



國立中山大學材料科學研究所

碩士論文

摩擦旋轉攪拌對鎂基多元合金之混成與奈米細晶化研究



研究生：莊家豪 撰

指導教授：黃志青 博士

中華民國 九十四 年 七 月

目錄

目錄.....	i
表目錄.....	iv
圖目錄.....	v
摘要.....	ix
第一章 研究背景及方向.....	1
1.1 鎂合金的發展與應用.....	1
1.2 鎂合金的基本特性.....	2
1.2.1 鎂合金的分類與特性.....	2
1.2.2 鎂合金的銲接性質.....	4
1.3 摩擦銲接.....	6
1.4 摩擦旋轉攪拌銲接.....	7
1.4.1 摩擦旋轉攪拌銲接原理與機構.....	7
1.4.2 摩擦旋轉攪拌銲接特性.....	9
1.4.3 摩擦旋轉攪拌銲接優劣.....	13
1.4.4 摩擦旋轉攪拌銲接之應用.....	14
1.5 晶粒細化技術.....	15
1.6 摩擦旋轉攪拌製程.....	16
1.6.1 晶粒細化.....	16
1.6.2 銲道區的超塑性質.....	17
1.6.3 金屬基複合材料.....	17
1.6.4 非晶質合金形成能力.....	18
1.6.5 固態反應法.....	20

1.7 研究規劃與分析.....	21
第二章 實驗方法.....	23
2.1 實驗材料及處理.....	23
2.2 摩擦旋轉攪拌製程.....	23
2.3 光學顯微鏡之觀察.....	24
2.4 微硬度試驗.....	24
2.5 熱分析.....	24
2.6 掃描式電子顯微鏡之觀察.....	24
2.7 X光繞射析.....	25
2.8 穿透式電子顯微鏡之觀察.....	25
第三章 實驗結果.....	26
3.1 摩擦旋轉攪拌製程攪拌區外觀與型態.....	26
3.2 微觀組織觀察.....	27
3.3 X-Ray 繞射結果.....	30
3.4 硬度測試.....	31
3.5 成分分析.....	34
3.6 TEM 結果.....	36
3.7 製程設定及工具頭黏滯問題之改善.....	37
第四章 討論.....	39
4.1 摩擦旋轉攪拌製程與累積壓延加工之比較.....	39
4.2 玻璃化與非晶質化.....	40
4.3 摩擦旋轉攪拌製程對於多元合金之擴散行為.....	40
4.4 摩擦旋轉攪拌製程之奈米細晶化.....	41
第五章 結論.....	43
參考文獻.....	45
表.....	50

表目錄

表 1-1	常見結構用金屬的物理性質.....	50
表 1-2	鎂的基本物理與機械性質.....	51
表 1-3	有關合金元素對鎂合金的影響.....	52
表 1-4	AZ 系列合金主要元素與 Fe 元素的熱物理性質之比較.....	53
表 1-5	AWS 銲接分類及其代號.....	54
表 1-6	摩擦旋轉攪拌銲接與熔融銲接的比較.....	56
表 2-1	鎂合金 AZ31 化學成分組成(wt %).....	57
表 3-1	AZ31 鎂合金在多道摩擦旋轉攪拌製程之晶粒大小.....	58
表 3-2	不同參數經摩擦旋轉攪拌製程之硬度值.....	59
表 3-3	白色介金屬化合物體積分佈情形.....	60
表 3-4	不同參數經摩擦旋轉攪拌製程在大面積中作 mapping 之各元素比例.....	61
表 3-5	白色介金屬化合物之單點定量分析結果.....	62

圖目錄

圖 1-1	摩擦銲接基本原則.....	63
圖 1-2	摩擦旋轉攪拌銲接之步驟.....	64
圖 1-3	推進邊與退出邊.....	65
圖 1-4	不同形式之工具頭.....	66
圖 1-5	洋蔥圈相關示意圖.....	68
圖 1-6	銲道區微觀組織示意圖.....	69
圖 1-7	可自動縮回凸梢之工具頭.....	70
圖 1-8	航空業上之應用.....	71
圖 1-9	汽車工業上的應用.....	72
圖 1-10	實驗流程圖.....	73
圖 2-1	摩擦旋轉攪拌製程機.....	74
圖 2-2	摩擦旋轉攪拌製程機規格表.....	75
圖 2-3	Mg-Al 二元平衡相圖.....	76
圖 2-4	Mg-Zn 二元平衡相圖.....	77
圖 2-5	Al-Zn 二元平衡相圖.....	78
圖 2-6	Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-1.....	79
圖 2-7	Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-2.....	80
圖 2-8	Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-3.....	81
圖 2-9	335°C等溫Mg-Al-Zn三元平衡相圖.....	82
圖 3-1	摩擦旋轉攪拌製程之示意圖.....	83
圖 3-2	FSP 工具頭.....	84
圖 3-3	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 攪拌區橫截面之外觀圖.....	84

圖 3-4	AZ31 母材鎂合金經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	85
圖 3-5	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	85
圖 3-6	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	86
圖 3-7	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	86
圖 3-8	添加液態氮之摩擦旋轉攪拌製程後外觀.....	87
圖 3-9	經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	87
圖 3-10	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 經 3 道摩擦旋轉攪拌製程後之外觀.....	88
圖 3-11	添加液態氮夾具之設計.....	88
圖 3-12	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 經 3 道摩擦旋轉攪拌製程後攪拌區之SEM照片.....	89
圖 3-13	AZ31 母材與攪拌區間之 OM 照片比較.....	90
圖 3-14	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	91
圖 3-15	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	91
圖 3-16	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	92
圖 3-17	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	92
圖 3-18	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	93
圖 3-19	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	93
圖 3-20	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之添加液態氮 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	94
圖 3-21	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之添加液態氮 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	94
圖 3-22	Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	95
圖 3-23	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	95
圖 3-24	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片.....	96
圖 3-25	AZ31 母材原始鑄錠經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射圖.....	97
圖 3-26	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射圖.....	97
圖 3-27	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射圖.....	98
圖 3-28	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射圖.....	98
圖 3-29	添加液態氮經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射圖.....	99

圖 3-30	鋁鋅含量之三組試片經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射之比較.....	99
圖 3-31	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射之縱軸放大圖.....	100
圖 3-32	AZ31 鎂合金之硬度值.....	101
圖 3-33	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之硬度值.....	101
圖 3-34	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之硬度值.....	102
圖 3-35	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之硬度值.....	102
圖 3-36	添加液態氮之硬度值.....	103
圖 3-37	Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅ 、Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 及 Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 之硬度值.....	103
圖 3-38	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 2 道之 EDS mapping 圖.....	104
圖 3-39	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 3 道之 EDS mapping 圖.....	104
圖 3-40	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 2 道之 EDS mapping 圖.....	105
圖 3-41	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 3 道之 EDS mapping 圖.....	105
圖 3-42	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 2 道之 EDS mapping 圖.....	106
圖 3-43	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 3 道之 EDS mapping 圖.....	106
圖 3-44	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 添加液態氮 3 道之 EDS mapping 圖.....	107
圖 3-45	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 添加液態氮 3 道之 EDS mapping 圖.....	107
圖 3-46	Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅ 3 道之 EDS mapping 圖.....	108
圖 3-47	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 3 道之 EDS mapping 圖.....	108
圖 3-48	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 3 道之 EDS mapping 圖.....	109
圖 3-49	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 2 道單點 EDS 定量分析-1.....	110
圖 3-50	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 2 道單點 EDS 定量分析-2.....	110
圖 3-51	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 3 道單點 EDS 定量分析-1.....	111
圖 3-52	Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀ 之 3 道單點 EDS 定量分析-2.....	111
圖 3-53	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之 2 道單點 EDS 定量分析.....	112
圖 3-54	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 之 3 道單點 EDS 定量分析.....	112
圖 3-55	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之 2 道單點 EDS 定量分析.....	113

圖 3-56	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 之 3 道單點EDS定量分析.....	113
圖 3-57	Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析.....	114
圖 3-58	Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析.....	114
圖 3-59	Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1.....	115
圖 3-60	Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2.....	115
圖 3-61	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1.....	116
圖 3-62	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2.....	116
圖 3-63	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1.....	117
圖 3-64	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2.....	117
圖 3-65	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(1).....	118
圖 3-66	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(2).....	118
圖 3-67	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(3).....	119
圖 3-68	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(4).....	119
圖 3-69	Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(5).....	120
圖 3-70	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(1).....	121
圖 3-71	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(2).....	121
圖 3-72	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(3).....	122
圖 3-73	Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5} 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(4).....	122

摘要

本論文介紹利用摩擦旋轉攪拌製程應用在薄板的混和，由鎂、鋁、鋅等薄板依照不同比例來產生堅硬的介金屬化合物，並在實驗中尋找是否有非晶質相的發現。添加鋁、鋅合金產生介金屬化合物，經過 2 道以上摩擦旋轉攪拌製程，可使晶粒細化至 1 μm ，甚至更小，硬度可維持在 200 H_V 以上，多道數摩擦旋轉攪拌製程技術應用在多元合金上是有明顯的晶粒細化效果。

摩擦旋轉攪拌製程中溫度介於 350-550 $^\circ\text{C}$ 之間， τ ($\text{Mg}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2$) 相產生在 450 $^\circ\text{C}$ 上下，其他二元及三元的介金屬化合物也存在此溫度間，造成介金屬化合物易形成。TEM 可觀察許多奈米晶粒的介金屬化合物，約在 0.1~1 μm ，許多的奈米析出物可到 20 nm 上下，奈米晶粒含量非常多，所以會在 X 光繞射圖產生寬化的效果，在繞射角 25~33 度的範圍內，繞射波峰可約略看出有寬化發生，這可能表示非晶質化已隨著加工的進行而漸產生。

對於多元合金之晶粒細化，可以降低轉速與提高前進速度，以降低摩擦旋轉攪拌製程所產生之溫度與熱量；另配合適當的冷卻鋁冷卻系統，以快速排出製程熱量，或減少變形過程中的熱循環過程，以達到晶粒細化之目的。

摩擦旋轉攪拌製程應用在薄板上，雖然成功機率相當大，但整個攪拌區邊緣並無法有效的均勻化，對於應用在銲接上，攪拌區內還是容易有缺陷產生。鎂、鋁、鋅合金容易形成介金屬化合物，產生出硬質之材料，所以可以應用在表面的改質，應該可以有良好的成效，因產生介金屬化合物，所以機械性質也隨之提升。

第一章 研究背景與方向

1.1 鎂合金的發展與應用

鎂是一種銀色金屬並且容易壓鑄成形，在所有的商用金屬中是最輕的(1.74 g/cm^3)，其密度約為鋁的 $2/3$ ，為鐵的 $1/5$ ，強度/重量比跟鋁比較頗具有競爭性。從 1986 年以來全世界鎂的產量穩定成長，當年的產量已達 322,408 噸，到 1999 年全世界所生產的鎂超過 375,000 噸，在 2002 年產量達到 479,000 噸，根據 Minerals Information, U.S. Geological Survey，美國市場佔世界產量約 45 %。為何鎂金屬/合金會如此的被大量運用呢？因為鎂合金具有重量輕、高強度、易加工、耐壓性強、低溫特性良好、震動易被吸收、能回收再利用、優越的防電磁波性能、優良的散熱性、卓越的鑄造性能、與射出成形性能，因而在近年來講求輕、薄、短、小的時代潮流下，更成為鋁、鋼、塑膠等製品的替代材料[1]。

鎂合金也在廣泛多樣的結構與非結構中使用。結構應用方面包括汽車零組件、工業機械、物料搬運設備、商業器材與太空設備等。而在商業的應用包括手工具、行李箱、電腦機殼與梯子。近年來，鎂合金在電腦、通訊與家電產品所謂 3C 的使用成長快速，其原因為鎂合金重量輕、在室溫下展現良好強度與剛性、熱傳導性以及高阻抗性與好的磁性遮蔽特性。更重要的是鎂合金與其它金屬相比具有很好的可回收性，因此非常符合環保要求。為因應未來汽車重量之輕量化所需，鎂合金已逐漸使用於傳動與引擎等關鍵性零組件。至於使用鎂合金作為腳踏車架已經在台灣發展。可以想像摩托車製造商也將會考慮使用鎂合金來取代鋼以減輕重量。基於某些高溫結構之應用需求，鎂合金正面臨開發高溫零組件($150 \text{ }^\circ\text{C}$)功能的要求，其中包括強度、抗潛變、和適度的抗腐蝕性等材料特性。上述的各項優點，足以代表鎂合金在現今能扮演著非常重要的角色[2]。

1.2 鎂合金的基本特性

1.2.1 鎂合金的分類與特性

表 1-1、1-2[3]為各種常見的結構用金屬的基本物理特性與機械性質表列，顯示鎂在結構用金屬中為最輕者，以熔點來比較壓鑄用金屬(鎂、鋁、鋅三者)，鎂亦為最輕的壓鑄用金屬。就製程技術而言，鎂的熔點甚低(純鎂為 650 °C，與鋁相當)，適合壓鑄技術的發展。鎂金屬的結晶結構屬六方最密堆積(HCP, hexagonal close packed)型態，是結構金屬材料中密度最小的金屬，由於它的輕重量、高強度比，所以鎂及鎂合金的應用漸次廣泛。在結構材料方面的應用，常見鑄造用鎂合金依成分不同可分為幾類：

A. Mg-Al-X 系列：

- (a) Mg-Al-Zn 系：如 AZ91D。機械性、鑄造性、耐蝕性取得平衡之代表。
- (b) Mg-Al-Mn 系：如 AM60、AM50、AM20。延展性、耐衝擊性提升之合金。
- (c) Mg-Al-Si 系：如 AS41、AS21。耐潛變性提高至 423 K、抗拉、降伏強度都提高。
- (d) Mg-Al-RE (稀土類元素)系：如 AE42。耐潛變性、延展性、耐蝕性提升。

B. Mg-Zn-X 系列：

- (a) Mg-Zn-Zr 系：ZK51A、ZK61A。降伏強度最高、能鑄造複雜形狀之特性。
- (b) Mg-Zn-RE 系：ZE41A、ZE63A、ZE33A。高溫下強度穩定。

