性質

圖 4-14 為 LZ141 合金在鹽浴爐中經過  $400^\circ\text{C}$  固溶 40 分鐘後，直接水淬之金相圖，不同於熱軋延後之金相(圖 4-1)，LZ141 合金已完全再結晶成為等軸之晶粒，根據 ASTM E112 之方法計算，其平均晶粒大小為  $156.3\mu\text{m}$ 。此外由圖 4-15 之 XRD 繞射結果，可發現已沒有  $\alpha$  相之存在，觀察其優選方向，原本軋延後的  $(200)_\beta$  優選方向已完全消失，變成與 as-casted 相同之  $(110)_\beta$  方向。經過固溶處理後之 LZ141 合金的硬度稍微下降至  $42.1\pm 1\text{Hv}$ ，其固溶處理後硬度下降的原因，推測是因為 LZ141 合金中析出物的量很少，固溶強化效果有限，且經過熱處理有將熱軋延板材退火之效果。固溶處理後之 LZ141 合金抗拉曲線如圖 4-16 所示，該圖同時附上熱軋延者作為比較。其抗拉強度下降至  $115\text{ MPa}$ ，但破斷時的伸長



率從 35.8% 大幅提升至 51.8%，其原因可能因固溶處理減少了晶界之  $\alpha$  相，且原本熱軋後被拉長的晶粒，經過熱處理後再結晶成為等軸之晶粒，使得在拉伸時晶界滑移較容易，也使得其應變量跟著提高。

在制振能方面，圖 4-17 為經  $400^{\circ}\text{C}\times 40\text{min}$  固溶處理後之 LZ141 合金的  $\tan\delta$  值對溫度曲線圖，同時附上熱軋之 LZ141 合金者以做為比較。經過固溶處理後，由於 LZ141 合金已再結晶完成，所以在 DMA 升溫測試過程中沒有再結晶所造成的多餘可滑移晶界，故無明顯的  $P_2$  制振峰，因此，單獨只做固溶處理對於 LZ141 合金之整體制振能並無正面幫助。若對固溶處理後之 LZ141 鎂鋁合金施以不同頻率之制振能測試，其結果如圖 4-18 所示。由圖 4-18 可看出，在較高頻率 ( $> 1\text{Hz}$ ) 之 DMA 測試之下， $\tan\delta$  值與頻率大小之間較無規律。此外，由圖 4-18 可觀察到固溶處理後之 LZ141 合金的  $P_1$  峰溫度有明顯隨著頻率上升而漸往高溫移動之趨勢，此現象正符合 4-1-4 節所提到的 Arrhenius 熱活化機制。因此，依循 4-1-4 節之作法，取角頻率  $\omega$  之自然對數為縱座標， $T_{p1}$  之絕對溫度倒數為橫座標作圖，並由圖中最適直線之斜率可求出固溶處理之 LZ141 合金的  $P_1$  峰活化能  $H=0.938\text{eV}$ ，弛豫時間  $\tau_0=4.2\times 10^{-16}\text{sec}$ 。LZ141 合金經固溶處理後之  $P_1$  峰活化能較熱軋者 ( $H=0.898\text{eV}$ ) 略為上升，其原因可能為固溶處理時 LZ141 有經過再結晶，差排密度大幅減少，因此需要較高的能量來形成以差排移動為主之  $P_1$  制振峰。

### 4-3-2 固溶處理再室溫軋延對 LZ141 合金機械性質之影響

為了改善 LZ141 合金在固溶處理後機械強度與制振能變差的問題，因此將固溶處理後之 LZ141 再施以室溫軋延，以期能改善此問題。圖 4-19 為 LZ141 合金經  $400^{\circ}\text{C}$  固溶處理 40 分鐘後，再經室溫軋延 55% 及 70% 之 LZ141 合金金相圖，圖中箭頭所指為軋延方向。由圖 4-19 可看出，經過冷加工，LZ141 合金之晶粒雖延著軋延方向被拉長，但形狀還是可以清楚分辨，仔細觀察晶粒內部可發現滑移帶的存在。圖 4-20 為 LZ141 合金經固溶處理及(或)不同程度室溫軋延之硬度

變化。由硬度測試結果可發現，雖然單只有固溶處理無法有效強化熱軋延之 LZ141 合金，但若固溶處理後再經室溫軋延，由硬度測試結果得知，與單純室溫軋延之 LZ141 相比仍具有固溶強化的效果，其能使硬度提升至約 54.7Hv。拉伸試驗之結果如圖 4-21 所示，該圖為室溫軋延 55%、70%及固溶處理再經室溫軋延 55%與 70%之 LZ141 合金之抗拉曲線。由圖 4-21 可知，經過固溶處理再室溫軋延者對於抗拉性質並無明顯幫助，其抗拉強度約為 159MPa，與直接室溫軋延者強度相當。

### 4-3-3 固溶處理再室溫軋延對 LZ141 合金制振能之影響

圖 4-22 為經固溶處理再室溫軋延 55%及 70%之 LZ141 合金，在振動頻率 1Hz 下作 DMA 升溫測試，其制振能對溫度的曲線疊圖。與熱軋延之 LZ141 相比，圖 4-22 者其整體之制振能皆有明顯地提升。由圖 4-22 可發現，室溫軋延量對 P<sub>2</sub> 峰附近之制振能變化趨勢與 4-2-2 節之結果相同，峰值之大小與室溫軋延量無相對關係，但是 P<sub>2</sub> 制振峰溫度隨著軋延量的增加而往低溫移動。圖 4-22(b)為圖(a)中 0-80°C 部分之放大圖，觀察室溫附近之制振能可知，固溶處理再室溫軋延可改善 P<sub>1</sub> 峰附近之制振能，且冷加工量 70%者又優於 55%者。推測其原因為，固溶處理令聚集在差排附近的雜質原子擴散而重新均勻分布，減少不純物的羈絆使得差排較容易移動，而隨著室溫軋延量的增加，導入更多的差排，因此可有效提升 LZ141 合金 P<sub>1</sub> 峰附近之制振能。隨著固溶處理後再室溫軋延之加工量的提升，LZ141 合金達 HDM 標準的溫度漸往低溫移動，當室溫軋延量為 70%時，制振能測試溫度(Hz=1)在約 24.9°C 即可達 HDM 標準(tanδ=0.025)。

由於經固溶處理再室溫軋延 70%之 LZ141 合金在室溫附近具有良好的制振能特性，因此，針對此處理條件的 LZ141 鎂鋰合金作不同頻率之 DMA 升溫測試，以探討其形成制振峰之活化能，其結果如圖 4-23 所示。每次測試均使用新的試片，試片之厚度誤差範圍皆控制在±0.03mm 之內。由圖 4-23 可發現，制振能曲線與前述其他針對 LZ141 合金所作之制振能測試曲線稍微不同，在 P<sub>1</sub> 峰與 P<sub>2</sub> 峰

之間(約 100°C)可觀察到制振能曲線有爬升的現象，在低頻之下更為明顯。此現象與過去的 LAZ1110 研究結果十分類似，具有  $P_1$ 、 $P_2$  及  $P_3$  三個制振峰，該研究中認為，在制振能升溫測試過程中具有三個制振峰，但  $P_3$  峰之形成原因並未確定[5]。由圖 4-23 之實驗結果，可分別求出 LZ141 合金經 400°C 固溶處理再室溫軋延 70%後，形成  $P_1$  與  $P_2$  峰之活化能，結果得出  $P_1$  峰活化能  $H=0.798\text{eV}$ ， $P_2$  峰活化能  $H=6.388\text{eV}$ 。LZ141 合金經不同固溶及(或)室溫軋延處理後，其形成  $P_1$  與  $P_2$  峰所需之活化能彙整於表 4-3。經固溶處理再室溫軋延之 LZ141 合金之  $P_1$  峰活化能較低之原因，推測與前述之減少差排之羈絆有關，而  $P_2$  峰活化能大幅提升之原因還不清楚，可能與 100°C 附近出現之  $P_3$  制振峰有關。

#### 4-4 高溫至振背景值(HTDB)之探討

目前已知純鎂與鎂合金(以  $\alpha$  相為主)於室溫下之制振能主要來自差排在 HCP 基面上的移動，差排移動的同時也受到不純物原子之羈絆(pinning)而影響鎂合金在室溫的制振能[36, 39, 57]。然而，鎂合金在高溫時其機械強度會急遽下降[61, 62]，其制振能性質在高溫區間也可能受到很大的影響，因此，進一步研究鎂合金於中高溫區間之制振能性質是有其必要的。本節便針對 LZ141 合金探討其高溫制振背景值(High-Temperature Damping Background, HTDB)之機制與並分析其數據以求出活化能。

##### 4-4-1 HTDB 活化能之數據分析

由圖 4-4 可觀察到，制振能曲線除了  $P_1$  與  $P_2$  峰之外，有一隨著溫度爬升的背景值，在測試溫度低於 270°C 時此背景值隨溫度緩慢上升，為與溫度較無關之“非熱制振背景”(athermal damping background, ADB)。然而，當測試溫度超過 270°C 時， $\tan\delta$  曲線便陡然爬升直到測試結束，在此區間存在與溫度成指數關係上升的“高溫制振背景值”(HTDB)。此外，由不同頻率之 DMA 升溫測試曲線疊圖(圖 4-5)可發現，在高溫區間於同一溫度下， $\tan\delta$  值隨著頻率的降低而提高，此現象顯示鎂鋰合金之 HTDB 具有黏彈弛豫(viscoelastic relaxation)的特性。對於 HTDB

溫度區間之制振能對溫度與頻率間的相依性可用 Schoeck 模型描述[63-65]：

$$\tan \delta = Q^{-1}(T) = Q_{at}^{-1} + \frac{K}{[\omega \exp(H/kT)]^n} \quad (4-3)$$

式中  $Q_{at}^{-1}$  為 ADB 的制振能， $H$  為 HTDB 之活化能， $\omega$  為角頻率 ( $\omega=2\pi f$ ， $f$  為振動頻率)， $k$  是 Boltzmann 常數， $T$  為絕對溫度， $n$  與  $K$  在限制溫度範圍內為常數。為了方便 HTDB 的數據分析，將兩邊取自然對數可得：

$$\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}] = \ln K - n \ln \omega - n \frac{H}{kT} \quad (4-4)$$

已知制振能對頻率、溫度間的函數關係，即可根據圖 4-5 之數據，在 275°C 以上取數個固定溫度的數據點，繪出  $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}]$  對  $\ln \omega$  間關係圖，如圖 4-24(a) 所示。其中  $Q_{at}^{-1}$  選擇熱軋延之 LZ141 合金於 10Hz、0°C 下所測得之  $\tan \delta$  值，各溫度下之  $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}]$  值整理列於表 4-4。由  $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}]$  對  $\ln \omega$  作圖可看出其線性關係，顯示符合期望之黏彈弛豫行為。由圖 4-24(a) 中各溫度的趨勢線斜率可得  $n$  值，並可由截距得到  $\ln \omega \rightarrow 0$  時， $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}]|_{\ln \omega=0}$  之值，並與  $1/T$  作圖可得圖 4-24(b)，其中各項數值彙整於表 4-5 中。由圖 4-24(b) 中最適直線之斜率，即可求出熱軋延 LZ141 合金之 HTDB 活化能  $H=1.077\text{eV}$ 。

#### 4-4-2 固溶處理及(或)室溫軋延對 LZ141 合金 HTDB 之影響

利用與前一節相同之計算方法，選取同樣的溫度點，可分別計算出 LZ141 合金經室溫軋延 70%、固溶處理 400°C×40min 及固溶處理之後再室溫軋延 70% 的 HTDB 活化能，計算結果之  $Q_{at}^{-1}$ 、 $n$ 、 $K$  值與 HTDB 活化能彙整於表 4-6 中。圖 4-25 為不同熱機處理條件之 LZ141 合金，經 DMA 升溫測試至 300°C 後冷卻下來之金相圖。除了固溶處理者之外，經塑性變形之 LZ141 合金於 DMA 升溫過程中皆發生再結晶現象，成為等軸之晶粒，根據 ASTM 標準方法計算圖 4-25 之平均晶粒大小，計算結果列於表 4-7。比較 LZ141 合金經不同處理條件下之 HTDB 活化能(表 4-6)，與 DMA 測試結束後之晶粒大小(表 4-7)，結果可發現兩者存在一正向關係，如圖 4-26 所示，即活化能隨著平均晶粒大小的降低而減少。顯示晶粒越小具有越多可滑移之晶界，同時也可提供越多原子擴散的快速通道，因此

形成 HTDB 所需之活化能也越低。一般認為形成高溫制振背景的機制，主要是來自晶界或晶界附近發生擴散控制之差排移動，以及晶界滑移，但此兩種機制造成的效果很難在實驗上分開探討[39]。此外，由於 HTDB 及潛變行為皆與體擴散促進之差排爬升有關，因此 M. Weller 認為此種擴散造成之 HTDB 等同於 Nabarro-Herring 潛變[46]，並可藉由實驗求出自擴散與潛變之活化能與 HTDB 活化能相近來證實[66]。



v

表 4-1 利用阿基米得原理測量熱軋延與 as-casted LZ141 合金之密度。

Alloy	$W_{\text{air}}$	$W_{\text{oil}}$	$W_{\text{water}}$	$\rho$	$\rho_{\text{ave}}$	$\sigma$
	1.654	1.66	0.468	1.387584		
	1.582	1.586	0.449	1.391381		
LZ141	1.608	1.614	0.451	1.382631	1.389783	0.00365
Hot-rolled	1.34	1.346	0.383	1.391485		
	1.414	1.42	0.405	1.393103		
	1.6	1.605	0.456	1.392515		
LZ141						
As-casted[6]						

表 4-2 熱軋延 LZ141 合金由公式(4-2)計算  $P_1$  峰所需活化能的各項計算參數。

$f(\text{Hz})$	$\omega=2\pi f$	$\ln(\omega)$	$T_{p1}(\text{°C})$	$1000/T_{p1}(\text{K}^{-1})$
0.1	0.628318	-0.464709	28.91	3.312245371
0.5	3.14159	1.144729	42.32	3.171381454
1	6.28318	1.837876	49.79	3.097989405
5	31.4159	3.447314	66.17	2.948373972
10	62.8318	4.140461	75.43	2.870016933

表 4-3 LZ141 合金經不同處理，其形成  $P_1$  與  $P_2$  峰所需活化能。

LZ141 alloy	Activation Energy (eV)	
	$P_1$	$P_2$
As-casted	1.019	---
Hot-rolled	0.898	4.007
Cold-rolled 70%	---	3.234
400°C×40min S.S.	0.938	---
CR 70% after S.S.	0.798	6.388

表 4-4 熱軋延 LZ141 合金經不同頻率之 DMA 測試，在 HTDB 區間各溫度下之  $\text{Ln}[Q^{-1}(T)-Q_{at}^{-1}]$  數值。

Frequency (Hz)	$\text{Ln}\omega$ ( $\omega=2\pi f$ )	$\text{Ln}[Q^{-1}(T)-Q_{at}^{-1}]$				
		275°C	280°C	285°C	290°C	295°C
0.1	-0.4647	-1.905	-1.838	-1.774	-1.714	-1.647
0.5	1.1447	-2.554	-2.512	-2.462	-2.408	-2.344
1	1.8379	-2.846	-2.801	-2.745	-2.701	-2.704
5	3.4473	-3.149	-3.121	-3.086	-3.050	-3.015
10	4.1405	-3.191	-3.181	-3.156	-3.125	-3.097

表 4-5 熱軋延之 LZ141 合金作 HTDB 數據分析時，各溫度之  $n$  值與  $\text{Ln}[Q^{-1}(T)-Q_{at}^{-1}] |_{\text{Ln}\omega=0}$  數值。

溫度 T (°C)	斜率 -n	n	截距 $\text{Ln}[Q^{-1}(T)-Q_{at}^{-1}]  _{\text{Ln}\omega=0}$	1000/T (K <sup>-1</sup> )
275	-0.27828	0.27828	-2.1666	1.825
280	-0.28949	0.28949	-2.10526	1.808
285	-0.29738	0.29738	-2.04366	1.792
290	-0.30406	0.30406	-1.98508	1.776
295	-0.31225	0.31225	-1.93035	1.761
		平均=0.296292		

表 4-6 LZ141 合金經不同處理條件下，其 HTDB 之活化能及各項計算參數。

LZ141	$Q_{at}^{-1}$	n	K	Activation energy of HTDB, H(ev)
As hot-rolled	$6.51 \times 10^{-3}$	0.3	98.889	1.077
Cold-rolled 70%	$4.99 \times 10^{-3}$	0.33	16.813	0.674
400°C×40min S.S.	$7.55 \times 10^{-3}$	0.36	1391.447	1.197
CR70% after S.S.	$6.37 \times 10^{-3}$	0.32	22.574	0.764

表 4-7 不同處理條件之 LZ141 合金，經 DMA 升溫至 300°C 後之平均晶粒大小。

LZ141 alloy	Grain Size (μm)
Hot-rolled	112.4
Cold-rolled 70%	62.5
400°C×40min S.S.	144.9

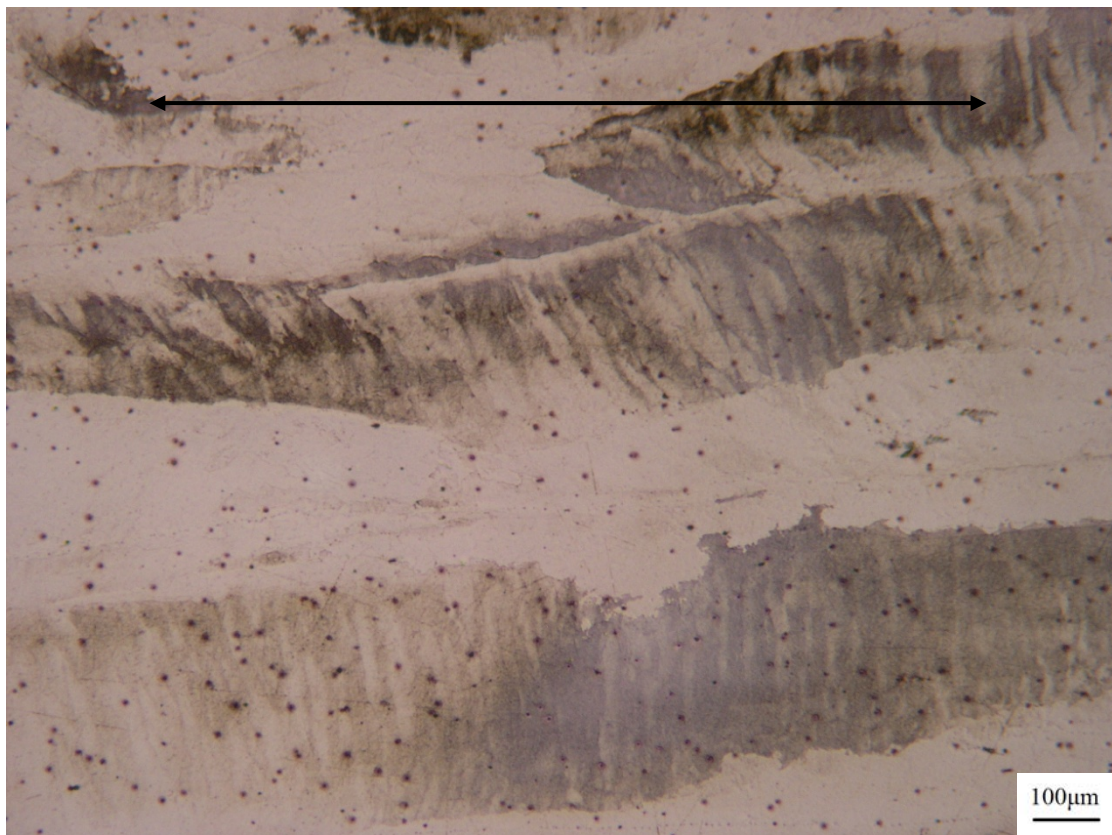
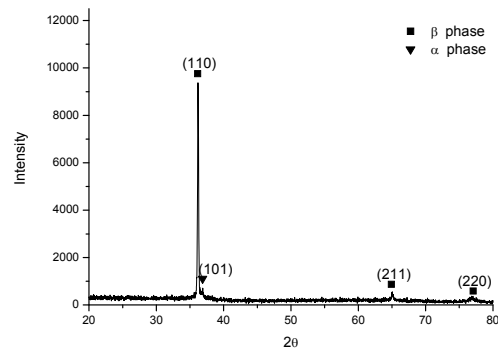


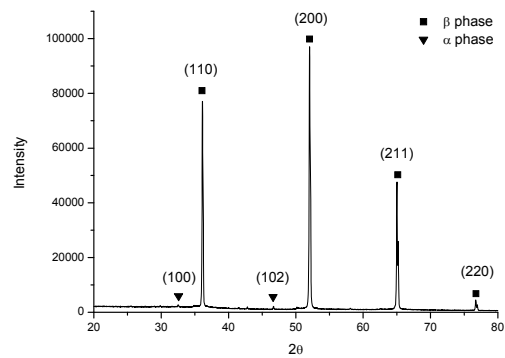
圖 4-1 熱軋延後之 LZ141 合金板材金相圖。



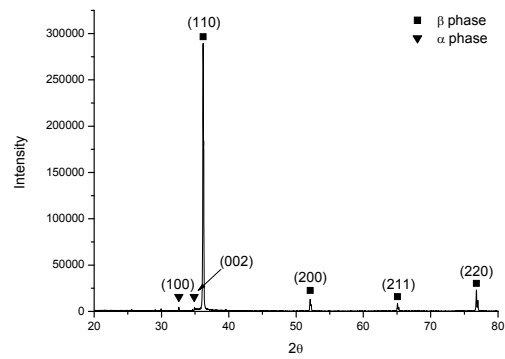
(a)



(b)



(c)



(d)

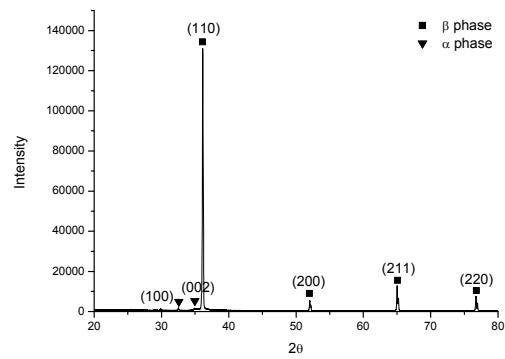


圖 4-2 LZ141 合金之 XRD 繞射圖。(a) as-casted、(b-d)熱軋延板材之不同方位，左圖為方位示意圖。

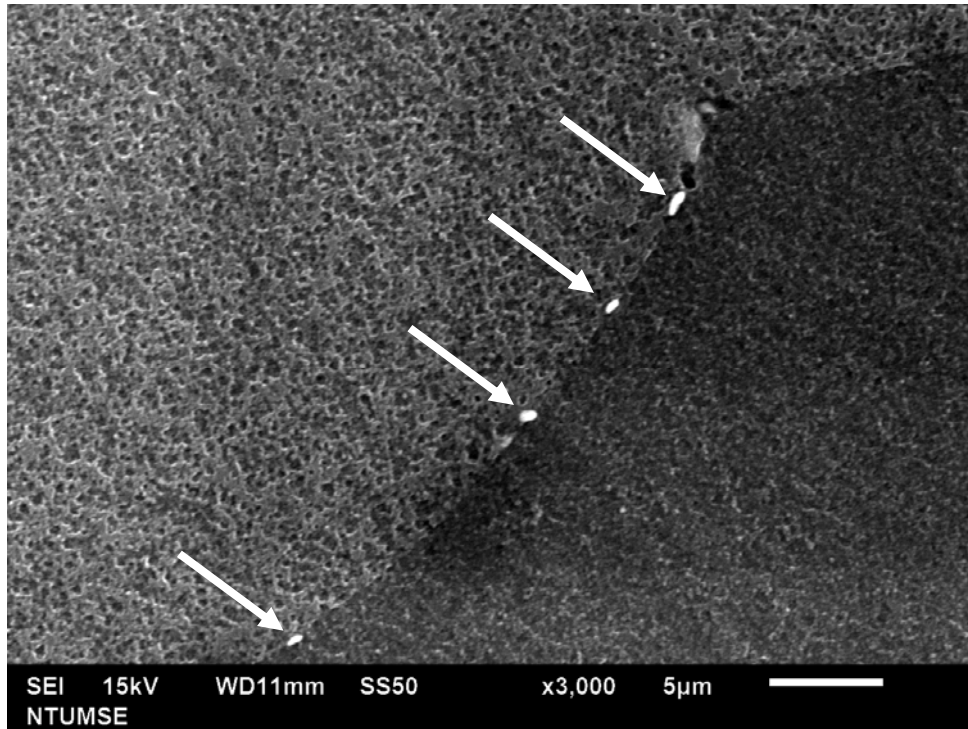


圖 4-3 由 SEM 所觀察之 as-cast LZ141 合金，其晶界上有  $\alpha$  相析出(箭頭所指)。

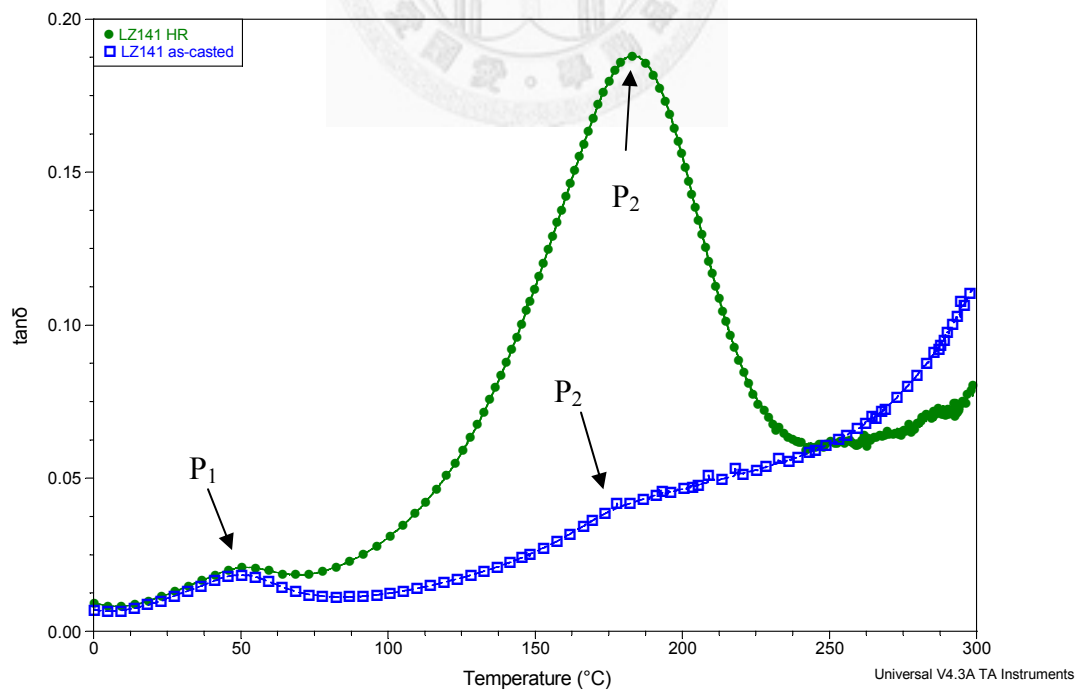


圖 4-4 熱軋延與 as-cast 之 LZ141 合金制振能比較圖。

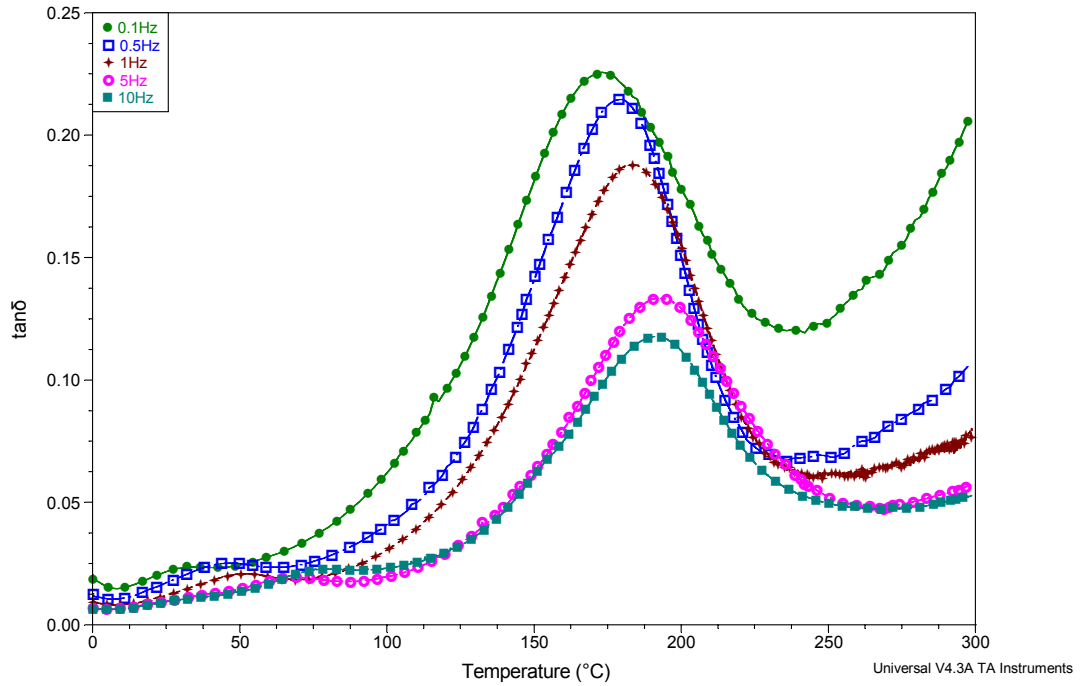


圖 4-5 熱軋延後 LZ141 合金經不同頻率之 DMA 測試，其  $\tan\delta$  值對溫度之曲線疊圖。施加頻率由上至下分別為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz。

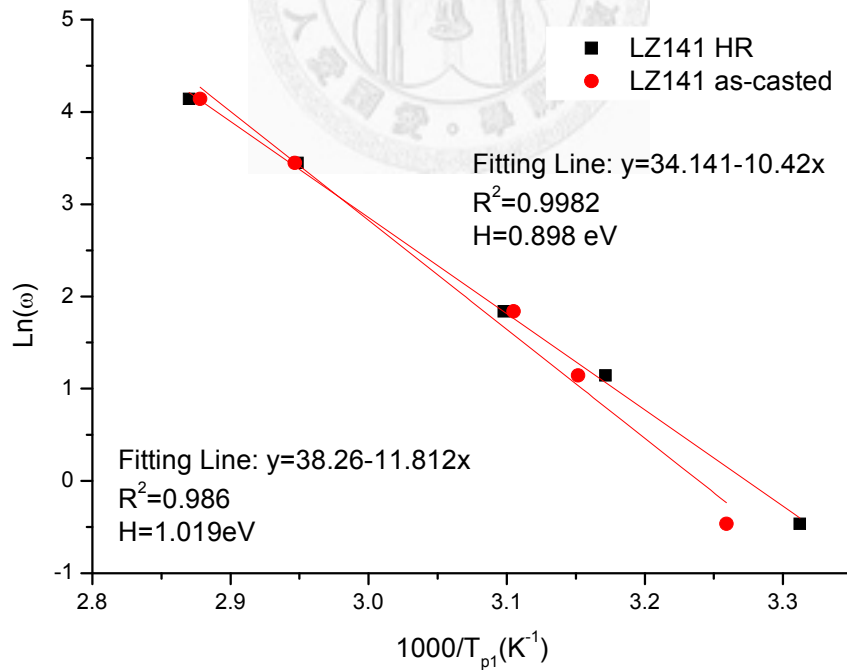


圖 4-6 熱軋延 LZ141 合金經 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz 等頻率之 DMA 測試，其  $P_1$  峰活化能之 Arrhenius 關係圖。

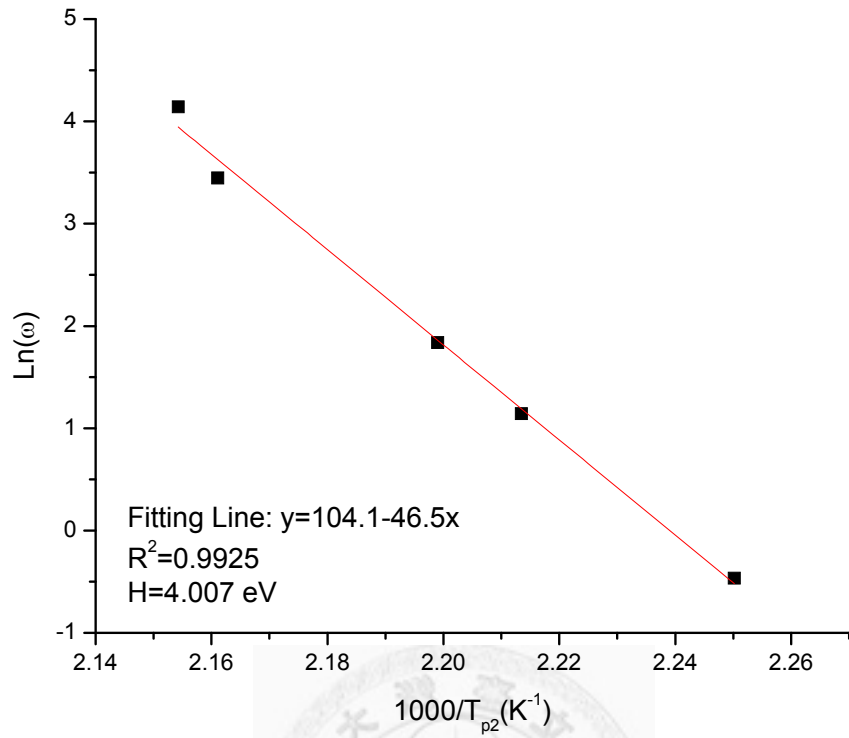


圖 4-7 熱軋延 LZ141 合金經不同頻率之 DMA 測試(圖 4-5)，其  $P_2$  峰活化能之 Arrhenius 關係圖。

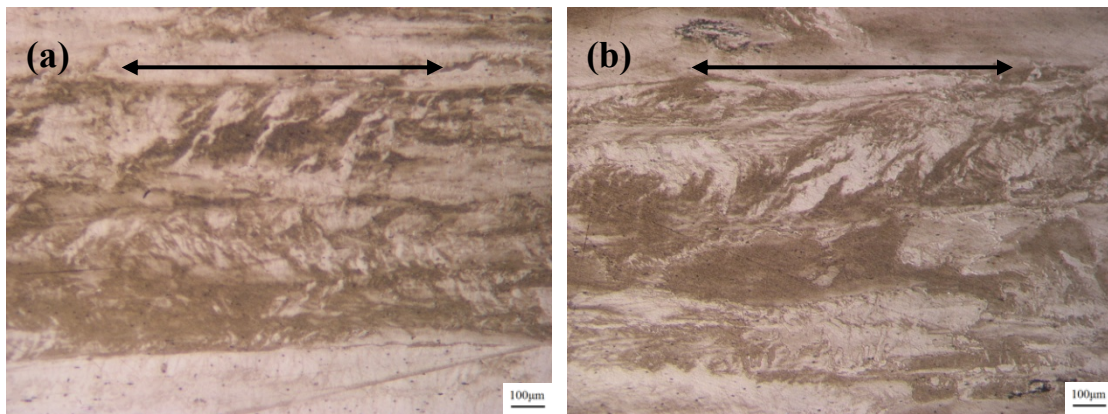


圖 4-8 LZ141 合金經室溫軋延(a)55%及(b)70%之 OM 金相，箭頭所指為軋延方向。

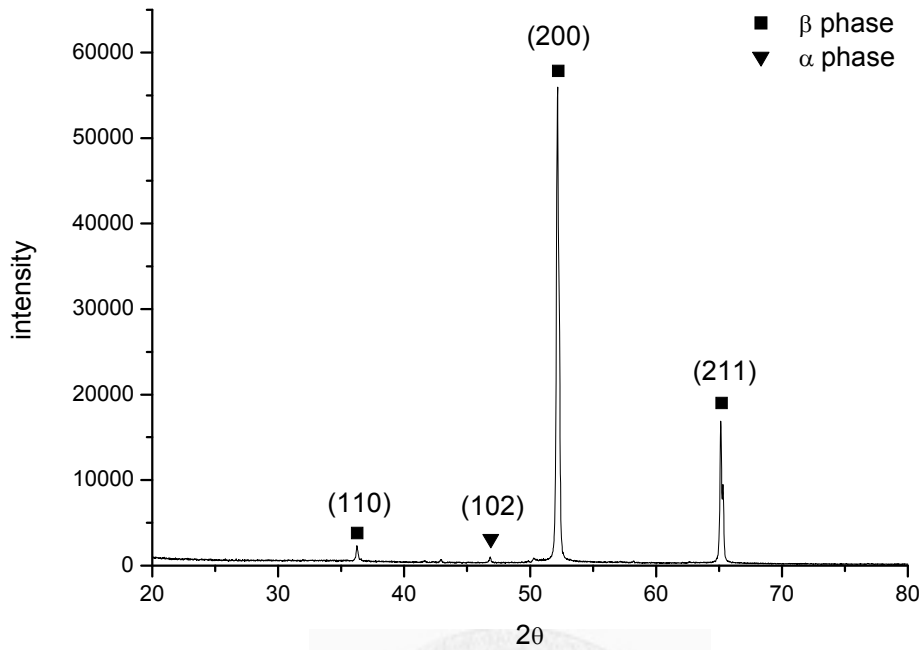


圖 4-9 室溫軋延 70%之 LZ141 合金，經 XRD 掃描 20-80°之繞射圖。

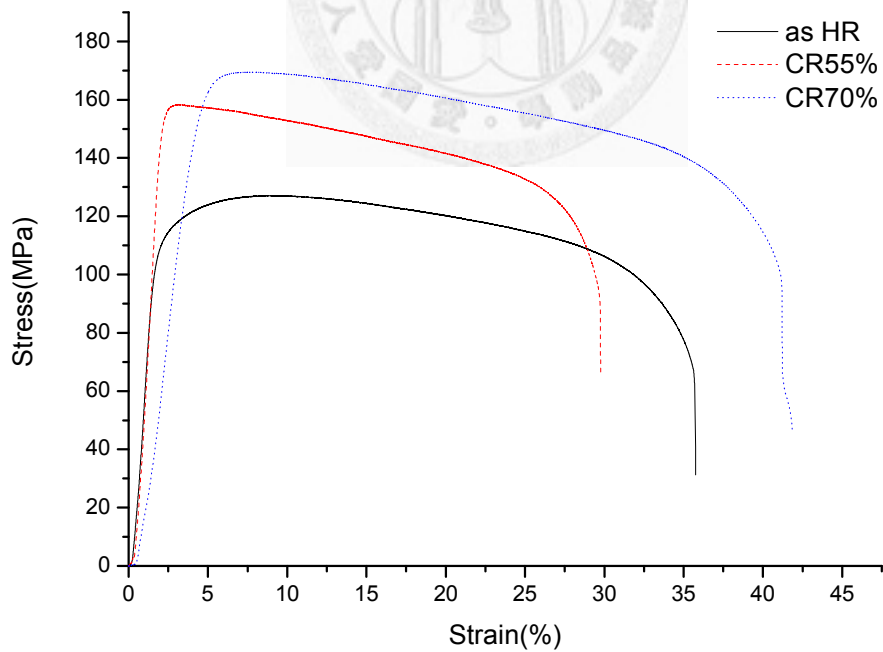


圖 4-10 熱軋延及室溫軋延 55%與 70%之 LZ141 合金於室溫下的拉伸曲線圖。

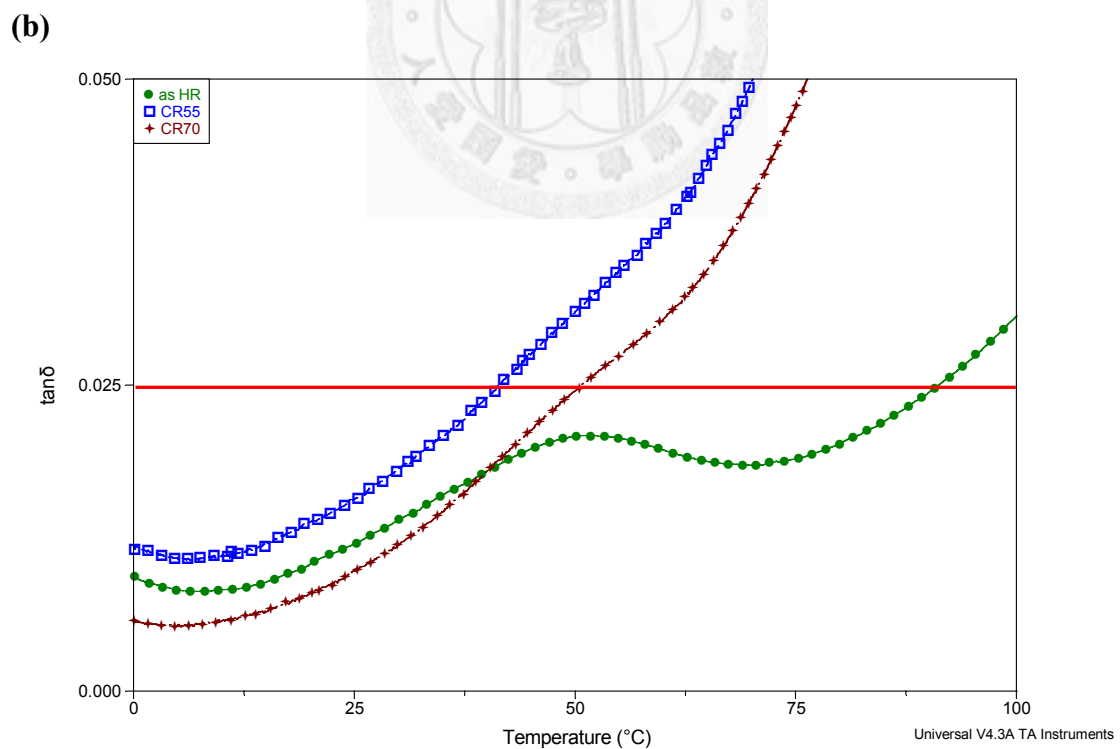
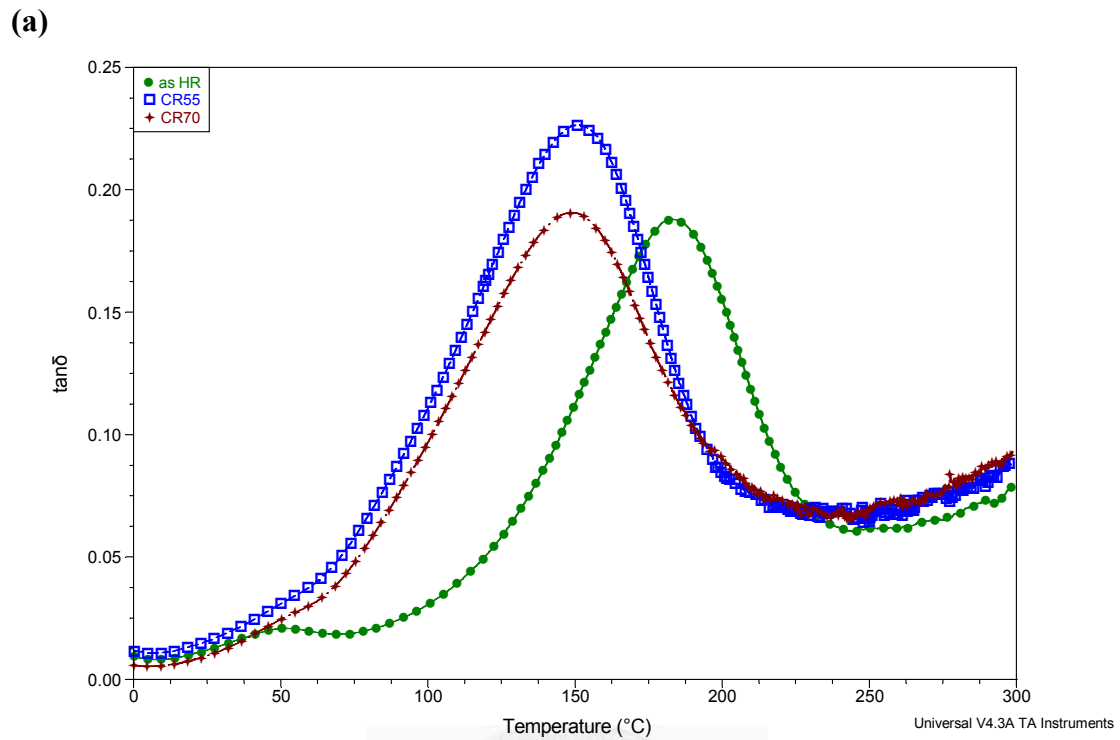


圖 4-11 (a)LZ141 合金板材經過室溫軋延 55%與 70%之制振能  $\tan\delta$  值對溫度的曲線圖，熱軋延 LZ141 合金者同時附上以作為比較。(b)(a)圖中 0~100°C 部分放大圖。

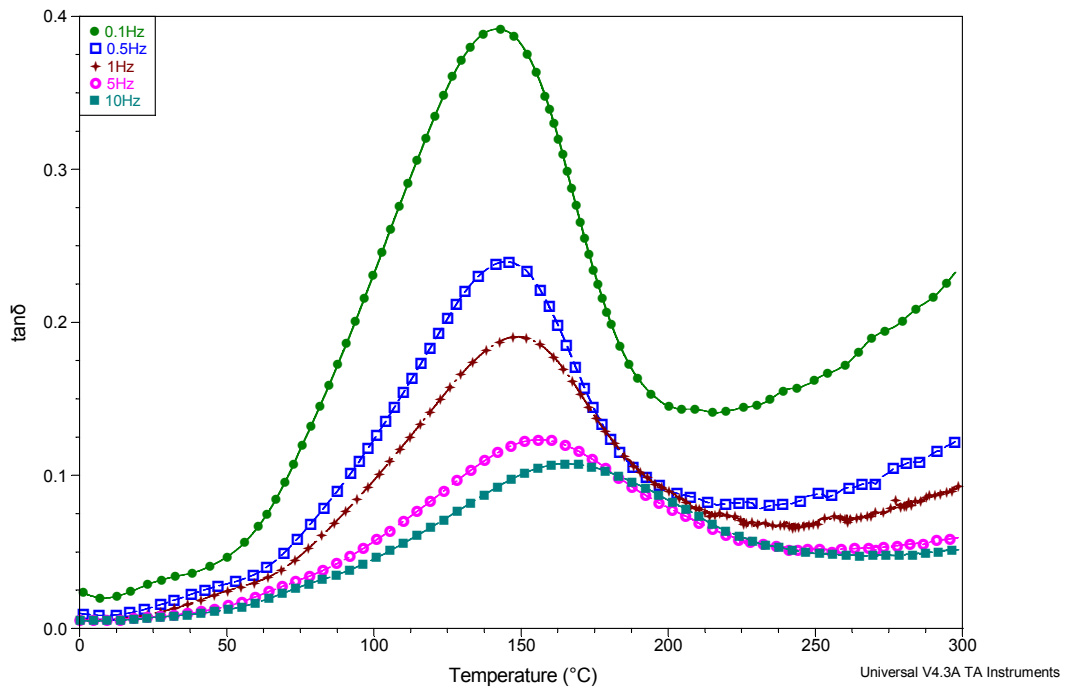


圖 4-12 LZ141 合金經 70%室溫軋延後，於不同振動頻率下作 DMA 測試。施加頻率由上至下依序為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz。

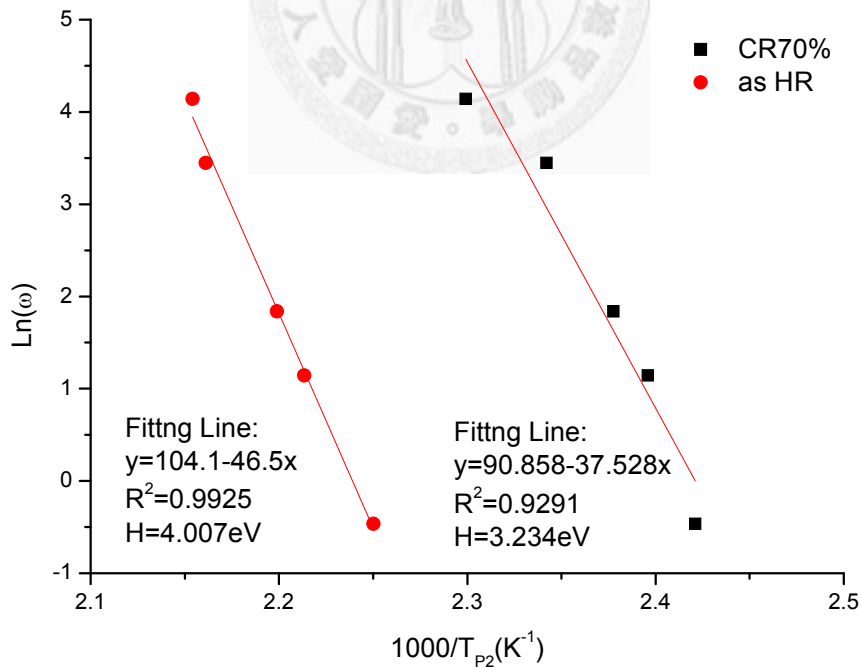


圖 4-13 LZ141 合金經 70%室溫軋延後，經 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz 等頻率之 DMA 測試，其  $P_2$  峰活化能之 Arrhenius 關係圖。並附上熱軋延 LZ141 合金者作為比較。



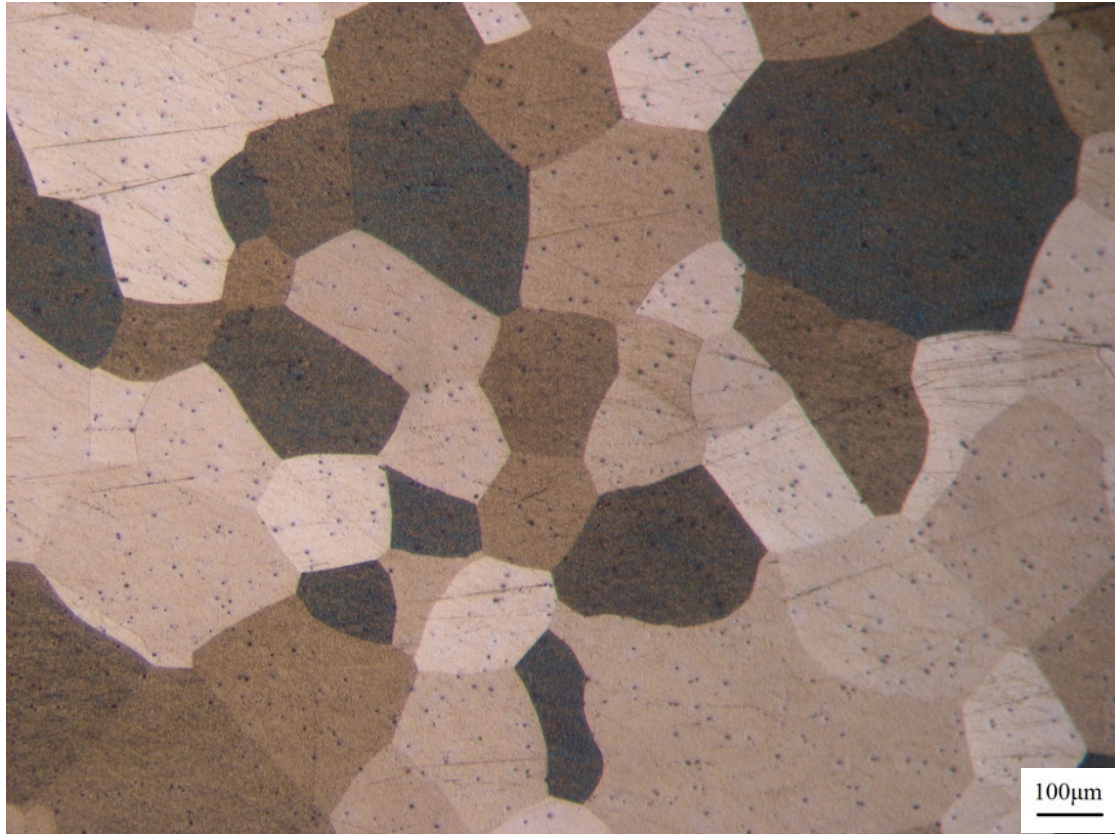


圖 4-14 LZ141 合金經 400°C×40min 固溶處理後之金相圖。

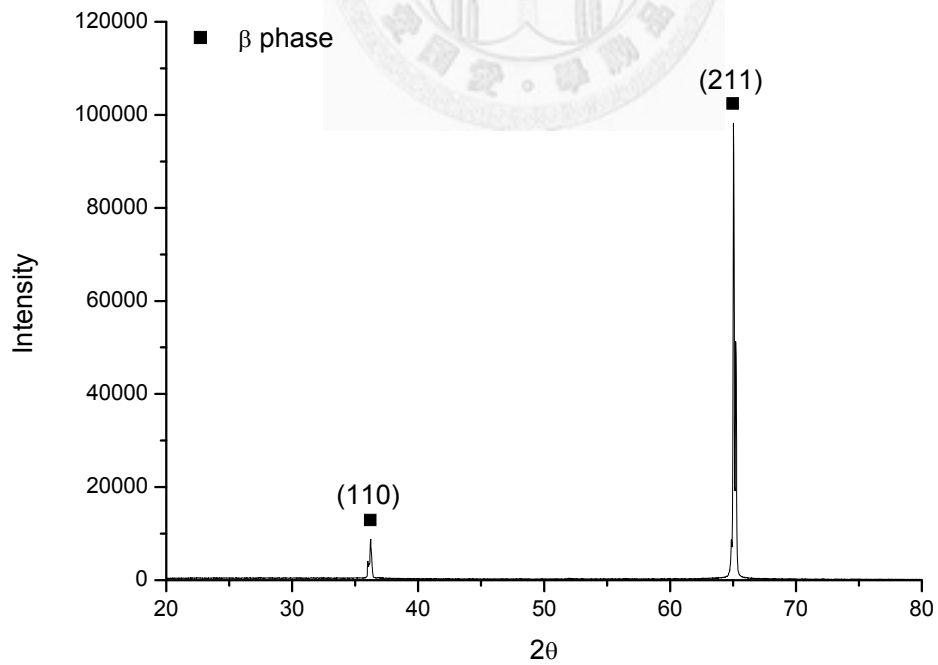


圖 4-15 LZ141 合金經 400°C×40min 固溶處理後，XRD 掃描 20-80° 之繞射圖。



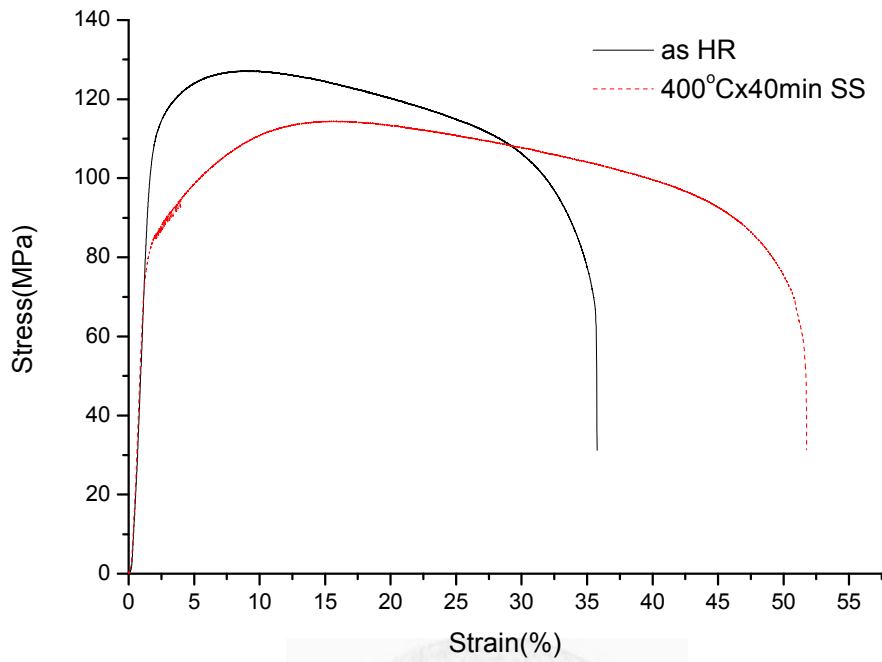


圖 4-16 經熱軋延及 400°C×40min 固溶處理後之 LZ141 合金抗拉強度之比較圖。

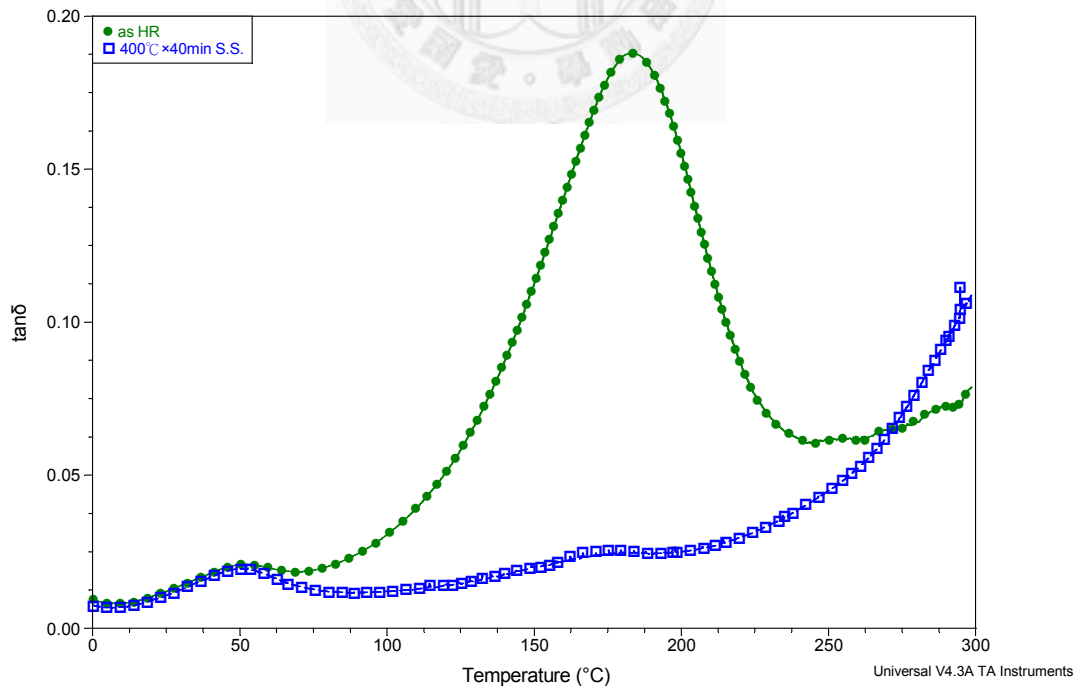


圖 4-17 經 400°C×40min 固溶處理後 LZ141 合金之 DMA 測試曲線圖，圖上並附熱軋延者以作為比較。

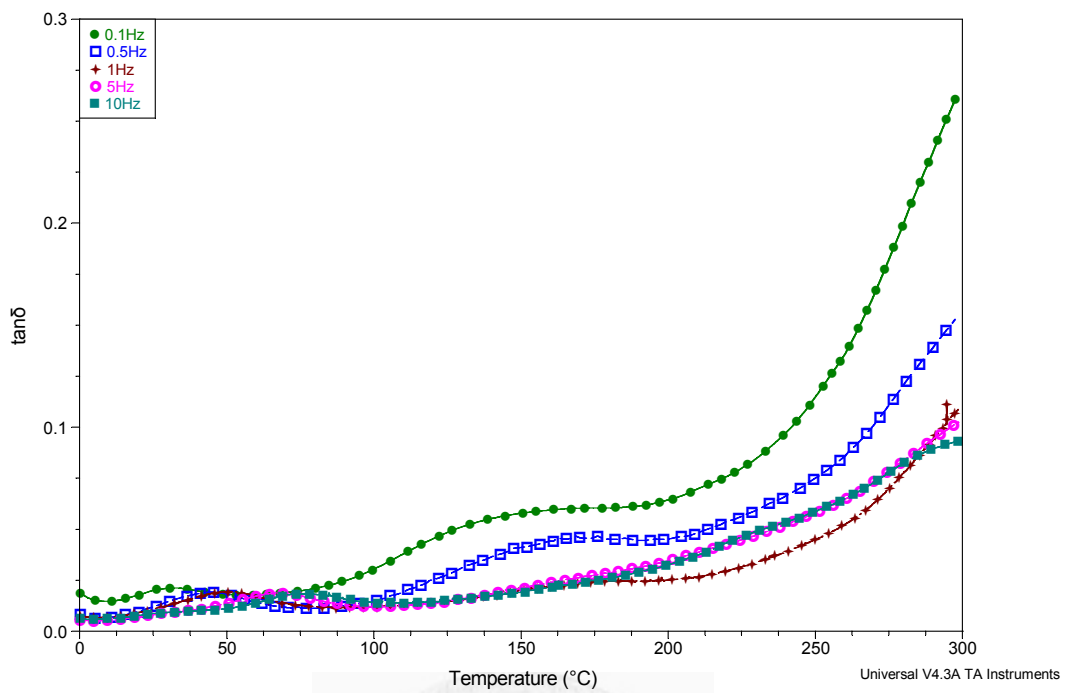


圖 4-18 經 400°C×40min 固溶處理後 LZ141 合金，於不同振動頻率下之 DMA 測試曲線疊圖。

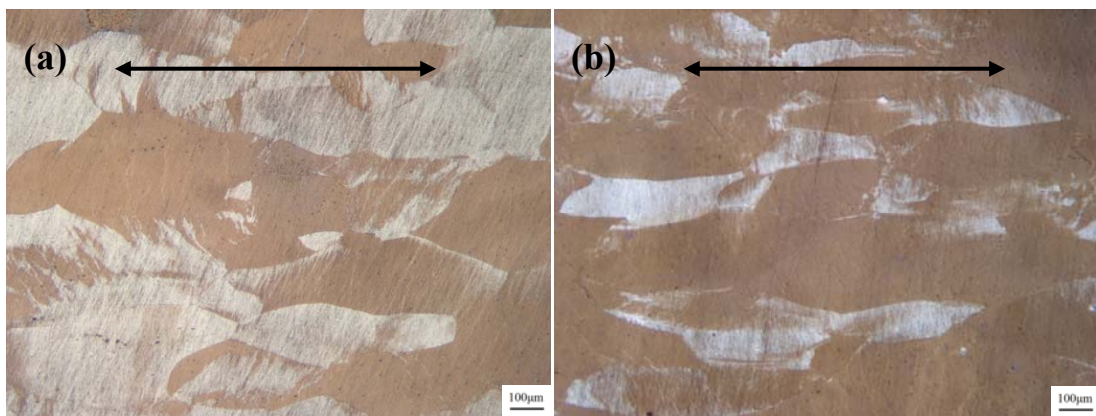


圖 4-19 固溶處理再經室溫軋延(a)55%及(b)70%之 LZ141 合金金相圖，箭頭所指為軋延方向。

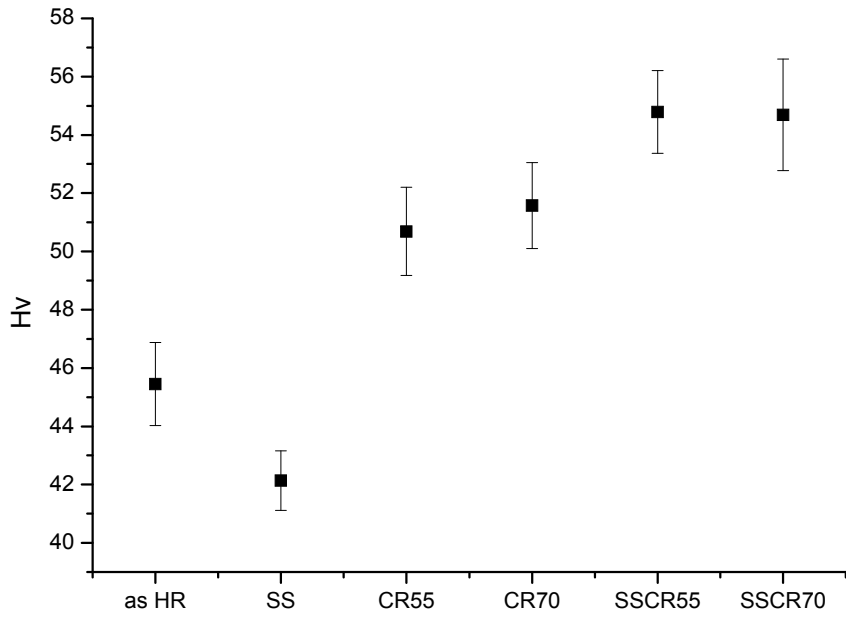


圖 4-20 LZ141 合金經固溶處理及(或)不同程度室溫軋延之硬度表現。

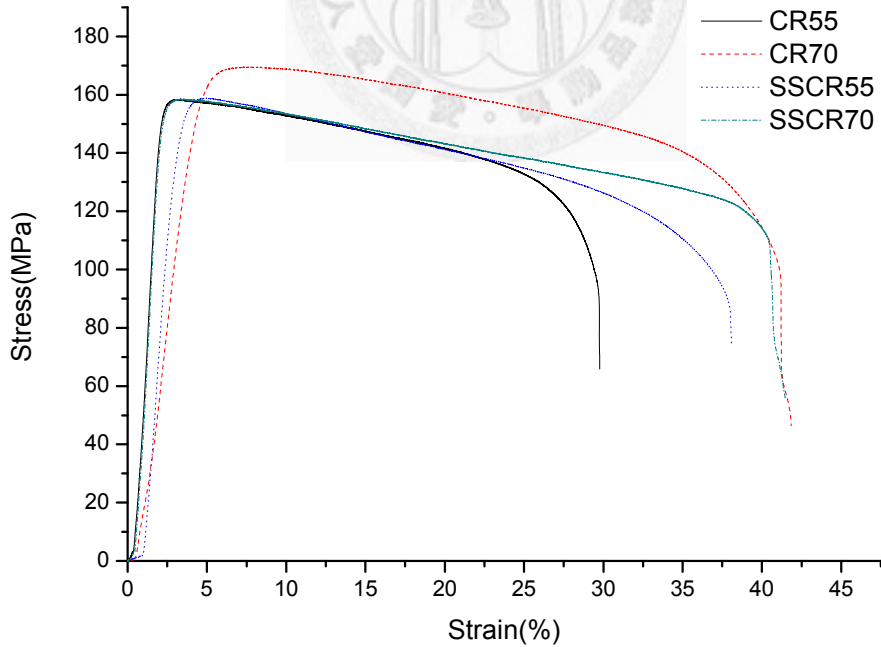
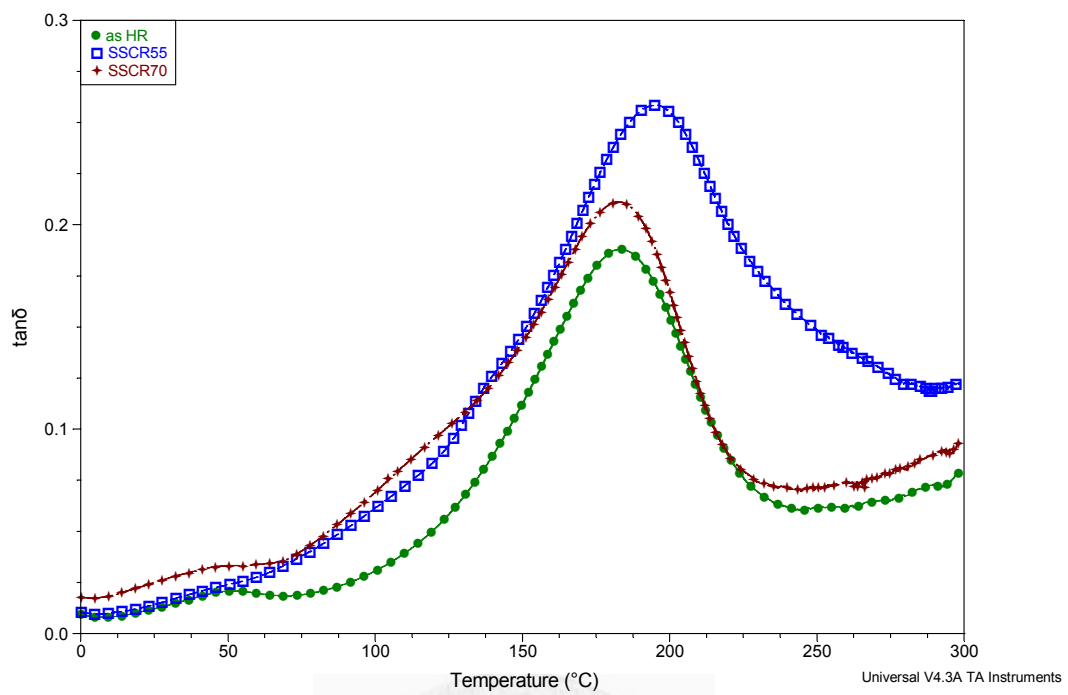