C. Mg-Th-X 系列：抗拉強度、降伏強度好、短時間抗潛變、高溫強度好。

- (a) Mg-Th-Zr 系：HK31A、HK32。
- (b) Mg-Th-Zn 系：HZ32A。

D. Mg-Ag-X 系列：高溫強度好、鑄性、鋸性好，但是單價高。

- (a) Mg-Ag-RE 系：QE22A。
- (b) Mg-Ag-Zr 系：QK21A。

此類鑄造鎂合金，因可製出尺寸穩定、複雜的構件，具高度生產性。但鑄造所得鎂合金，材質不夠密實，易有孔洞形成，故常會造成延展性不高、疲勞強度不足等現象[4]。為此，鍛造用(塑性成形或機械成形)的鎂合金便孕育而生，這類合金不但改善鑄造鎂合金之缺點，也使得鎂合金可以展現其正常良好之鋸性，但因其成本較高、鎂合金室溫滑移性差等限制下，仍有待技術上的突破，常見適合鍛造用鎂合金大致有：

- A. Mg-Mn 系列：強度中等，熔接性優秀，耐蝕性良好，如：M1A 合金。
- B. Mg-Al-Zn 系列：AZ 系列合金，主要合金元素含鋁量愈多時，強度愈高，鑄造時加 C，可得細晶粒組織，如：AZ31B、AZ61A、AZ80A。
- C. Mg-Zn-Zr 系列：ZK 系列合金，熔接性優秀，不必消除內應變，因 Zr 本身即有晶粒細化效果，如：ZK40A、ZK60A[5,6]。

這些合金都是隨著應用上需求的不同，加入各種不同的合金元素，使鎂合金產生各種不同的性質，如：

- A. Al：固溶強化，如Al含量在 6 % 以上時，藉由析出硬化與析出物 β 相($Mg_{17}Al_{12}$)之分散強化，但雖可以提高強度，但隨鋁含量增加，延展性和衝擊值會減少。此外，也可以改善鑄造性、而 β 相的存在亦可改善耐蝕性。
- B. Zn：可以改善鑄造性與機械性，但當增加至 2~5 % 時，鑄造破裂感受度會提高。
- C. Mn：與鋁形成化合物，同時其中固溶 Fe、Ni 及 Cr，可改善耐蝕性。合金中 $Fe + Ni + Cr/Mn$ 比保持在一定值以下至為重要。
- D. Si：形成介金屬化合物 Mg_2Si ，微細分散在晶粒晶界，可提高耐磨性，亦可改善鑄造性。
- E. RE：固溶體硬化，隨著析出硬化，與鎂合金成熟安定，且形成硬質的介金屬化合物，並提高耐熱性與抗腐蝕性。
- F. Ag：提升高溫張力與潛變性質，但會降低抗腐蝕性。
- G. Fe、Ni、Cu、Cr 等重金屬元素，會嚴重降低鎂合金的耐蝕性，Fe 的有害作用可因添加少量 Mn 而改善，所以大部分鎂合金含少量 Mn，可能是添加 Mn 會降低 Fe 的固

溶度，添加微粒化作用強的 Zr 也可抑制鐵害[7]。

其他有關合金元素對鎂合金的影響列於表 1-3[3]。

Mg-Al 系列合金是鎂合金中最輕者，尤其是 Mg-Al-Zn 系列(AZ 系列)，因其容易鑄造，且在機械性、鑄造性、耐蝕性均達平衡點，故廣為一般使用。當隨著 Al 含量增加，其密度漸增，但熱傳導率及電傳導率卻隨之下降，且當含量大於 6 % 以上時，會藉由析出硬化與析出物 $Mg_{17}Al_{12}$ (β 相, cubic α -Mn [8]) 會產生強化效果，但卻會因此降低了延展性和衝擊值[9]。此外，在此 AZ 系列的合金中，少量的其他合金元素(Mn、Si、Cd、Ca 等)並不足以影響該合金系統的主要相，主要是由鎂與鋁的含量所主導，故在 AZ31、AZ61、AZ91 合金中，除了平衡相 $Mg_{17}Al_{12}$ 會在晶界析出外，均無其他 β 相之外的二次相產生[10,11]。隨著鋁含量的減少，液相線溫度越來越高，在急速冷卻時會帶來非平衡凝固，而使凝固溫度範圍隨之變窄，降低鑄造性，這會使得鑄造所需溫度與成本皆提高。

再者，在 Mg-Al 系合金中，當加入 Zn 含量至 2~5 % 時其降伏強度明顯增加，但伸長率會下降，而且隨著 Zn 含量增加，會降低其鑄造性與銲接性:若加入 Zr 元素時，因 Zr 可於晶界析出，因而可以控制晶粒成長，達到晶粒細化的作用，提高強度但也因高溫時易脆化故不易銲接[12,13]。

鎂合金的腐蝕機構是由氧分子、水分子、及電子移轉(電位差腐蝕)，生成氧化物之化學反應。對純鎂而言，其抗腐蝕性其實相當好，與一般用的結構金屬相去不遠，但因鎂合金無法完全除去雜質合金元素，如 Fe、Ni、Cu、Cr、Co 等，所以容易產生電位差腐蝕，對鎂合金的抗腐蝕性有極大的不良影響[14,15]。

1.2.2 鎂合金的銲接性質

影響鎂合金銲接特性的因素大致上有：

A. 物理性質：

就銲接性質而言，熱物理性質的影響佔有舉足輕重的地位。表 1-4[12,15]表示 AZ 系列合金主要元素與 Fe 元素的熱物理性質之比較。觀其可知，因鎂的的熔化潛熱只有鋁的一半，故具有較低固態吸收性，再加上其黏滯係數低、膨脹係數大以及高蒸汽壓，導致銲接時熔池不穩定，故銲道表面合金元素易濺灑且扭曲變形[16]。

B. 化學性質：

鎂的活性很大故容易生成氧化層，但其氧化物並不成連續緊密的排列，因此較好處理，但因氧化層的熔點高達 3500 °C 以上，不溶於固態鎂或熔融狀態的鎂中，因此銲接時會因其存在而降低可銲性。

C. 合金元素：

合金元素對銲性的影響亦相當大，隨著添加合金元素不同，不但直接影響其凝固範圍，且也會伴隨產生不同的介金屬化合物，通常這些化合物都是高溫具脆性，對銲接性質有不良的影響。

D. 冶金性：

鎂合金最重要之冶金性便是其晶粒容易長大，故銲接時如何避免其銲縫附近晶粒的成長，實為提高銲後性質之要點。現今，通常加入 Zr 元素，因其會析出在晶界阻止顆粒長大，故可達抑制效果，提高銲後性質。

E. 母材之製程與加工：

因鎂合金為 HCP 之晶體，在常溫不易加工，故必須選擇適當的製程與加工溫度，避免銲接前鎂合金即有太多缺陷存在[16]。

F. 孔洞：

鎂合金銲接時，因低熔化潛熱，故熔化範圍大。在熔融期間，由成分元素汽化(如Mg 汽化溫度 1090 °C)、母材本身含有的氣體(如氫、氧、氮)或氧化物汽化分解等，諸如此類之原因產生的氣體，因在熔融區內形成氣泡，但因冷卻速率比氣泡移動之速度快，故凝固後便在內部形成孔洞。此外，還有在高能量密度深穿厚銲時，亦會藉由鎖孔(key-hole)機制產生孔洞，這些都會直接對銲道性質造成不良之影響[17]。

1.3 摩擦銲接(Friction Welding, FW)

銲接(Welding)，其廣泛之定義乃在兩獨立金屬工件加熱，使其熔融並在冷凝後結合為一體。此銲接方法有需另加銲料的，也有不需加銲料的，或另需加壓力及不需加壓力。而融合銲接法(fusion welding)卻有以下之缺點：A. 銲道凝固後會出現細胞狀(cellular)或樹枝狀(dendritic)結構。此結構的出現會改變材料的機械性質使之變差(延性、破壞韌性的降低)。B. 因晶粒成長，晶粒大小過大，破壞銲道的良好微觀組織結構，以致於失去原本良好之塑性變形能力。C. 銲道周圍產生變形與缺陷。

迄今接合方式可分為三大類，即(1)熔接、(2)壓接、(3)鑷接，而每一類又分為若干方法。依美國銲接協會(AWS)分類法及其代號如表 1-5 所示[16,18]。

摩擦銲接自 1957 年發展成功後，在過去四十年來已被運用於製造旋轉的物體，且為一快速、可靠的銲接方法。摩擦銲接是以機械能方式，藉著相互旋轉之摩擦運動，將銲接表面的油脂、水分、氧化膜或其他附著物清除露出純潔的金屬表面，同時因兩個物體高速旋轉摩擦產生高熱，使溫度升高到適銲溫度時，加壓於銲接表面，使結合面達到原子間距離，進入原子引力作用半徑而形成金屬鍵結合，進而原子的相互嵌入擴散，形成牢固的銲接接頭，如圖 1-1[19]。因此摩擦銲接的運用限制於在旋轉對稱的物體上。此製程可廣泛運用於接合相同與不相同的兩異質物質，包括了金屬、一些金屬複合材料、陶瓷及塑膠。由於摩擦銲接的溫度特性，使得許多難以熔銲技術完成的銲件都可以使用摩擦銲接來完成，特別是熔點差異極大之異種材質，如 Al/Cu，Al/Fe 等都可藉摩擦銲接技術來銲接。由於銲件間是以軸向方式相對迴轉，因此銲件斷面形狀大部分侷限為實心圓棒或管件[20]。

1.4 摩擦旋轉攪拌銲接(Friction Stir Welding, FSW)

1.4.1 摩擦旋轉攪拌銲接原理與機構

摩擦旋轉攪拌銲接的原理是將具有特別形狀的旋轉工具，沿著工件欲接合位置上加壓及移動，使工件材料受到壓力與摩擦而產生熱量，藉由銲接探針來傳送熱能到欲接合處，使工件的接合處產生塑化，進而把工件接合。摩擦旋轉攪拌銲接，為由英國銲接研究所(The Welding Institute, TWI)於 1991 年所發展出來之新式銲接法[26,27]，具有無缺陷形成的高接合品質且較熔融銲接佳之機械性質。TWI 是最先研發出摩擦旋轉攪拌銲接技術，並進行更進一步之研究與開發於工業界的製程應用。

此銲接法是在欲銲接處插入一旋轉工具頭(rotating shoulder tool)，其前端為肩部(shoulder)並延伸出一凸梢(pin or probe)，凸梢之長度須少於欲銲工件(workpiece)之厚度。銲接時凸梢插入摩擦攪拌時，會產生熱使周圍金屬軟化，並繼續施一向下力直至肩部接觸到工件表面，經由工具頭的旋轉產生摩擦熱而溫度升至高至被銲金屬呈塑性狀態。利用工具頭的轉動與移動，將塑性變形層兩邊的材料攪拌在一起，即形成緻密的銲道並使工件產生接合的效果，如圖 1-2 所示[19,23-25]。銲接過程中，肩部緊密接觸於工件表面，除了提供另一摩擦熱的來源外亦可避免材料從銲道上方被擠出。且凸梢上通常都會具有螺紋，其長度須少於工件厚度而其直徑約略為工件厚度。肩部的直徑約為凸梢直徑之三倍[26]。摩擦旋轉攪拌銲接是一種固相接合過程，其原理係利用摩擦所產生熱而引起的金屬塑性流動現象而接合，整個銲接過程銲道的溫度始終未超過母材的熔點，所以並不像傳統焊接。鋁合金在銲接過程中銲道區的溫度約為 $0.6-0.8 T_m$ (絕對熔點溫度) [23,27]。

依工具頭旋轉方向與前進方向的相互關係，銲道可分為推進邊(advancing side)與退出邊(retreating side)，如圖 1-3[23,26,28]。在工具頭前進時，旋轉方向與前進方向相同側稱之為推進邊；與推進邊相對的另一邊即為退出邊，在此邊，旋轉方向與前進方向相反。

摩擦攪拌旋轉銲接時在推進邊與退出邊處的物質流動情形不盡相同。材料在 FSW 過程中經由兩種方式圍繞著凸梢移動：位於推進邊的銲道材料被帶入旋轉區域後，繞著凸梢旋轉與向前移動。此區的材料具極高之變形量。而在退出邊的銲道材料只被凸梢的旋轉移動所帶動，但並未繞著凸梢旋轉，此邊的材料隨後被用於填補入先前形成的空洞[26,29]。而銲道攪拌區(stir zone)的微觀組織主要是由固定在退出邊的物質所構成，其機械性質主要由固定在退出邊的物質所決定，即退出邊的物質對銲道的微觀組織與機械性質影響較大[28]。

凸梢的幾何形狀對於材料的帶動會有不同的影響，而凸梢的螺紋旋轉帶動會使材料造成提升或下降的結果，螺紋節距大小影響到材料塑性流動的多寡[30]。當使用右旋螺紋凸梢在反時針方向旋轉下，造成將材料向下推之流動力；而使用相同之凸梢但以順時針方向旋轉時，通常會得到較不好的結果，這是因為此時凸梢造成將材料往上推之流動力，而沒有將材料回填至銲道下方內部而擠壓在上半部所造成，使得銲道較淺且有明顯的孔洞形成，而右旋螺紋反時針方向旋轉時，材料受旋轉所帶動集中在板面下並有較緻密之銲道組織。當兩不同攪拌桿迴轉方向所形成的摩擦攪拌旋轉銲道，銲道下方佔三分之二處的流動作用為受凸梢之影響較大，材料在工具頭周圍所產生的塑性流動可被視為一鍛造與擠製的過程[31]。

至於銲接之工具頭的形式，依目前的研發狀況來說，約可分為三種，圖 1-4。(a) 固定式凸梢工具頭 (fixed pin tool, FPT)：為單一部件，一體成形製成，具有固定的工具頭形狀與可銲接深度，但銲接時需要支撐背板且只有旋轉方向之單軸向控制(one dimension)。(b)可調式凸梢工具頭(retractable tool or adjustable pin tool, APT)：為兩件式工具頭，分為肩部與凸梢兩部分，其凸梢長度可改變且具雙軸向控制(two dimension)，除了旋轉方向外還有上下之 y 方向。因此銲接深度可變化且銲接完成時可控制將凸梢順勢抽出而不留下孔洞，但銲接時仍需有背板支撐。(c)自動反應工具頭(self-reacting pin tool, SRPT)：為三件式工具頭，由二肩部與一凸梢組合而成。其兩肩部的分離度可調整改變，