圖 4-21 LZ141 合金經室溫軋延及固溶處理再室溫軋延處理之抗拉曲線圖。

(a)



(b)

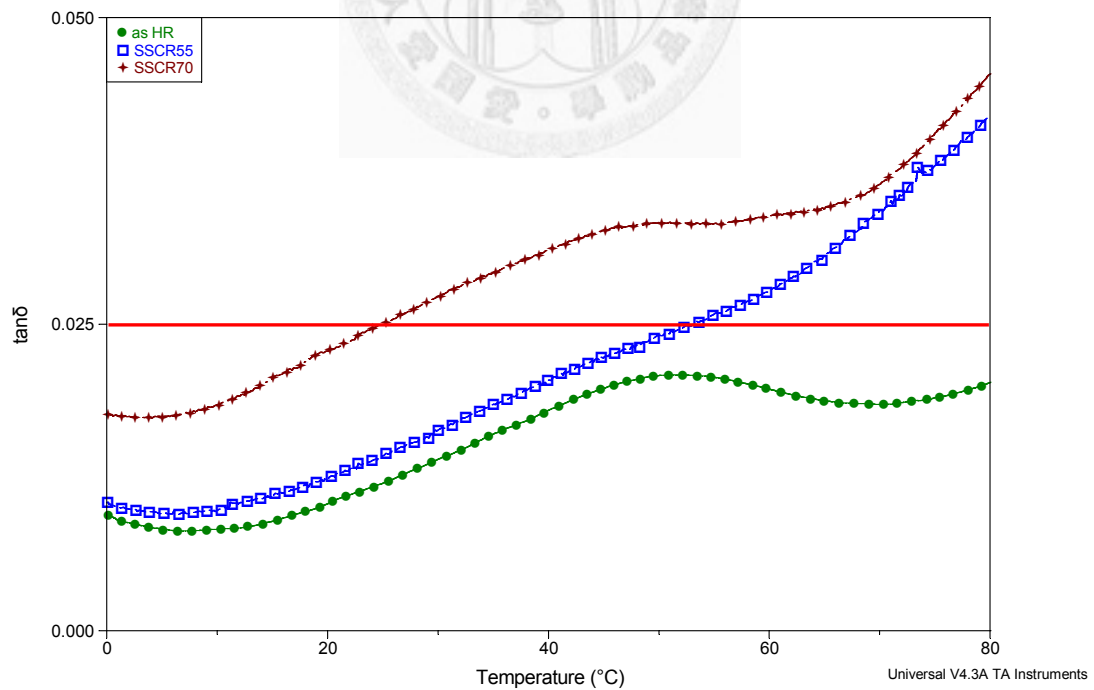


圖 4-22 (a)經固溶處理再室溫軋延之 LZ141 合金，其制振能對溫度之曲線圖。(b)為 (a)圖中 0~80 $^{\circ}\text{C}$  部分之放大圖。

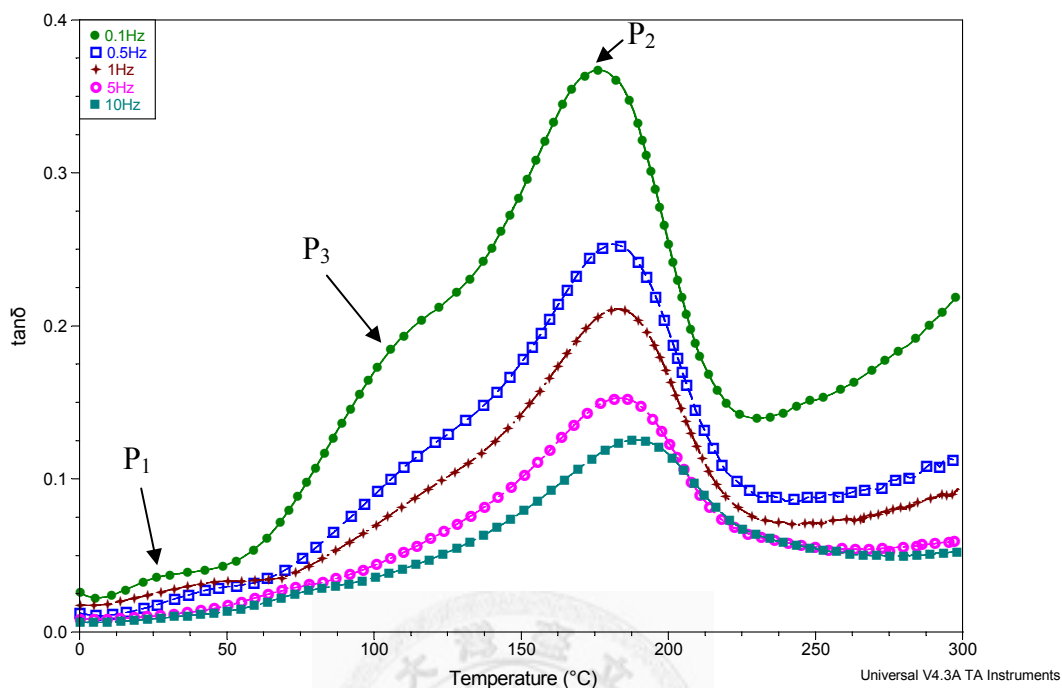


圖 4-23 固溶處理後再室溫軋延 70%之 LZ141 合金，經不同頻率之 DMA 測試，其制振能對溫度之曲線疊圖。

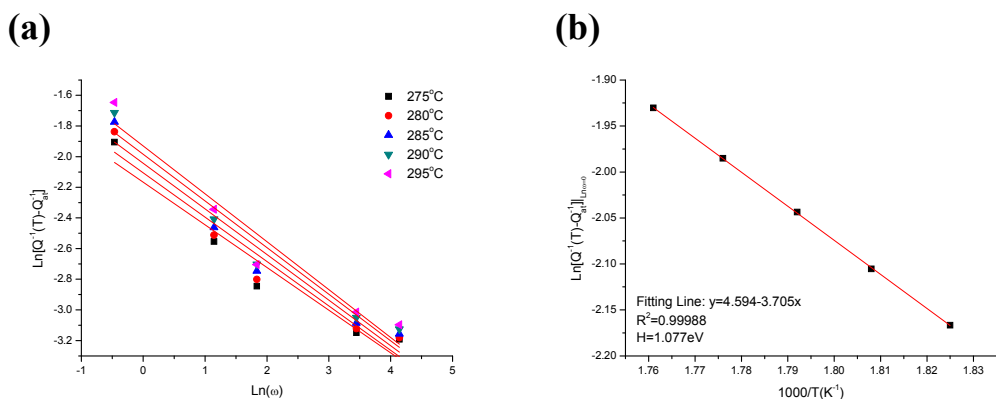


圖 4-24 (a)熱軋延 LZ141 合金之  $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}]$  對  $\ln \omega$  間關係圖。  
(b)  $\ln[Q^{-1}(T) - Q_{at}^{-1}] |_{\ln \omega=0}$  對絕對溫度倒數作圖。

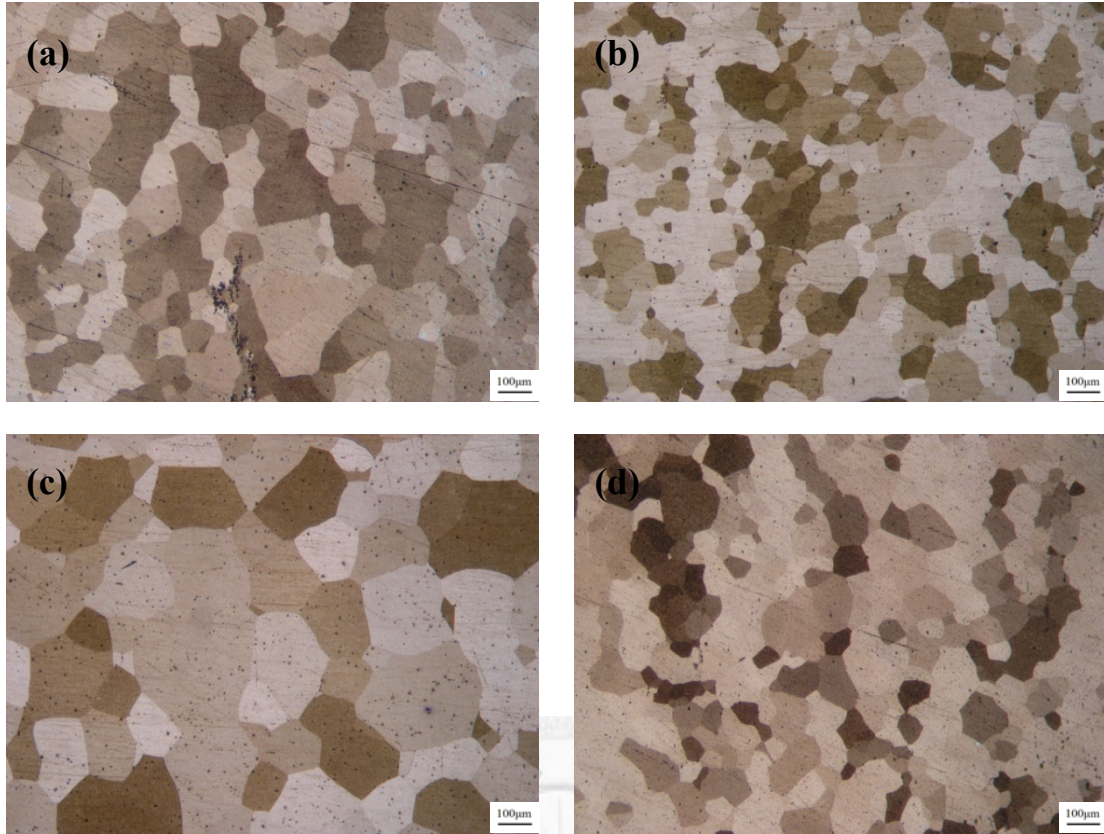


圖 4-25 (a)熱軋延(b)室溫軋延 70% (c)400°C×40min 固溶處理(d)固溶處理再室溫軋延 70% 之 LZ141 合金經 DMA 升溫測試至 300°C 冷卻下來之金相。

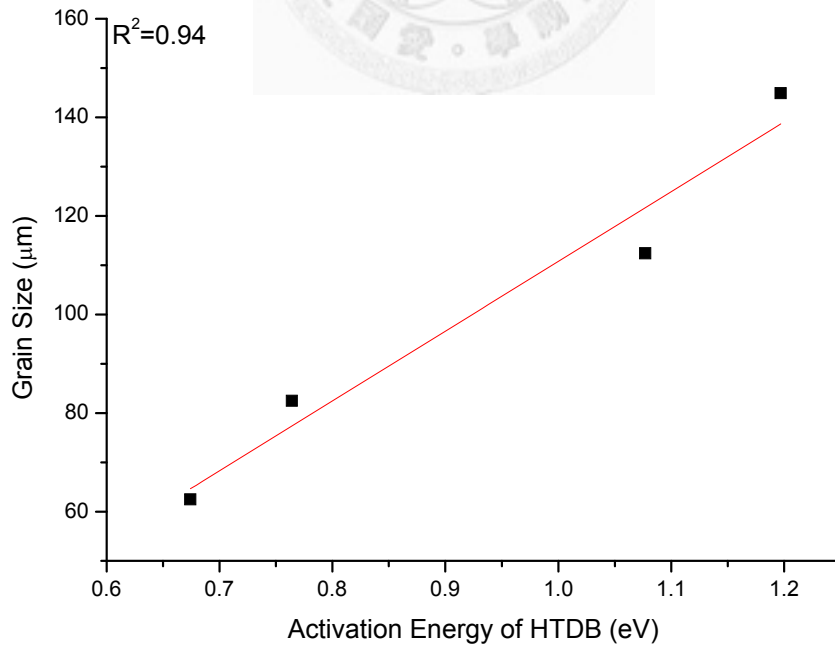


圖 4-26 經不同處理之 LZ141 合金，其 HTDB 活化能大小，與 DMA 升溫測試後晶粒大小之正比關係。

## 第五章 Mg-17wt.%Li-1wt.%Zn 合金之探討

本章之研究對象為 Mg-16.17Li-0.6Zn(wt.%)鎂鋰合金，依據 ASTM 之規範命名為 LZ171 鎂鋰合金。本研究擬由提高合金中鋰元素之含量進一步將合金輕量化，以達到超輕質之目的，並探討其制振能大小與強度之變化。

### 5-1 熱軋延之 LZ171 合金板材

#### 5-1-1 密度量測

鋰元素之比重僅  $0.53\text{g/cm}^3$ ，添加在鎂合金中可有效降低合金的密度。早在 1960 年代中期 LA141 (Mg-14wt.%Li-1wt.%Al)合金便被 NASA 應用在太空船上 [67]，主要原因即為其極輕質的特性。本研究對於經熱軋延(as hot-rolled)之含鋰量約 17wt.%的鎂鋰合金進行密度測量，利用阿基米德原理之公式(3-3)所測得之比重結果如表 5-1 所示，同時也附上前一章之 LZ141 合金密度作為比較，兩者均為熱軋延板材。LZ171 合金之比重僅為  $1.321\text{g/cm}^3$ ，而 LZ141 之比重為  $1.390\text{g/cm}^3$ ，相較於純鎂( $1.74\text{g/cm}^3$ )以及一般商用 AZ 系列之鎂合金已明顯輕量化許多，甚至與部分常用之工程塑膠比重相當。

#### 5-1-2 顯微組織觀察及強度試驗

圖 5-1 為剛取得之 LZ171 合金熱軋延板材，利用 Nikon AFX-DX 光學顯微鏡所觀察之金相圖，箭頭所指方向為熱軋延方向。與熱軋延之 LZ141 合金(圖 4-1)相比，LZ171 合金之晶粒更為破碎，並且在熱軋延 LZ171 合金的金相圖中，沒有觀察到如圖 4-1 中 LZ141 合金的滑移帶，可能是 LZ171 者熔點較低，在熱軋延時即發生動態回復\再結晶之現象。利用維克氏硬度機測量圖 5-1 之合金硬度，其硬度值為  $42.5\text{Hv}\pm 1.6\text{Hv}$ ，雖較熱軋延之 LZ141 合金硬度( $45.5\pm 1.4\text{Hv}$ )稍低但差別不大。

熱軋延 LZ171 合金的 XRD 分析結果如圖 5-2 所示。如圖 5-2 左上角所附之板材示意圖，圖 5-2(a)為熱軋延板材表面(rolling plane)之測試結果，圖 5-2(b)為

沿軋延方向之橫截面(cross section)的測試結果，圖 5-2(c)為垂直於軋延方向之橫截面的測試結果。由圖 5-2 可知 LZ171 合金為單一  $\beta$  相，而板材表面的顯微組織具有  $(200)_\beta$  之優選方向，與前一章之 as hot-rolled LZ141 合金類似。而其橫截面則具有非常強的  $(110)_\beta$  優選方向，此外，在  $32^\circ$  附近可發現一  $(100)_\alpha$  方向繞射峰，由此可知 LZ171 合金之鋰含量雖然高達 17wt.%，但其中的  $\alpha$  相還是難以完全消除。

LZ171 合金之抗拉曲線如圖 5-3 所示，該圖同時附上 as hot-rolled LZ141 合金之拉伸曲線作為比較。由圖 5-3 可知兩者之抗拉強度相當，熱軋延 LZ141 合金的抗拉強度約為 127MPa，伸長率約 30%；而 LZ171 者為 126MPa，伸長率為 36% 左右，由此可見 LZ171 雖含有較高之鋰含量，但其機械強度及伸長率之改變不大。

### 5-1-3 基本制振特性

圖 5-4 為 as hot-rolled LZ171 合金於  $-50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，經 DMA 升溫測試之  $\tan\delta$  值對溫度變化之曲線圖，同時附上熱軋延 LZ141 合金之  $\tan\delta$  值曲線以做比較。在溫度掃描模式下，施以頻率為 1Hz 之振動。由於 LZ171 合金在測試溫度高於  $200^\circ\text{C}$  以上時，其應變振幅及  $\tan\delta$  值變得非常不穩定，因此 LZ171 合金之 DMA 測試溫度設定在  $-50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 。不穩定之原因可能為 LZ171 合金的含鋰量較高，熔點較 LZ141 合金低，當溫度上升至  $200^\circ\text{C}$  (約為 LZ171 合金之  $0.7T_m$ ) 以上時，材料的強度大幅下降所致。由圖 5-4 可知，LZ171 與 LZ141 合金在溫度為  $-50^\circ\text{C}$  至  $70^\circ\text{C}$  之間之制振能差異不大，LZ171 之  $P_1$  峰  $\tan\delta$  值為 0.02011，而 LZ141 之  $P_1$  峰值略低，約為 0.01937。其原因可能為兩者皆為單一  $\beta$  相，且經熱軋延過的顯微組織相近，使得由差排移動造成之  $P_1$  峰值差別不大。此外，由圖 5-4 亦可發現 LZ171 合金之  $P_2$  峰制振能的大小明顯較 LZ141 合金差，為了解此原因，觀察兩合金於 DMA 升溫至  $P_2$  溫度以及至測試結束後(即升溫至  $200^\circ\text{C}$ )冷卻下來之金相，如圖 5-5 所示。圖 5-5(a)為 as hot-rolled 之 LZ141 合金於  $P_2$  溫度(約  $180$



°C)之金相，由圖中可看出已有部分開始發生再結晶，而至 DMA 測試結束後(300°C)，LZ141 已完全再結晶完成，如圖 5-5(c)所示。而(b)圖的 LZ171 合金( $P_2$ 溫度約為 150°C)可能因為其熔點較低，在熱軋延的過程中已發生動態回復與再結晶等，致使在 DMA 升溫時並未發生再結晶，直至測試結束(200°C)之圖(d)，LZ171 合金僅部分區域發生再結晶現象。Kê T.S.曾在其針對單晶與多晶鋁的內耗性質之研究中指出， $P_2$ 峰制振能的大小主要與可滑移晶界總數有關[44]，因此於  $P_2$ 溫度有再結晶現象之 LZ141 合金的  $P_2$ 制振峰大小，相較於  $P_2$ 溫度無再結晶現象 LZ171 合金明顯的高出許多。

為比較方向性對制振能之影響，圖 5-6 為熱軋延 LZ171 合金之 RD 與 TD 方向  $\tan\delta$  值曲線圖，其中 RD (rolling direction)為平行熱軋延方向切取之試片，TD (transverse direction)則為垂直方向。由圖 5-5 可知，TD 方向之試片除了在  $P_2$ 制振峰附近之外，整體之制振能較 RD 者略高，但差異不大且趨勢一致，故本實驗均使用 RD 方向之試片。

#### 5-1-4 LZ171 合金 $P_1$ 制振峰活化能之探討

本節針對 as hot-rolled 之 LZ171 合金進行不同頻率之 -50°C~200°C 制振能測試，以求出其  $P_1$ 制振峰活化能，如圖 5-7 所示。改變之頻率分別為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 與 10Hz，測試時應變振幅均控制在  $(1.8\pm 0.1)\times 10^{-4}$ ，每一次測試均使用新的試片，且每次用的試片間之厚度誤差不得超過 0.03mm。由圖 5-7 可發現不同頻率的  $\tan\delta$  值曲線呈現較無規律之排列，在相同溫度之下  $\tan\delta$  並不隨著頻率的降低而增加。雖然在圖 5-7 中， $P_1$ 峰值並不完全隨著頻率的降低而提高，但可發現  $P_1$ 制振峰隨著頻率增加而漸往高溫移動，此趨勢正符合 4-1-4 節所提到之熱活化機制，因此可遵循 Arrhenius 之公式(式 4-2)計算  $P_1$ 峰活化能，計算所得結果如圖 5-8 所示。由圖 5-8 最適直線之斜率可求出 as hot-rolled LZ171 合金之  $P_1$ 峰活化能  $H=0.992\text{eV}$ ，弛豫時間  $\tau_0=1.19\times 10^{-16}\text{sec}$ 。圖 5-8 同時附上 as hot-rolled LZ141 合金之  $P_1$ 峰活化能( $H=0.898\text{eV}$ )以作為比較，顯示 as hot-rolled LZ171 合金之  $P_1$

峰活化能略高於 LZ141 合金者，推測主要原因可能為 LZ171 合金中溶質原子含量較高，造成差排之羈絆點較多而阻礙差排的移動所致，此現象將在下一節中進一步探討之。

### 5-1-5 振幅對鎂鋰合金制振能的影響

以 DMA 研究材料的制振性質時，除了振動頻率之外，振幅也是一個經常改變的操作參數。圖 5-9 為 as hot-rolled LZ171 與 LZ141 合金之制振能大小與應變振幅(對數座標)的相依性關係圖，振動頻率皆為 1Hz，測試溫度固定在 25°C，試片厚度須嚴格控制在 1.3±0.03mm。由圖 5-9 可以看出 tanδ 曲線大致可分為兩個階段，在應變振幅較低的區間，tanδ 值與應變振幅的大小較無關係，或是隨著應變振幅的上升而略微提高；而當應變振幅高於某一臨界值  $\epsilon_c$  時(在此  $\epsilon_c \doteq 3.5 \times 10^{-5}$ )，tanδ 值便隨著應變振幅的增加而快速上升。因此可將制振能分成兩個部分[68]：

$$Q^{-1}(\epsilon) = Q_0^{-1} + Q_H^{-1}(\epsilon) \quad (5-1)$$

式中  $Q_0^{-1}$  表示與應變振幅獨立部分之制振能； $Q_H^{-1}(\epsilon)$  則表示與應變振幅相依部份的制振能，即為 ADIF (amplitude-dependent internal friction)。根據 Granato-Lücke 的理論模型假設 [69, 70]：

$$Q_0^{-1} \sim \rho l^4 \quad (5-2)$$

其中  $\rho$  為差排密度， $l$  代表差排在每個雜質原子或析出物造成之羈絆點(pinning point)間的平均長度。當應變振幅足夠低的時候，差排被微弱的羈絆點所阻礙，而表現出差排阻尼之行為，此種制振性質與振幅大小獨立。而由 G-L 模型可知， $l$  是  $Q_0^{-1}$  值大小的主要影響因子。當施加的應變或應力振幅逐漸提高而超過某一臨界值的時候，差排將會脫離羈絆點而開始移動，產生摩擦而導致內耗的產生，此即為造成制振能有效提升之機制，亦稱作差排繩理論(dislocation string theory)，其示意圖如圖 5-10 所示，此種內耗性質與振動頻率獨立而與振幅具有相依的關係，即為  $Q_H^{-1}(\epsilon)$  之部分。須注意對於不同的材料，應變臨界值  $\epsilon_c$  不盡相同，例如添加 6.2wt.% 與 22.6wt.% 鎳的 Mg-Ni 合金，其  $\epsilon_c$  值分別為  $8 \times 10^{-5}$  與  $2 \times 10^{-4}$  [71]；

添加 9.5wt.% 鋰的 LZ100 合金之  $\varepsilon_c=3\times 10^{-5}$ [72]。

由圖 5-9 可得知，LZ141 合金之  $Q_0^{-1}$  值約為  $1.1\times 10^{-2}$ ，相較 LZ171 合金者之  $6.5\times 10^{-3}$  高出許多。此結果顯示含有越多的溶質原子，鎂鋰合金中的差排容易受到溶質原子的羈絆而在較小應變下較難移動，即差排片段長度( $l$ 值)較小，致使制振能較差，過去在 X. S. Hu 的 Mg-Ni 合金研究結果中也發現過相同趨勢[71]。

## 5-2 室溫軋延之 LZ171 合金板材

由 5-1-5 節之結果可知較高的鋰含量對於制振能略有不良的影響，此外 LZ171 合金因含鋰量高，機械強度較低。因此本節將利用冷加工的方法導入大量的差排，以期 LZ171 合金能在室溫下便可達 HDM 之標準，並藉由加工硬化來提升 LZ171 合金之機械性質。LZ171 合金於室溫下進行不同程度之室溫軋延，冷加工量分別為 55%、70%及 85%，其中室溫軋延 55%者為使用厚度 3mm(熱軋延量 90%)之板材，70%與 85%者則為使用 10mm 厚(熱軋延量 67%)之板材。

### 5-2-1 顯微組織觀察與機械性質測試

圖 5-11 為 LZ171 合金經室溫軋延 85%後之金相圖。由圖 5-11 可發現經室溫軋延 85%之後，LZ171 合金呈現纖維狀組織，並可觀察到大量滑移帶。在抗拉強度方面，圖 5-12 為 LZ171 合金經不同程度室溫軋延後之拉伸曲線疊圖。由圖 5-12 可知，經過室溫軋延 85%後，LZ171 合金之抗拉強度可大幅提升至 171MPa，伸長率也提升到約 33%。值得注意的是，圖 5-12 中 CR55%者之強度較 CR70%者高(分別為 162.6MPa，伸長率 36%及 158.8MPa，伸長率 41%)，其原因可能為，由於 CR55%者使用的為厚度 3mm(熱軋延量 90%)之板材，CR70%與 CR85%者則為使用 10mm 厚(熱軋延量 67%)之熱軋延板材，因此 CR55%之 LZ171 合金整體的變形量較高，顯微組織較細，因此抗拉強度較 CR70%者高。圖 5-13 為 LZ171 合金經不同程度室溫軋延後之硬度變化圖，同時附上熱軋延者作為比較。由圖 5-13 可知，LZ171 合金之硬度隨著室溫軋延量的增加而提升，但提升之幅度並不大。經過 85%之室溫軋延，其硬度可提升至  $52.3\pm 1.2\text{Hv}$ ，相較於 as hot-rolled 之

42.5Hv±1.6Hv 已有明顯的改善。

### 5-2-2 室溫軋延對 LZ171 合金制振能之影響

圖 5-14 為經過不同程度室溫軋延(厚度縮減量分別為 55%、70%與 85%)之 LZ171 合金的制振能測試結果，所有試片均沿著平行軋延方向切取，同時附上 as hot-rolled LZ171 合金者作為比較。與 as hot-rolled 者相比，LZ171 合金經過室溫軋延之後皆出現明顯的 P<sub>2</sub> 制振峰，其主要原因為經過室溫軋延後，合金於 150°C 附近發生再結晶，提供了較多的可滑移晶界。由圖 5-14 可發現 P<sub>2</sub> 峰之大小與室溫軋延量並無正比之關係，其原因可能與前一節所提到之整體變形量有關，因此 CR70%者之 P<sub>2</sub> 峰值較小。此外，由圖 5-14 亦可觀察到 P<sub>2</sub> 峰頂之溫度隨著室溫軋延量的增加而漸往低溫移動，此現象可由再結晶溫度解釋。Tresco, R. M. 於研究中指出較大的加工量可促進再結晶的發生，降低再結晶發生的溫度[73]，因此 P<sub>2</sub> 峰隨著室溫軋延量的增加而略往低溫移動。另外由圖 5-14 亦可知室溫軋延除了可以大幅提升 P<sub>2</sub> 峰制振能，亦可改善 P<sub>1</sub> 峰附近之制振能，顯示出藉由冷加工可導入大量的差排，這些差排的移動可有效增加材料之內耗，進而提高室溫附近之制振能性質。

### 5-2-3 頻率對室溫軋延後 LZ171 合金制振能之影響

於上節得知當室溫軋延量為 85%時最能有效改善 LZ171 合金之整體制振能，因此本節採用室溫軋延 85%之試片，藉由不同頻率之 DMA 測試，以尋找於室溫下能達 HDM 標準之條件。同樣選擇 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 與 10Hz 等五種不同頻率作 DMA 溫度掃描測試，測試時應變振幅均控制在 $(1.8\pm 0.1)\times 10^{-4}$ ，每一次測試均使用新的試片，其結果如圖 5-15 所示。由圖 5-15(a)可得知 LZ171 合金經過 85%的冷加工之後，在不同頻率下制振能對溫度之曲線顯得較 as hot-rolled 者有規律，即在同一溫度下  $\tan\delta$  值大致上隨著頻率下降而提高，顯示制振能的大小與振動頻率具有一反向關係，其原因已在 4-4-1 節中提到。圖 5-15 (b)為(a)圖中 0~50°C 區間的放大圖，顯示出當施加頻率為 0.1Hz 時，室溫軋延 85%之

LZ171 合金在約 6.5°C 即可達到 HDM ( $\tan\delta=0.025$ )之標準。另外由圖 5-15(a)除了可觀察到明顯的 P<sub>2</sub> 制振峰之外，於 25°C-80°C 區間可觀察到較不明顯之 P<sub>1</sub> 制振峰。P<sub>1</sub> 及 P<sub>2</sub> 峰之峰頂溫度皆隨著頻率的提升而略往高溫移動，此現象正符合 4-1-4 節所提到的熱活化機制，因此依循 4-1-4 節之作法，以角頻率  $\omega$  之自然對數對峰頂溫度倒數作圖，其結果如圖 5-16 所示。由圖中最適直線之斜率可分別求出室溫軋延 85%後 LZ171 合金之 (a) P<sub>1</sub> 制振峰活化能  $H=0.829\text{eV}$ ，弛豫時間  $\tau_0=1.5\times 10^{-14}\text{sec}$ ；(b) P<sub>2</sub> 峰之活化能  $H=2.764\text{eV}$ ，弛豫時間  $\tau_0=4.7\times 10^{-35}\text{sec}$ 。

### 5-3 固溶處理之 LZ171 合金

由圖 5-2(c)及(d)，LZ171 合金之 XRD 繞射結果可知，其中仍然含有少量之  $\alpha$  相。另外由 4-3-3 節之結果亦得知，LZ141 合金經固溶處理再室溫軋延可有效提升 P<sub>1</sub> 峰附近之制振能，因此本節及下節將針對 LZ171 合金進行固溶處理以及固溶處理後再室溫軋延，並探討其對制振能及機械性質之影響。圖 5-17 為 LZ171 合金經過鹽浴爐 350°C×1hr 之固溶處理後，直接水淬之金相圖。經固溶處理後，LZ171 合金已完全再結晶成為等軸之晶粒，根據 ASTM E112 之標準計算方法求出其平均晶粒大小為 142.9 $\mu\text{m}$ 。且由 XRD 結果可發現經固溶處理之後，LZ171 合金已無  $\alpha$  相存在，如圖 5-18 所示。經固溶處理後，LZ171 合金之硬度為 42.4Hv $\pm$ 0.9Hv，與熱軋延者(42.5Hv  $\pm$ 1.6Hv)相差不大。經固溶處理後之 LZ171 合金的拉伸曲線如圖 5-19 所示，圖中同時附上 as hot-rolled 者作為比較，經固溶處理後其抗拉強度降至 112MPa，而破斷時的伸長率提升至 41.5%。值得注意的是，經固溶處理後 LZ171 合金在拉伸時，於降伏點附近(應變量在 2%~6%間)之應力-應變曲線出現鋸齒狀(Serration)跳動的現象，如圖 5-19(b)所示，稱為 Portevin-Le Châtelier (PLC)效應[74]。此現象在 1923 年被 Portevin 及 Le Châtelier 所發現，但當時並無相關理論可解釋，直到 1953 年 A. H. Cottrell 於其研究中提出著名的動態應變時效(dynamic strain aging, DSA)理論來解釋，其認為主要原因來自於差排與溶質原子間掙脫(breakaway)及羈絆(recapture)而造成應力不穩定的

現象 [75]。PLC 效應主要分為 A、B 及 C 三類[76]，而圖 5-19 所見應為 B 類(type B or parallel band)，主要發生在中等應變速率(約  $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{s}^{-1}$ ，而本實驗中 strain rate= $1.67\times 10^{-4}$ )，其特點為應力呈現密集而規則性的跳動。PLC 效應常見於各種鋁合金中，如 Al-Mg[77]、Al-Mn[78]及 Al-Cu-Li[79]等，也曾在 HCP 結構之 LA41 鎂合金中發現到[80]。於前一章固溶處理後之 LZ141 合金也曾發現此現象(參見圖 4-15)。於置換型合金之中 PLC 效應須超過某一臨界應變值( $\square_c$ )才會發生，而在 B 類之  $\square_c$  值會隨著應變速率的提高或溫度的降低而增加[81]，於 LZ171 合金(圖 5-19(b))之  $\square_c$  約為 1.8%，而 LZ141 合金則約為 2%(圖 5-19(c))。

其制振能方面，圖 5-20 為 LZ171 合金經固溶處理後之 DMA 測試曲線圖。與 as hot-rolled 者比較可知，經過  $350^\circ\text{C}\times 1\text{hr}$  之固溶處理後，LZ171 合金之  $P_1$  峰制振能大小略微降低，而在中高溫度區間之制振能明顯變差。對固溶處理之 LZ171 合金進行不同頻率之 DMA 測試，其結果如圖 5-21(a)所示，所施加之頻率為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 及 10Hz。由圖 5-21(a)可知，經固溶處理之 LZ171 合金具有明顯之  $P_1$  制振峰，且其趨勢符合前述之 Arrhenius 熱活化機制，因此可計算其  $P_1$  制振峰之活化能，如圖 5-21(b)所示，其活化能  $H=0.98\text{eV}$ ，此結果與 as hot-rolled 之  $P_1$  峰活化能相差極小 ( $H=0.992\text{eV}$ )。其原因可能為 as hot-rolled 之 LZ171 合金在熱軋延過程中發生動態回復\再結晶等現象，熱軋延能導入之差排雖然比固溶處理後之 LZ171 多，但差排數量仍然有限。此外，由於固溶處理後合金在常溫下之空孔(vacancy)量會增多，這些空孔在一定振幅下是有助於差排之移動的，因此經固溶處理者雖差排密度可能較低但也較容易移動，造成 LZ171 者之  $P_1$  峰活化能大小改變不大。此外由圖 5-21(a)可發現，LZ171 合金經固溶處理後能造成  $P_2$  制振峰的提升，特別是在振動頻率較低的時候，且相較於一般經過室溫軋延後之試片的  $P_2$  制振峰(圖 5-15)，經過固溶處理後之  $P_2$  峰較寬。室溫軋延後合金於 DMA 升溫過程中發生再結晶與晶粒成長， $P_2$  峰值即發生於再結晶溫度，因此  $P_2$  峰較尖；而固溶處理者在 DMA 測試過程中無發生再結晶，晶界數量沒有隨著溫度上升而先增加再減少的現象，因此  $P_2$  制振峰較寬，且峰值溫度並無隨頻率上

升而往高溫移動的現象，因而無法計算其活化能。

## 5-4 固溶處理後再經室溫軋延之 LZ171 合金

### 5-4-1 顯微組織觀察與機械性質測試

圖 5-22 為 LZ171 合金經 350°C×1hr 固溶處理後，再施以不同程度室溫軋延之金相圖，圖中箭頭所指為軋延方向。由圖 5-22 可觀察到隨著室溫軋延量的增加，晶粒越不完整且出現較多滑移帶。圖 5-23 為 LZ171 合金於固溶處理後再經 55%、70%與 85%室溫軋延之硬度表現，由圖 5-23 可知其硬度大致上隨著冷加工量的增加而上升，固溶處理再室溫軋延 85%之 LZ171 合金的硬度可達 54.4Hv±1Hv。與未經固溶處理直接室溫軋延者比較，可發現 LZ171 合金雖然析出物( $\alpha$  相)含量很少，但固溶處理仍然具有強化的效果。圖 5-24 為其抗拉曲線疊圖，由圖可知 LZ171 合金之抗拉強度隨著固溶處理後之室溫軋延量的提高而上升，其中經室溫軋延 85%者之抗拉強度可達 180MPa，伸長率可達 43%，與圖 5-12 中未經固溶處理而室溫軋延 85%者之 171MPa，伸長率 33%相比，可知固溶處理對於 LZ171 合金之抗拉強度有正面的幫助。

### 5-4-2 固溶處理再室溫軋延對 LZ171 合金制振能之影響

LZ171 合金經固溶處理後再施以不同程度之室溫軋延，其 DMA 升溫掃描測試之結果如圖 5-25 所示，圖中同時附上 as hot-rolled 者作為比較。由圖 5-25 可觀察到明顯的  $P_2$  制振峰，其峰值溫度隨著冷加工量的增加而漸往低溫移動，但  $P_2$  峰的大小卻與冷加工量呈現相反之趨勢。過去曾有研究指出，雖制振峰之大小與晶粒大小無關，然而隨著晶粒尺寸的降低，能提供滑移之晶界區域越多，使得晶界滑移的起始溫度變得越低[39, 45]，另一個  $P_2$  峰往低溫移動的可能原因，為 5-2-2 節中所提到的再結晶溫度隨冷加工量的增加而往低溫移動之現象。隨著  $P_2$  制振峰漸往低溫移動， $P_2$  峰之肩部與  $P_1$  峰重疊而使得  $P_1$  峰變的不易分辨，也因此連帶提升  $P_1$  峰附近之制振能。圖 5-26 為 as hot-rolled 之 LZ171 及 LZ141 合金板材，經直接室溫軋延(CR)與固溶處理後再室溫軋延(SSCR)處理之制振能曲線

比較圖。由圖 5-26 可發現，LZ171 與 LZ141 合金之制振能，對於不同處理條件之反應極為不同。兩種合金經固溶處理再冷加工(SSCR)均可提升  $P_2$  制振峰之大小，並可使  $P_2$  峰往高溫移動，其原因推測與總加工量有關，即 CR 者整體之加工儲存能較 SSCR 者高，因此再結晶溫度較低。但對於 LZ141 合金，SSCR 相較於 CR 者可明顯提升  $P_1$  制振峰，而 LZ171 合金卻沒有觀察到這些現象。SSCR 對於 LZ141 合金可提升  $P_1$  峰之原因曾在 4-3-3 節中探討過，但 SSCR 之 LZ171 合金沒有這些現象的主要原因，在於 LZ171 合金之熔點較低，於熱軋過程中產生動態回復\再結晶的現象，as hot-rolled 者之差排密度雖較 SS 者多但可能相差不大，再加上 SS 者在常溫下有較多的空孔存在，因此推測 LZ171 合金經 CR 與 SSCR 後的差排被羈絆的情形類似，也因而其的制振能曲線也類似。因此，由圖 5-26(a)可知，固溶處理再室溫軋延與直接室溫軋延者相比，對於 LZ171 合金室溫之制振能並無明顯幫助。





表 5-1 利用阿基米得原理測量熱軋延之 LZ171 與 LZ141 合金密度。

Alloy	$W_{\text{air}}$	$W_{\text{oil}}$	$W_{\text{water}}$	$\rho$	$\rho_{\text{ave}}$	$\sigma$
LZ171 Hot-rolled	1.693	1.704	0.425	1.32369	1.320928	0.001607
	1.692	1.701	0.421	1.321875		
	1.685	1.694	0.418	1.320533		
	1.933	1.942	0.479	1.321258		
	1.942	1.952	0.480	1.319293		
	1.708	1.717	0.422	1.318919		
LZ141 Hot-rolled					1.389783	0.00365



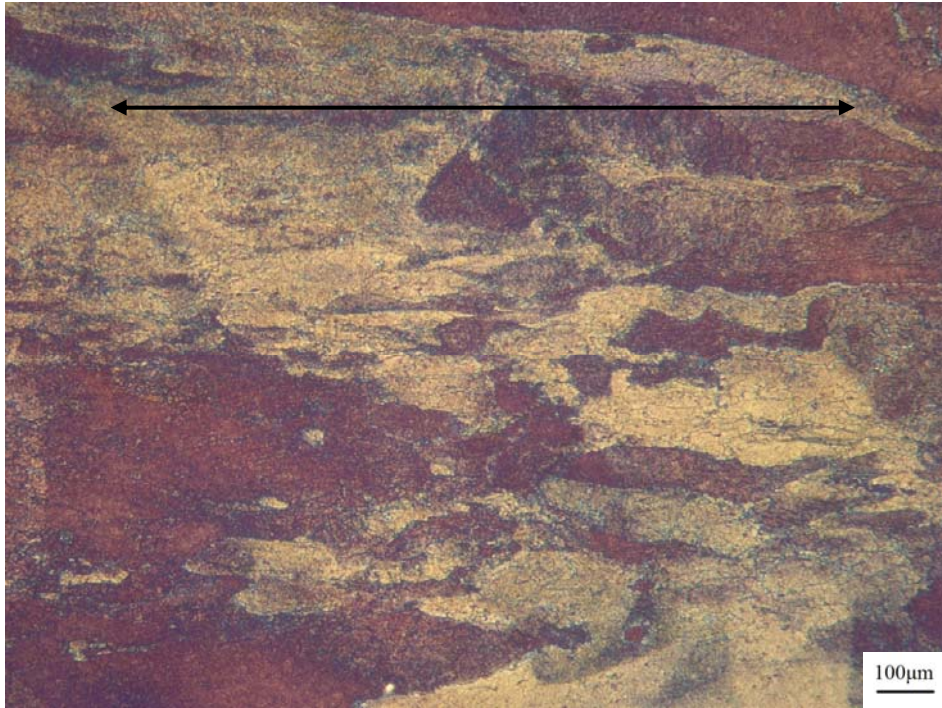


圖 5-1 熱軋延狀態之 LZ171 合金板材金相圖。

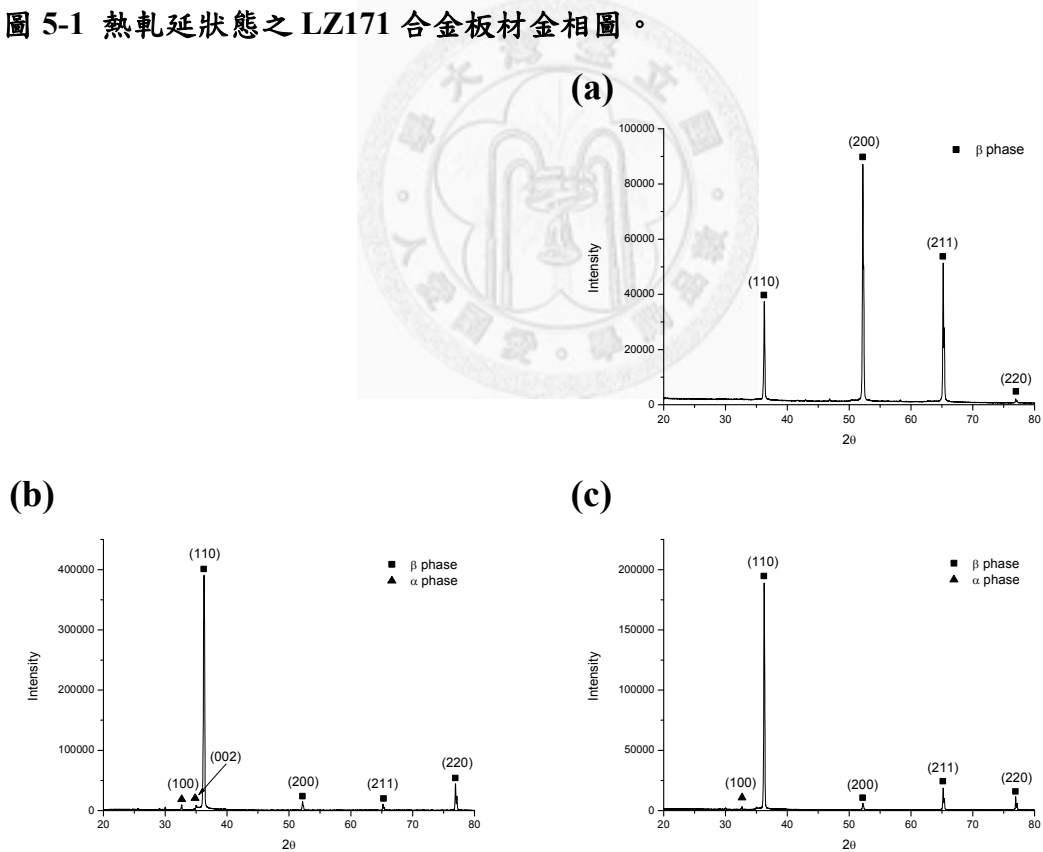


圖 5-2 熱軋延之 LZ171 合金經 20-80°掃描的 XRD 繞射圖。(a) 板材表面，(b) 垂直於軋延方向之橫截面，(c) 平行軋延方向之橫截面。左上角為方位示意圖。

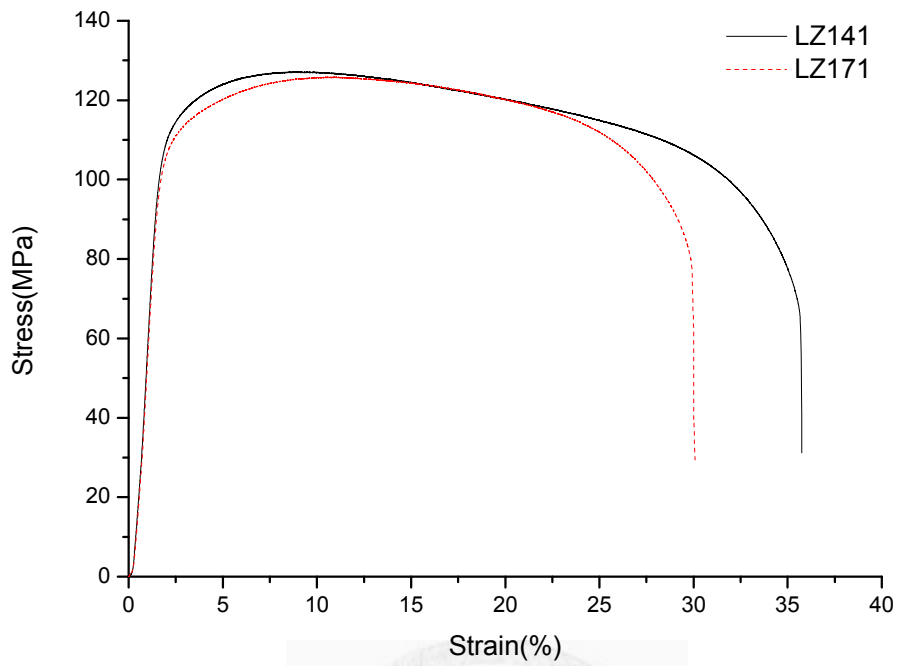


圖 5-3 熱軋延 LZ171 及 LZ141 合金之拉伸曲線比較圖。

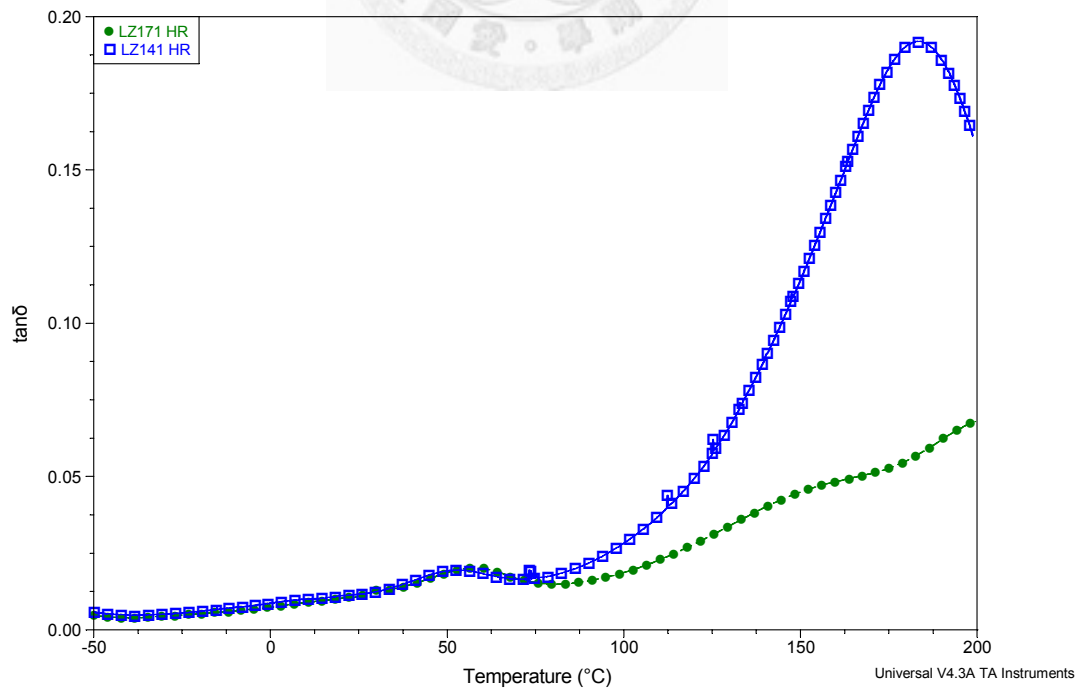


圖 5-4 熱軋延 LZ171 及 LZ141 合金之制振能比較圖。

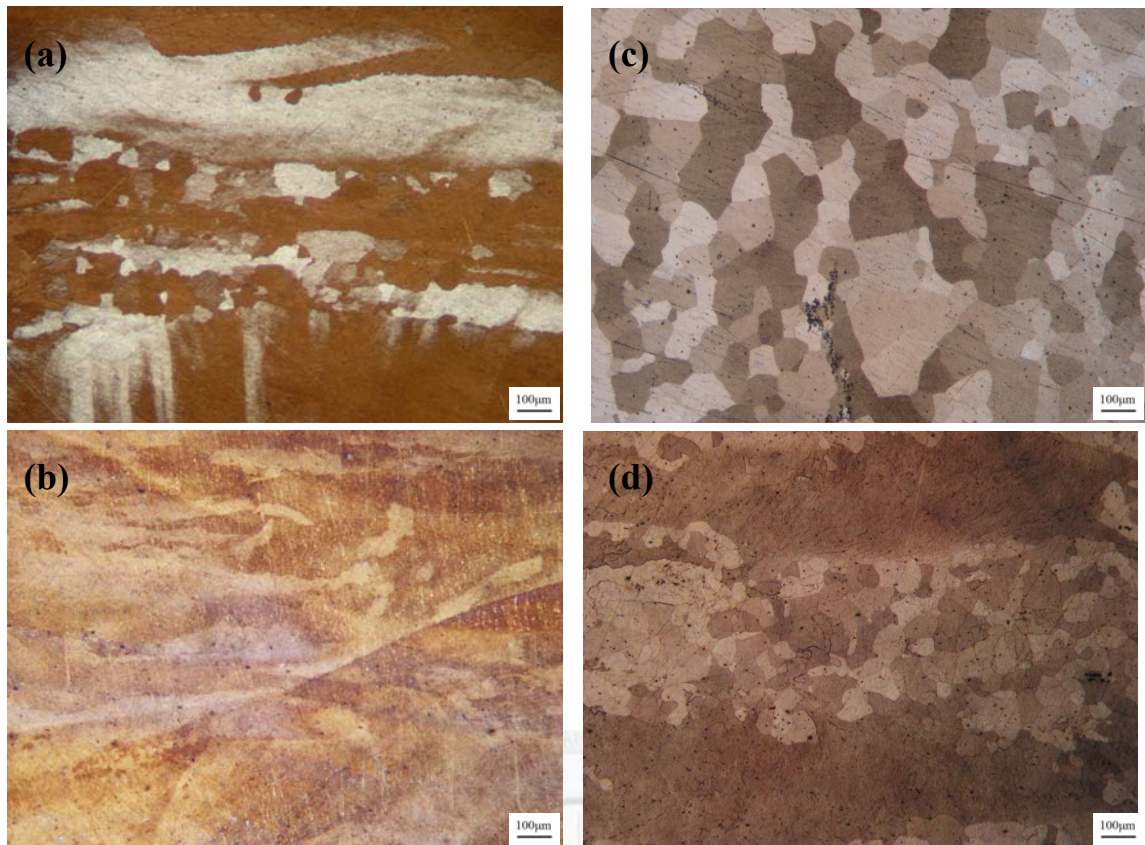


圖 5-5 as hot-rolled 之(a)LZ141( $T_{P2}=180^{\circ}\text{C}$ )與(b)LZ171( $T_{P2}=150^{\circ}\text{C}$ )鎂鋰合金，於 DMA 測試至  $P_2$  溫度冷卻之金相圖，以及(c)LZ141 與(d)LZ171 合金經 DMA 測試結束冷卻之金相。

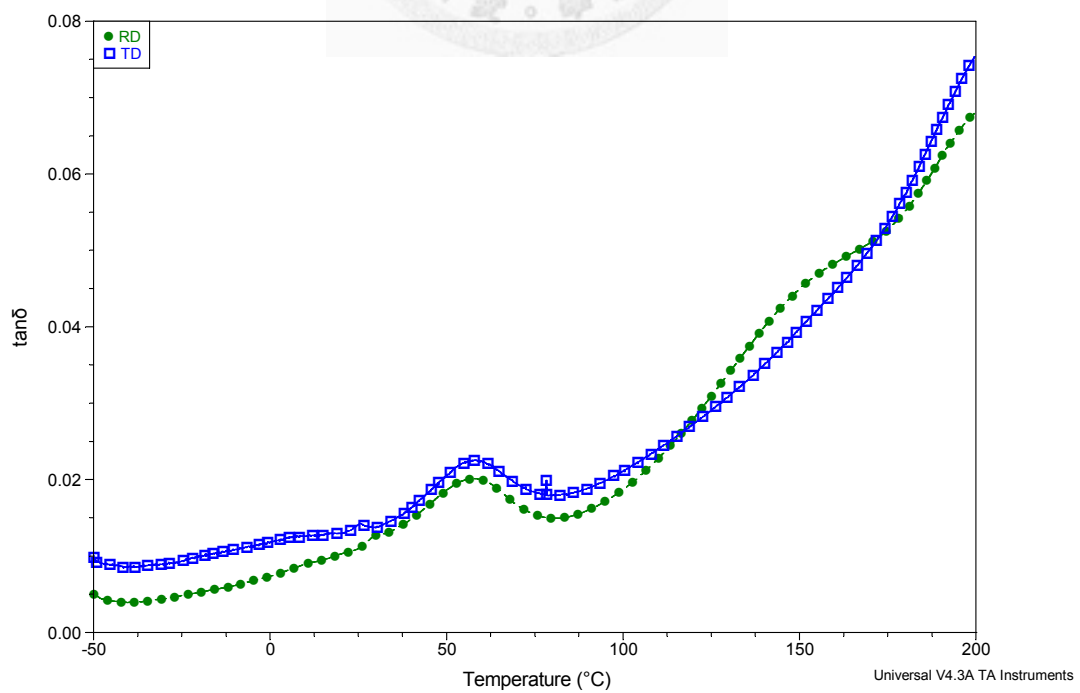


圖 5-6 試片方向性對熱軋延 LZ171 合金制振能之影響。

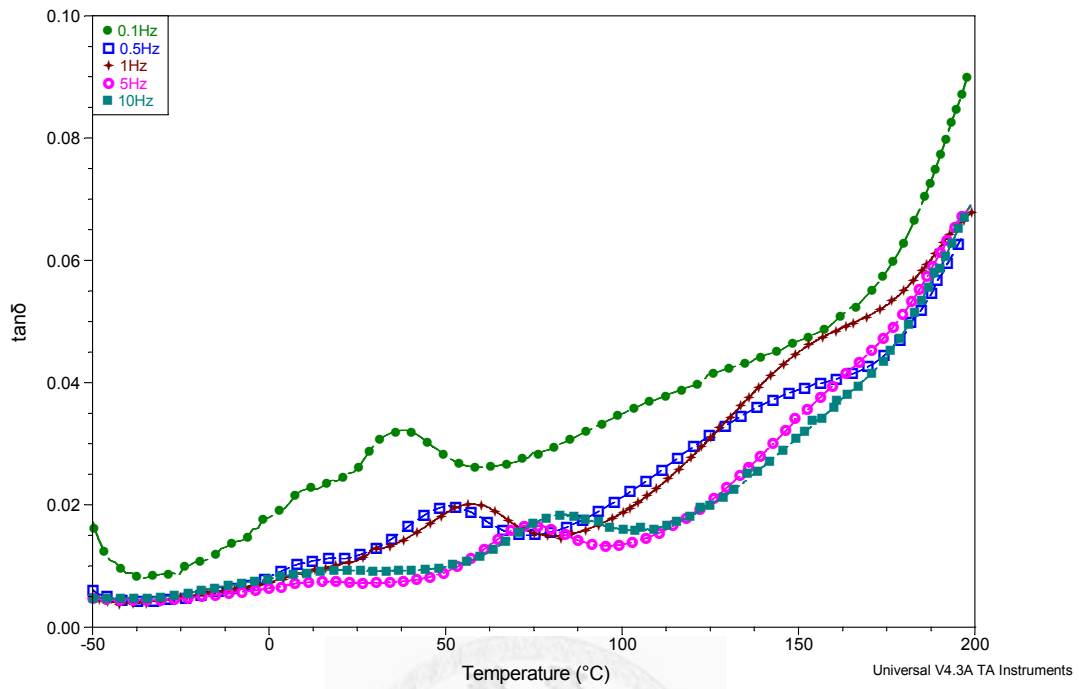


圖 5-7 熱軋延 LZ171 合金板材經不同頻率之 DMA 測試，其  $\tan \delta$  值對溫度之曲線疊圖。振動頻率分別為 0.1Hz、0.5Hz、1Hz、5Hz 與 10Hz。

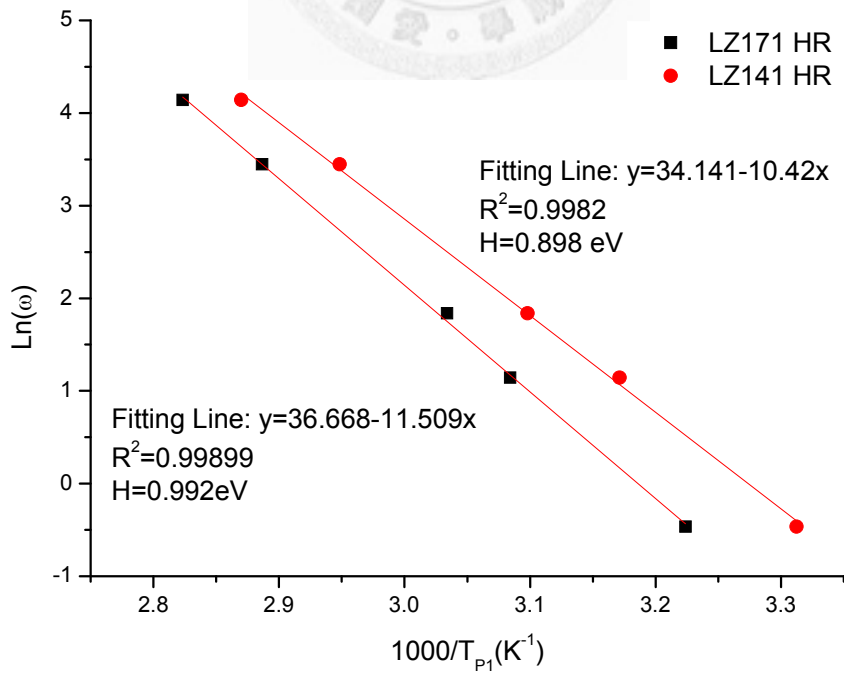


圖 5-8 熱軋延 LZ171 與 LZ141 合金  $P_1$  峰之 Arrhenius 關係圖。

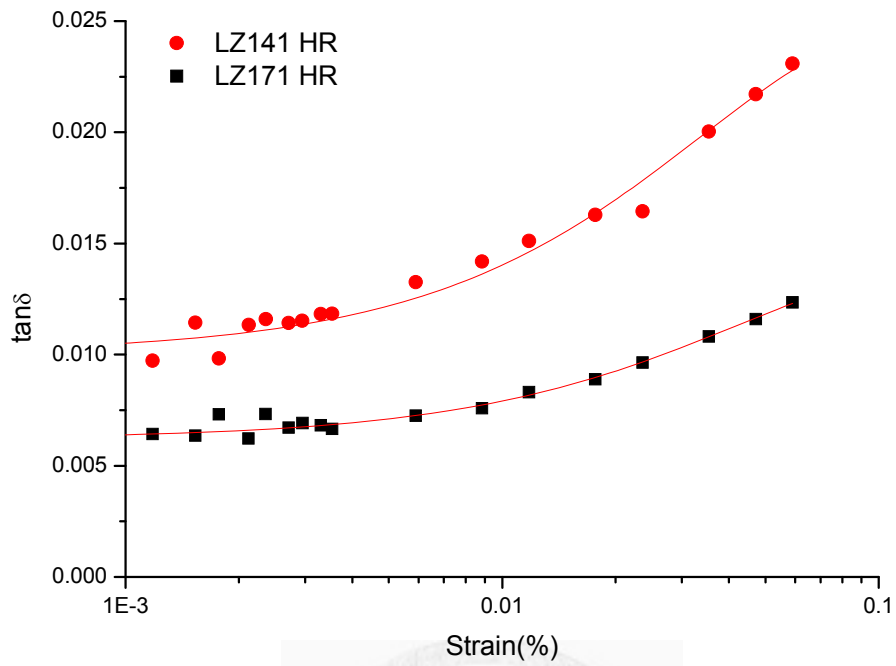


圖 5-9 熱軋延 LZ171 與 LZ141 合金之制振能對應變振幅相依性關係圖。

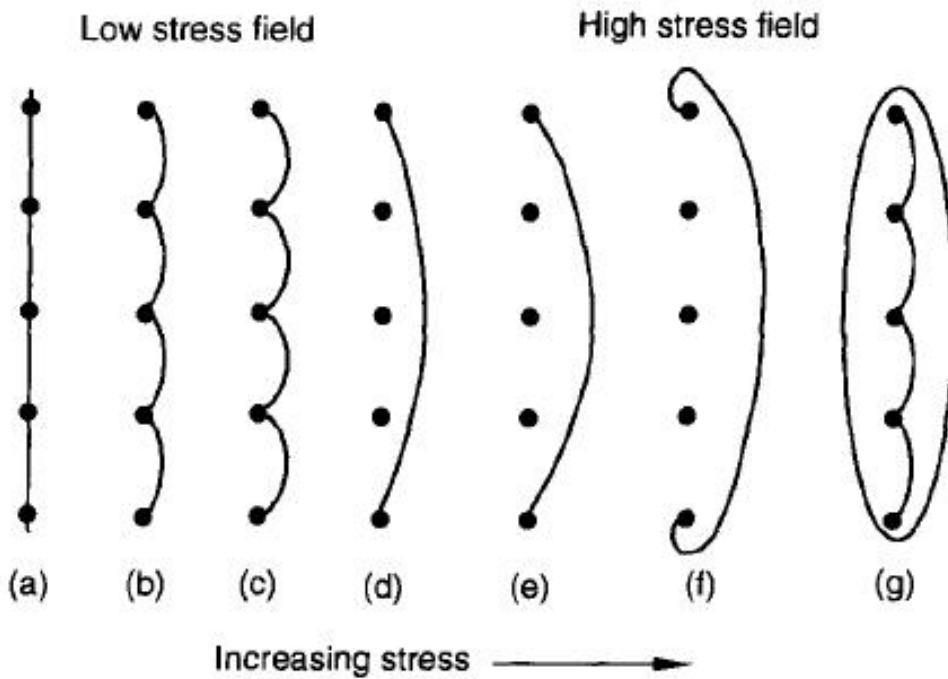


圖 5-10 Granato-Lücke 差排理論模型[70]