具雙軸向控制，因此可全穿透銲接及銲接時不需背板支撐且全穿透銲接深度可變化[32]。

1.4.2 摩擦旋轉攪拌銲接特性

A. 洋蔥圈(Onion ring)

摩擦攪拌旋轉銲接最突出的特徵就是橢圓型礦塊(nugget)及洋蔥圈的出現，由於凸梢表面產生之剪應力所引起，而使物質流動造成此形狀的出現。攪拌區的殘留晶粒大小，受到應變、應變速率和材料流動時的加熱溫度影響。觀察銲道中可發現銲道上方表面可觀察到後半圓形環，每環之間的空間大約等於工具頭每轉一圈時的前進距離[29]，而每環間的距離隨著前進速度下降及轉速的上升而減少，材料的流動方式在每一次旋轉皆重複，像這樣的材料流動方式重複的將應變和應變速率引入至材料中，使具有不同晶粒大小的三維片狀橢圓面間隔的出現在攪拌區。此種具不同晶粒大小且間隔出現的橢圓面，在垂直銲接前進方向的橫截面處產生洋蔥環構造，如圖 1-5 所示。攪拌區的洋蔥環結構以具不同晶粒大小之帶狀為特徵，因此，橢圓型的礦塊與洋蔥環組織的形成起源於螺紋凸梢旋轉與前進所帶動之剪力變形，並將金屬擠製環繞至工具頭後退邊的過程所致，所以整個摩擦攪拌旋轉銲接的洋蔥圈成分比例以退出邊為主，且攪拌區面積大小會隨著銲速上升而縮小，這是因為銲速的高低也會使冷卻速率隨之改變[28,32]。

B. 銲道區之微觀組織

由圖 1-6 可了解銲道區之微觀組織：

(a)母材(Base metal, BM)：原始施銲之材料，此區域未受到銲接過程所影響。

(b)熱影響區(Heat affected zone, HAZ)：介於母材和熱機影響區之間，在熱影響區的晶粒組織並沒有受到 FSW 過程的影響，純粹只受到熱的作用，其晶粒組織與母材相似。此一區域因受熱造成晶粒成長，通常平均晶粒尺寸會超過母材的晶粒大小，而使得機械性質因晶粒尺寸增加而變差，母材與熱影響區皆含有相對較低的差排密度。

(c)熱機影響區(Thermo mechanically affected zone, TMAZ)：介於動態再結晶區與熱

影響區之間，具高變形組織，既受到熱影響又產生變形的區域。可分成前進邊與退出邊，他們略有不同的微觀構造。

(d)攪拌區或動態再結晶區(Dynamically recrystallized zone, DXZ)：位於鐸道中央，直接受到工具頭的摩擦、攪拌、擠壓的影響，其特徵為具有再結晶的等軸細晶粒且晶粒間存在高角度晶界。

動態再結晶區具有良好的機械性質，反觀熱影響區的機械性質、硬度值都有顯著的下降，一般被認為是在此區域析出物的粗化現象所導致。在熱影響區，析出物與無析出區(precipitation free zone, PFZ)變粗與寬化為母材的五倍之多[34]。在鋁合金鐸道部分一般可分為此四區域，但是在鎂合金上並沒有很明顯的熱機影響區之分。因在鋁合金的動態再結晶區旁雖然也受到鐸接過程的熱與形變的影響，但仍不足以發生動態再結晶而形成熱機影響區；而鎂合金之再結晶溫度低於鋁合金之溫度，因此，鎂合金中比鋁合金更易於發生動態再結晶[35]。

C. 鐸道攪拌區之動態再結晶機構

動態再結晶分為不連續動態再結晶(discontinuous dynamic recrystallization)與連續動態再結晶(continuous dynamic recrystallization)，前者直接經由成核成具高角度晶界的新晶粒而成長，與後者以動態回復為基礎之再結晶過程，次晶粒經由連續重複吸收差排至晶界而成長，再經由旋轉而達到高角度晶界。通常在鐸道區的溫度，雖然隨著旋轉速度變化，但仍在 $0.6\sim 0.8 T_m$ 的範圍裡，這比一般需要達再結晶的溫度($\sim 0.5 T_m$)要高出許多。動態再結晶區中的高角度晶界，是原本為低角度晶界的母材晶粒因差排滑動(dislocation glide)經由連續的旋轉而成[36]。FSW過程中所形成的次晶粒經由差排被吸收至次晶界的旋轉所成長，在DXZ動態再結晶過程的演化如下列步驟：

(1)差排產生(Dislocation introduction)，在初始階段大量的差排經由塑性變形產生，同時因 FSW 過程上升的高溫引起晶粒成長。

(2)動態回復(Dynamic recovery)，在此過程中，許多微小且具低角度晶界的次晶粒藉

由動態回復在晶粒內形成。

(3)連續動態再結晶(Continuous dynamic recrystallization)，微小的次晶粒經由重複地吸收差排至次晶界而成長與旋轉至高角度晶界，形成具高角度晶界之等軸再結晶晶粒。重複的差排產生與部分回復，塑性變形在再結晶晶粒中產生額外的差排；在熱機循環末端，部分動態回復在部分 TMAZ 晶粒與 DXZ 晶粒中發生[37]。

在 FSW 鋁合金鐸道攪拌區所得的細晶粒，是由過程中重度變形所產生成核與成長所得的，而非從原先已存在的次晶粒旋轉而形成的[38]。由 6063 鋁合金在攪拌區晶粒組織演化的解釋，鐸接工具頭的旋轉導致摩擦熱和材料的塑性流動，塑性區軟化的材料跟著凸梢旋轉移動，藉著劇烈的形變與高溫，動態再結晶成核產生。在工具頭通過後，攪拌區動態再結晶粒核在熱循環的冷卻過程中靜態成長。而靜態晶粒成長受到溫度的強烈影響，殘留的晶粒大小隨著鐸接過程中最大溫度上升而增大，

$$\ln D = -Q/2RT + \ln (At)/2. \quad (1)$$

其中 D 為殘留的再結晶晶粒大小，A 為常數，Q 為晶粒成長之約略活化能，R 為理想氣體常數，T 為絕對溫度，t 為時間[39]。

D. 鐸道再結晶區硬度值的變化

在鐸道中央的動態再結晶區具有微細之等軸晶粒，依 Hall-Petch 關係式，在鐸道因晶粒細化其硬度值會較母材為高，但在文獻中發現並不完全依照此關係式[40]，這是因為不同材質其析出現象不同所致。通常鋁合金約可分為析出強化與固溶強化型，而析出強化型鋁合金在鐸道的硬度值受到析出物的分佈影響大於晶粒大小的影響，因此對於析出強化型合金來說，其鐸道的硬度值就不適合只依 Hall-Petch 關係式來解釋。

析出強化型鋁合金在經過FSW後的鐸道機械性質與強化相析出物的體積比率、大小

與在鐸道的分佈狀態強烈相關，與晶粒大小相關性較低。他們說明了在鐸道區有較低的硬度值是因為在鐸接熱的影響下，析出物消失或粗化所造成這是由於強化項析出物 (Mg_2Si , $MgZn_2$) 在鐸接時的熱循環中溶解或成長，而此現象一般可藉由熱處理來改善 [46]。

固溶強化型鋁合金在鐸道具不同的硬度分佈值，如 5083 鋁合金。鐸道區的硬度值約略與母材相同，這主要不只是由差排密度且也是由微小之 $Al_6(Mn,Fe)$ 粒子的分佈與晶粒大小所控制。另一方面，在 1080 鋁合金的鐸道硬度值分佈略較母材高，此現象被認為是因 Hall-Petch 關係式影響所致 [42,43]。

無析出或相關的時效或退火現象出現的鋁或鎂合金，在 FSW 後可得到極佳的鐸道品質，無強度降低或其他性質的減少。除了在鋁合金外，在鎂合金上也可觀察到此一現象。鑄造鎂合金 AZ91D 與其他如 AM50 和 AM60 具 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出物，因此在 FSW 鐸道有硬度值降低的現象出現。而無析出物之 AZ31 在鐸道無硬度降低之現象發生 [44]。

E. 摩擦旋轉攪拌鐸接之參數

影響摩擦旋轉攪拌鐸接的參數有：鐸接物質、工具頭(肩部、凸梢的螺紋)、工具頭轉速、鐸接的前進速度、溫度與工具頭傾斜角度等。當轉速越高摩擦越激烈，造成鐸接時的熱輸入量越高，使得鐸接溫度高，晶粒成長的驅動力越大，所得晶粒越大。鐸接前進速度越低，停留在高溫下較長時間，表示在相同的時間內對於鐸道的熱輸入量越高，亦會使得溫度上升、冷卻速度下降，晶粒成長上升。較快的鐸接速度下，鐸材停留在高溫的時間較短，可供進行回復過程的時間較短，使得鐸材在微觀構造上具有較高的的差排密度。因此在低轉速與高前進速度的配合下可得越細化的晶粒 [45,46,47]。

溫度對鐸後晶粒有極大之影響，除了因轉速與前進速度所導致熱輸入量的不同以致於晶粒大小的變化外，如在鐸後立刻施以冷卻，藉由減少晶粒成長時間以增加鐸後晶粒

細化程度[48]。而鐸前母材溫度亦有影響，較低的鐸接母材起始溫度，所得之再結晶晶粒會小於起始溫度較高者，所以在每次實驗的過程中，需要確定實驗前的初始溫度[49]。不同的工具頭設計對鐸道有不同的影響，最直接的即為鐸道形狀，因為工具頭螺紋設計上的不同，造成母材攪拌塑性流動也隨之不同，所以工具頭的形狀對鐸後材質之機械性質的影響複雜且牽涉到製程參數的設定[50]。

1.4.3 摩擦旋轉攪拌鐸接優劣

摩擦攪拌旋轉鐸接優點如下：

- A. 良好的鐸接品質。因為固相接合過程，所以鐸道無因熔融而引起的損耗、不需回填鐸料、無孔隙產生、鐸後材料的組成成分均不會改變和變形量低，因此鐸後不需加工處理。鐸後具較低的殘留應力，可使用於對鐸道裂縫敏感性較高的合金材料。對於修補性鐸接，只需一次鐸接即可，不需回鐸。鐸接製程可在短時間內完成，並有良好的再現性且接合處具好的持久性，提供了兩倍於熔融鐸接的抗疲勞能力，同時沒有鎖匙孔留下。傳統 FSW 在鐸接後工具頭離開後會留下一凸梢所在位置造成的鎖匙孔缺點，因可自動縮回凸梢工具頭研發出後，在鐸後已無一孔洞留下，圖 1-7。並可保持鐸道的細化晶粒與良好塑性變形能力，傳統的熔融鐸接會破壞鐸道的良好微組織結構。且 FSW 具有範圍廣闊的可鐸合金，可使用於鐸接複合材料及異質接合，已可被應用在 Al、Mg、Cu、Ti、Fe 等合金的接合上。
- B. 更具環境親和力。FSW 無有毒汽化金屬氣體蒸汽、輻射、高電壓、熔融金屬及電弧等危險出現，沒有因熔融汽化而產生之煙塵及無熔融液態熔池之潑濺，較傳統焊接安全許多。此外比熔融鐸接所需能量更低，更具能量效率，加上近年來能源、資源的短缺，節省能源更是重要的課題。
- C. 操作過程是非常簡單的，整個過程可採自動化操控的鐸接方式並可經由螢幕線上監控，且可採全姿勢(all position)的鐸接位置，因此不需複雜的操作方法與人員訓練。工具頭屬於非消耗品，大大節省傳統鐸接需要填料的成本。鐸接過程不需在特殊狀

況下操作，可在常溫、常壓、無保護性氣體的環境下進行且不需進行鋁材的前處理，如將表面氧化物去除等工作。摩擦旋轉攪拌銲接與熔融銲接的比較，如表 1-6。摩擦攪拌旋轉銲接的障礙與缺點為需要特殊的夾具系統、抗腐蝕保護、在某些合金中單趟的銲速低於電弧銲接法及需從 TWI 取得授權。

1.4.4 摩擦旋轉攪拌銲接之應用

A. 造船工業的應用

造船工業是 FSW 第一個使用在商業界的，可用於船體甲板、側邊與隔艙壁板的接合或船殼與上部構造，及直昇機降落平台等。

B. 航太工業的應用

工業上使用 FSW 以接合飛機機身和機身外觀，以取代傳統使用鉚釘(riveting)打入之接合方式。因為傳統被認為不可銲接之航太工業用 7XXX 系列鋁合金，所以 FSW 具有良好之銲接品質，所以 FSW 取代傳統鉚釘接合有許多之優點。因航太材料鋁合金變的可銲接，可將傳統上一些必須分離的組件銲接起來，藉以減少機體零件件數增進製造效率。因減少了因鉚釘所增加的物料消耗及機體成品的重量。此意味著有更高的引擎效率，在相同的能量消耗下有更大的載重量。法國的空中巴士集團(Airbus)運用 BAE system airbus 於其 A3XX 系列飛機的製造。美國的波音集團(Boeing)亦使用 ESAB 公司所製造之 ESAB Super Stir™ 應用於其製造上面。而 Eclipse Aviation Corp 已經使用 MTS Systems Corp 所提供之 FSW 設備成功製造出世界上第一架使用 FSW 技術生產的飛機(Eclipse 500)，圖 1-8，並將獲得美國聯邦航空總署(FAA)認證通過，進入行銷階段。

繼 FSW 加工於飛機之後，火箭、飛彈外殼、太空梭主燃料槽(external fuel tank)、固態火箭推進器與可回收固態火箭(reuseable solid rocket)也陸續使用 FSW 加工方式，顯示出 FSW 有更優於一般航空工業的加工品質。

C. 陸上交通運輸工具之應用

汽車工業上的應用有引擎與底盤支架、內燃機汽缸的接合、車輪鋼圈，圖 1-9，和結構部分，如鋁、銅或鈦製骨架的接合。鐵路工業的應用為鐵路運輸工具，有地下鐵列車、有軌電車或礦車、車廂本體、鐵路貨車外殼及高速列車等。路上運輸工業上有卡車車身、巴士、篷卡車、拖車、裝甲覆蓋車輛、摩托車與腳踏車骨架、燃料槽、儲存槽與鋼瓶等應用。

D. 建築工業上的應用

FSW 可用於建築物外觀壁板的接合與窗戶骨架的接合、管路的組建、在造橋所運用的鋁合金之接合、鋁合金擠製物的接合與熱交換器和空調系統等。

1.5 晶粒細化技術

細晶粒材料具有與傳統材料不同的機械性質及物理性質，例如：(1)具有超塑性；(2)強度高；(3)提高硬度；(4)其他物理及機械性質的改變。一般晶粒細化的方法有兩種：一是在材料中添加其他材料顆粒以抑制晶粒成長，二是經由各種熱機處理(thermomechanical treatment, TMT)達到晶粒細化的目的。而最近晶粒細化的主要方法則著重在大量塑性變形法(severe plastic deformation, SPD)。傳統的大量塑性變形法包括鍛造(forging)或滾壓(rolling)；近幾年來被廣為研究的大量塑性變形法則包括了扭轉變形(torsion strain under high pressure)以及等徑轉角擠製(equal channel angular extrusion, ECAE)[51]。

一般而言，大量塑性變形細化晶粒主要方法是利用不連續再結晶的反應再配合第二相顆粒來控制晶粒成核及晶界的移動；或是利用連續再結晶的反應再配合第二相顆粒控制晶界的移動，來得到所需要的晶粒尺寸。但是利用不連續再結晶的方法所得到的晶粒

尺寸有其限制。因為不連續再結晶必須先成核然後成長，成核的位置會受到局部區域自由能大小的限制，而無法隨意成核，導致晶粒最小值受限制，而且材料的微結構發展較不均勻。而連續再結晶的方法所得到的微結構發展較均勻，但是細晶粒的晶界不完全是高角晶界(high angle grain boundary)[52]。

Mabuchi等人[53]曾以等徑轉角擠型方式加工鎂合金AZ91(Mg-9Al-1Zn)，得到 $1\ \mu\text{m}$ 之細晶粒並成功發展出低溫超塑性，在 $200\ ^\circ\text{C}$ ($\sim 0.5\ T_m$)，可得到 661 % 的高變形量。Mukai等人[54]使用等徑轉角擠型加工AZ31(Mg-3Al-1Zn)鎂合金，再施予熱處理發展出有利纖構，使室溫拉伸量提昇到 50 %，提供未來鎂合金室溫成形之可能性。

1.6 摩擦旋轉攪拌製程(Friction Stir Processing, FSP)

摩擦旋轉攪拌製程是 TWI 中摩擦旋轉攪拌銲接發展出來一種新的技術，FSW 是一種固相接合的過程，是由摩擦與熱所產生的變形，主要是使用在無缺陷的接合。而 FSP 是將單一材質以摩擦旋轉攪拌銲接原理之技術進行材料之改質或複合材料的製作，劇烈的塑性流動以及快速凝固造成明顯微觀組織的晶粒細化及改良機械特性。FSP 可以強化疲勞、晶粒細化、消除缺陷，以及均質的效果[55]。

1.6.1 晶粒細化

近年來許多研究發現，在鋁合金攪拌區的微觀組織可發現有良好的晶粒細化現象，幾乎都在 $10\ \mu\text{m}$ 以下。如果能將冷卻系統應用在工作進行中，減少不連續動態再結晶粒核在熱循環過程的晶粒成長過程，在動態再結晶區甚至可製造出奈米尺度的等軸晶粒 [47,48,56,57]。晶粒的大小都與溫度有相當大的關係，其中工具頭的轉速以及前進速度是主要的參數，欲使晶粒越小，轉速以及前進速度都需隨之變小。以 FSP 加工出細晶粒材料有許多的優點：

- A. FSP 可在單次製程中即可得到具高角度晶界的奈米晶粒，不需經過複雜程序或步驟即可達到晶粒細化之目的。
- B. 可經由改變製程參數與冷卻速率來控制最後的微結構組織。
- C. 整個薄板或材料可經由多次接續的 FSP 製程得到大範圍的理想晶粒尺寸。
- D. 此製程技術可提供製造大尺寸奈米結構金屬或合金於工業上結構材料的應用，且無複雜之機器設置與低能量消耗並具簡單的機械操作與製程。

1.6.2 鐸道區的超塑性質

傳統上超塑性質需經過複雜的熱機處理過程或是其他製程方法，通常這些製程複雜且耗費時間，以致於增加不必要的成本開銷。而鋁合金超塑鍛造或成型方法以製造零件來應用於汽車工業上而言仍太低，理想的應變速率能提升至高速($>10^{-2} \text{ s}^{-1}$)範圍，所以必須發展新的製程才使技術提昇。摩擦旋轉攪拌製程用於 7075 鋁合金不但有良好的晶粒細化，而且還有高應變速率之超塑性質，將熱機處理過程都省略了，且有更好的機械性質[58,59]。有些經過摩擦旋轉攪拌製程晶粒細化至 2-3 μm ，但由於沒有良好之熱穩定性而產生不正常的晶粒成長，使得其沒有良好超塑行為，像在 7475 鋁合金的研究中，7475 鋁合金在高溫下並沒有超塑性的產生[60]。基本上，摩擦旋轉攪拌製程用於許多鋁合金上，都有良好的超塑性質的表現，如 2XXX 鋁合金、Al-Mg-Zr 鋁合金等[59,62,63]。因為摩擦旋轉攪拌製程具有使攪拌區晶粒細化的顯著特性，所以摩擦旋轉攪拌製程為一使材料晶粒細化達超塑性質製程的良好選擇。

1.6.3 金屬基複合材料(Metal Matrix Composites, MMC)應用與異質材料接合

金屬基複合材料經由如 Al_2O_3 、SiC 等陶磁材料粒子強化，被應用在航太、汽車、造船與其他工業上的輕量化結構材料上。主要是希望在表面經複合材料改質，而塊材本體仍保有原本的組成、結構與較高的韌性、特定的拉伸強度、剛性及抗磨耗性都有很好的

表現。與未經強化的金屬相比，經由陶瓷相強化的金屬基複合材料具有高強度、高彈性係數與抗磨耗、潛變和疲勞性質的增進。這使得他們有能力作為航太與汽車工業上的結構性材料。

目前之表面處理技術，幾乎都是以在高溫下的液相製程為基礎。在此狀況下，難於避免強化物與金屬基母材間的介面反應產生有害相(detrimental phase)，因此製程的控制參數即在保持有理想的固化微結構。而 FSP 為一固相製程，溫度不超過熔點，可避免傳統製程所遇到的問題。較低的前進速度與適當鐸深，FSP 可在表面具有均勻的奈米粒子分佈並與鋁基質有良好鍵結的金屬基複合材料，因此 FSP 是一種非常有效的應用技術 [63]。FSP 法與熱均壓法(hot isostatic pressing, HIP)來均勻化 Al-Ti-Cu 奈米複材，兩者的比較下，以 FSP 法可得均勻的微結構組織並且有更高的延性與拉伸強度，比 HIP 法更能達到均質化[64]。所以 FSP 技術亦非常有效率於製造均質微結構並有更好的延性。

傳統的熔融鐸接不適於應用在 MMC 材料上，因為熔融後凝固造成強化粒子的不規則再分佈，且在熔融區如孔隙等的鐸接缺陷亦使得鐸接品質下降。而摩擦攪拌旋轉鐸接為一固相接合過程，具有良好鐸接品質，無氣孔等缺陷與破裂產生，並且適用於接合鑄造金屬與複合材料[65,66]。

1.6.4 非晶質合金形成能力

非晶質金屬 (Amorphous metal) 又稱液態金屬 (liquid metal)、非結晶金屬 (non-crystalline metal)、玻璃化金屬 (glassy metal)、金屬玻璃 (metallic metal) 等。當材料的晶界細化到奈米級以下後，如再繼續細化下去，整個結構的晶界將會更小而趨近於消失；最後將會形成一種原子任意排列而缺乏長程規則性的結構，而僅有類似液態的短程規則性排列。因非晶質組成成分不同，能產生更多及其他優越特性，如高強韌性、高硬度、耐蝕性、軟磁性等；而缺點是製造尺寸有限、非晶質結構組織會因加熱而結晶化，

進而失去原有的優異特性[67]。

非晶質材料有廣泛的應用範圍，不但是新興的學術研究領域，更提供了許多可在工業上實際應用的新方法；若可找出更好的合成方式及成分組合，相對地在合金的玻璃化能力也同時獲得改善，這已是世界各地步論學術界或工業界一同致力的目標。因此非晶質合金的研究仍是具有高度發展潛力的。

一般來說，非晶質金屬的形成乃是利用合金在熔融狀態下以每秒 10^3 - 10^6 °C 以上的高冷卻速率急冷，使其沒有機會產生結晶的狀態而形成的。因為沒有異向性的結晶產生，所以是一種均勻但處於介穩態(metastable)的材料。但是由此方法生成的非晶質材料多為細長的薄片狀，或細小的粉末，於應用上有所不便。但對於固態反應法則沒有冷卻速率上的限制而且有機會形成塊狀的合金。從 1960 年 Klement et al.[68] 等人以快速凝固法自液態快速冷卻下來製做出 Au-Si 的玻璃化合金後，相繼有多種方法被使用來製備非晶質合金，可簡略為下列五種形式[69]：

- A. 自液態快速冷卻法(Rapid quenching from the melt)
- B. 自氣態快速冷卻法(Vapor quenching)
- C. 撞擊法(Particle bombardment methods)
- D. 固態反應法(Solid-state reaction)
- E. 多元系合金熔煉法(Casting of multi-element alloys)

根據過去針對多元非晶質合金的研究發現[70-74]，非晶質合金具有結構緊密但原子排列十分混亂的性質，且形成的排列方式與原先相對原子所該有的結晶相完全不同，但各種成分卻是均勻地在合金內分布。此系統之組成時常利用到下列三個準則作為考量：

- A. 根據 Hume-Rothery 法則[75]來看，要形成固溶體其組成的原子半徑差需小於 12 % - 15 %，由這點反推，欲形成非晶質相，組成原子間的半徑差需大於該限制值。如此一來，原子間運動的阻礙增加，其黏滯性相對變大，結晶時所需要的原子重組的

困難度增加，玻璃轉換溫度升高。因此在做元素選擇的時候可以原子半徑差異大者來妨礙結晶相之生成。

- B. 具有很大的負混合熱。從熱力學之觀點來看，負的混合熱象徵異種原子間的鍵結能力之強弱，當負的混合熱很大時，傾向於和異種原子相結合，和同質原子的鍵結傾向打斷，例如 A 原子傾向於和 B 或 C 原子產生鍵結而不和 A 原子本身鍵結。特別是當三元以上的原子混合時，若各原子大小差異很大，各異種原子可能不易在冷卻中迅速找到穩定晶體結構相之正確位置，各異種原子傾向於以混亂的方式緊密地結合在一起。如此一來，結晶過程中所需的大範圍原子重組便無法順利獲得，達到抑制結晶相成長的目的。
- C. 相圖中具有較深的共晶點。欲得到較佳的非晶質合金之組成比例，可以由各元素之平衡相圖來做決定，而最佳的組成即是在接近最低熔點溫度的共晶點處，在該情況下不易造成大幅過冷，使得結晶相之成核不易產生，亦有助於非晶質合金之形成。對要經熔煉方式形成非晶質之過程，此三點準則均很重要。但如以固態方式來形成非晶質材料，第三點是將不需考量的，但第一與第二式似有其影響力。

1.6.5 固態反應法

利用各元素間獨特的堆疊方式，配合適當的合成方式在低溫迫使其相互擴散，一方面使內部晶粒細化，一方面使原子間失去長程規則性，進而成玻璃化的狀態。讓材料產生嚴重的塑性變形能使其晶粒細化已是普遍被接受的觀念，其可使晶粒尺寸達到 1 μm 以下，這些能夠產生高應變的方法包括：往復式擠型(cyclic extrusion compression)、高壓扭轉(torsion straining under high press)和等徑轉角擠型(equal channel angular pressing)、機械合金(mechanical alloying)等方法[76]。然而這些方法都有其缺點，例如所需的荷重量大、昂貴的機具、產能相當的低、和生產出的材料之數量相當有限等限制，以致於無法應用於製作出大的塊狀非晶質材料。

機械合金法，是於 1983 年由 Koch[77] 提出，乃用球磨撞擊的方式，混合出 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ 之非晶質粉末，再經過緊密的壓實，將其燒結或擠製得到塊狀的材料。在球磨的過程中，得到的粉末，乃是將原來的材料經過破碎化及連續焊接的結果，是屬不規則狀或薄片狀。在球磨的過程中，相當多的系統都會有晶質相-非晶質相之週期性的相變化產生，甚至純元素在室溫下進行高能球磨也會有相變的情況發生失去原有的特性。而導致週期性相變發生的一個可能原因即為污染物的引入，諸如鐵和氧等雜質的混入。此外，整個過程勢必會伴隨溫度的改變，對非晶質粉末而言，會使得其結構改變，這一點亦是值得注意的地方。因為由機械合金法可以容易地製做出非晶質粉末，若將上述需要考慮的地方加以改進，相信未來仍有很大的發展空間。

累積式滾壓法(Accumulative roll bonding, ARB)，是近十年來引起廣泛研究討論的方法之一。合金經過壓延後，或截成兩半，或直接再折合，將其堆疊後再進行壓延，如此應變量可無限制地累積。此方法不僅能夠累積無理論上限的應變，且能藉由熱機處理控制微結構，還有在室溫下即可進行之優點[76]。ARB 法能預防薄片與薄片間的污染，進而提升非晶質材料在玻璃轉換溫度之上的熱穩定性。在相同的成分元素下，由 ARB 法製做出的非晶質材料之 ΔT (過冷液體區間)比機械合金法更大，是因為雜質減少了。

氫化非晶質法(Hydrogen-induced amorphization)的方法乃是將氫元素快速地擴散到化合物中，最常用在二元的化合物中(例如 ZrAl 等)，這些化合物必須包含有一個容易形成氫化物的元素，才易使氫原子在化合物中進行擴散。在 1983 年首次有研究使 Zr_3Rh 吸收氫元素，讓擁有結晶型態的 Zr_3Rh 之自由能高於非晶質型態之自由能，進而產生非晶的結構[78]。