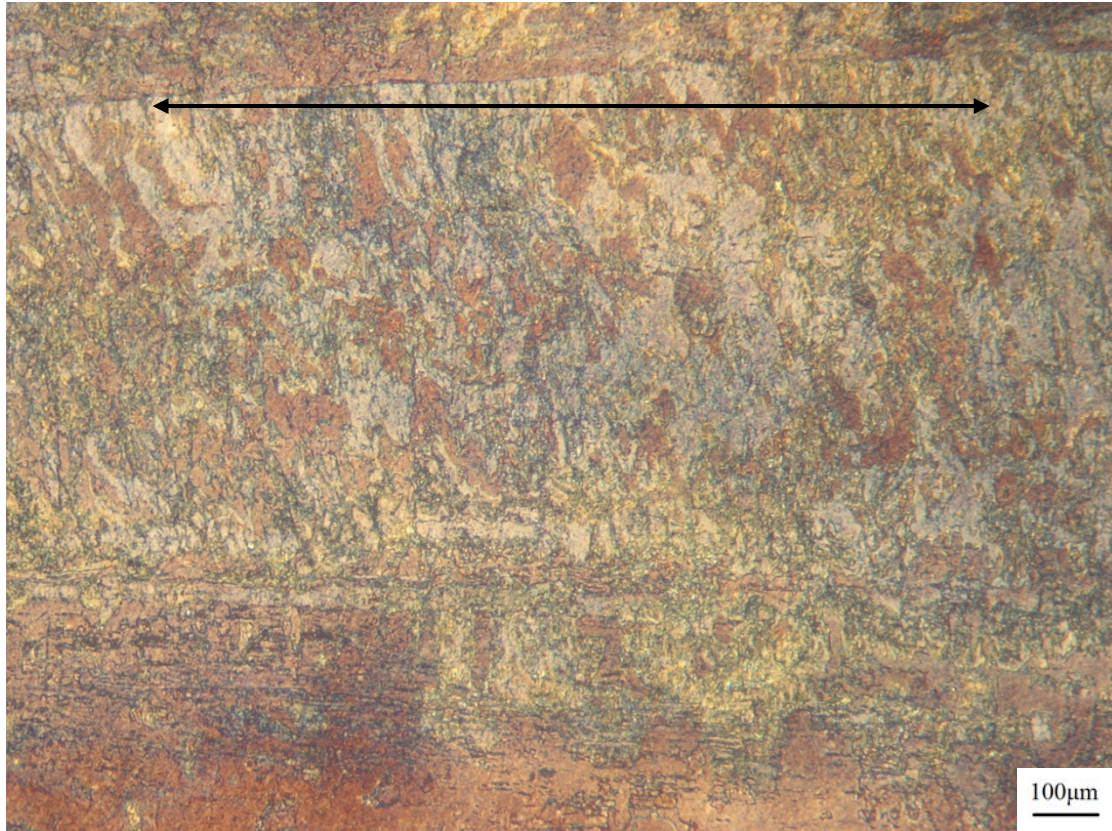


圖 5-11 LZ171 合金經室溫軋延 85%之金相圖。

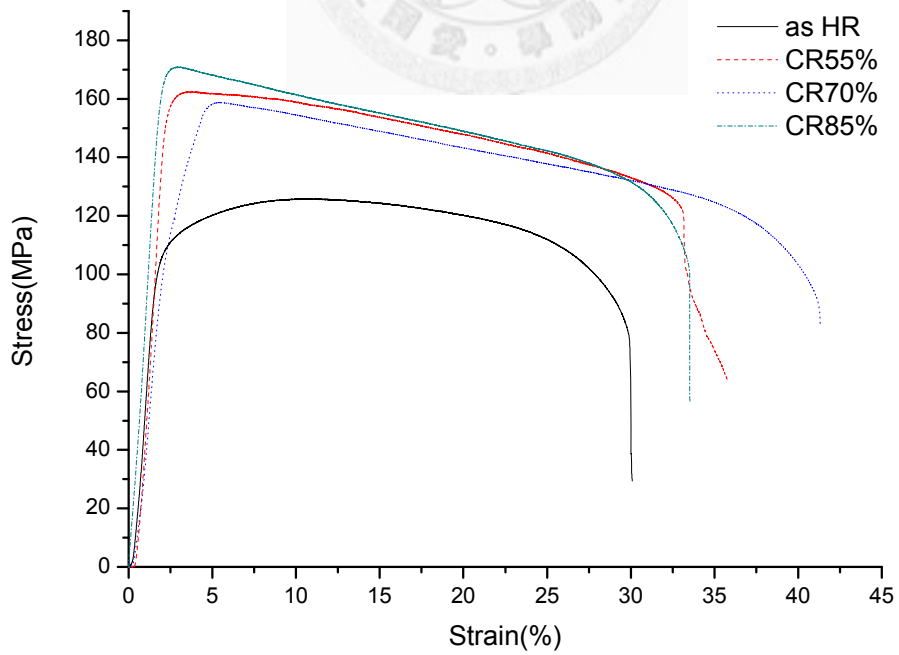


圖 5-12 LZ171 合金經過不同程度室溫軋延後，其抗拉曲線疊圖。

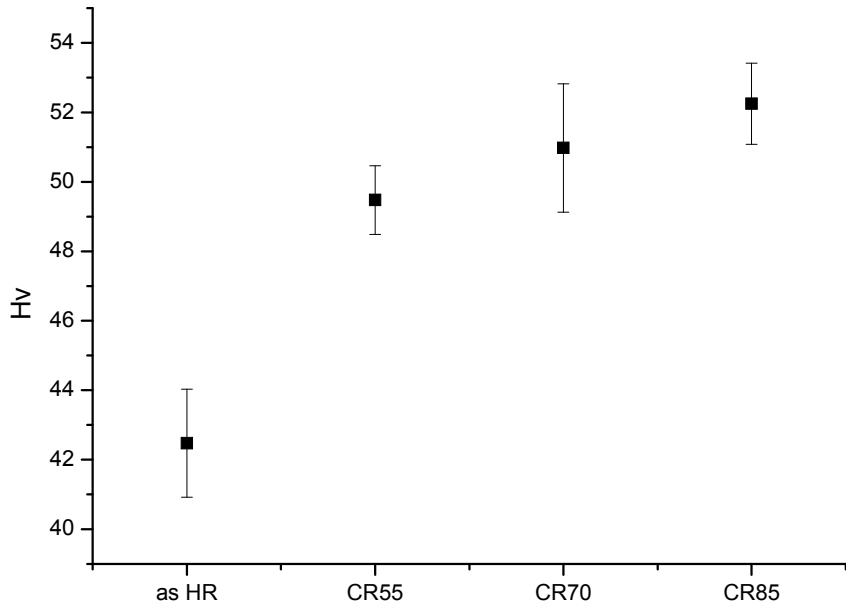


圖 5-13 LZ171 合金經不同程度室溫軋延之硬度變化圖。

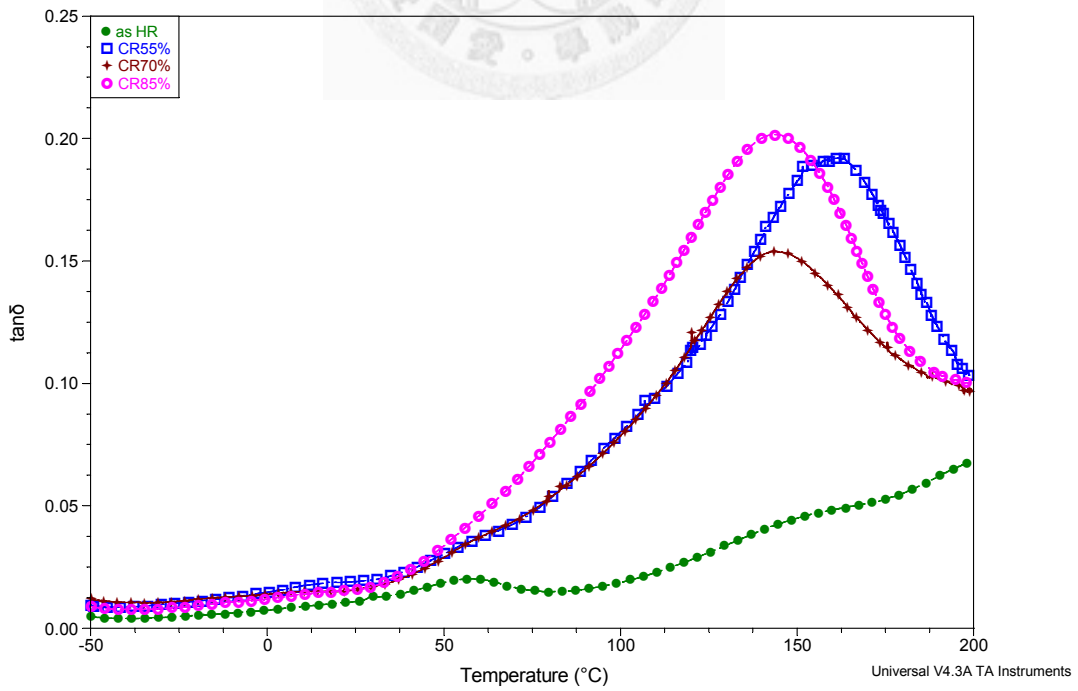
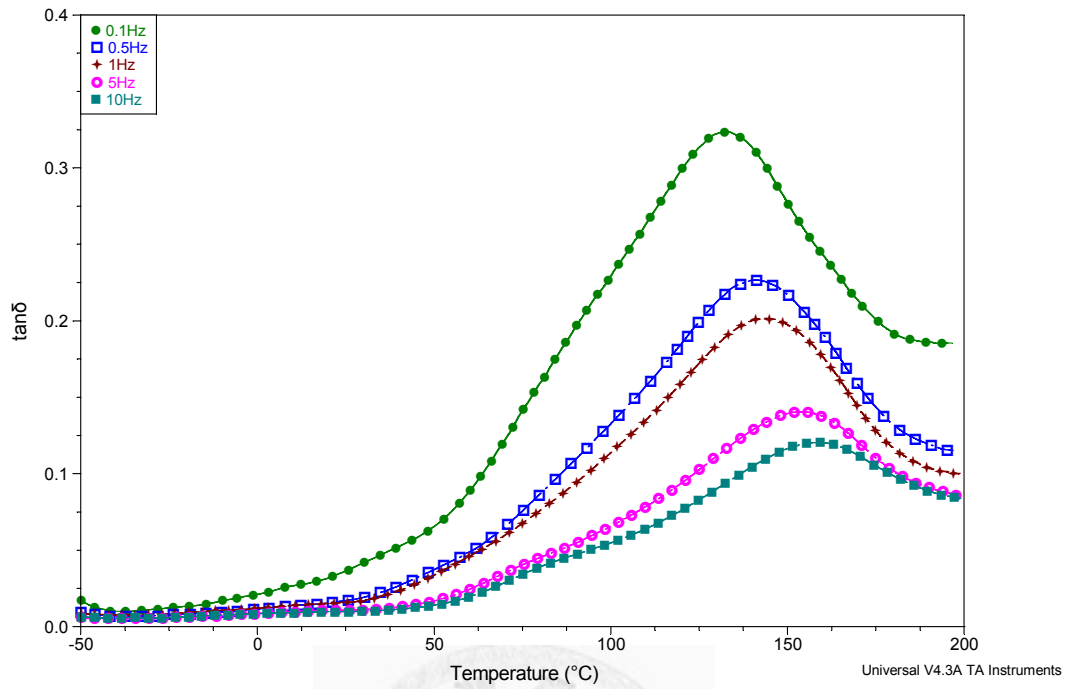


圖 5-14 LZ171 合金經不同程度室溫軋延後，於溫度掃描下之制振能曲線圖。



(a)



(b)

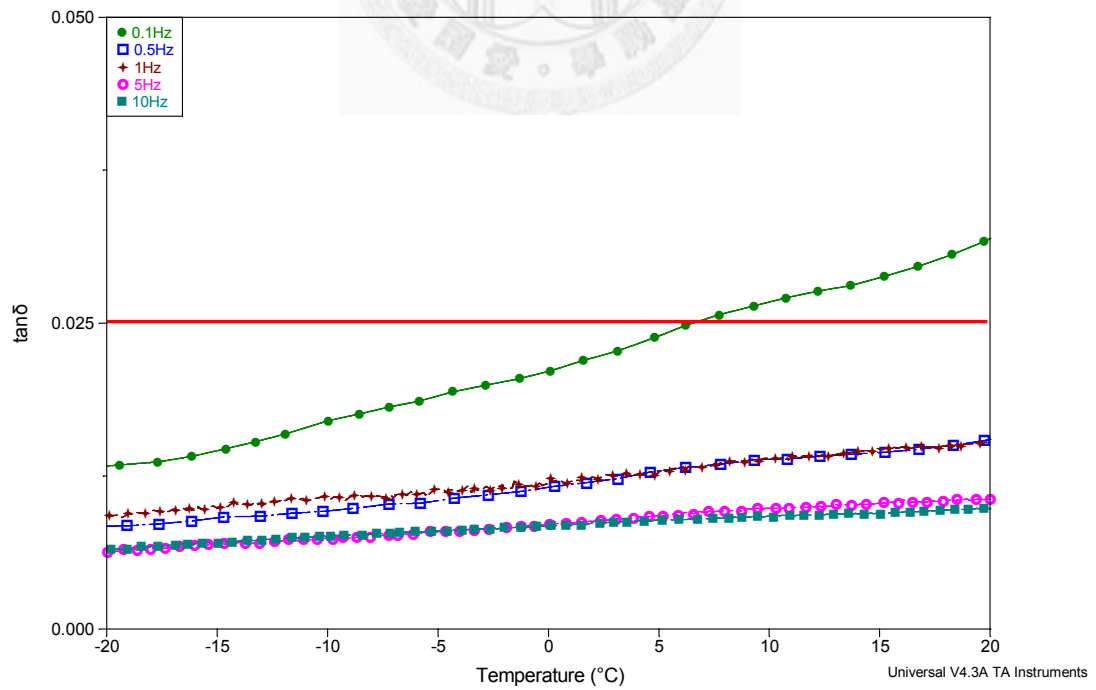


圖 5-15 (a)85%室溫軋延之 LZ171 合金經不同頻率之制振能測試。(b)-20~20 $^{\circ}\text{C}$  部分放大圖。

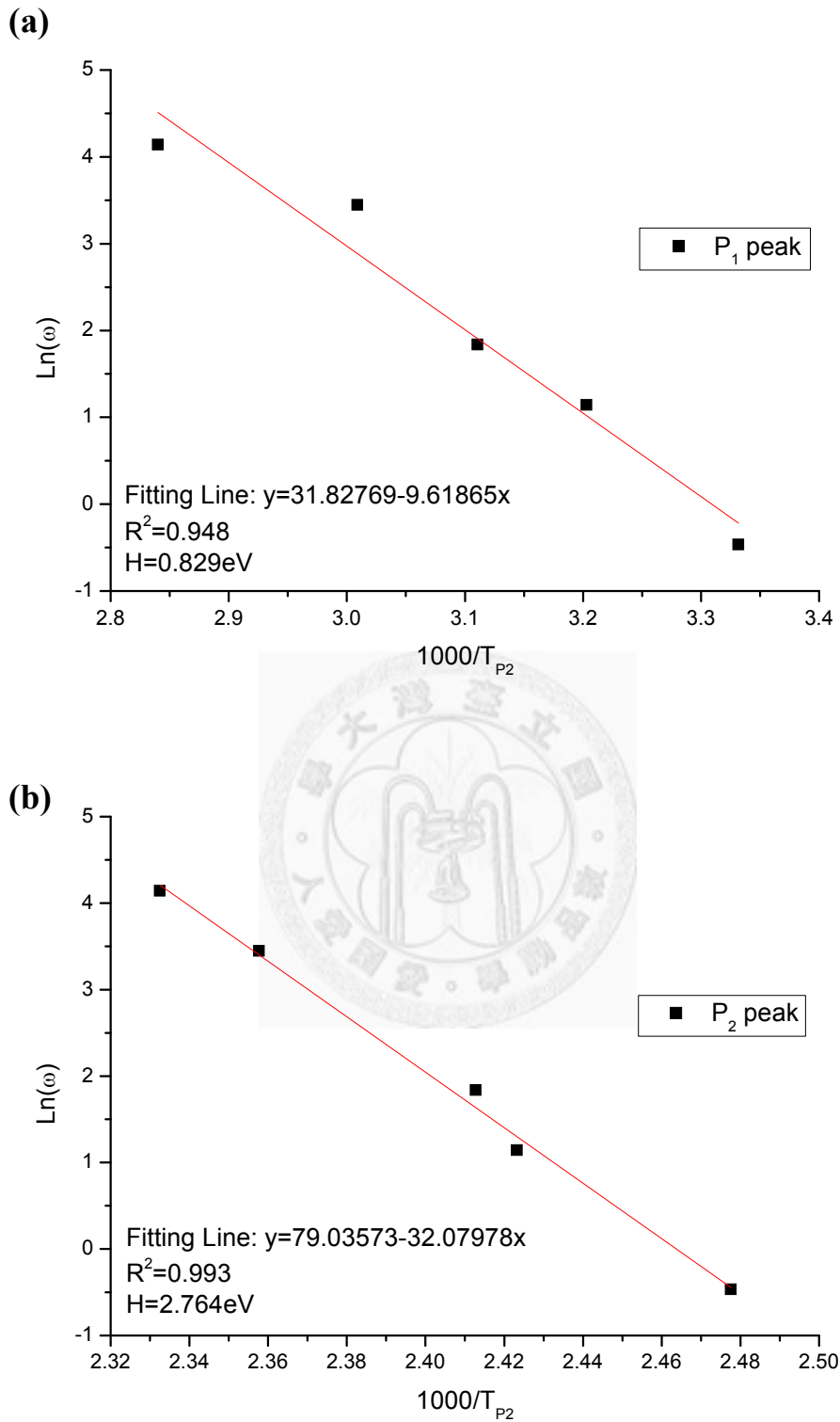


圖 5-16 經室溫軋延 85%之 LZ171 合金，經不同頻率之 DMA 測試後，其(a) P<sub>1</sub> 制振峰與(b) P<sub>2</sub> 制振峰之 Arrhenius 關係圖。

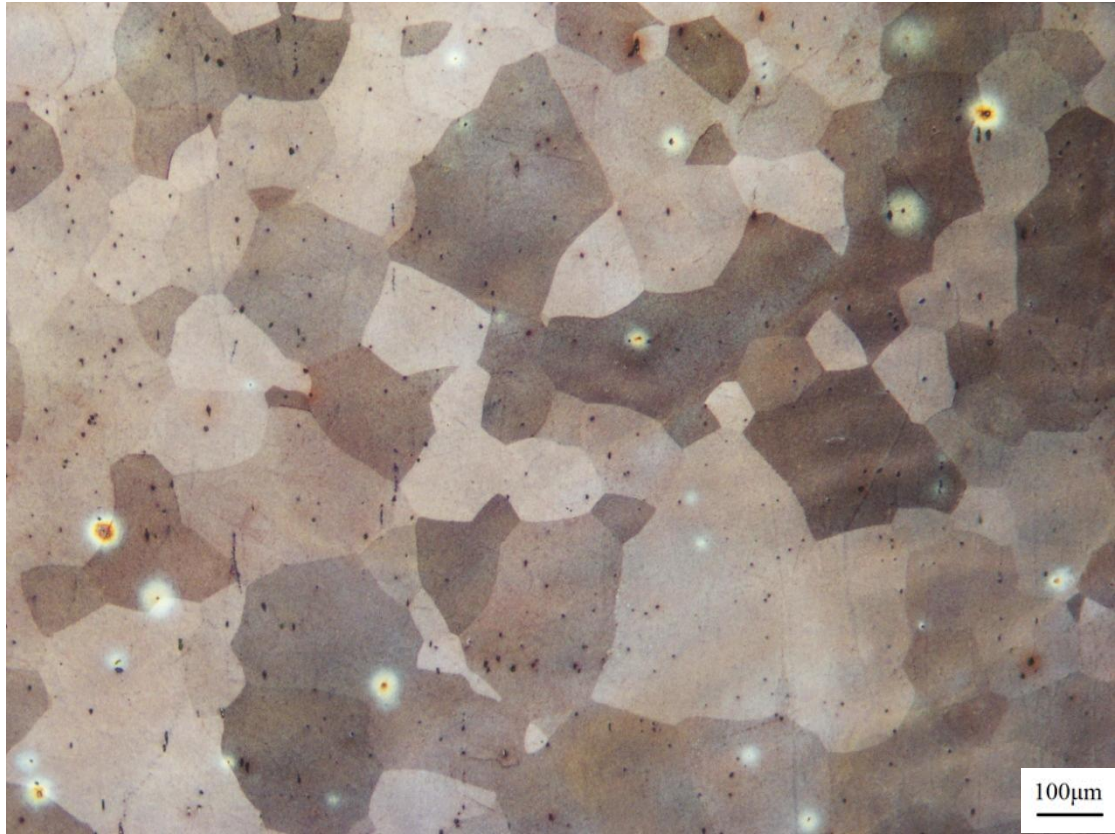


圖 5-17 LZ171 合金經 350°Cx1hr 之固溶處理後的金相圖。

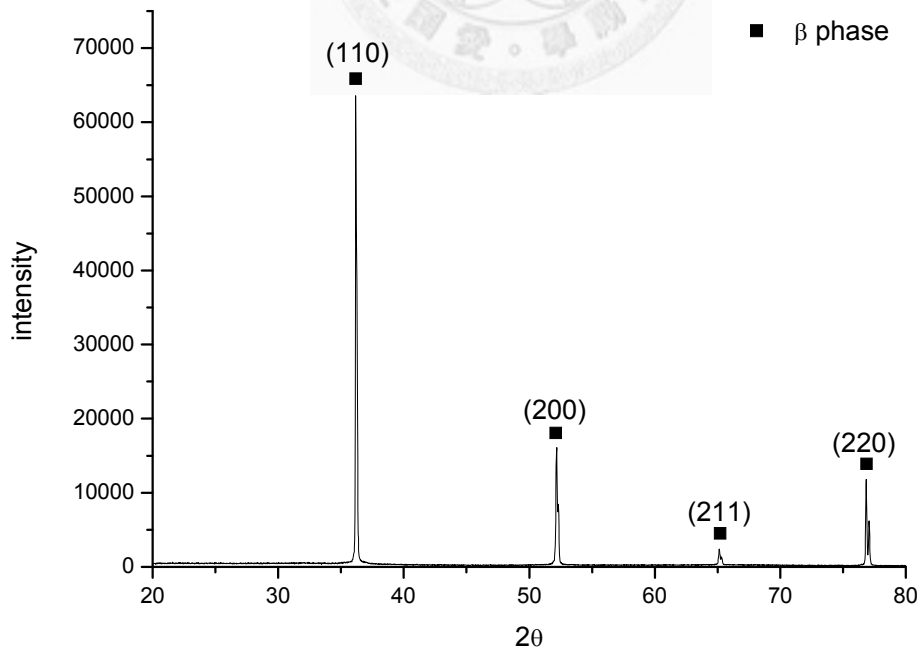
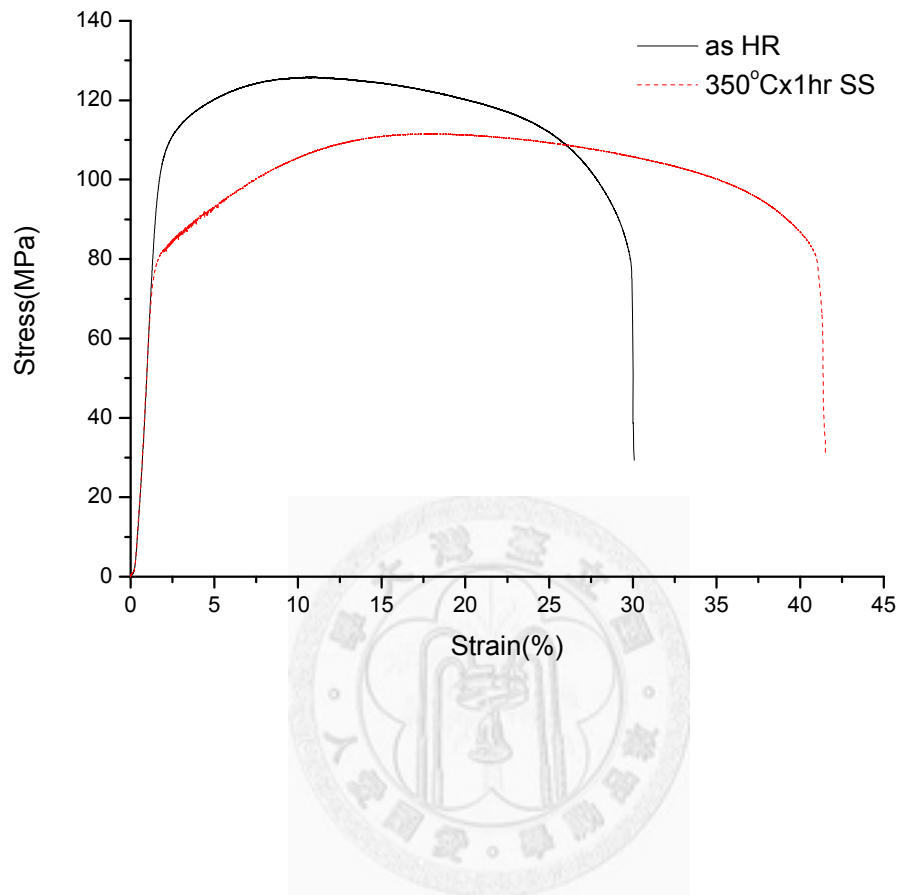
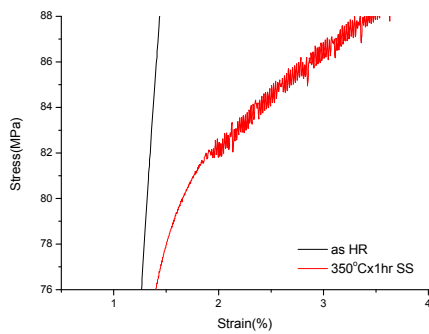


圖 5-18 LZ171 合金經 350°Cx1hr 之固溶處理後，XRD 掃描 20-80° 之繞射圖。

(a)



(b)



(c)

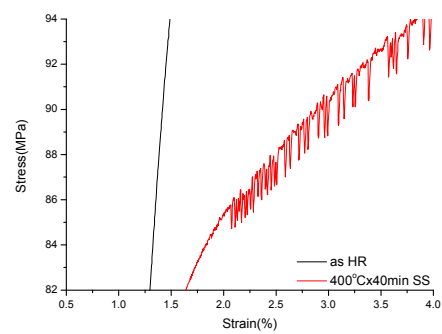


圖 5-19 (a) LZ171 合金經 350°Cx1hr 之固溶處理後之拉伸曲線圖，(b)圖(a)之部分放大圖。(c)固溶處理之 LZ141 合金拉伸曲線(圖 4-16)部分放大圖，顯示具有 PLC 現象。

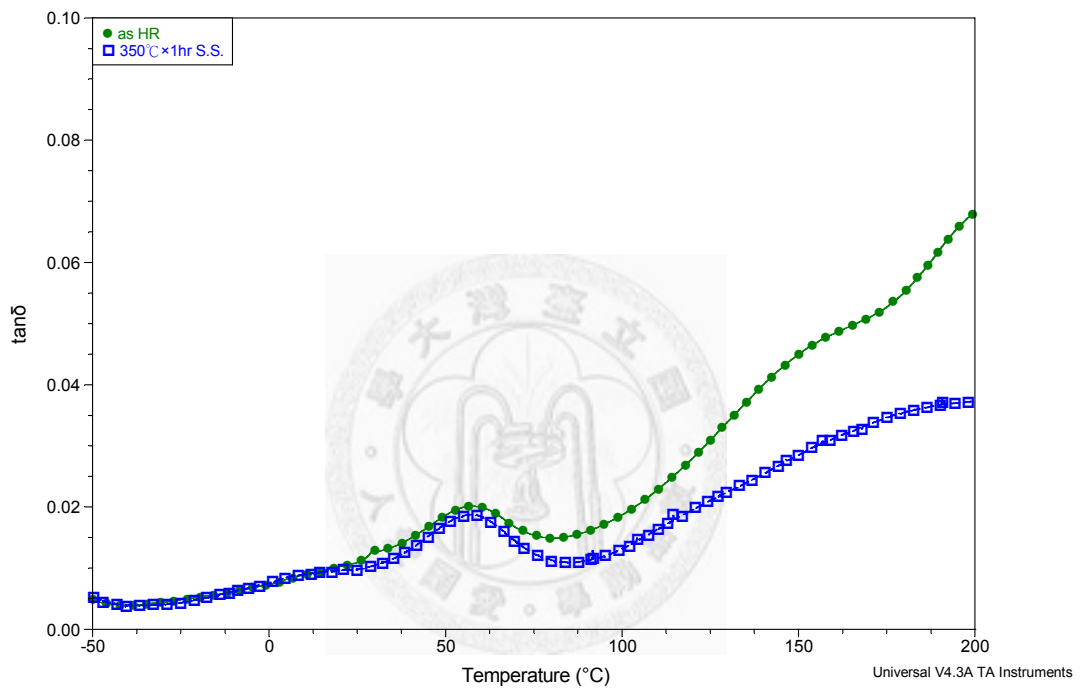


圖 5-20 經熱軋延及固溶處理之 LZ171 合金，其 DMA 測試曲線圖。

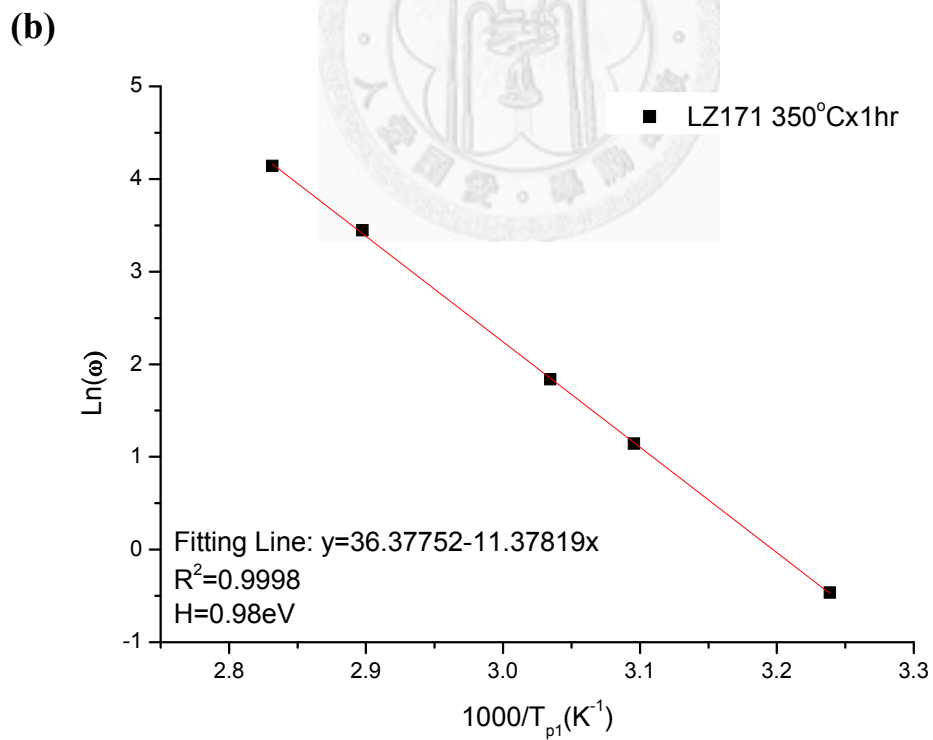
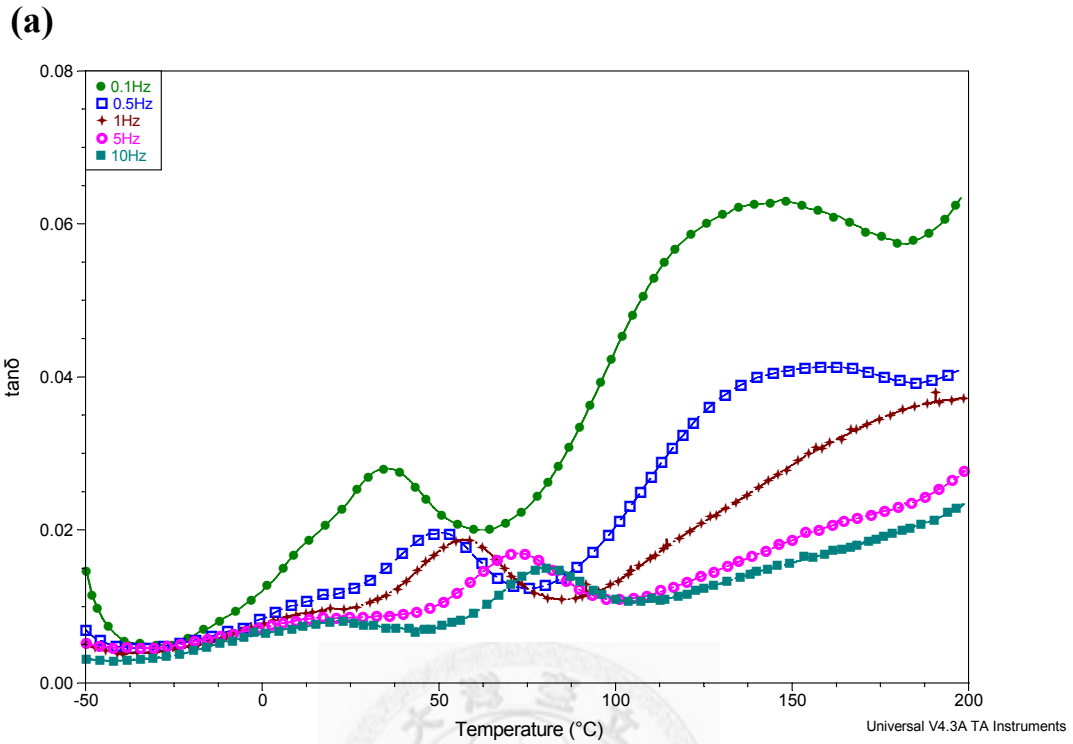


圖 5-21 (a)經 350 $^{\circ}\text{C}$ ×1hr 固溶處理之 LZ171 合金，於不同振動頻率下之 DMA 測試曲線疊圖。(b)為(a)圖中 P<sub>1</sub> 峰活化能之計算結果。

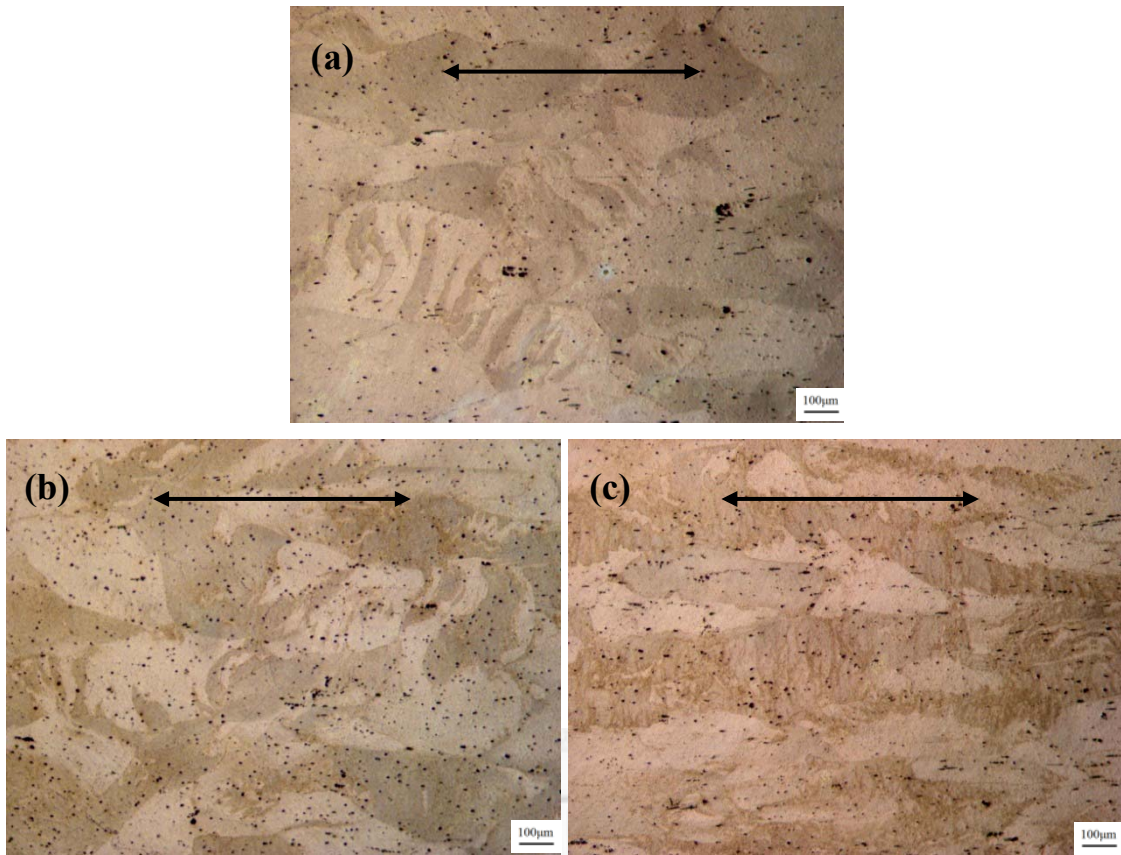


圖 5-22 LZ171 合金固溶處理後再經(a)55%(b)70%(c)85%室溫軋延之金相圖。

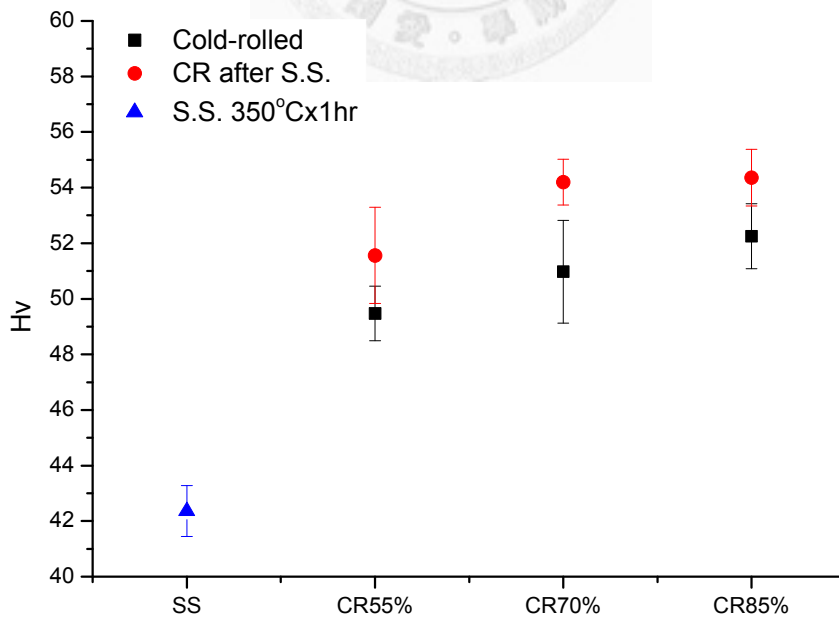


圖 5-23 直接室溫軋延與固溶處理再室溫軋延之 LZ171 合金硬度變化比較。

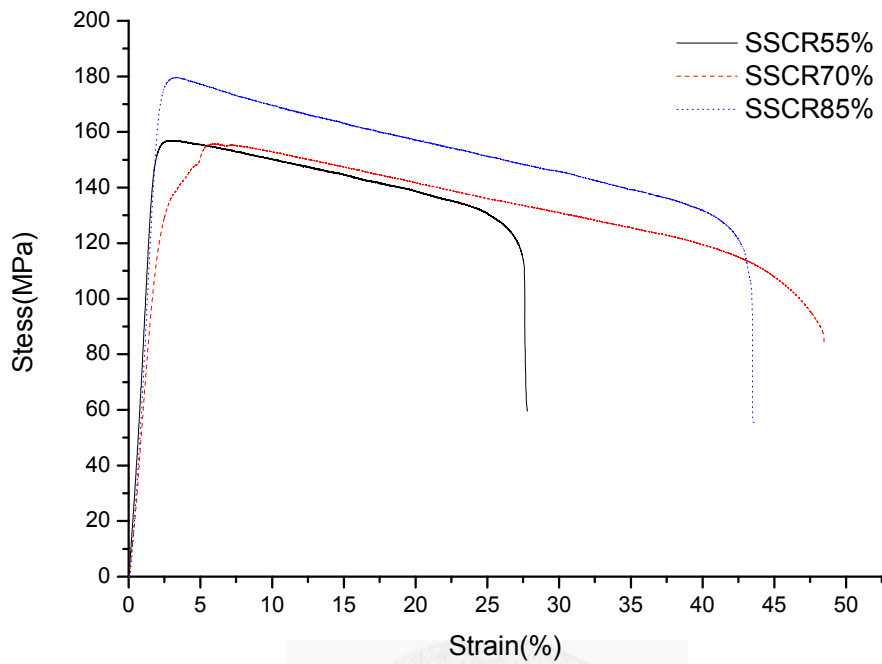


圖 5-24 LZ171 合金於固溶處理後施以 55%、70% 及 85% 室溫軋延，其拉伸曲線疊圖。

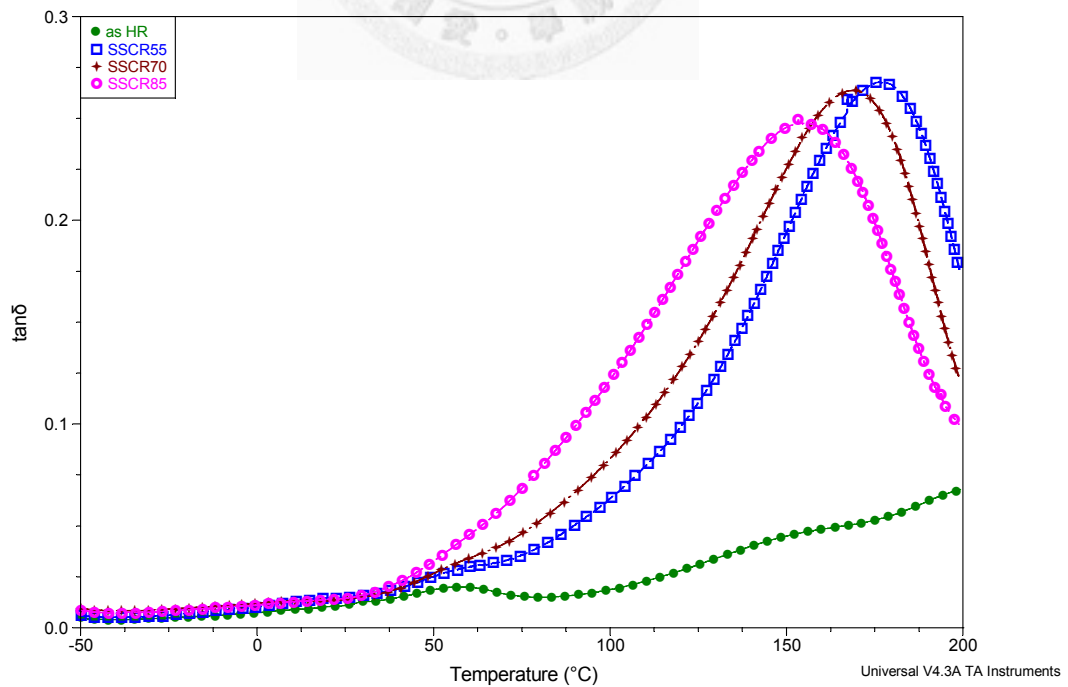
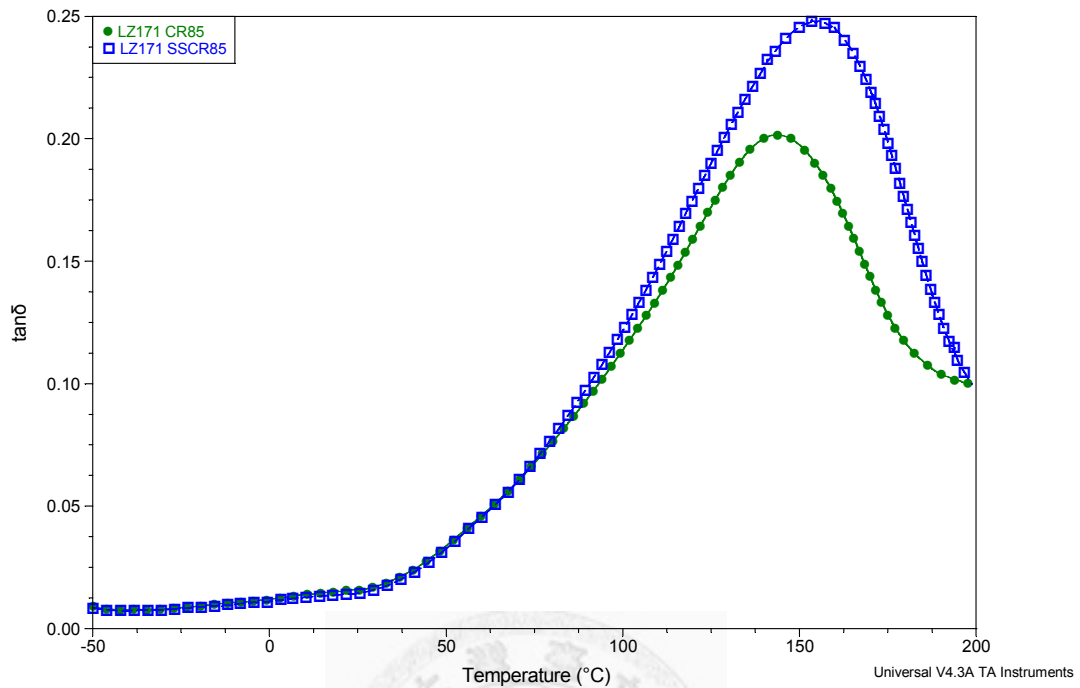


圖 5-25 LZ171 合金經固溶處理再室溫軋延之 DMA 測試曲線圖。



(a)



(b)

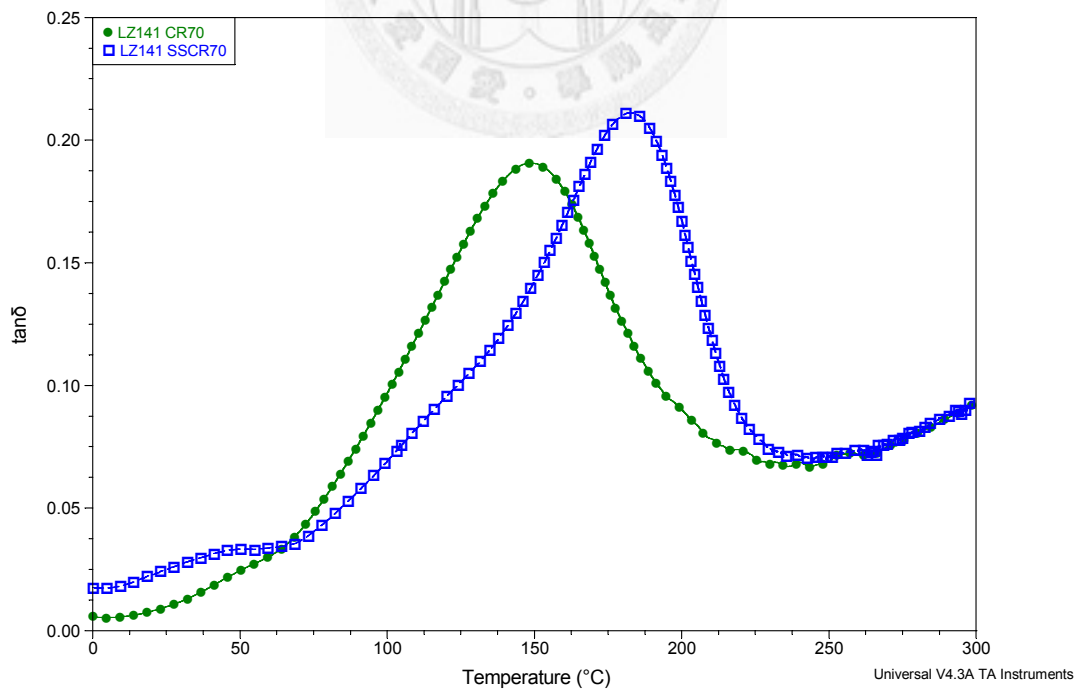


圖 5-26 (a)LZ171 及(b)LZ141 合金 as HR 板材直接室溫軋延(CR)與固溶處理後再室溫軋延(SSCR)之制振能曲線比較圖。



## 第六章 Mg-11wt.%Li-1wt.%Al 合金之探討

本章將針對 Mg-10.54Li-1.11Al-0.38Zn(wt.%), 依據 ASTM 命名為 LAZ1110 鎂合金之強化機制作一探討。過去的報導指出添加鋰約 11wt.%之鎂合金, 可藉由固溶處理後室溫時效來強化其機械性質[82, 83], 而於去年本實驗室之研究結果中發現 LAZ1110 合金經固溶處理後再室溫軋延可進一步改善其機械性質, 並可減緩於室溫下時效而劣化之趨勢[6]。因此本章將接續去年之研究, 更進一步深入探討 LAZ1110 合金之強化機制。

### 6-1 經擠製之 LAZ1110 合金板材

本研究所使用之 LAZ1110 鎂合金為擠製板材(as-extruded), 並於室溫時效一年以上, 圖 6-1 為其顯微組織金相圖, 圖中箭頭所指方向為擠製方向。由圖 6-1(a) 可觀察到雙相結構, 即較深色之  $\beta$  基地相(BCC 結構), 以及析出於晶界與晶粒內部之白色富鎂  $\alpha$  相(HCP 結構)。Song 於其研究中解釋, 根據鎂鋰合金二元平衡相圖(圖 2-7), 由於鋰含量 11wt.%正好位於  $\beta/\alpha+\beta$  相之邊界, 合金於凝固時引發的偏析現象, 而導致  $\alpha+\beta$  兩相共存之顯微結構[84], 本實驗所使用之 LAZ1110 鎂合金之鋰含量約為 10.54wt.%, 因此更應為  $\alpha+\beta$  兩相組成。而依據 ASTM E112-88 之晶粒大小標準來計算, 圖 6-1(a)中 LAZ1110 as-extruded 合金之平均晶粒大小為 99.3 $\mu\text{m}$ 。以較高倍率觀察晶粒內部之析出物, 如圖 6-1(b)所示。可發現除了晶界上有連續分布的析出物, 晶粒內部的白色  $\alpha$  相析出物具有兩種形狀, 一種為顆粒較大, 並沿著擠製方向拉長之析出物, 此種析出物應是在擠製時引發偏析所形成的[85]; 而另外一種較細小之針狀或板狀析出物, 沿著某些特定方向析出, 稱為費德曼組織(Widmanstätten structure)[86]。此種組織與析出相和基地相之間的界面能量有關係, 通常在分析 HCP 結構之  $\alpha$  相與 BCC 結構之  $\beta$  相兩者間的方位關係時, 假設析出物與基地相彼此的最密堆積面是相互平行的。M.V. Kral 曾以 TEM 擇區繞射證實  $\alpha$  相與  $\beta$  相之間的方位關係為[87]:

$$[0001]_{\alpha} \parallel [0\bar{1}1]_{\beta}$$

$$(\bar{1}100)_\alpha \parallel (\bar{2}11)_\beta + \text{沿}[0\bar{1}1]_\beta \text{軸旋轉 } 0.5^\circ$$

而此方位關係與 Ti-Cr 合金之 BCC/HCP 介面所觀察到的結果相同。

以 XRD 分析 as-extruded 之 LAZ1110 合金，其結果如圖 6-2 所示，其中圖 6-2(a)之 XRD 方向為擠製板材之表面，圖 6-2(b)則為板材之橫截面，而圖 6-2(c)則為平行擠製方向的側面，而各圖之左側為板材 XRD 方位之示意圖。將 XRD 繞射結果與 JCPDS 資料庫比對，結果顯示 LAZ1110 具有三種相之繞射峰，分別為前述之  $\alpha$  與  $\beta$  相，以及成分為  $\text{MgLi}_2\text{Al}$  介金屬化合物之  $\theta$  相。於本實驗中使用 XRD 分析 LAZ1110 合金時，儀器操作條件均控制一致，因此 XRD 雖為半定量分析，但可參考不同處理條件下各繞射峰於不同相之間的相對強度以及不同方位之間的消長情形。由圖 6-2 可知，LAZ1110 合金具有強度極高之  $\beta$  相繞射峰。在 as-extruded 板材表面有明顯之  $(200)_\beta$  與  $(211)_\beta$  優選方向，而橫截面及側面之優選方向皆為  $(110)_\beta$ 。除了  $\beta$  相之外，析出相於板材之不同方位亦具有優選方向，於板材表面  $\alpha$  相之優選方向為  $(100)_\alpha$ 、 $\theta$  相為  $(400)_\theta$  及  $(422)_\theta$ ；橫截面與側面則分別為  $(002)_\alpha$  及  $(220)_\theta$ 。此外，觀察圖 6-2 中  $(211)_\beta$  繞射峰，可發現繞射峰有分裂的現象，如圖 6-2(a) 右上角之放大圖所示，推測其原因為 Mg 原子參雜在 Li 的晶格之中，形成  $\beta$  相固溶體，而 Mg 與 Li 之原子半徑約有 2% 之差異 ( $r_{\text{Li}}=1.520\text{\AA}$ ， $r_{\text{Mg}}=1.563\text{\AA}$ )，因此晶格有些微的扭曲，但造成繞射峰分裂之確切原因仍待進一步之研究。經由維克氏硬度機量測，As-extruded 之 LAZ1110 合金的硬度為 58.1 Hv ( $\pm 1.1\text{Hv}$ )。

## 6-2 固溶處理與室溫時效

### 6-2-1 固溶處理之 LAZ1110 合金

圖 6-3 為 LAZ1110 合金於鹽浴爐中經過  $400^\circ\text{C}\times 20\text{min}$  固溶處理之金相圖。由圖 6-3 可知，原本析出於晶界上以及晶粒內部之白色  $\alpha$  相已完全固溶入基相之中，顯微組織呈現單一  $\beta$  相，且晶粒尺寸從數十至數百  $\mu\text{m}$ ，大小不一，而與圖 6-1 中 as-extruded 者相比，可發現晶粒的大小成長許多，經計算後可得固溶處

理之 LAZ1110 合金平均晶粒大小為 234.4 $\mu\text{m}$ 。以 XRD 分析經固溶處理並淬火之 LAZ1110 合金，其板材上不同方位的繞射結果如圖 6-4 所示。由圖 6-4 可知，析出相  $\alpha$  與  $\theta$  相已完全消失，只剩下單一的  $\beta$  相，但與 As-extruded 者(圖 6-2)相比較，各方位之優選方向並未改變。利用維克氏硬度機測量固溶處理後 LAZ1110 合金的硬度，發現其硬度因固溶強化之效果而提升至 78.1Hv( $\pm 2.3\text{Hv}$ )。

## 6-2-2 室溫時效對 LAZ1110 之影響

將經過 400 $^{\circ}\text{C}$ ×20min 固溶處理之 LAZ1110 合金置於室溫下時效，其硬度隨時間之變化如圖 6-5 所示，圖中並附上 as-extruded 者的硬度值以為比較。圖 6-5 之右上角為該圖 0-100hr 之放大圖，由該圖可知，硬度之變化趨勢為先增加後逐漸衰減，約在 19~21 個小時左右達到最大值(91.7 $\pm 2.1\text{Hv}$ )，因此取 20 個小時為最佳時效時間(peak aging)，之後硬度便隨著室溫時效時間的增加而逐漸下降，約在 500hr 之後達到平衡，平衡後之硬度值固定在 68Hv 上下。Alamo[82]曾利用 XRD 分析 MgLiAl 合金的析出，證實其在室溫時效之析出過程為  $\beta_q \rightarrow \beta + \theta_q \rightarrow \beta + \theta + \alpha$  (下標 q 表示淬火後之階段)，而 Wang 認為在時效過程中介穩相 pre- $\theta$  相的析出是造成 peak aging 之主要原因[83]。圖 6-6 為不同時效階段下之 XRD 繞射圖，在時效 20hr (peak ageing)時，僅能見到非常微量的  $\alpha$  相析出，而隨著時間的增加，析出顆粒變大， $\alpha$  與  $\theta$  相的繞射峰也逐漸變得明顯。此外，由圖 6-6 可發現  $\theta$  相之繞射峰與  $\alpha$  相者相比皆較寬(peak broadening)，通常有兩個原因會造成繞射峰變寬，一個原因為晶粒極細小( $< 0.1\mu\text{m}$ )；第二個原因即為晶格扭曲[88]。剛析出之  $\theta$  相可能因析出顆粒微小以及整合型(coherent)晶界造成晶格扭曲而產生 peak broadening 之現象。

圖 6-7(a) 為 LAZ1110 合金經固溶處理後，於室溫下時效不同的時間後之拉伸曲線圖，並附上 as-extruded 者作為比較，同時將圖 6-7(a)中的抗拉強度與破斷時之伸長量彙整於圖 6-7(b)中。由圖 6-7 可知，經固溶處理後，LAZ1110 合金之抗拉強度可由 148MPa 提升至 218MPa，並於 peak ageing 時達到 245MPa，之後

其抗拉強度便隨著時效時間而下降，在長時間時效後降至 163MPa，而伸長率的變化則與抗拉強度呈現相反趨勢。由硬度測試與拉伸試驗結果之可知，固溶處理對 LAZ1110 合金之強度具有極顯著之強化效果，然在室溫下之劣化速度很快，並在長時間時效後，固溶處理對合金之強化效果有限，因此在下一節中擬用固溶處理再施以室溫軋延的方法來進一步改善其強度。

### 6-3 固溶處理後再室溫軋延之影響

#### 6-3-1 室溫軋延之 LAZ1110 合金

圖 6-8 為 LAZ1110 合金於室溫軋延 80%之金相圖，箭頭所指方向為軋延方向(rolling direction, RD)。由圖 6-8 可看出晶粒沿著軋延方向被拉長，而由較大倍率之圖 6-8(b)可看出晶粒內部的費德曼組織亦受到軋延的影響，而朝著 RD 方向被拉長，此外也可看出較脆性的白色析出  $\alpha$  相，在室溫軋延之後產生許多裂縫。將 LAZ1110 合金經室溫軋延 80%之 XRD 分析結果與 as-extruded 者作一比較，其結果如圖 6-9 所示，由圖 6-9 可知，室溫軋延後之 XRD 繞射結果變化不大。然而仔細觀察  $\theta$  相之繞射峰，可發現經過 80%室溫軋延之後， $\theta$  相之繞射峰皆略往高角度移動，而  $\alpha$  相與  $\beta$  相則無此現象，顯示室溫軋延會改變  $\theta$  相的晶格平面間距，根據圖 6-9 之繞射結果所計算出  $\theta$  相的平面間距列於表 6-1 中，其結果顯示經室溫軋延後  $\theta$  相的晶格平面間距略為降低。根據 JCPDS 資料庫可知， $\text{MgLi}_2\text{Al}$  ( $\theta$  相)及  $\text{AlLi}$  介金屬化合物之結構相同，皆為 FCC 結構並同屬  $\text{Fd}3\text{m}$  空間群，但因 Mg 的原子半徑略高於 Al，因此  $\text{AlLi}$  之晶格常數( $a=6.377\text{\AA}$ )較  $\text{MgLi}_2\text{Al}$  者 ( $a=6.7\text{\AA}$ )小，造成  $\text{AlLi}$  之繞射圖形與  $\text{MgLi}_2\text{Al}$  相似但所有的繞射峰皆略往高角度移動，表 6-2 列出 JCPDS 中  $\text{MgLi}_2\text{Al}$  與  $\text{AlLi}$  的晶格平面間距。此外，過去研究指出當溫度超過  $75^\circ\text{C}$  時，介穩態之  $\theta$ - $\text{MgLi}_2\text{Al}$  將會轉變為平衡狀態之  $\text{AlLi}$  相[89]。因此可推知  $\theta$  相繞射峰於室溫軋延後略往高角度移動之原因，為 LAZ1110 合金在軋延過程中溫度上升，造成  $\text{MgLi}_2\text{Al}$  介穩相逐漸轉變趨向  $\text{AlLi}$  相之緣故。另外，LAZ1110 合金經過室溫軋延後，低角度之  $\theta$  相繞射峰強度提升，而高角度之

繞射強度則降低，顯示室溫軋延會改變 $\theta$ 相的織構。LAZ1110 合金室溫軋延後於室溫時效之硬度變化如圖 6-10 所示，時效時間以對數座標表示。由圖 6-10 可知，經過室溫軋延 80%並長時間時效之後，合金的硬度變化不大，均維持在 60Hv 上下。

### 6-3-2 固溶處理再室溫軋延之 LAZ1110 合金

本實驗室於去年之研究結果[6]中得知，固溶處理後再施以室溫軋延有助於減緩因室溫時效而強度劣化的趨勢。因此本節同樣採用固溶處理再室溫軋延之方法來強化 LAZ1110 合金，並對其強度進行進一步之探討。圖 6-11 為 LAZ1110 經固溶處理再室溫軋延 80%之金相圖，其中圖 6-11(a)為固溶處理後立即室溫軋延，圖 6-11(b)則為固溶處理並於室溫時效 20hr (peak ageing)後再室溫軋延之金相圖。由圖 6-11 可看出，在 peak ageing 時室溫軋延者之金相，其晶界較平整並且滑移帶較短，顯示在 peak ageing 時晶界之移動較為困難。以 XRD 分析圖 6-11 之合金，其結果如圖 6-12 所示。圖 6-12(a)為固溶處理後立即施以室溫軋延者，由下而上依序為僅固溶處理(SS)、固溶處理後立即室溫軋延(SSCR)及 SSCR 後於室溫時效 747hr 者之 XRD 繞射結果。由圖 6-12(a)可觀察到，經 80%室溫軋延後於  $22.9^\circ$  附近出現  $(111)_\theta$  繞射峰，此繞射峰在未經室溫軋延之條件下須經過長時間時效才可看到(圖 6-6)，且繞射強度微弱，但在施以室溫軋延之後即可看見明顯的  $(111)_\theta$  繞射峰，由此可知室溫軋延可以促進 $\theta$ 相的析出。 $(111)_\theta$  繞射峰在一開始的寬度較寬，並在長時間時效後變窄變高，其原因應為析出之 $\theta$ 相顆粒隨著時效時間而逐漸變大，且其與基地 $\beta$ 相間之整合界面應力也逐漸變小之故。而經過長時間之時效後，也可得到 $\alpha$ 相與其他方向之 $\theta$ 相繞射峰，其中 $\alpha$ 相之優選方向為 $(101)_\alpha$ ，此優選方向與 6-1 節中所提到之 $\alpha$ 相與 $\beta$ 相間的方位關係一致。圖 6-12(b)則為固溶處理後並於室溫時效 20hr (peak ageing)後再室溫軋延之 XRD 繞射結果，其結果與 6-12(a)圖大致相同。在 peak ageing 時的繞射結果便可見到少量的 $\alpha$ 相析出，而在室溫軋延之後 $\alpha$ 相繞射峰立即變得較明顯，可能是軋延時合

金溫度升高因而加速了  $\alpha$  相的析出。

LAZ1110 合金經固溶處理、室溫軋延 80%與固溶處理後再施以 80%室溫軋延等不同處理後，其硬度 vs.室溫時效之變化如圖 6-13 所示。由圖 6-13 可知，固溶處理後再室溫軋延之 LAZ1110 合金並不會出現時效硬化的現象，不同於固溶處理者之硬度先增後減的現象，而是隨著時效時間一路遞減，但硬度衰減之趨勢較僅固溶處理者和緩。此外，由圖 6-13 可觀察到，固溶處理後立即室溫軋延者在一開始可得到較高的硬度值( $89.8 \pm 1.2\text{Hv}$ )，但隨著時間衰退的速率也較快，最後平衡在約 75Hv；而在 peak ageing 時室溫軋延之 LAZ1110 合金，一開始之硬度值為  $85.6 \pm 1.9\text{Hv}$ ，但其隨時間之變化較小，最後平衡在 77Hv。圖 6-14 為 LAZ1110 合金經固溶處理再室溫軋延 80%之拉伸曲線圖，並附上僅固溶處理與僅室溫軋延者作為比較。由圖 6-14 可知固溶處理後立即施以室溫軋延者可獲得最高的抗拉強度，能達到 289MPa。LAZ1110 合金經不同的熱機處理後之抗拉強度變化與硬度測試所得的結果趨勢一致，而在 peak ageing 時室溫軋延所得之強度略低於固溶處理後立即室溫軋延，其原因可能為  $\alpha$  相的析出，由圖 6-12(b)可知室溫軋延可促進 peak ageing 之 LAZ1110 合金中的  $\alpha$  相析出，而  $\alpha$  相的析出被認為可能是造成軟化的原因[82]。



表 6-1 As-extruded 及室溫軋延 80%之 LAZ1110 合金中  $\theta$  相的平面間距。

As-extruded	$2\theta$	$\sin\theta$	$d$ (Å)	CR80%	$2\theta$	$\sin\theta$	$d$ (Å)
(111)	22.82	0.197828	3.893778	(111)	22.96	0.199026	3.870351
(311)	44.58	0.379295	2.030875	(311)	44.8	0.38107	2.021411
(400)	54.42	0.457253	1.684625	(400)	54.86	0.460665	1.672149
(422)	68.2	0.560639	1.373968	(422)	68.46	0.562516	1.369382

表 6-2 JCPDS 資料庫中  $\theta$ -MgLi<sub>2</sub>Al 及 AlLi 之部分晶格平面間距。

MgLi <sub>2</sub> Al ( $\theta$ )	$2\theta$	$d$ (Å)	AlLi	$2\theta$	$d$ (Å)
(111)	22.973	3.8682	(111)	24.153	3.6817
(311)	44.830	2.0201	(311)	47.235	1.9227
(400)	54.759	1.6750	(400)	57.786	1.5942
(422)	68.560	1.3676	(422)	72.565	1.3017