1.7 研究規劃與分析

鎂合金與鋁合金在許多工業上應用，已經符合目前全球節能、降低污染、資源再生

利用與清潔生產等環保議題的訴求。新世代的產品上，輕薄短小已是產品的基本要求，鋼鐵由於比重高達 7.8 以上，所以鎂、鋁合金已經成為一股輕金屬潮流。

摩擦攪拌銲接為一種新的銲接技術，根據許多研究成果中發現，此銲接方法已經有相當優異的表現，如：晶粒細化與均勻化之特性，可保有銲道超塑性質、操作簡易且環保，適用於任何方位之銲接與異質間的接合。傳統在高強度鋁合金的難銲接性，更因摩擦旋轉攪拌銲接的出現而去除。本論文就是希望利用 FSP 技術用於鎂合金上，觀察不同鎂基多元合金是否能均勻混和，造成奈米系晶化效果等分析。

實驗的規劃如下：

- A. 以 1 mm 厚鎂合金 AZ31，搭配不同的合金元素，如：鋁、銅、鈦、鋅等薄片，進行基本摩擦旋轉攪拌製程，建立在不同轉速、前進速度等參數下晶粒細化的比較。進行 OM、微硬度與 SEM 之觀察。
- B. 改良或設計不同型式工具頭，比較工具頭與銲道品質關連性，減少材料在工具頭上的黏附行為。
- C. 改變製程溫度。選取從 A 所得之最佳條件參數進行不同溫度下的摩擦旋轉攪拌製程，分別使用空冷、水浴、或以加熱方式，控制不同的製程溫度，找出最佳均勻分佈與細化晶粒之條件。由於在極低溫下形變極易形成裂孔或缺陷，旋轉攪拌速度與多參數之調整最佳化亦是重點。本研究相關的實驗方法與程序如圖之流程圖 1-10 所示。

第二章 實驗方法

2.1 實驗材料及處理

本研究所使用的鎂合金材料為AZ31，其成分於如表 2-1 所示。利用壓延機製成長 300 mm寬 120 mm厚 1 mm之片材，材料初步裁切後，製成 70x100x1 mm薄片。另外配合向台灣偉斯(Gredmann)公司購買純度 99 %，2000x300x0.2 mm 的純鋁，以及純度 99.95 %，2000x150x0.125 mm的純鋅，裁切成面積 60x30 mm²的鋁片及鋅片，以固定比例依序排列，進行摩擦旋轉攪拌製程。先前也曾嘗試過添加純銅等其他元素，但不甚成功，將來或可增加其他元素至四元或五元合金。

2.2 摩擦旋轉攪拌製程

本研究使用之摩擦旋轉攪拌製程機係由常準銑床CMB-10 IV改裝而成，如圖 2-1 所示。主軸馬達最大馬力為 5 HP變頻無段變速馬達，規格表如圖 2-2 所示。本銑床還配備光學尺，可提高X、Y、Z軸移動之精準度。依工具頭形式使用約 1 mm厚的鎂合金AZ31配合 0.2 mm鋁板以及 0.125 mm鋅板進行FSP，使用不同的製程參數比較其結果。以AZ31材料為主進行不同轉速(rpm)、前進速度(mm/min)等不同參數，進行系統性試驗並尋找可得到最佳微觀組織或機械性質之條件。FSP所使用工具頭主要為傳統型式工具頭，使用直徑與高皆為 6 mm之圓柱狀凸梢並使用右旋螺紋，其螺距約為 1.2 mm而肩部直徑為 16 mm並有一向內凹之碗狀結構。而製程進行時工具頭傾斜一角度與試片垂直方向夾 2°角。本實驗亦特別探討溫度對製程結果的影響，在實驗過程中添加液態氮做為冷卻系統，將過程所產生之多餘熱迅速排除，不使其經歷長時間晶粒成長過程，以期保有極微細晶粒尺寸。

2.3 光學顯微鏡之觀察

試片經慢速切割機切下的試片，經過冷鑲埋後，分別以 600、800、1200、2000、4000 號的砂紙研磨，再用 1 μm 、0.3 μm 以及 0.05 μm 的氧化鋁粉(Al_2O_3)拋光，使研磨的痕跡消失。以乙醇進行超音波震盪清洗，並以 5 g 苦味酸、100 ml 乙醇、5 ml 醋酸、10 ml 水的腐蝕液，進行腐蝕。將完成腐蝕的試片以光學顯微鏡觀察，並調整適當倍率與焦聚，針對材料分佈、晶粒細化情況等予以拍照記錄。

2.4 微硬度試驗

本研究所採用的微硬度儀器為 SHIMADZU HMV-2000 微硬度試驗機，測試用的試片主要取樣於鋅道橫截面(cross sectional plane)，進行微硬度實驗時，荷重為 200 g，停留時間為 15 秒，在單一組試片均進行 10 次測試，扣除所測得之最大以及最小的硬度值後，再進行平均。未來將引進奈米壓痕儀(nanoindenter)，奈米硬度常應用在很多微加工力學上，對於材料微變形與應力之計算有很大的影響。

2.5 掃瞄式電子顯微鏡之觀察

本實驗所使用掃瞄式電子顯微鏡設備為 JEOL JSM-6400，操作模式為在加速電壓 20 kV，工作景深(working distance) 15~39 mm 之間，使用二次電子成像(secondary electron image, SEI)。在 SEM 觀察中，將之前備製的 OM 試片繼續使用，利用儀器的高解析度，觀察 OM 設備無法觀察到的鋅道顯微組織或析出物，並使用附件 EDS (energy dispersive X-ray spectrometry)系統，觀察元素成分與其分佈情形。

2.6 X 光繞射分析

X 光繞射分析，乃採用 Siemens D-5000 X-ray 繞射儀，在工作電壓 40 kV，電流為 30 mA 下，進行 X-ray 繞射分析。分析試片的取樣，將針對鐳道之橫截面進行 X-ray 繞射，藉以找出合金結構的結晶狀態。

2.7 穿透式電子顯微鏡之觀察

本實驗所使用為 Jeol 3010 分析式電子顯微鏡 (analytic electron microscopy, AEM 來加以觀察)，觀察前需先以離子蝕薄機(ion miller)將試片打出薄區，使用 TEM 觀察鐳道區之微細晶粒藉以輔助確認晶粒細化之微細晶粒大小。

2.8 相圖之比對

在實驗中可利用相圖的對照，並配合 SEM 及 TEM 的 EDS 分析，來分辨出在哪些溫度內所可能形成的化合物成分，兩相或三相化合物都有可能形成，相關的二元及三元相圖列示圖 2-3~2-9。

第三章 實驗結果

3.1 摩擦旋轉攪拌製程攪拌區外觀與型態

本實驗以AZ31 鎂合金薄板搭配鋁、鋅合金薄板，利用摩擦旋轉攪拌製程產生固相的塑性變形，排列及加工方式如圖 3-1 所示。當鎂、鋁、鋅合金薄板利用摩擦攪拌製程所產生的介金屬化合物，硬度是非常的高，造成先前所實驗的過程屢遭失敗。所以在實驗過程中對於夾具、工具頭、工具頭傾斜角度、轉速、以及前進速度都有做稍微的修改。轉速 1500 rpm，前進速度 20 mm/min，工具頭傾斜角度 2° ，搭配修改過後的工具頭，如圖 3-2。傳統工具頭都是以直徑 6 mm，長度 6 mm 的凸梢，但對於我們所嘗試的多元合金中，工具頭凸梢斷裂是非常頻繁的，為了減少斷裂的產生，我們將凸梢長度稍微的減少、凸梢前端磨尖、以及工具頭肩部與凸梢接觸部分製成倒角狀，這些都是減少應力集中過大而修改，如此在摩擦旋轉攪拌製程可大大提高成功率。

但隨著鋁、鋅合金比例逐漸提高時，攪拌區底部會發現明顯的孔洞，如圖 3-3，與工具頭凸梢來比較，可觀察出經由修改過後的工具頭，因為凸梢尖端並無螺紋，所以孔洞的發生都是在凸梢尖端無螺紋的位置，整個攪拌區底部缺少螺紋攪拌功能，容易形成缺陷的產生，為了改善孔洞的情形發生，也要防止工具頭凸梢的斷裂，當鋁、鋅合金比例增加到 20% 以上時，我們直接將原本長度 6 mm 的凸梢修短至約 4.5 mm，進而減少攪拌區的缺陷產生。

摩擦攪拌製程之外觀如圖 3-4~3-10，圖 3-8 是以液態氮作為冷卻系統，添加方式可見圖 3-11 所示，其餘都是以室溫下無冷卻裝置下完成。由外觀圖可發現，經由摩擦攪拌製程後半段，表面都會有缺陷產生，原因是因為經由攪拌過程後，產生介金屬化合物硬度太高，而且工具頭前進方向的前後並無以夾具夾緊母材，使得製程後半段工具頭凸

梢擠壓下，造成缺陷的產生。觀察工具頭經過母材攪拌後的外觀有稍許差異，未添加液態氮冷卻的攪拌區表面，會有明顯的氧化，從圖 3-4~3-7、3-9~3-10 都可看出攪拌區表面有氧化的粉末產生，這些都是因為工具頭肩部轉速過高，使得表面溫度因此提高，進而與空氣反應，產生氧化，反觀有添加液態氮的試片如圖 3-8，因為利用液態氮阻隔空氣中的氧氣進入，所以減少金屬氧化的產生，試片表面有金屬光澤。

一般經過摩擦旋轉攪拌製程的攪拌區內可分為以下幾個部分：熱影響區、熱機影響區、以及動態再結晶區。不過，當添加多元合金疊板後，攪拌區內容易觀察出的動態再結晶區、熱影響區和熱機影響區並無發現，只能以純攪拌區來稱之，而在攪拌區邊緣也能發現未均勻攪拌的鋁、鋅合金，如圖 3-12。就攪拌區橫截面來看，攪拌區寬度也比一般文獻來的小，以純粹 AZ31 鎂合金來看，經由直徑 6 mm 凸梢所攪拌的範圍可達 8~10 mm 左右，以鎂基多元合金的疊板來觀察，寬度大小與凸梢直徑是差不多的。由圖片可觀察，不同的工具頭形式與攪拌區的型態也有所不同，因此經摩擦旋轉攪拌製程所得之攪拌區型態與工具頭形狀有直接的相關性。

3.2 微觀組織觀察

AZ31 鎂合金薄板本身(即不加鋁與鋅片)經過 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程，其橫截面在光學顯微鏡下，可看出明顯母材與攪拌區間之差別如圖 3-13 所示。薄板母材晶粒約為 30 μm ，在攪拌區可發現均勻等軸晶分佈，此一等軸晶為經過動態再結晶之細晶粒，其晶粒大小與母材相比，經摩擦旋轉攪拌製程後之材料有明顯晶粒細化之效果，經過 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程，晶粒皆可細化至 10 μm ，有些晶粒可達到 4~5 μm ，但 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程結果是差不多的，晶粒大小可對照表 3-1，因為製程熱量的差異不大所致，隨著轉速的上升，摩擦旋轉更快速，肩部與母材也產生了較多之熱量，使得晶粒成長之驅動力增加，而形成較大之晶粒，若需將晶粒趨於更小，可減少工具頭轉速、增加前進速度、以及提供冷卻系統，減少製程中熱輸入量。

當添加鋁、鋅薄板，利用SEM背向散射電子(BEI)所得到的影像，由圖可以很容易分辨出照片中不同對比強度所表現的是何種元素，進一步再瞭解其所分佈情況及所代表的意義。由於BEI的對比是利用原子序之間的差異，所以原子序較大的元素在BEI照片中會呈現較明亮的對比。 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 觀察的結果如圖 3-14、3-15，經由 2 道摩擦旋轉攪拌製程圖片發現，可以很清楚的看出鎂被鋁、鋅包覆住，且鎂的晶粒大小約為 $0.5\ \mu m$ ，甚至有些晶粒更小，3 道摩擦旋轉攪拌製程也看的出來有此結果。在使用薄板上，鋁、鋅合金開始都是使用厚度 $0.2\ mm$ 及 $0.15\ mm$ ，由SEM可以看出， $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 經由攪拌過後，局部區域可以有良好的均勻攪拌，但在圖中也發現到，經過 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程還是會發現有未攪拌均勻的鋁、鋅合金，若需完整攪拌均勻，必須增加摩擦旋轉攪拌製程的次數。

增加鋁與鋅含量到 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 的SEM結果如圖 3-16、3-17。當鋁、鋅合金比例提高到 15%，SEM圖片中與之前的 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 有所差異，可以發現許多白色塊狀物產生，大小約為 $10\ \mu m$ 左右，也有小到 $3\ \mu m$ ，鎂的晶粒大小一樣維持在約 $1\ \mu m$ ，由 2 道與 3 道來比較，道數越多，經由摩擦旋轉攪拌製程所能將多元合金攪拌的更均勻。若只以 AZ31 鎂合金用於摩擦旋轉攪拌製程上，其溫度範圍約在 $250^{\circ}C \sim 450^{\circ}C$ ，鋅的融化溫度是 $420^{\circ}C$ ，添加多元合金後，摩擦旋轉攪拌製程溫度會比只以 AZ31 鎂合金來的高，因攪拌阻力變高，變形量與摩擦力也隨之提高，造成鋅薄片在摩擦旋轉攪拌製程中會有融化的產生，由圖片可以觀察到，白色塊狀物周圍的顏色較亮，內部有稍微的偏灰，因為鋅融化後將鋁混合在一起後，會將鎂包覆住，形成一種新的介金屬化合物。

$Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 的SEM結果如圖 3-18、3-19 所示。鋁、鋅合金比例提高到 20%，明顯發現白色塊狀介金屬化合物的比例變多，由圖 3-19 經過 3 道摩擦旋轉攪拌製程尤其明顯。比較 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程，3 道所攪拌均勻程度較優於 2 道，在 2 道的圖中可見周圍還是有較大之白色長條狀，大小約為 $20\ \mu m$ ，攪拌並不完全，3

道摩擦旋轉攪拌製程中白色介金屬化合物大小看起來相當一致，晶粒大小普遍都約小於 10 μm 。

根據張志溢[79]實驗結果，增加冷卻系統可以有效提高晶粒細化的效果，之前所做的 8 組實驗，實驗過程中並沒有冷卻系統的輔助，且在觀察 SEM 圖中，經 3 道摩擦旋轉攪拌製程比 2 道摩擦旋轉攪拌製程更能讓材料均勻擴散，所以選擇以比例 $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{15}$ 與 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{20}\text{Zn}_{20}$ ，在攪拌過程中持續添加液態氮，進行 3 道摩擦旋轉攪拌製程，實驗過程中液態氮一直覆蓋在母材表面，減少空氣與母材的接觸，SEM 結果如圖 3-20、3-21 所示。比較 $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{15}$ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程有無添加液態氮，觀察出白色介金屬化合物未添加液態氮大小約為 10 μm ，有添加液態氮可以將白色介金屬化合物的晶粒大小降低至 5 μm 甚至更小，從 $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{15}$ 可以看出添加液態氮能提高晶粒細化的效果。再觀察 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{20}\text{Zn}_{20}$ ，白色介金屬化合物有些晶粒細化已可達到 1 μm ，分散的情形也相當的均勻，由這兩組實驗可以看出，增加冷卻系統確實可以有良好的晶粒細化的效果產生。

圖 3-22~3-23 是只添加鋅合金在 SEM 照片上之差異，圖 3-22 是 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{25}$ 經 3 道摩擦旋轉攪拌製程，對照圖 3-17，當鋅合金多增加 10% 時，所增加之介金屬化合物有變多之趨勢，主要都約在 10 μm 上下，但在 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{25}$ 周圍有許多小的白色介金屬化合物出現，大小約在 1~3 μm 。圖 3-23 是 $\text{Mg}_{50}\text{Al}_{20}\text{Zn}_{30}$ 經 3 道摩擦旋轉攪拌製程，對照圖 3-19，由 SEM 照片的結果來看非常類似，大的晶粒約在 10 μm 以下，但小的白色介金屬化合物有持續增加，明顯比 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{20}\text{Zn}_{20}$ 多上許多，所以添加鋅合金並不會造成晶粒成長的效果，卻可以使白色介金屬化合物之晶粒持續減小至 1 μm 左右。圖 3-24 是將鋁、鋅合金添加到 25% 以及 37.5%，根據 SEM 照片所顯示的結果，幾乎都是以白色介金屬化合物為主，且晶粒大小約在 10 μm ，對照所有 SEM 照片，產生的介金屬化合物最大也維持在 10 μm 左右，也可小至 1 μm 以下，表示經由摩擦旋轉攪拌製程對於多元合金還是有晶粒細化之功能。

3.3 X-Ray 繞射結果

由 X 光繞射分析我們可以獲得整體晶粒取向的概念，圖 3-25 為 AZ31 原始鑄錠(billet) 經 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程後，在相同前進速度及工具頭轉速下，攪拌區之橫截面之整體晶粒取向關係。首先由 X 光繞射分析可看出 AZ31 原始鑄錠未攪拌時具有強烈 (0002) 織構，趨近於柱狀 HCP 鎂金屬平躺在工具頭前進方向上，其 (0002) 面恰平行於試片之橫截面，與凸梢前進方向垂直。但在經過摩擦旋轉攪拌製程後其織構與原本母材有很大之不同，一般 (10 $\bar{1}$ 1) 面強度增加很多，甚至超過 (0002)，原本 AZ31 母材之 (10 $\bar{1}$ 0) 與 (0002) 織構，在摩擦旋轉攪拌製程後趨於減弱，表示經摩擦旋轉攪拌製程後，對於母材之晶粒取向具有顯著之影響。

圖 3-26 為 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀ 經 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程之 X 光繞射分析，可以很清楚的看到，幾乎所有繞射仍都是由純元素提供，但還是可以發現有二次相的微弱波峰出現，根據比對的結果，可以查出所產生的二次相是 AlMg₂Zn 與 Mg₃Zn₃Al₂ 以及 AlMg₄Zn₁₁，進而對照三元相圖中不同溫度所形成相之關係，在成分分析中有詳細的敘述。隨著攪拌道數的增加，大多數的繞射峰強度有下降的趨勢，只有少部分的繞射峰未呈現這種趨勢，對照圖 3-25 之 X 光繞射分析，Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀ 中的 Mg 繞射波峰略有寬化的現象，表示即有晶粒細化的產生。

接著依序比對不同比例之 X 光繞射分析，Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅ 與 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀ 之 X 光繞射分析結果如圖 3-27~3-29，觀察 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅ 與 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀ 之 2 道與 3 道摩擦旋轉攪拌製程，3 道的繞射峰強度有下降的趨勢，產生二次相的繞射波峰有寬化的現象，與 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀ 相比較是較明顯的，表示二次相有晶粒細化的效果，對照 SEM 圖片是可以看出白色介金屬化合物之晶粒有明顯的細化，表示增加摩擦旋轉攪拌製程道數是可以增加晶粒細化的效果。

再比較摩擦旋轉攪拌製程中添加液態氮做為冷卻系統的X光繞射分析，如圖 3-29，相比較之下， $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 之 3 道摩擦旋轉攪拌製程有無添加液態氮較無明顯的差別，以實驗 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 繞射波峰的寬化效果最明顯，添加液態氮做為冷卻系統也是有良好的表現。

圖 3-30 是 $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 、 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 及 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 不同比例的X光繞射分析，根據繞射波峰的觀察，繞射峰強度都有下降的趨勢，且繞射峰強度都有明顯的寬化產生，其中以 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 這組試片寬化效果最為明顯，將 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 試片之繞射圖單獨放大，如圖 3-31 所示，圈選在 $(2\theta\sim 30^\circ)$ 內有非常明顯的寬化效果，這表示非常可能有非晶質相的出現。

由 Bragg's law，即

$$\lambda=2d \sin\theta . \quad (2)$$

θ 為該繞射峰之布拉格繞射角； λ 為入射波波長， $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ 。由XRD在 $2\theta=25\text{-}33^\circ$ (中央約在 $2\theta\sim 30^\circ$)隆起的地方，根據增加鋁、鋅合金及添加液態氮之試片 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 與 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ ，隆起的部位會更明顯，表示有局部的區域有非晶質相的形成，從Bragg角度可算出d-spacing約在 $2.71\text{-}3.56 \text{ \AA}$ ，中央部位為 2.98 \AA ，鎂、鋁、鋅的原子半徑各為 1.60 、 1.43 、及 1.35 \AA ，非晶質相是由不同原子任意排列而成，依據上面的原子半徑可找出原子與原子間的距離約在 $2.93\sim 3.03 \text{ \AA}$ ，符合在d-spacing為 2.98 \AA 範圍內，由此可推論，少部分的非晶質相是由 $Mg_3Al_2Zn_3$ 之比例所組成。

3.4 硬度測試

經摩擦旋轉攪拌製程後，攪拌區之橫截面橫向做一維式硬度值(Hv)之量測，擷取攪拌區中間部分，因為攪拌區上方因直接受到肩部的摩擦熱能影響，以致於熱量較下方為高，另一原因是凸梢在上下端沒有螺紋攪拌，純粹受到熱影響來帶動材料的移動，硬度結果如圖 3-32~3-37。就單以鎂、鋁、鋅合金做個別的硬度測試，硬度值約為 60 Hv、45 Hv以及 45 Hv，AZ31 鎂合金不為析出強化型合金，不因在攪拌過程中的熱循環影響下，強化相析出物溶解或成長，而造成攪拌區硬度值降低，由圖 3-32 可觀察出AZ31 鎂合金並無增加硬度值，硬度值幾乎與母材相同，約 60 Hv，見表 3-2，根據張志溢[79]的實驗結果，AZ31 鎂合金利用各種不同的參數，可將硬度值提高至 110 Hv，這些過程都只有經過 1 道的摩擦旋轉攪拌製程，並且製程參數是工具頭rpm轉速較慢(如 600-1200 rpm)及前進速度較快(如 45-90 mm/min)，這表示當我們進行第 2 道以及第 3 道摩擦旋轉攪拌製程時，熱輸入量過多，造成有晶粒成長的趨勢。晶粒細化可遵循Hall-Petch關係式，即

$$H_v = 40 + 72d^{-1/2} \quad . \quad (3)$$

但在摩擦旋轉攪拌製程的熱循環作用中，因析出物的溶解或成長粗化以致於軟化而造成硬度值的下降。在此類析出強化型合金其攪拌區的晶粒大小與硬度關係即不遵循Hall-Petch 關係式。

觀察Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀之硬度值並配合SEM來看，鎂合金為主的晶粒大小約為 2 μm，晶粒越小其硬度值越大，以圖 3-33 來看，2 道的硬度值最小也有 120 Hv，最高可達 170 Hv，平均約在 150 Hv上下，如表 3-2，比較 3 道的結果，硬度卻降低，3 道平均約為 130 Hv，原因可能是鋁與鋅合金含量較低，利用摩擦旋轉攪拌製程所形成的介金屬化合物太少，幾乎都以鎂基介金屬化合物為主，且 3 道的摩擦旋轉攪拌製程攪拌較均勻，產生的介金屬化合物也較 2 道分散的廣，2 道的摩擦旋轉攪拌製程攪拌不均勻，硬度容易測到晶粒較大且鋅含量較多的介金屬化合物，所以 2 道的結果有較大起伏。

Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之硬度值如圖 3-34。隨著鋁、鋅比例增加時，硬度值也大為提升，2 道的硬度值起伏較大，最大硬度達到 225 H_V，最低也在 140 H_V，平均約在 190 H_V上下，如表 3-2，遠高於Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀之硬度值，鋁、鋅各增加 5%，硬度值確有大幅的提升，所形成的介金屬化合物逐漸變多，不過從硬度值來看，高低起伏差距太高，表示經由 2 道的摩擦旋轉攪拌製程，其攪拌過程並未能將合金元素均勻分散，對照 3 道Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之硬度值，攪拌區中間硬度值較為平均，都在 160 H_V~190 H_V範圍內，平均約在 185 H_V上下，3 道所攪拌的均勻程度較 2 道來的好，且硬度值並未因為受到第 3 道的熱輸入量增加，而造成硬度明顯下降的趨勢，甚至有測到硬度值高達 240 H_V。

根據上面Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之數據，增加鋁、鋅元素的比例可以提高硬度值，當再將比例提高至Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀，觀察其硬度值如圖 3-35。經由 2 道的摩擦旋轉攪拌製程來看，硬度值起伏非常明顯，由 105 H_V~280 H_V都有，平均約在 185 H_V上下，如表 3-2，鋁、鋅元素的比例增加，的確可以提高硬度值，但缺點還是利用摩擦旋轉攪拌製程攪拌不均勻，造成差距過大。反觀 3 道的摩擦旋轉攪拌製程，整體硬度值都高達 190 H_V以上，最高也達到 260 H_V，平均約在 215 H_V上下，拌區中間的數據也較平穩許多，測試硬度過程中並沒有測到差距相當懸殊，表示介金屬化合物分散的相當均勻。

提供冷卻系統是可以增加晶粒細化的能力，由SEM可以看出添加液態氮有明顯的晶粒細化，Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅與Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀經過 3 道摩擦旋轉攪拌製程，並以液態氮做為冷卻系統，其硬度值如圖 3-36。有添加液態氮的Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅效果稍微比沒有添加液態氮好一些，硬度約增加 30 H_V，平均約在 215 H_V上下，如表 3-2。觀察Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀有無添加液態氮的情形，可以看出有添加液態氮效果明顯優於未添加液態氮，而且整個攪拌區不論是外側或是攪拌區中心，其硬度值都維持在一定程度，沒有像其他實驗結果，兩邊所產生的硬度值是最高的，有添加液態氮的硬度平均都在 230 H_V以上，平均約在 245 H_V上下，與未添加液態氮的Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀之硬度值約增加 30 H_V，在整個量測中，所有經過硬

度機所量測出來的，皆高於 200 H_V ，量測中並沒有非常高或非常低的數據出現，是 10 組數據中，所量測出來最好的結果。增加冷卻系統的確對於摩擦旋轉攪拌製程是有明顯的好處。

經過前面 10 組實驗的分析，當添加越多鋁、鋅合金，其硬度值也會越高，可參考表 3-2，原因是由於經過摩擦旋轉攪拌製程後產生的介金屬化合物，造成硬度會有明顯的提升，所以我們比對SEM的照片，當白色介金屬化合物增加時，可參考表 3-3，硬度值也會隨之提高。根據實驗結果，鎂、鋅合金比例超過 20 % 以上，產生介金屬化合物體積百分率達到 60 以上，圖 3-37 是增加鎂、鋅合金所測量出來的硬度值， $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 的硬度值約平均約在 225 H_V 上下， $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 已經達到 240 H_V 上下，與 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 添加液態氮冷卻之硬度值相近，最後一組是 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ ，因產生的白色介金屬化合物之體積百分率達到 80 以上，所以硬度值平均約在 330 H_V 上下，在量測過程中，曾經出現單點硬度值達到 430 H_V ，這表示經由摩擦旋轉攪拌製程後，的確能夠增加母材之機械性質。

3.5 成分分析

藉由 EDS 所附的分析來作相異元素介面間的擴散情形，對於由摩擦旋轉攪拌製程所產生的介金屬化合物應該有相當程度的幫助，並可藉由大面積 mapping 分析來得知各成分元素在試片內部的分佈情形，對於本實驗的鎂-鋁-鋅系統是否真的混合的均勻也有一定之幫助。

首先我們對有添加鋁、鋅薄片之 8 組試片做定量分析，由SEM中觀察局部有均勻分散的區域做測試，由圖 3-38~3-45 可觀察分析，利用大面積mapping分析來測得各元素分佈情形。圖 3-38、3-39 是 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 是 2 道與 3 道的摩擦旋轉攪拌製程，根據定量分析，不管是 2 道與 3 道，鋁、鋅比例都在 10 % 上下，表示經由摩擦旋轉攪拌製程中，

並無多餘的元素浪費，由mapping圖看出，各元素皆均勻分散，從圖中也能發現，鋁、鋅元素幾乎都分散在相同地方，因為鋅的熔點是 420 °C，攪拌時超過此溫度時，鋅元素就會熔融在攪拌區內，容易形成介金屬化合物，所以在鎂合金的晶界上，都能發現鋅合金類似包覆鎂合金的情況發生。