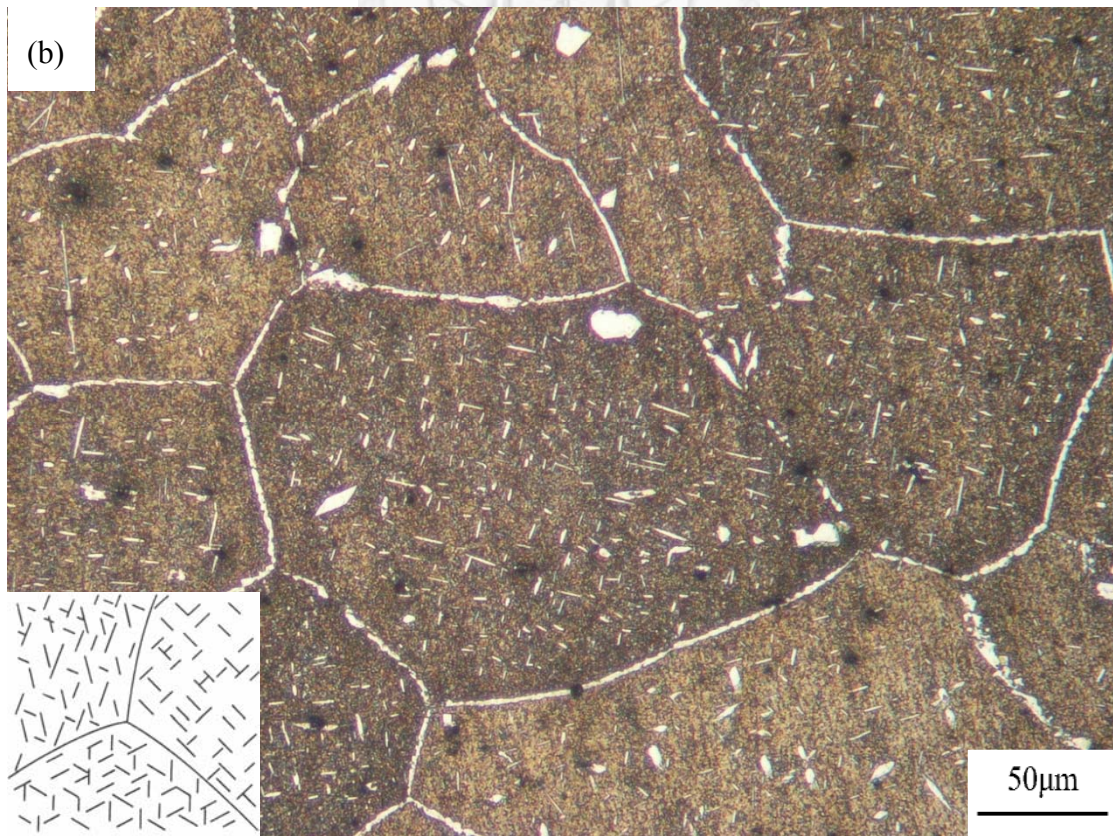
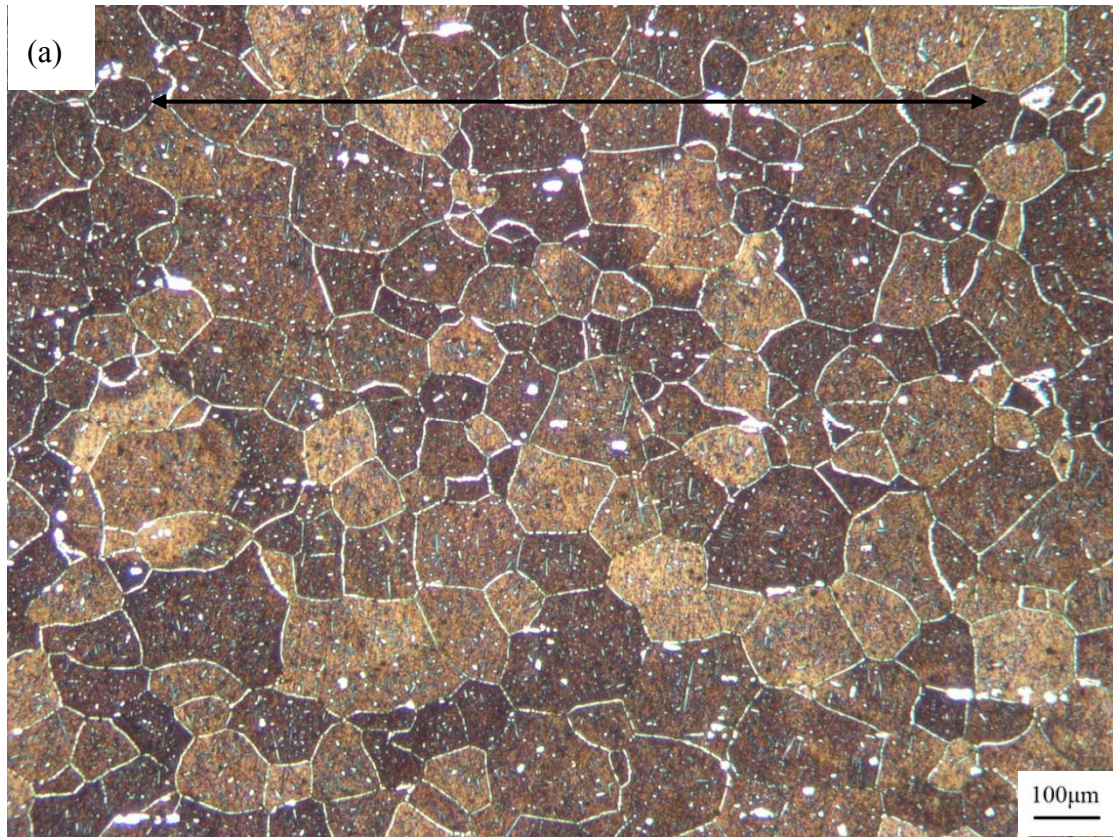
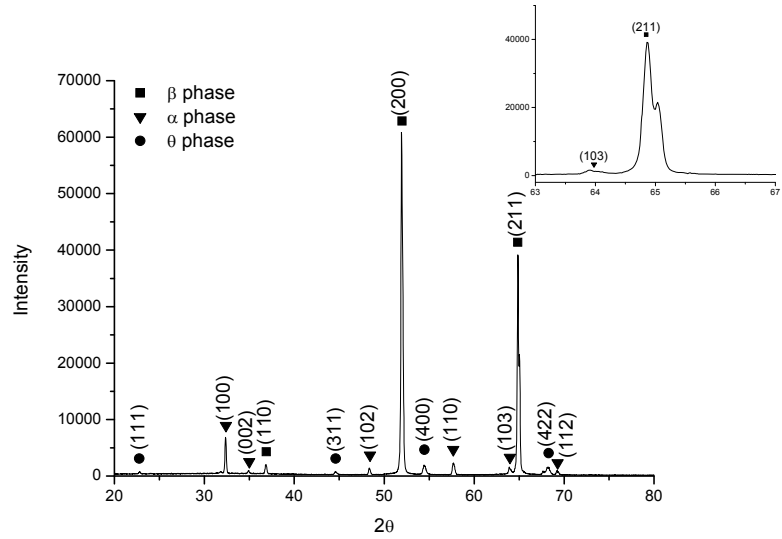
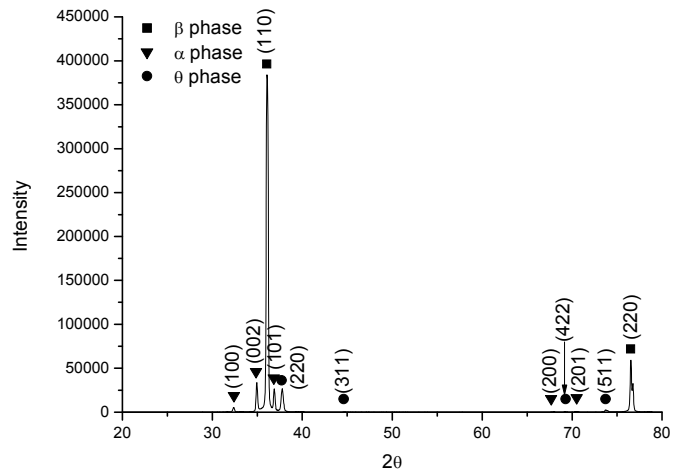


圖 6-1 由光學顯微鏡觀察之 as-extruded LAZ1110 合金金相圖。(a)50x (b)200x

(a)



(b)



(c)

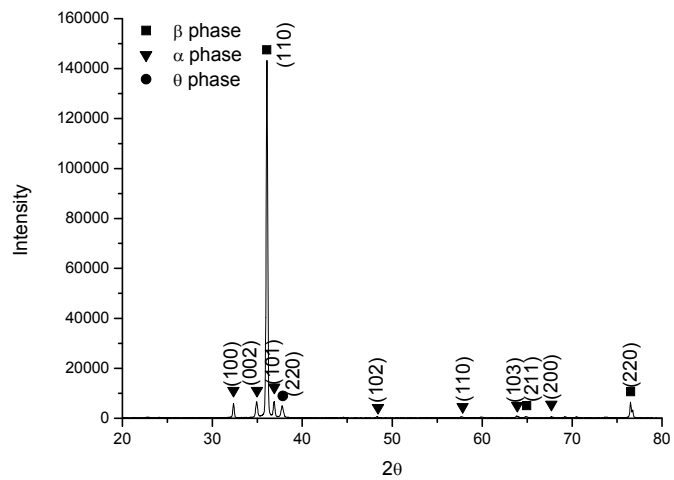


圖 6-2 As-extruded LAZ1110 合金經 XRD 掃描 20-80° 之繞射圖。(a)top surface、(b)cross section 與(c)side surface，左圖為方位示意圖。



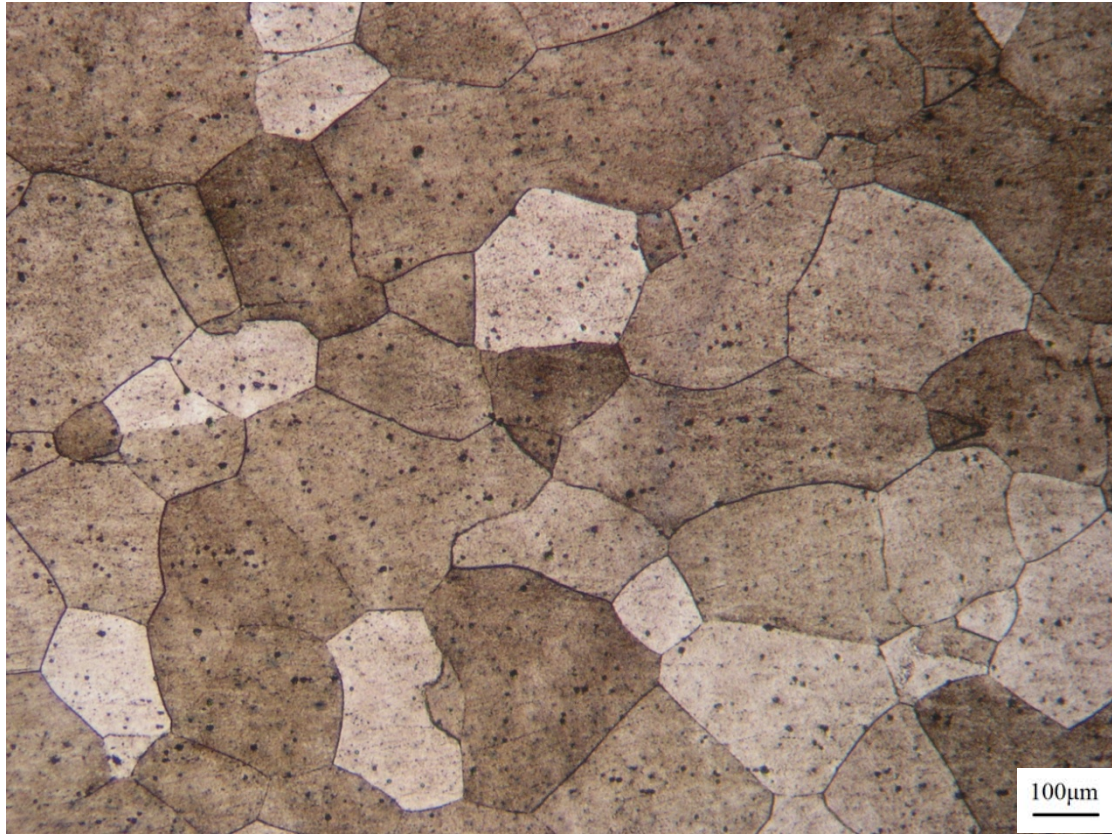


圖 6-3 LAZ1110 合金經 400°C×20min 固溶處理之金相圖。

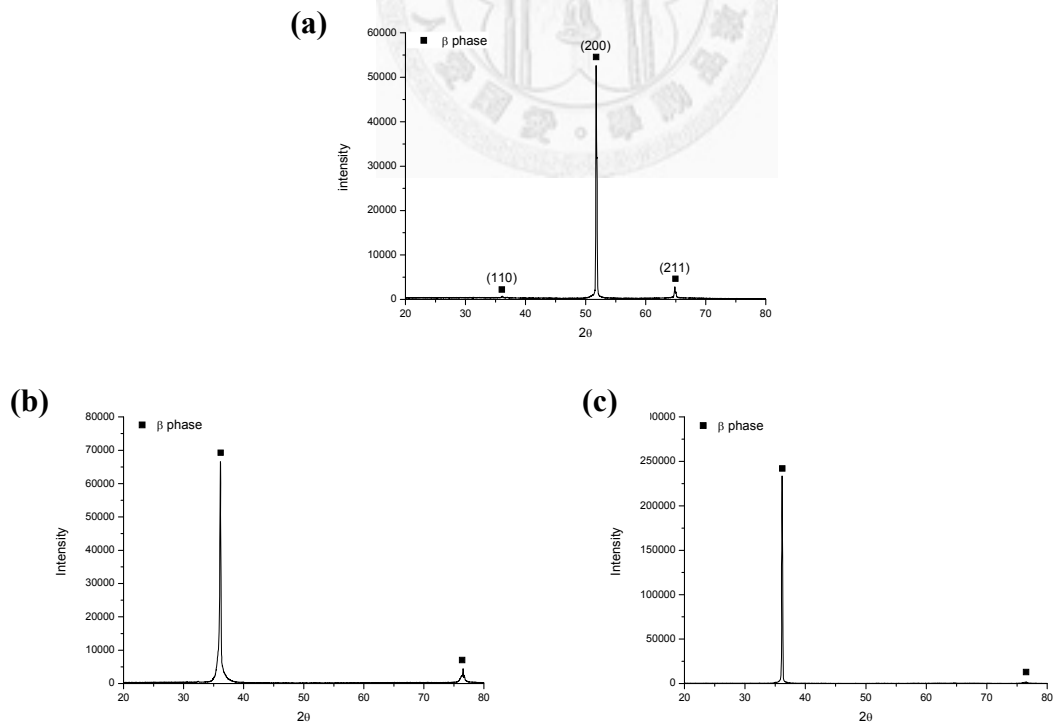


圖 6-4 LAZ1110 合金經 400°C×20min 固溶處理後直接水淬之 XRD 繞射結果。

(a)top surface、(b)cross section 與(c)side surface。

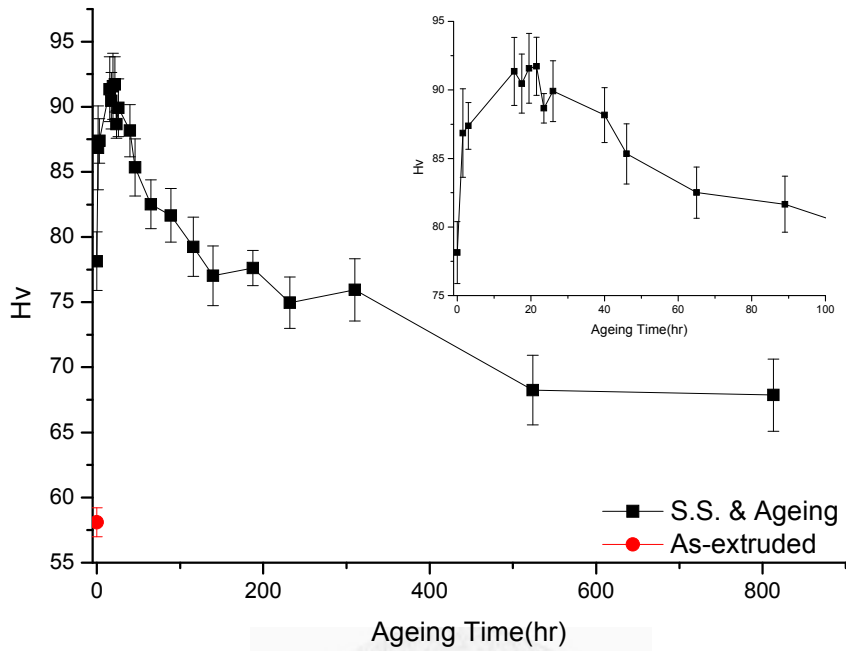


圖 6-5 LAZ1110 合金經固溶處理之後，硬度值隨室溫時效時間之變化。右上角為 0-100hr 放大圖。

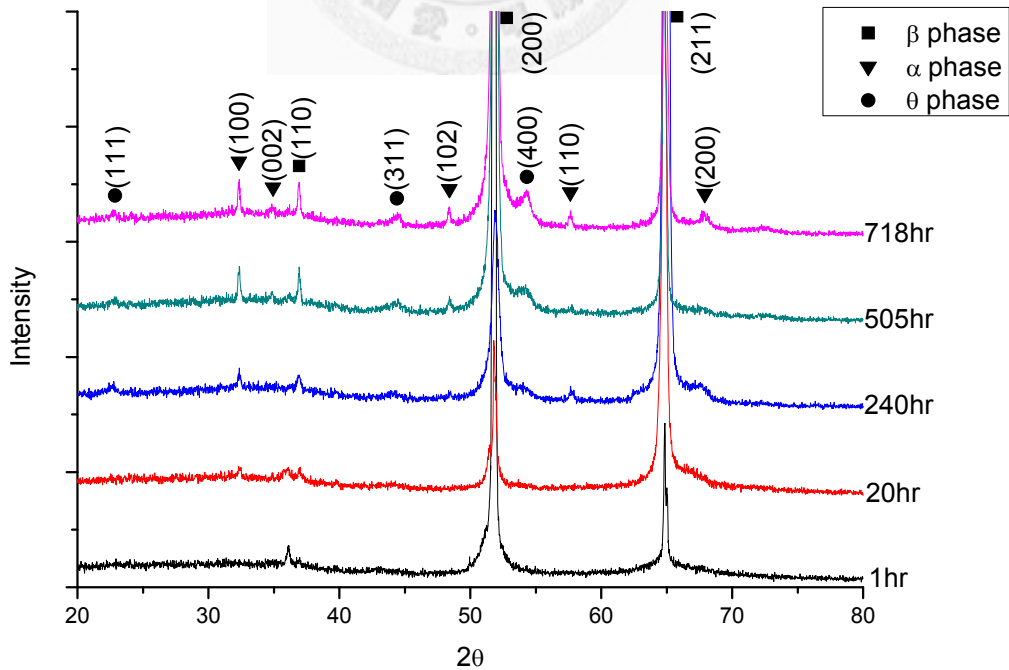


圖 6-6 LAZ1110 合金於固溶處理後，經過不同時間室溫時效之 XRD 繞射圖。

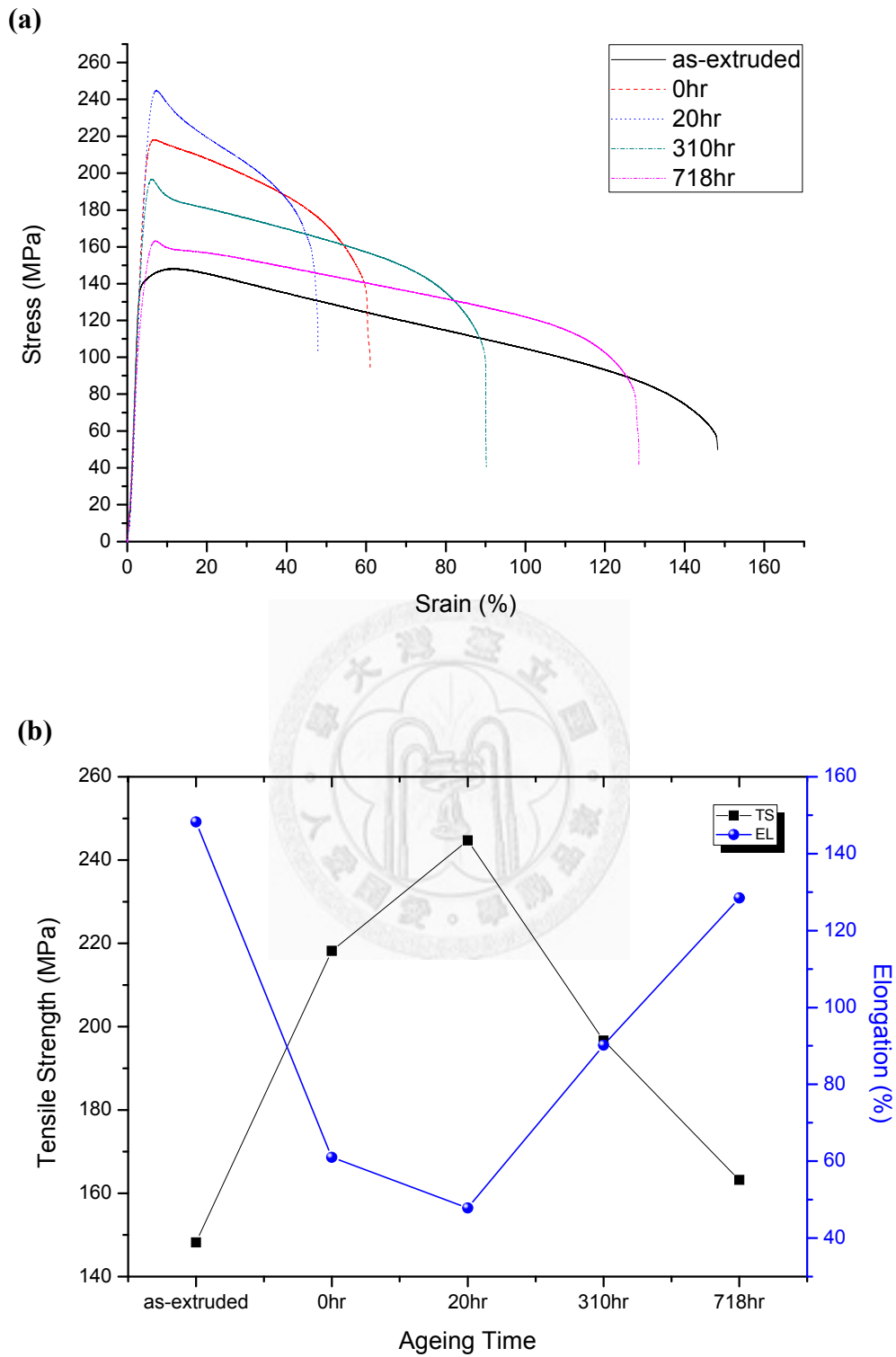


圖 6-7 LAZ1110 合金經固溶處理並於室溫時效不同時間之(a)拉伸曲線(b)抗拉強度及伸長率對時效時間之變化。



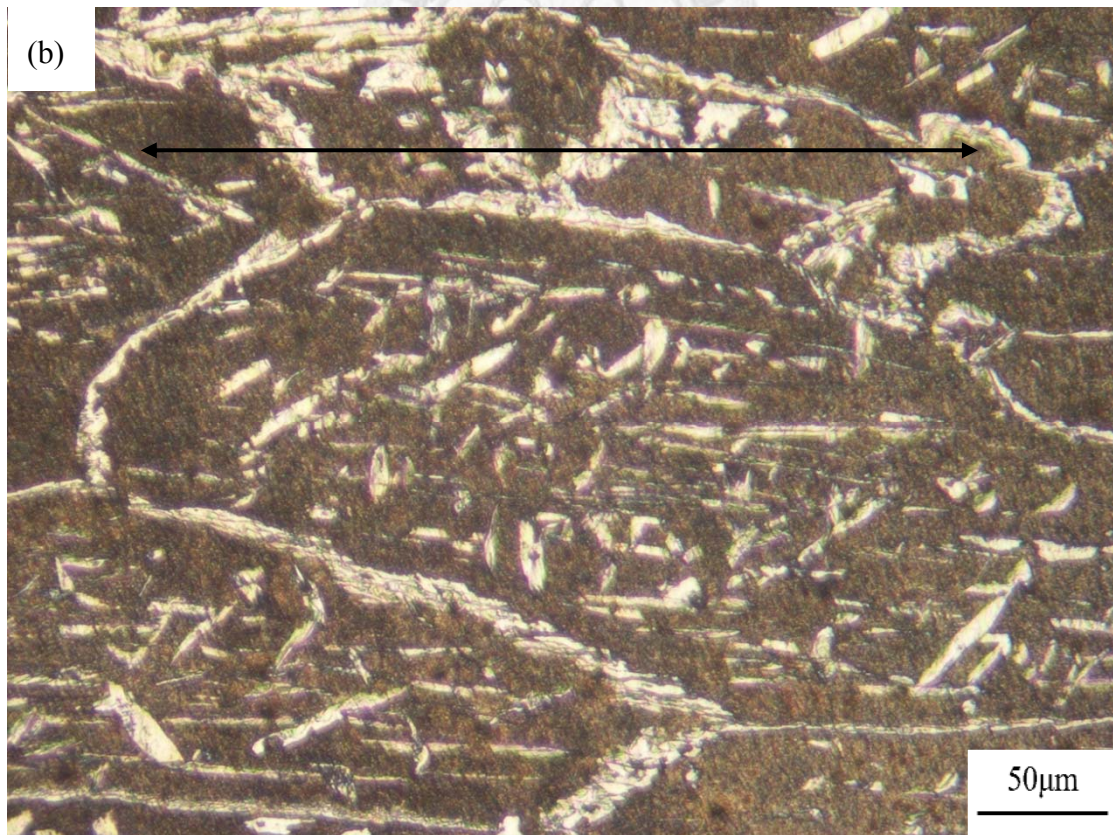
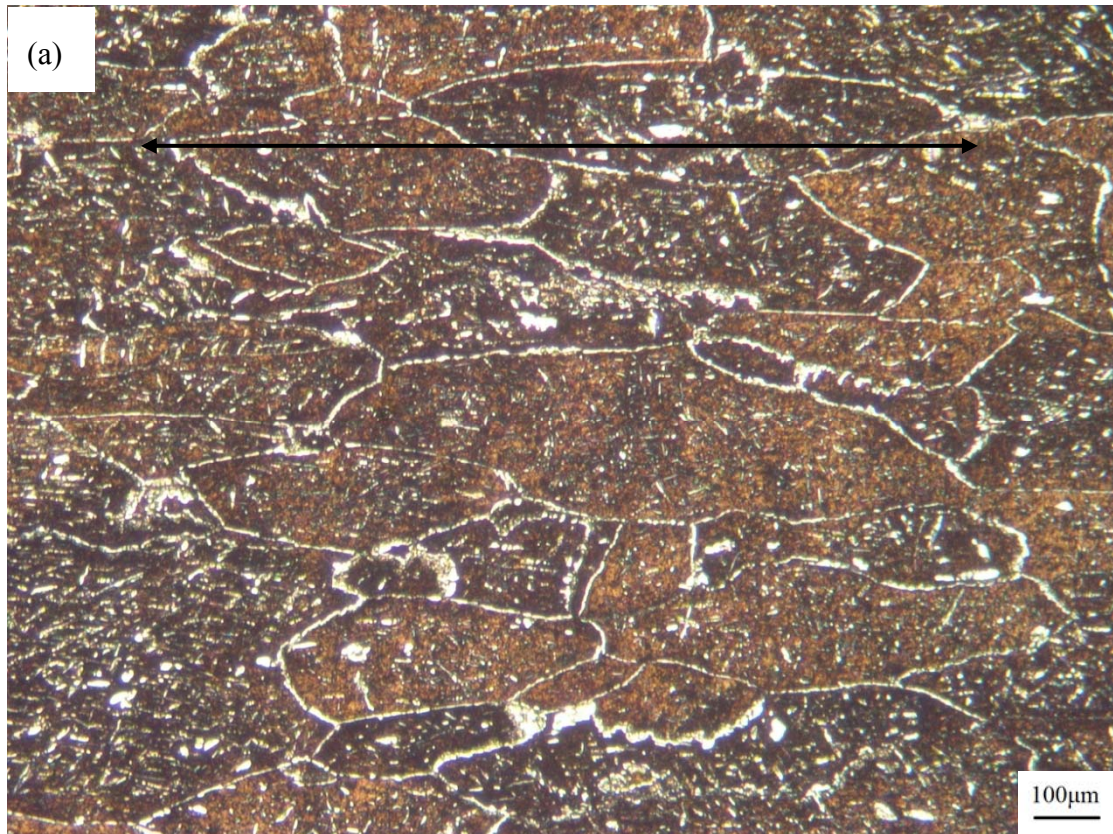