圖 3-40~3-45 是 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 與 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 不同參數製程的結果。經過定量分析後，鋁元素比例一直維持在 10 %~15 %，而鋅元素卻提高很多，比例在 16 %~26 %附近，由於攪拌溫度接近於鋅元素的熔點溫度，容易造成軟化的現象，當工具頭在攪拌時，較軟的金屬較容易被帶動，而較硬的金屬受到擠壓往凸梢兩邊所移動，所以造成攪拌區內鋅元素比例會明顯增加，鋁元素並沒有明顯的提升。由mapping分析結果，鎂、鋁、鋅元素比例分散效果都有不錯的呈現，但經過 2 道的摩擦旋轉攪拌製程，在攪拌區內還是可以發現有小範圍鋁合金及鋅合金成分，表示攪拌均勻程度不足，在 3 道的結果並無此現象發生。

圖 3-46~3-48 是提高鋁合金及鋅合金比例的 SEM/EDS mapping 圖，鋁合金最高佔 25 %，鋅合金最高佔 37.5 %，根據定量分析及 mapping 分析結果，經過多道的製程，三種不同合金元素的確可以經由摩擦旋轉攪拌製程使其均勻分散，且各元素所佔之比例也與原始母材成分相近，表 3-4 為不同參數得到各元素之比例，這表示根據實驗所搭配的成分比例，經由攪拌過後，只有少部分材料因工具頭帶動造成向外推擠，造成下次攪拌時無法被工具頭所影響。

由SEM所發現的白色塊狀物體的介金屬化合物，我們以定量分析來觀察，根據不同參數所攪拌的結果來做定量分析，結果如圖 3-49~3-58，由分析結果可發現，鋁所佔比例約在 14 %~17 %，鋅所佔比例約在 30 %~37 %的範圍，我們在根據圖 2-6 至 2-9 之 Al-Mg-Zn的三元相圖來做成分的比對，對照後發現 $Mg_3Zn_3Al_2$ 符合各元素的比例分配，且 $Mg_3Zn_3Al_2$ 的形成溫度在 535 °C，利用 Al-Mg-Zn 合金進行摩擦旋轉攪拌製程，容易形

成 $Mg_3Zn_3Al_2$ 之介金屬化合物。

定量分析後觀察所得的結果，由於在進行定量測量時，量測的時間較短，且SEM電子束也未縮小，故造成在空間上的不準確度變高，圖 3-59~3-64 所示，這些都是由 $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 、 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 及 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 等試片所製成，鋁所佔比例約在 19 %~23 %，鋅所佔比例約在 24 %~33 % 的範圍，分析結果可參考表 3-5，定量測量只有提供作為初步參考，真實性應在TEM下的定量測量中在作比較，將較為準確。

3.6 TEM 結果

圖 3-65~3-69 為 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經過 3 道摩擦旋轉攪拌製程之TEM照片，鎂晶粒大小約在 0.7 μm ，如圖 3-65，除了從SEM照片中可以發現約 5~10 μm 的介金屬化合物，還可以發現較小的介金屬化合物，大小約在 0.6 μm ，如圖 3-66，利用EDS分析結果，鎂、鋁、鋅所佔成分各為 36 %、18 % 以及 45 %，非常接近 $Mg_3Zn_3Al_2$ 的成分比例。在介金屬化合物周圍有許多晶粒大小約 0.5 μm 鎂基材，由SEM照片所觀察出鎂的晶粒大小約為 1~2 μm ，其實是由 2~3 顆約 0.5 μm 晶粒所組成的，如圖 3-67 白色的晶粒，這的確可以印證晶粒有細化的效果。

在實驗過程中，可非常容易觀察到約 50~100 nm的介金屬化合物，一般都在在鎂基材中發現，分散的也相當廣，圖 3-68 為在鎂基材所發現的介金屬化合物，可對照 diffraction pattern，大小約在 70 nm，周圍可以看出有更小的析出物產生，從EDS分析的結果，鎂、鋁、鋅各比例為 62 %、12 % 以及 24 %。圖 3-69 為另一介金屬化合物，大小約在 50 nm，根據EDS分析結果，鎂、鋁、鋅各比例為 60 %、7 % 以及 33 %，鋁的含量相當的少，若能忽略鋁所佔的成分，對照Mg-Zn的二元平衡相圖，類似於 Mg_7Zn_3 的介金屬化合物，在攪拌過程中，可能會有 2 相或 3 相的化合物形成。

圖 3-70~3-73 為 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 之TEM照片，圖 3-70~3-71 是產生介金屬化合物，大小約在 100 nm，根據EDS分析結果，鎂、鋁、鋅各比例約佔 40 %、20 %以及 40 %，幾乎符合 $Mg_3Zn_3Al_2$ 的生成物。圖 3-71 是約 300 nm的介金屬化合物，鎂、鋁、鋅各比例約佔 39 %、18 %以及 43 %，從diffraction pattern可觀察出這是一個五軸對稱的圖形，這是一種在介穩定狀態所形成的相，由文獻可稱為I相[80, 81]，成分比例為 $Mg_{44}Zn_{15}Al_{41}$ ，而非晶質相也是屬於介穩定狀態，表示非晶質相有機會在攪拌中所形成。而在鎂基材內部可發現更小的介金屬化合物，從 50~100 nm不等，如圖 3-72，這些較小的化合物，經過EDS分析結果都有不同的成分，如圖 3-72(a)，鎂、鋁、鋅各比例約佔 67 %、10 %以及 22 %，圖 3-72(b)鎂、鋁、鋅各比例約佔 10 %、66 %以及 24 %，若能忽略含量較少的合金元素，可能會形成 2 相的化合物，由於製程中溫度的影響，鎂、鋁、鋅非常容易在 350 °C ~550 °C形成介金屬化合物，所以在TEM照片中發現許多成分比例不同的介金屬化合物。

圖 3-73(a)是在鎂基材上發現許多奈米晶粒的析出物，鎂、鋁、鋅各比例約佔 20~40 %、23~33%、37~48 %，所以造成圖 3-73(b) diffraction pattern尚有許多小光點的存在，完全非晶質的部分其diffraction pattern上則是沒有任何的光點出現，所以diffraction pattern上所形成的環可能是由微量的非晶質相形成與奈米晶粒所影響的，由diffraction pattern估算第一圈的d-spacing約在 2.45 Å，並配合Bragg公式可算出 2θ 約 36.8 度，應為 $Mg_3Zn_3Al_2$ 與 $AlMg_2Zn$ 等奈米晶粒所組成，在目前有照的TEM觀察中，還未發現大量之非晶質相，不過未來對經液態氮冷卻之 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 測試中，應有其他發現，有待未來進一步研究。

3.7 製程設定及工具頭黏滯問題之改善

摩擦旋轉攪拌製程在操作過程中發現，夾具以及工具頭設計較為重要，之前使用以壓板做為夾具，效果不是很好，因為以疊板來做為摩擦旋轉攪拌製程之母材，最主要是

左右兩側橫向力需要有良好的夾持，壓板的功能是做為垂直力的夾持，在工具頭行進的所有位置，並無法有效的將左右兩側緊密夾緊，一有鬆脫攪拌區就容易有缺陷產生，所以以虎鉗做為實驗的夾具，因虎鉗在左右兩側可以產生很大的夾持，並不會影想整個實驗過程，在使用虎鉗固定後可有效避免孔隙並得到良好之品質。

工具頭黏滯問題，在經過工具頭凸梢之細微改良及找出化學腐蝕配方後，可得一較有效之解決方法。肩部與凸梢接觸其肩部必須有向內凹陷的設計，若肩部維持平整狀，在過程摩擦旋轉攪拌製程中會有溢料的情況出現。將工具頭凸梢處磨尖可使得其黏滯問題獲得改善，而使用 20 ml 醋酸 + 80 ml 水及 5 g NaNO_3 所配成之腐蝕液，可有效清除沾附在工具頭凸梢螺紋上之鎂合金，使工具頭黏滯問題獲得大致之改善。

第四章 討論

4.1 摩擦旋轉攪拌製程與累積壓延加工之比較

摩擦旋轉攪拌製程與累積壓延加工都是加以大量塑性加工，利用激烈的塑性變形，使材料內部達到晶粒細化的現象。由累積壓延加工中，經過 40 次以上的累積加工後，材料內部的晶粒尺寸已達到相當微小的狀態，約在 30 nm。另一種可以晶粒細化的製程是等徑轉角擠型(ECAE)，材料在經轉角時，會受到一剪變形，因而得到很大的剪應變，用來產生具有次微米晶粒結構和奈米晶粒結構的金屬材料，但需要在進行 8 次 ECAE 以後才能達到具高角度晶界的微細晶粒組織，其晶粒可以細化到 100 nm ~200 nm。不論是累積壓延加工或等徑轉角擠型，這些加工過程都是需要反覆再反覆的執行，才能達到奈米晶粒的結構。

相較於摩擦旋轉攪拌製程應用在多元合金上，在圖 3-14~3-24 SEM照片中看出，2 道的摩擦旋轉攪拌製程可使晶粒達到 10 μm ，最小的晶粒大約有 1 μm ，但是過程只有經過 3 道的摩擦旋轉攪拌製程，晶粒細化的速度遠遠比累積壓延加工來的快速。以累積壓延加工與摩擦旋轉攪拌製程相比較，是後者較為優秀的。若能增加摩擦旋轉攪拌製程的道數，晶粒大小是否會跟道數的多寡有比例關係呢?會比累積壓延加工有更好的結果嗎?還是需要以實驗來加以印證，但這其中一個重要因素是操作溫度，累積壓延可以控制最高溫度在 50 $^{\circ}\text{C}$ 以下，而FSP則可能高達 400-500 $^{\circ}\text{C}$ ，使得FSP晶粒細化到奈米之能力大打折扣。

純鎳與純鋁之硬度大約為 170 H_V 上下，利用累積壓延加工，經過晶粒細化，其中產生非晶質合金後，最大硬度可以趨近 500 H_V ，整個實驗過程都是在室溫下進行。而本實驗所進行的三元合金，經過摩擦旋轉攪拌製程，在未攪拌之前，AZ31 鎂合金硬度約在

70 H_V上下，純鋁與純鋅之硬度約在 45 H_V上下，經過攪拌過程後，最高硬度可達到 430 H_V，這表示利用這兩種方式皆可以產生極高之硬度。在摩擦旋轉攪拌製程中，利用肩部摩擦與凸梢攪拌等作用下，對於母材會產生極大的熱輸入量，若能減少熱輸入量的發生，硬度值的提升是有很大的幫助。

4.2 玻璃化與非晶質化

非晶質金屬為非結晶狀態的金屬，其原子任意排列而缺乏長程規則性的結構，有類似液態的短程規則性排列。在X光繞射圖中，非晶質結構組織僅在低角度呈現一寬廣繞射波峰，然後隨著角度增加而消失，相異於一般結晶體因結晶相之週期性原子結構排列所呈現的許多特性繞射尖峰，由Bragg's law，在 $2\theta=30^\circ$ 時， $d=2.98 \text{ \AA}$ ，應是由成分接近於Mg₃Al₂Zn₃之非晶質相所貢獻，造成繞射波峰寬化之原因。

本實驗結果中所得到的X光繞射圖，有圖 3-25~3-30 中，在部分區域有出現稍寬廣繞射波峰的現象，但仍有部分的繞射波峰保有一定的繞射強度，雖然實驗中有介金屬化合物形成，但從 TEM 尚未發現非晶質化的情況產生，但藉由 X 光繞射分析，經過多道攪拌後，繞射波峰寬化的情況的確有明顯的趨勢，觀察圖 3-25 經過攪拌後 AZ31 鎂合金的繞射波峰，再對照有添加鋁、鋅合金的 X 光繞射圖，經過較多道的摩擦旋轉攪拌製程，其繞射波峰都有稍微寬化的現象，表示有晶粒細化的情況發生。

4.3 摩擦旋轉攪拌製程對於多元合金之擴散行為

多元合金分散的效果，實驗中使用的鋅薄板最小是 0.125 mm，最厚是 AZ31 鎂板 1 mm，能夠在只有 2 道的摩擦旋轉攪拌製程中，局部區域有均勻分散的表現。先前實驗以鎂-鋁-銅之三元合金使用在摩擦旋轉攪拌製程，攪拌過後觀察攪拌區之橫截面，發現銅利用攪拌產生擴散過程的速率非常緩慢，經過 2 道攪拌後，依舊可以用肉眼看出銅薄

片厚度，之所以會選擇鎂-鋁-鋅，原因是鎂合金動態再結晶溫度約為 $0.5\sim 0.7 T_m$ ($250\sim 400$ °C)，鋁合金之動態再結晶溫度約為 ($0.6\sim 0.8 T_m$ ，即 $300\sim 450$ °C)，鋅合金熔點溫度約為 420 °C，加工溫度約在 $350\sim 550$ °C 範圍內，容易使金屬軟化，反觀銅的熔點溫度 1083 °C，再結晶溫度也超過攪拌時溫度，所以銅合金在攪拌過程，無法明顯觀察出有擴散行為。在SEM照片均顯示，在摩擦旋轉攪拌製程持續進行後，攪拌區內部相異元素的分佈漸漸趨於均勻；搭配EDS分析結果，攪拌過程並沒有發現特定金屬有團聚現象，鎂、鋁、鋅合金的擴散情況相當良好，攪拌道數越多，擴散效果越明顯。

4.4 摩擦旋轉攪拌製程之奈米細晶化

為了希望到達奈米晶粒之要求，實驗過程還需有所修正。冷卻系統在摩擦旋轉攪拌製程中佔有非常大的角色，從 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 之 3 道的製程中比較有無添加液態氮，不論是SEM以及硬度測試，明顯看出冷卻系統之重要性，發現有效的冷卻系統可以增加其晶粒細化之功能。之前利用水、冰塊、以及液態氮來嘗試冷卻之功效，其中以冰塊+水的效果最好，若能改良虎鉗之功能，以虎鉗左右兩側導引通過冰塊+水，在攪拌區表面通過液態氮，減少攪拌區表面之氧化，使整個攪拌過程有良好的冷卻效果，以達到奈米之等級。