圖 6-8 室溫軋延 80%之 LAZ1110 金相圖。(a)50x (b)200x

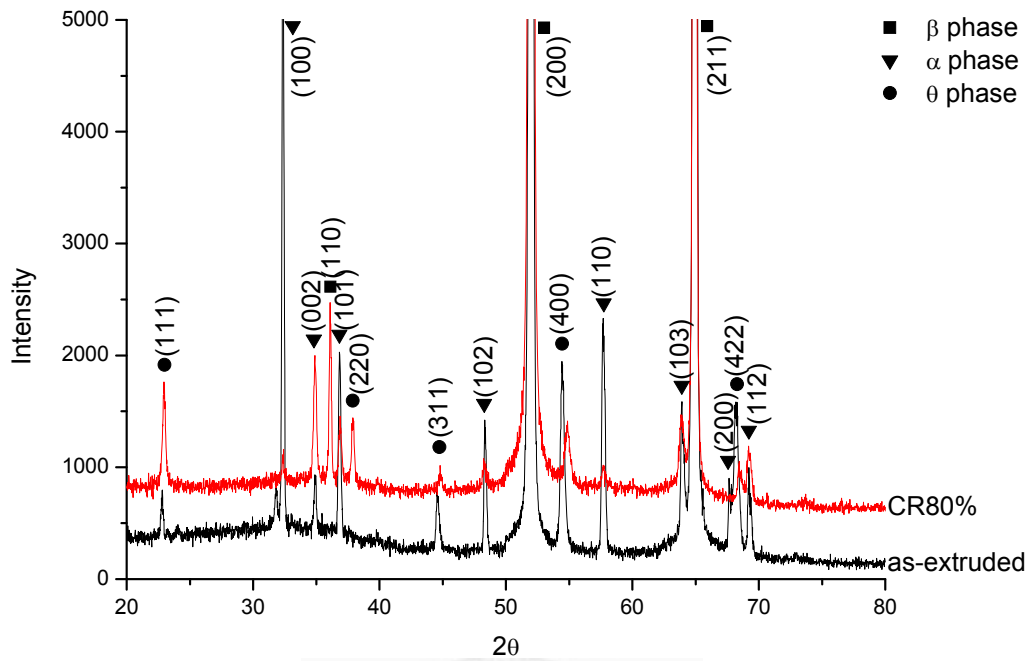


圖 6-9 LAZ1110 合金經室溫軋延 80%與 as-extruded 者之 XRD 分析結果比較。

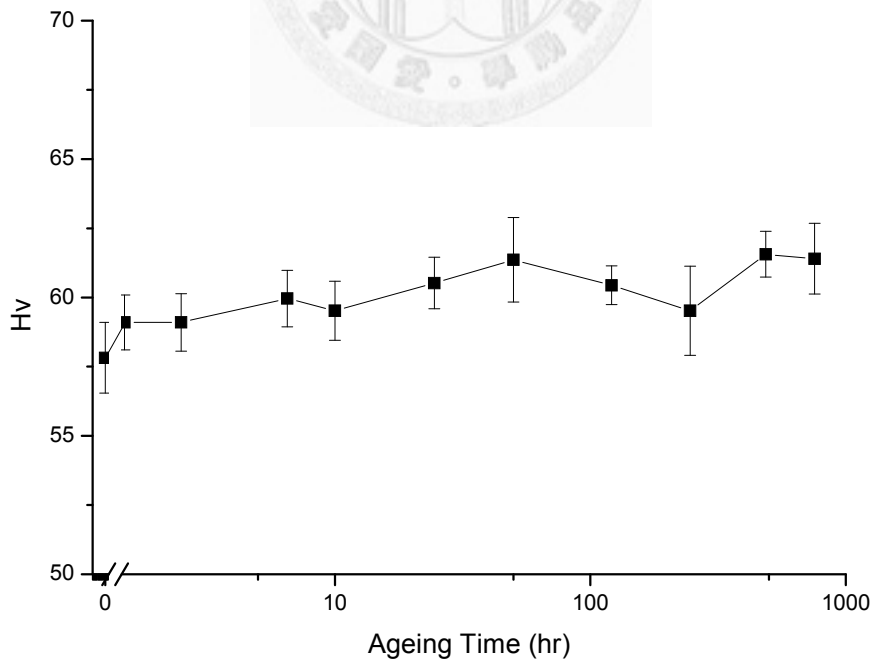


圖 6-10 LAZ1110 合金經室溫軋延 80%後於室溫時效之硬度變化圖。



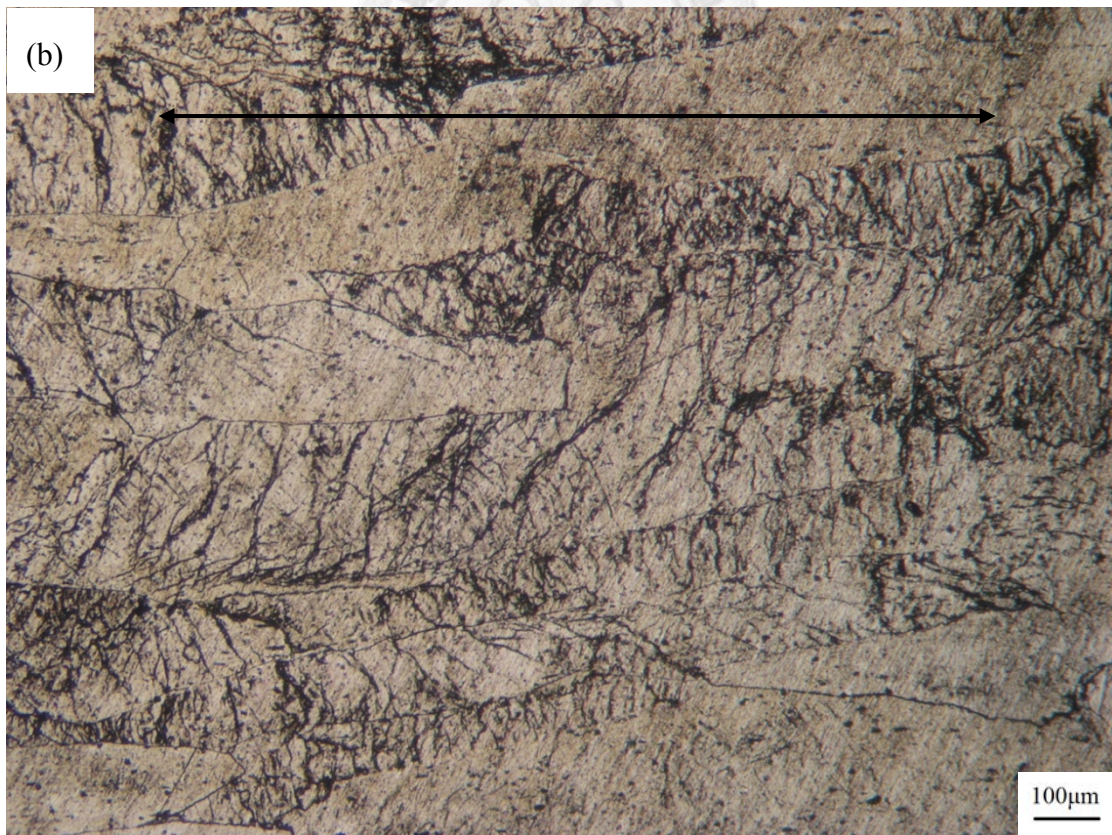
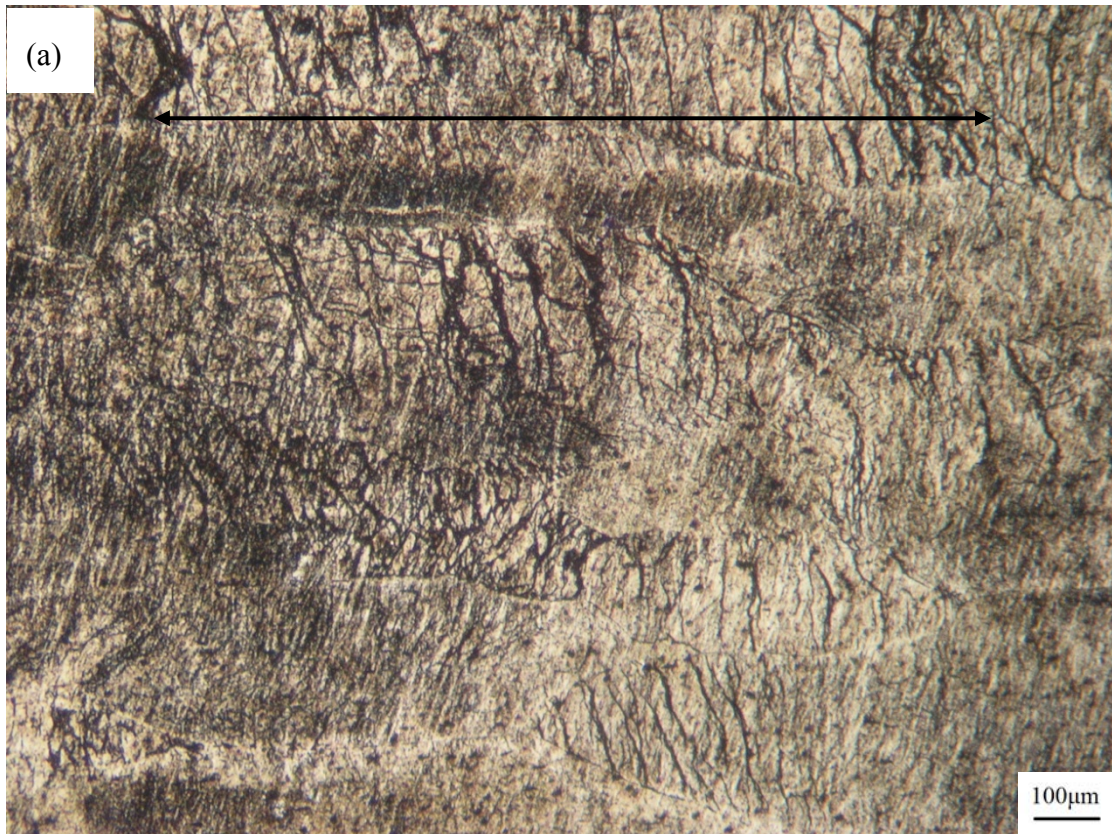
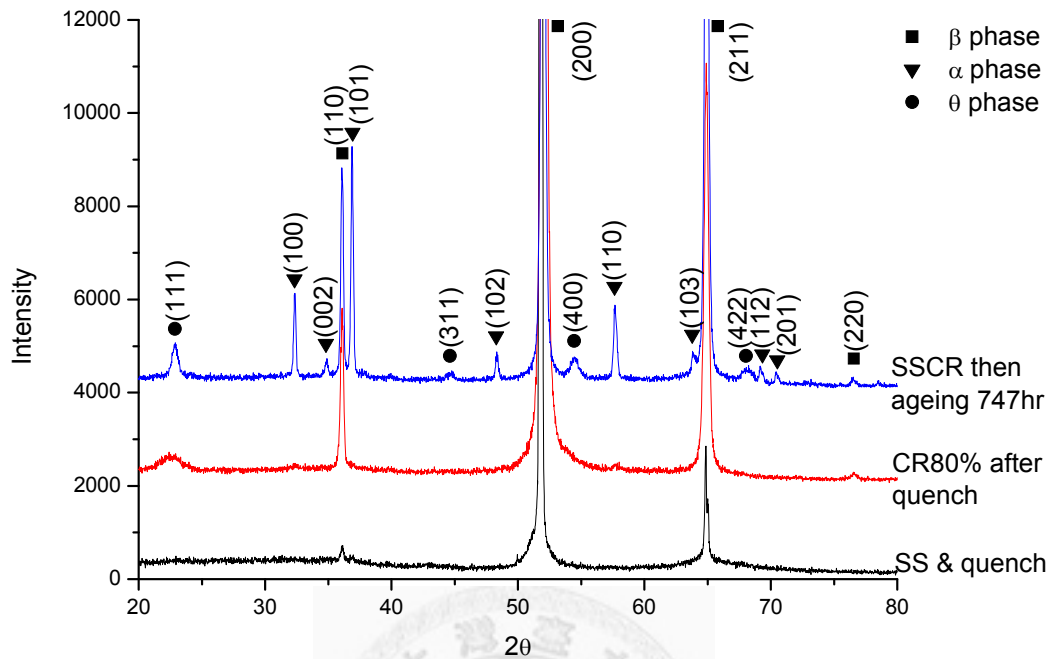


圖 6-11 LAZ1110 經固溶處理後再室溫軋延 80%之金相圖。(a)淬火後立即室溫軋延(b)於時效 20hr(peak ageing)時室溫軋延。

(a)



(b)

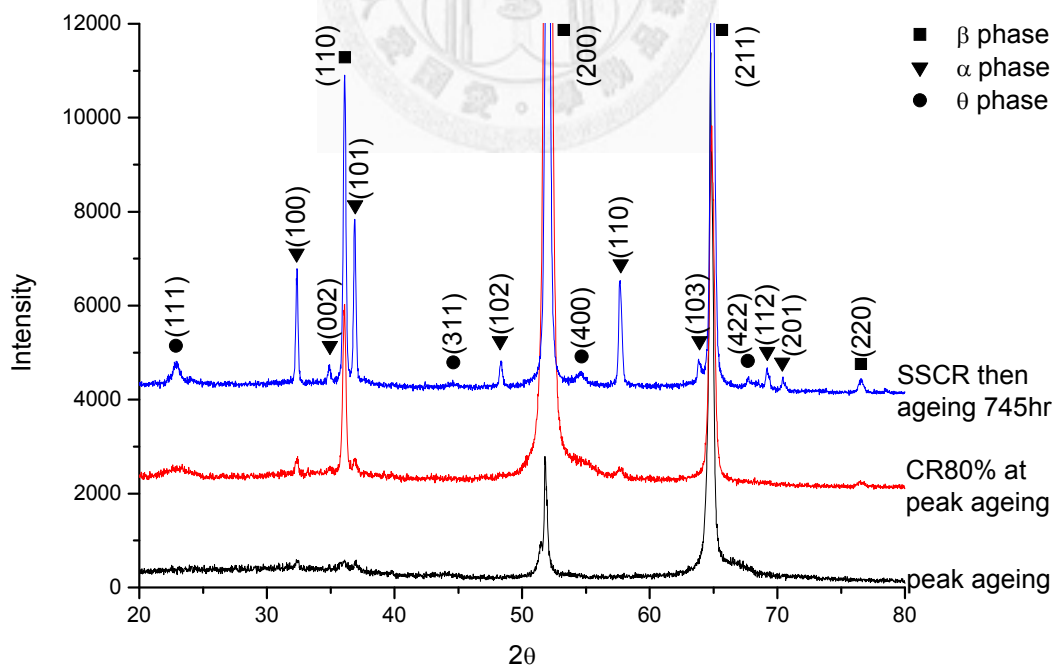


圖 6-12 LAZ1110 合金經固溶處理後再室溫軋延 80%之 XRD 圖，(a)固溶處理後立即室溫軋延，與(b)在時效 20hr 時進行室溫軋延。



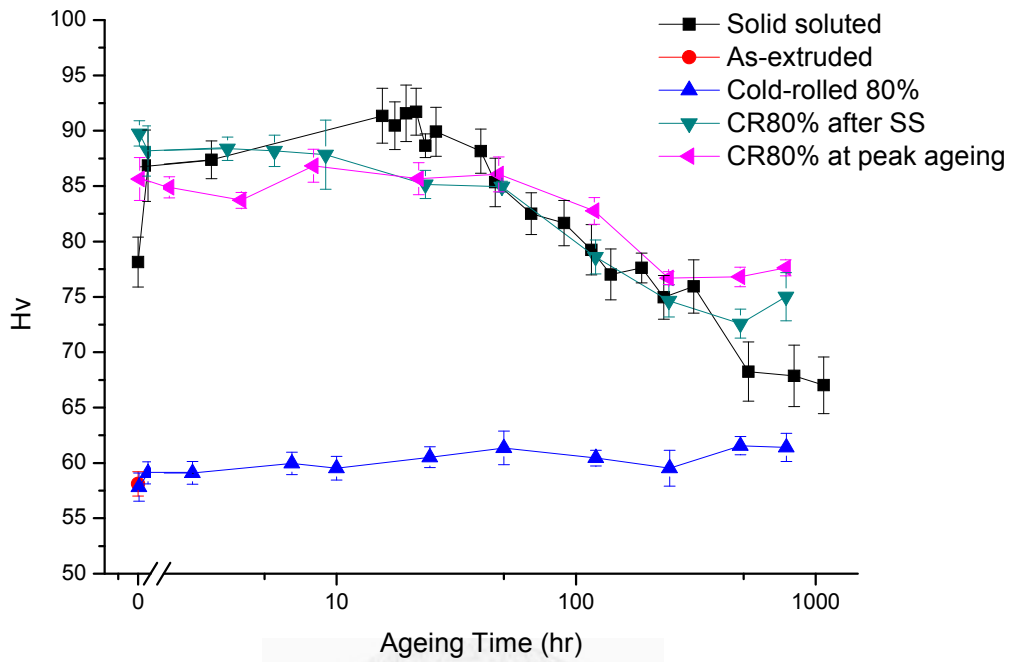


圖 6-13 LAZ1110 合金固溶處理、室溫軋延 80%以及固溶處理再室溫軋延 80%之室溫時效硬度變化。

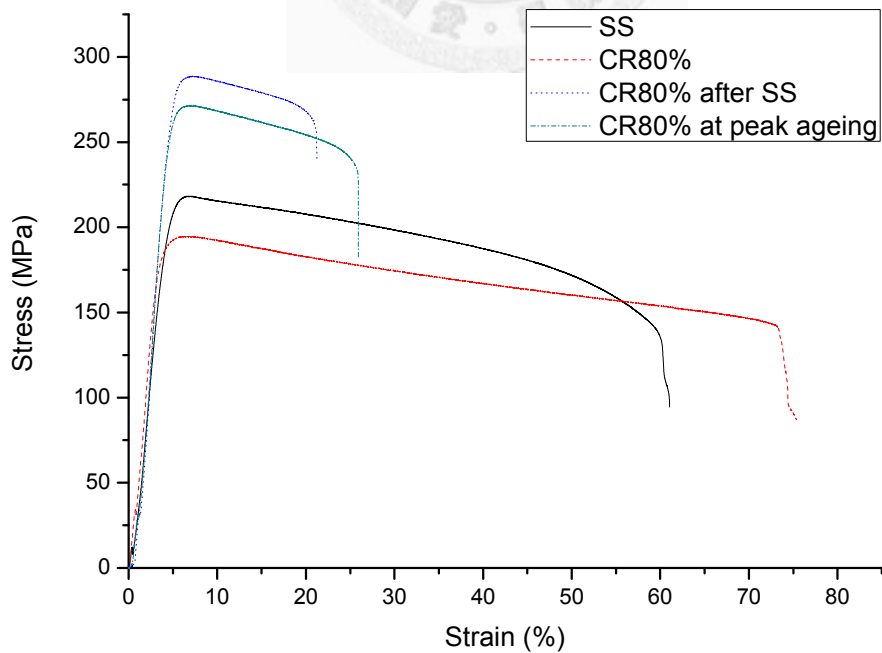


圖 6-14 LAZ1110 合金於固溶後室溫軋延 80%之抗拉曲線圖。



## 第七章 結論

本研究針對極輕質 LZ141 及 LZ171 鎂鋰合金，利用動態機械分析儀(DMA)在溫度掃描模式下進行制振能之量測，探討兩種合金在各溫度下之制振能大小。同時接續去年之研究計畫，探討 LAZ1110 合金於室溫時效之強化機制。由實驗結果所得之主要結論如下：

### I. LZ141 鎂鋰合金

1. LZ141 合金主要為  $\beta$  相結構，並有少數之  $\alpha$  相析出於晶界。室溫軋延可大幅提升  $P_2$  制振峰，但對於  $P_1$  峰的制振能改善效果有限；固溶處理則會令 LZ141 合金再結晶而使得  $P_2$  峰消失並且對  $P_1$  峰無明顯影響。然而對 LZ141 合金施以固溶處理再室溫軋延 70%則能夠有效提升  $P_1$  峰的制振能，使合金於 25°C 即可達到  $\tan\delta = 0.025$ ，並能同時得到最佳的強化效果。
2. 對 LZ141 合金進行固溶處理再室溫軋延 70%可有效提升  $P_1$  峰制振能，並降低形成  $P_1$  峰所需之活化能，但卻使  $P_2$  峰活化能提高許多。 $P_2$  峰活化能提升之原因推測很有可能與 100°C 附近出現之  $P_3$  峰有關。 $P_3$  峰曾於過去的 LAZ1110 合金之研究中發現，並被認為在室溫軋延過之試片中涉及再結晶作用。
3. 針對不同處理條件之 LZ141 合金計算其 HTDB 活化能，並與經 DMA 測試至 300°C 後冷卻下來之晶粒大小比較，發現兩者間存在一正比關係，顯示晶粒越小具有越多可滑移之晶界，同時也可提供越多原子擴散的快速通道，因此形成 HTDB 所需之活化能也越低。

### II. LZ171 鎂鋰合金

1. LZ171 合金之比重僅 1.321g/cm<sup>3</sup>，主要為  $\beta$  相結構，由 XRD 分析結果得知仍含有少量之  $\alpha$  相析出。由於 LZ171 合金之熔點較低，在熱軋延過程中即發生動態回復\再結晶之現象，因此熱軋延板材經 DMA 測試並無  $P_2$  峰出現，而其  $P_1$  峰制振能與熱軋延之 LZ141 合金差異不大。此外 LZ171 合金在 DMA

測試溫度超過 200°C 以上時，即因強度下降而使  $\tan\delta$  值變得極不穩定，因此無法探討其 HTDB。

2. 於 DMA 振幅掃描模式下測量 LZ141 及 LZ171 合金之制振能大小，可知 LZ171 合金之制振能較 LZ141 合金差。其原因為 LZ171 合金具有較多之溶質原子，使得差排較易受到羈絆而難以移動。雖 LZ171 合金之制振能較差，但機械強度並不遜於 LZ141 合金。
3. 由於 LZ171 合金之熔點較低，在加工時易產生動態回復的現象，因此室溫軋延與固溶處理再室溫軋延均對  $P_1$  峰制振能的幫助不大，然而隨著室溫軋延量的增加，促使再結晶溫度降低，使得  $P_2$  峰漸往低溫移動，因此較大的加工量對於低溫制振能會有所幫助。

### III. LZ141 及 LZ171 合金於室溫達 $\tan\delta=0.025$ 及強度達 120MPa 之條件

1. LZ141 合金經固溶處理再室溫軋延 70% 者，可有效提升  $P_1$  峰制振能，於 1Hz、25°C 下即能達到  $\tan\delta=0.025$ 。強度方面，as hot-rolled 之 LZ141 合金抗拉強度即可超過 120MPa (127MPa)，並在經過室溫軋延 70% 之後，抗拉強度可提升至 170MPa。
2. LZ171 合金在經過大量室溫軋延後可使  $P_2$  制振峰往低溫移動，因此施以 85% 室溫軋延之後，LZ171 合金可在 0.1Hz、6.5°C 下達到  $\tan\delta=0.025$ 。LZ171 合金於 as hot-rolled 狀態下抗拉強度即可超過 120MPa (126MPa)，而在經過固溶處理並室溫軋延 85% 後，其強度可提升至 180MPa。

### IV. LAZ1110 鎂鋰合金

1. As-extruded (剛取得之擠製板材) 之 LAZ1110 合金為  $\alpha+\beta$  雙相結構，並由 XRD 分析可發現少量之  $\theta$  相存在，其硬度為  $58.1\pm 1.1\text{Hv}$ 。LAZ1110 合金於 400°C 固溶處理後在室溫下時效，其硬度會隨時間提升並在 20hr 左右達到最大值，最高可達  $91.7\pm 2.1\text{Hv}$ ，之後硬度便逐漸衰減，並在 500hr 之後達到平衡，硬度值固定在 68Hv 上下。
2. 對於固溶處理後之 LAZ1110 合金施以 80% 之室溫軋延，可減緩其在室溫下

時效硬度會劣化之趨勢。研究結果發現，在 peak ageing 時施以室溫軋延雖會造成強度及硬度略為下降，但其硬度在室溫下隨時間之變化會較小，並且可在較短的時間內達到平衡，最終之硬度約為 77Hv。

3. 本研究利用 XRD 分析  $\theta$  相隨各種熱機處理之變化，結果發現，LAZ1110 合金於固溶處理後施以室溫軋延可促進  $\theta$  相析出，且  $\theta$  相繞射峰之寬度會隨著時間變小，繞射強度變強，顯示  $\theta$  相析出顆粒隨著時效時間的增加而變大，且界面應力隨著時間逐漸消失。此外，對 as-extruded 之 LAZ1110 合金進行 80% 室溫軋延，可發現  $\theta$  相繞射峰皆略往高角度移動，其原因可能為室溫軋延時合金溫度升高，使介穩態之  $\theta$  相逐漸轉變趨向穩定之 A1Li 相。







## 參考文獻

1. 蔡幸甫, *輕金屬在新世代產品的應用與商機*. 經濟部產業技術服務推廣計畫 科技專案成果, 2002.08.
2. Batist, R.d., *HIGH DAMPING MATERIALS : MECHANISMS AND APPLICATIONS*. J. Phys. Colloques, 1983. Volume 44, Number C9, (Fourth European Conference on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids): p. 39-50.
3. Mizubayashi, H., Y. Ishikawa, and H. Tanimoto, *Study of hydrogenated amorphous alloys as high-strength and high-damping materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. 355(1-2): p. 31-36.
4. Nayeb-Hashemi, A.A. and J.B. Clark, *Phase diagrams of binary magnesium alloys*. ASM International in Metals Park, Ohio, 1988.
5. 蔡文力, *AZ80 及 LAZ1110 鎂合金制振能之研究*, 國立臺灣大學材料科學與工程學研究所碩士論文. 2009, 台北.
6. 林克駿, *Mg-11wt.%Li 及 Mg-14wt.%Li 鎂鋰合金制振能之研究*, 國立東華大學材料科學與工程學研究所碩士論文. 2010, 花蓮.
7. Kainer(Ed.), K.U., *Magnesium – Alloys and Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KG aA, Weinheim, 2003.
8. Mordike, B.L. and T. Ebert, *Magnesium: Properties -- applications -- potential*. Materials Science and Engineering A, 2001. 302(1): p. 37-45.
9. Smith, W.F., *Structure And Properties Of Engineering Alloys, 2nd ed.* McGraw-Hill Inc., 1993.
10. Avedesian, M.M. and H. Baker, *Magnesium and Magnesium Alloys*. ASM Specialty Handbook, 1999.
11. Das, S., *Magnesium for automotive applications: Primary production cost assessment*. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2003. 55(11): p. 22-26.
12. 陳錦修, *鎂合金在汽車工業之應用*. 工業材料雜誌, 2002. 186(鎂合金產業專欄): p. 148-152.
13. Hume-Rothery, W., R.E. Smallman, and C.W. Haworth, *The structure of metals and alloys (4th ed.)*. Metals and Metallurgy Trust of the Institution of Metals and the Institution of Metallurgists 1969.
14. Raynor, G.V., *The physical metallurgy of magnesium and its alloys*. London : Pergamon,, 1959. 5(International series of monographs on metal physics and physical metallurgy ).
15. Friedrich, H.E. and B.L. Mordike, *Magnesium Technology: Metallurgy, Design Data, Applications*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.

16. Beck, A.V., *The technology of magnesium and its alloys (Translated from German)*. London, F.A. Hughes & Co. Ltd., 1940.
17. Okamoto, H., *Al-Mg (aluminum-magnesium)*. Journal of Phase Equilibria, 1998. 19(6): p. 598-598.
18. Cáceres, C.H., et al., *Effects of solidification rate and ageing on the microstructure and mechanical properties of AZ91 alloy*. Materials Science and Engineering A, 2002. 325(1-2): p. 344-355.
19. Shaw, C. and H. Jones, *The contributions of different alloying additions to hardening in rapidly solidified magnesium alloys*. Materials Science and Engineering A, 1997. 226-228: p. 856-860.
20. 賴耿陽, *非鐵金屬材料*. 復漢出版社, 1998: p. 173-191.
21. G, S., *Magnesium Taschenbuch*. VEB Verlag Technik, 1954.
22. Gu, X., et al., *In vitro corrosion and biocompatibility of binary magnesium alloys*. Biomaterials, 2009. 30(4): p. 484-498.
23. Metenier, P., et al., *Superplastic behavior of a fine-grained two-phase Mg-9wt.%Li alloy*. Materials Science and Engineering: A, 1990. 125(2): p. 195-202.
24. Cahn, R.W., P. Hassan, and E.J. Kramer, *Materials Sciences and Technology. Characterization of Materials.*, 1992.
25. 王建義, *超輕量鎂合金開發*. 工業材料雜誌, 2002. 184: p. 132-136.
26. Lu, L., K.K. Thong, and M. Gupta, *Mg-based composite reinforced by Mg<sub>2</sub>Si*. Composites Science and Technology, 2003. 63(5): p. 627-632.
27. Mabuchi, M., K. Kubota, and K. Higashi, *Tensile strength, ductility and fracture of magnesium-silicon alloys*. Journal of Materials Science, 1996. 31(6): p. 1529-1535.
28. Han, L., H. Hu, and D.O. Northwood, *Effect of Ca additions on microstructure and microhardness of an as-cast Mg-5.0 wt.% Al alloy*. Materials Letters, 2008. 62(3): p. 381-384.
29. Lü, Y., et al., *Effects of rare earths on the microstructure, properties and fracture behavior of Mg-Al alloys*. Materials Science and Engineering A, 1999. 278(1-2): p. 66-76.
30. Wu, A.-r. and C.-q. Xia, *Study of the microstructure and mechanical properties of Mg-rare earth alloys*. Materials & Design, 2007. 28(6): p. 1963-1967.
31. Wang, S.C., C.P. Chou, and Y.C. Fann, *Microstructures and mechanical properties of modified AZ31-Zr-Sc alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2008. 485(1-2): p. 428-438.
32. 陳鴻賓 and 高道德, *金屬物理性能及試驗*. 全華圖書, 1986: p. 17-91.
33. Dowling, N.E., *Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for*

- Deformation, Fracture, and Fatigue*. Prentice Hall, Inc. New Jersey, 1999. 2nd ed.: p. 757-764.
34. *Dynamic Mechanical Analyzer DMA2980 Manual, TA Instrument, U.S.A.* 2000.
  35. Nowick, A.S. and B.S. Berry, *Anelastic relaxation in crystalline solids* Materials science series [v. 1], ed. B.S.j.a. Berry. 1972, New York: Academic Press.
  36. Zhang, J., et al., *Effects of secondary phases on the damping behaviour of metals, alloys and metal matrix composites*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1994. 13(8): p. 325-389.
  37. Snoek, J.L., *Effect of small quantities of carbon and nitrogen on the elastic and plastic properties of iron*. Physica, 1941. 8(7): p. 711-733.
  38. Zener, C., *Stress Induced Preferential Orientation of Pairs of Solute Atoms in Metallic Solid Solution*. Physical Review, 1947. 71(1): p. 34.
  39. Blanter, M.S., et al., *Internal Friction in Metallic Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
  40. Hasiguti, R.R., *Thermal unpinning of dislocations--Hasiguti peaks of internal friction*. Journal of the Less Common Metals, 1972. 28(2): p. 249-255.
  41. Kê, T.S., *On the physical models of the cold-work (Snoek-Köster) internal-friction peaks in BCC metals*. Scripta Metallurgica, 1982. 16(3): p. 225-232.
  42. Kê, T.S., *Micro-mechanism of grain boundary relaxation in metals*. Scripta Metallurgica et Materialia, 1990. 24(2): p. 347-352.
  43. Zener, C., *Theory of the Elasticity of Polycrystals with Viscous Grain Boundaries*. Physical Review, 1941. 60(12): p. 906.
  44. Kê, T.i.-S., *Experimental Evidence of the Viscous Behavior of Grain Boundaries in Metals*. Physical Review, 1947. 71(8): p. 533.
  45. Watanabe, H., et al., *Elastic and damping properties from room temperature to 673 K in an AZ31 magnesium alloy*. Scripta Materialia, 2004. 51(4): p. 291-295.
  46. Weller, M., H. Clemens, and G. Haneczok, *The high-temperature damping background in intermetallic alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2006. 442(1-2): p. 138-141.
  47. Kiss, S., R. Schaller, and W. Benoit, *Heating-rate dependent internal friction background in aluminium*. physica status solidi (a), 1985. 92(2): p. K109-K112.
  48. *Proceedings of the International Symp. on High Damping Materials (HDM-I, 2002)*. Tokyo, Japan, eds.: N. Igata and S. Takeuchi, also appearing in J.

- Alloys Comp. 355(2003) 1-240., Aug.22-24, 2002.
49. *Processing of the 2nd International Symp. on High Damping Materials (HDM-2,2005)*. Kyoto, Japan, eds.: N. Igata and S. Takeuchi, also appearing in Key Eng. Mater. 319 (2006) 1-240., Sep.9-10, 2005,.
  50. ASTM B275-02, *Standard Practice for Codification of Certain Nonferrous Metals and Alloys, Cast and Wrought*, Annual Book of ASTM Standards, vol. 02.02, (2002) 1-15.
  51. Czerwinski, F., *Magnesium and Its Alloys*, in *Magnesium Injection Molding*. 2008, Springer US. p. 1-79.
  52. Lee, Y.C., A.K. Dahle, and D.H. StJohn, *Grain refinement of magnesium*. In Kaplan HI, Hryn JN, and Clow BB (eds) *Magnesium Technology 2000*,TMS, Warrendale,Pennsylvania,USA,, 2000: p. 211-218.
  53. Jr., W.W., S.P. Timoshenko, and D.H. Young, *Vibration Problems in Engineering*. John Wiley & Sons, New York, 1990: p. 52.
  54. *Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powder Products*. MPIF Standard 42, 1999 ed.
  55. ASTM E8/E8M-09, *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, Annual Book of ASTM Standards, vol. 03.01, 2009.
  56. Liu, T., et al., *Microstructure evolution of Mg-14% Li-1% Al alloy during the process of equal channel angular pressing*. Materials Science and Engineering: A, 2007. 460-461: p. 499-503.
  57. Sugimoto, K., et al., *EFFECT OF CRYSTAL ORIENTATION ON AMPLITUDE-DEPENDENT DAMPING IN MAGNESIUM*. Trans Jpn Inst Metals, 1975. 16(10): p. 647-655.
  58. Sugimoto, K., et al., *STUDY OF DAMPING CAPACITY IN MAGNESIUM ALLOYS*. Trans Jpn Inst Met, 1977. 18(3): p. 277-288.
  59. Hao, G.L., et al., *Internal friction peaks associated with the precipitation in AZ91 magnesium alloy*. Physica B: Condensed Matter, 2007. 391(1): p. 186-192.
  60. Xie, C.Y., E. Carreño-Morelli, and R. Schaller, *Low frequency internal friction associated with precipitation in AlMgSi alloys*. Scripta Materialia, 1998. 39(2): p. 225-230.
  61. Mabuchi, M., Y. Chino, and H. Iwasaki, *Tensile properties at room temperature to 823 K of Mg-4Y-3RE alloy*. Materials Transactions, 2002. 43(8): p. 2063-2068.
  62. Mabuchi, M., et al., *Tensile properties of directionally solidified AZ91 Mg alloy*. Materials Transactions, 2003. 44(4): p. 436-439.
  63. Schoeck, G., E. Bisogni, and J. Shyne, *The activation energy of high*

- temperature internal friction*. Acta Metallurgica, 1964. 12(12): p. 1466-1468.
64. Rivière, A., *Measurement of high damping: techniques and analysis*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. 355(1-2): p. 201-206.
  65. Chang, S.H., et al., *Cold-rolling effect on damping capacity of high-temperature damping background for AZ80 magnesium alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. 487(1-2): p. 142-145.
  66. Lakki, A., et al., *Mechanical loss, creep, diffusion and ionic conductivity of ZrO<sub>2</sub>-8 mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystals*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(3): p. 285-296.
  67. Haferkamp, H., et al., *Development, processing and applications range of magnesium lithium alloys*. Materials Science Forum, 2000. 350: p. 31-42.
  68. Trojanová, Z., et al., *Internal friction in microcrystalline magnesium reinforced by alumina particles*. Journal of Alloys and Compounds, 2000. 310(1-2): p. 396-399.
  69. Granato, A. and K. Lücke, *Application of dislocation theory to internal friction phenomena at high frequencies*. Journal of Applied Physics, 1956. 27(7): p. 789-805.
  70. Granato, A. and K. Lucke, *Theory of Mechanical Damping Due to Dislocations*. Journal of Applied Physics, 1956. 27(6): p. 583-593.
  71. Hu, X.S., et al., *A study of damping capacities in pure Mg and Mg-Ni alloys*. Scripta Materialia, 2005. 52(11): p. 1141-1145.
  72. Wu, S.K., et al., *Low-frequency damping properties of dual-phase Mg-xLi-0.5Zn alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. 465(1-2): p. 210-215.
  73. Treco, R.M., *AIME Regional Conference on Reactive Metals*. 1956: p. 136.
  74. A. Portevin and F.L. Chatelier, *Comp Rend Acad Sci Paris*, 1923. 176: p. 507.
  75. Cottrell, A.H., *LXXXVI. A note on the Portevin-Le Chatelier effect*. Philosophical Magazine Series 7, 1953. 44(355): p. 829 - 832.
  76. Chihab, K., et al., *The kinetics of the Portevin-Le Chatelier bands in an Al-5at%Mg alloy*. Scripta Metallurgica, 1987. 21(2): p. 203-208.
  77. Kuo, C.M., C.H. Tso, and C.H. Lin, *Plastic instability of Al-Mg alloys during stress rate change test*. Materials Science and Engineering: A, 2009. 519(1-2): p. 32-37.
  78. Guo, W.G., et al., *The characteristics of plastic flow and a physically-based model for 3003 Al-Mn alloy upon a wide range of strain rates and temperatures*. European Journal of Mechanics - A/Solids. 30(1): p. 54-62.
  79. Chen, J., et al., *Plastic flow and ductile rupture of a 2198 Al-Cu-Li aluminum alloy*. Computational Materials Science, 2011. 50(4): p. 1365-1371.

80. Wang, C., Y. Xu, and E. Han, *Portevin-Le Chatelier effect of LA41 magnesium alloys*. *Frontiers of Materials Science in China*, 2007. 1(1): p. 105-108.
81. Rodriguez, P., *Serrated plastic flow*. *Bulletin of Materials Science*, 1984. 6(4): p. 653-663.
82. Alamo, A. and A.D. Banchik, *Precipitation phenomena in the Mg-31 at% Li-1 at% Al alloy*. *Journal of Materials Science*, 1980. 15(1): p. 222-229.
83. Hsu, C.C., J.Y. Wang, and S. Lee, *Room Temperature Aging Characteristic of MgLiAlZn Alloy*. *Materials Transactions*, 2008. vol. 49, No. 11(The Japan Institute of Metals): p. 2728-2731.
84. Song, G.S., M. Staiger, and M. Kral, *Some new characteristics of the strengthening phase in [beta]-phase magnesium-lithium alloys containing aluminum and beryllium*. *Materials Science and Engineering A*, 2004. 371(1-2): p. 371-376.
85. Wang, J.Y., *Mechanical properties of room temperature rolled MgLiAlZn alloy*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009. 485(1-2): p. 241-244.
86. Kim, Y.W., et al., *WidmanstÄtten Type Solidification in Squeeze Casting of Mg-Li-Al Alloys*. *Scripta Materialia*, 1998. 38(6): p. 923-929.
87. Kral, M.V., B.C. Muddle, and J.F. Nie, *Crystallography of the bcc/hcp transformation in a Mg-8Li alloy*. *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 460-461: p. 227-232.
88. Cullity, B.D. and S.R. Stock, *ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION*. Pentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, New Jersey, 2001.
89. McDonald, J.C., *Precipitation Phenomena in the  $\beta$  Phase of Mg-Li-Al Alloys of Low Aluminum Content*. *J. of the Institute of Metals*, 1969. Vol. 97, no. 12: p. 353-362.