目前實驗的過程以達到鋁、鋅合金比例增加到 20 % 及 37.5 %，可以進行 3 道的摩擦旋轉攪拌製程，根據 EDS 分析結果，鋁合金比例增加，定量分析結果較沒有隨著鋁合金增加而增加，而鋅合金比例隨著明顯上升，若以 SEM 照片來比對，當鋁、鋅合金比例達到 20 % 及 37.5 % 時，產生的介金屬化合物尺寸約在 $10\ \mu m$ 上下，但還是可觀察有部分大於 $10\ \mu m$ ，此介金屬化合物外圍是有鋅合金所包住，造成鋅合金在定量分析上有明顯的增加，所以鋁合金分析結果並沒有很明顯的提升。在晶粒細化方面，三元合金比例成分越接近並不會影響晶粒細化效果，如圖 3-23，鋁、鋅合金達到 20 % 及 30 % 時，晶粒尺寸還是可維持在 $1\sim 2\ \mu m$ ，甚至更小。另一方面是增加攪拌的道數，以 2 道

與 3 道對照下，3 道產生晶粒細化效果也越好，並沒有因為熱輸入量的增加而造成晶粒成長；硬度測試結果也發現，3 道可以使硬度大小差距縮短，表示合金元素分散效果良好，若實驗過程可以提高至 4 道以上，想必也會發現晶粒細化情形發生，並需要多少道數才能找出晶粒細化的極限。

第五章 結論

以多元合金進行多道摩擦旋轉攪拌製程實驗後，根據所得實驗結果，可歸納出以下幾點結論：

(1)利用多元合金薄板方式進行摩擦旋轉攪拌製程，夾具之左右兩側需要有良好的夾緊力，以防止攪拌過程中因工具頭凸梢前進之擠壓，使左右兩側被撐開，造成孔洞的發生，進而產生明顯的缺陷。

(2)多元合金使用在摩擦旋轉攪拌製程容易產生介金屬化合物，易造成工具頭斷裂或溢料情形發生，所以設計工具頭凸梢之長度、直徑、傾斜角度、以及與肩部倒角，都應有事前之準備。

(3)AZ31 鎂合金對於 2 道以上摩擦旋轉攪拌製程，晶粒細化效果有限，只能達到約 3 μm ，3 道反而有晶粒成長的趨勢，硬度測試無明顯增加，且有下降趨勢；添加鋁、鋅合金產生介金屬化合物，經過 2 道以上摩擦旋轉攪拌製程，可使晶粒細化至 1 μm ，甚至更小，硬度可維持在 200 H_V 以上，因此多道數摩擦旋轉攪拌製程技術應用在多元合金上是有明顯的晶粒細化效果。

(4)由 X 光繞射圖的結果，在經過加工後，晶粒大小也有明顯的減少，由圖 3-18~3-21 中，在繞射角 25~33 度的範圍內，繞射波峰可約略看出有寬化發生，這表示非晶質化已隨著加工的進行而漸漸產生。

(5)經由 X-Ray 繞射結果，在 30 度附近有寬化現象，表示有非晶質相的形成，由 TEM 的觀察中，可發現有非晶質的存在，但經由攪拌過後所產生的介金屬化合物與鎂基材佔大部分，所以要尋找出大量非晶質相的結果，還需再詳細搜尋。

(6) $\text{Mg}_{80}\text{Al}_{10}\text{Zn}_{10}$ 與 $\text{Mg}_{70}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{15}$ 在第 3 道時硬度平均值會有下降之趨勢，因為 2 道所形成的介金屬化合物分散不均，且晶粒也比 3 道來的大，所以硬度值會有較大之起伏。根據體積百分率的顯示，當介金屬化合物超過 50%，也就是 $\text{Mg}_{60}\text{Al}_{20}\text{Zn}_{20}$ 成分以上之後經過 3 道攪拌，可以有較穩定的硬度值。

(7)根據 EDS 之分析，不同合金之薄板應用在摩擦旋轉攪拌製程上，經過 2 道攪拌後，能達到均勻分散之效果，3 道分散效果更佳，且並無團聚現象發生，但三元合金比例越相近時，團聚現象容易發生。

(8)摩擦旋轉攪拌製程中溫度應介於 350-550 °C 之間，根據相圖的觀察，幾乎所有介金屬化合物容易在這溫度範圍內形成，如： τ ($Mg_3Zn_3Al_2$)、 $AlMg_2Zn$ 、 $AlMg_4Zn_{11}$ ，以及其他二元的化合物。

(9)從 TEM 觀察到許多奈米晶粒的介金屬化合物，從 EDS 分析結果 τ ($Mg_3Zn_3Al_2$) 屬於較大的介金屬化合物，約在 0.1~1 μm ，許多的奈米析出物卻能到 20 nm 上下，根據 TEM 觀察這些奈米晶粒含量非常多，所以會在 X 光繞射圖產生寬化的效果。

(10)從 diffraction pattern 可發現的五軸對稱的 I 相，表示摩擦旋轉攪拌製程中是屬於半穩定狀態，符合非晶質形成之條件，但礙於冷卻速率的影響，所以 I 相會較非晶質容易形成，若能提高冷卻速率，應能發現大量非晶質相。

(11)對於多元合金之晶粒細化，可以降低轉速與提高前進速度，以降低摩擦旋轉攪拌製程所產生之溫度與熱量；另配合適當的冷卻鋁冷卻系統，以快速排出製程熱量，或減少變形過程中的熱循環過程，以達到晶粒細化之目的。

(12)摩擦旋轉攪拌製程應用在薄板上，雖然成功機率相當大，但整個攪拌區邊緣並無法有效的均勻化，對於應用在銲接上，攪拌區內還是容易有缺陷產生。鎂、鋁、鋅合金容易形成介金屬化合物，產生出硬質之材料，所以可以應用在表面的改質，應該可以有良好的成效，因產生介金屬化合物，所以機械性質也隨之提升。

參考文獻

- [01] 蔡宗亮, 鎂合金焊接, 台灣鎂合金協會, 2002.
- [02] 葉哲政, 從微笑理論看我國鎂合金產業未來發展方向, 台灣鎂合金協會, 2004.
- [03] R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, *Materials Science and Technology Structure and Properties of Nonferrous Alloys*, VCH, New York, 1996.
- [04] 曾寶貞, 工業材料 156 期 (1999) pp. 153-159.
- [05] 范光堯, 工業材料 162 期 (2000) pp. 139-144.
- [06] 馬寧元, 鍛造, 第十卷第三期 (2001) pp. 25-28.
- [07] 嵇山正孝, 非鐵金屬材料, 復漢, 1982.
- [08] A. A. Nayeb-Hashemi and J. B. Clark, *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM International, Ohio, 1988.
- [09] Yutaka S. Sato, Seung Hwan C. Park, Masato Michiuchi, Hiroyuki Kokawa, *Scripta Mater* 50 (2004) pp. 1233-1236.
- [10] S. Celotto, *Acta Mater.* 48 (2000) pp. 1775-1787.
- [11] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Ohio, 1990.
- [12] 蘇勢方, 鎂基材料電子束銲接之冶金特性與組織研究, 中山大學碩士論文, 2001.
- [13] 中華民國鑄造學會, 鑄造手冊 (1999) pp. 111-135.
- [14] 邱六合, 林信安, 工業材料 186 期 (2002) pp. 118-123.
- [15] H. E. Boyer and T. L. Gall, *Metals Handbook*, Desk edition, 1985.
- [16] 王振欽, 銲接學, 登文, 高雄市, 1985.
- [17] 陳盛祺, 鋁鎂合金電子束與雷射束銲道之微組織與機性分析, 中山大學博士論文, 1998.
- [18] 李玉振, 鋁合金加工叢書: 鋁及鋁合金銲接, 工研院工材所, 新竹市, 1985.

- [19] K. Knipstrom and B. Pekkari, *Welding J.* (1997) pp. 55-57.
- [20] 林偉邦, 摩擦銲接強度之研究, 中山大學碩士論文, 1988.
- [21] W. M. Thomas, E. D. Nicholas, J. C. Needham, M. G. Murch, P. TempleSmith and C. J. Dawes, The Welding Institute, TWI, International Patent Application No. PCT/GB92/02203 and GB Patent Application No. 9125978.8, 1991.
- [22] W. M. Thomas, E. D. Nicholas, J. C. Needham, M. G. Murch, P. TempleSmith and C. J. Dawes, The Welding Institute, TWI, U.S. Patent No. 5, 460, 317, 1995.
- [23] Ying Li, L. E. Murr and J. C. McClure, *Mater. Sci. Eng. A* 271 (1999) pp. 213-223.
- [24] C. J. Dawes and W. M. Thomas, *Welding J.* 75 (1996) pp. 41-45.
- [25] S. W. Williams, *Air & Space Eurof. J.* 3, No. 3/4 (2001).
- [26] M. Guerra, C. Schmidt, J. C. McClure, L. E. Murr and A.C. Nunes, *Mater. Characterization* 49 (2003) pp. 95-101.
- [27] A. P. Reynold, W. D. Lockwood and T. U. Seidel, *Mater. Sci. Forum* 331-337 (2000) 1719.
- [28] W. B. Lee, Y. M. Yeon, S. B. Jung and *Scripta Mater.* 49 (2003) pp. 423-428.
- [29] K. N. Krishnan, *Mater. Sci. Eng. A* 327 (2002) pp. 246-251.
- [30] Mustafa Boz, Adem Kurt, *Materials and Design* 25 (2004) pp. 343-347.
- [31] 陳志鵬、曾天佑、何扭今, 中華民國銲接協會 92 年論文發表研討會, 2003.
- [32] M. Skinner and Edwards, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) 2849.
- [33] M. W. Mahoney, C. G. Rhodes, J. C. Flintoff, R. A. Spurling, W. H. Bingel, *Matall. Mater. Trans.* 29A (1998) pp. 1955-1964.
- [34] A. Denquin, D. Allehaux, M. H. Campagnac, G. Lapasset, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) 2921.
- [35] S. H. C. Park, Y. S. Sato and H. Kokawa, *Scripta Mater.* 49 (2003) pp. 161-166.
- [36] K. V. Jata and S. L. Semiatin, *Scripta Mater.* 43 (2000) pp. 743-749.
- [37] J. Q. Su, T. W. Nelson, R. Mishra and M. Mahoney, *Acta Mater.* 51 (2003) pp. 713-729.

- [38] C. G. Rhodes, M. W. Mahoney, W. H. Bingel and M. Calabrese, *Scripta Mater.* 48 (2003) pp. 1451-1455.
- [39] Y. S. Sato, Mitsunori Urata and H. Kokawa, *Metall. Mater. Trans.* 33A (2002) pp. 625-635.
- [40] H. Liu, H. Fujii, M. Maeda and K. Nogi, *J. Mater. Sci. Lett.*, 22 (2003) pp. 1061-1063.
- [41] W. B. Lee, Y. M. Yeon and S. B. Jung, *Mater. Sci. Eng. A* 355 (2003) pp. 154-159.
- [42] L. E. Svensson, L. Karlsson, H. Larsson, B. Karlsson, M. Fazzini and J. Karlsson, *Sci. Technol. Weld. Joining* 5 (2000) 285.
- [43] Y. S. Sato, S. H. C. Park and H. Kokawa, *Metall. Mater. Trans.* 32A (2001) pp. 3033-3042.
- [44] J. A. Esparza, W.C. Davis, E.A. Trillo and L. E. Murr, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) pp. 917-920.
- [45] Kh. A. A. Hassan, A. F. Norman, D. A. Price and P. B. Prangnell, *Acta Mater.* 51 (2003) pp. 1923-1936.
- [46] Y. S. Sato, Mitsunori Urata, H. Kokawa and K. Ikeda, *Mater. Sci. Eng. A* 354 (2003) pp. 298-305.
- [47] C.I. Chang, C.J. Lee, J.C. Huang, *Scripta Materialia* 51 (2004) pp. 509-514.
- [48] J. Q. Su, T. W. Nelson and C. J. Sterling, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 1757.
- [49] S. Benavides, Y. Li, L. E. Murr, D. Brown and J. C. McClure, *Scripta Mater.* 41 (1999) pp. 809-815.
- [50] Z. Y. Ma, S. R. Sharma, R. S. Mishra and M. W. Mahoney, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) pp. 2891-2896.
- [51] R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation", *Progress in Materials Science*, 45 (2000) pp. 103-189
- [52] 蔡東霖, 利用 ECAE 及退火處理細化鋁鎂合金晶粒, 中山大學碩士論文, 2001
- [53] M. Mabuchi, H. Iwasaki, K. Yanase and K. Higashi, *Scripta Mater.* 36 (1997) pp.

681-686.

- [54] T. Mukai, M. Yamanoi, H. Watanabe and K. Higashi, *Scripta Mater.* 45 (2001) pp. 89-94.
- [55] S. R. Sharma, Z. Y. Ma, R. S. Mishra, *Scripta Mater.* 51 (2004) pp. 237-241.
- [56] Y. J. Kwon, N. Saito and I. Shigematsu, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) pp. 1473-1476.
- [57] Y. J. Kwon, I. Shigematsu, N. Saito, *Scripta Materialia*, 49, (2003) pp. 785-789.
- [58] Z. Y. Ma, R. S. Mishra and M. W. Mahoney, *Acta Mater.* 50 (2002) pp. 4419-4430.
- [59] Z. Y. Ma, R. S. Mishra, M. W. Mahoney and R. Grimes, *Mater. Sci. Eng. A* 351 (2003) pp. 148-153.
- [60] I. Charit, R. S. Mishra, Murray and M. W. Mahoney, *Scripta Mater.* 47 (2002) pp. 631-636.
- [61] I. Charit, R. S. Mishra and *Mater. Sci. Eng. A* 359 (2003) pp. 290-296.
- [62] H. G. Salem, A. P. Reynolds and J. S. Lyons, *Scripta Mater.* 46 (2002) pp. 337-342.
- [63] R. S. Mishra, Z. Y. Ma and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A* 341 (2003) pp. 307-310.
- [64] P. B. Berbon, W. H. Bingel, R. S. Mishra, C. C. Bampton and M. W. Mahoney, *Scripta Mater.* 44 (2001) pp. 61-66.
- [65] K. Nakata, S. Lnoki, Y. Nagano and M. Ushio, *Mater. Sci. Forum* 426-432 (2003) 2873.
- [66] J. A. Wert, *Scripta Mater.* 49 (2003) pp. 607-612.
- [67] 吳學陞, *工業材料* 149 期 (1999) pp. 154-165.
- [68] W. Klemen, Jr., R. H. Willens and P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) p. 869.
- [69] R. W. Cahn, P. Hassen and E. J. Kramer (ed), *Materials Science and Technology*, 9, VCH, New York, USA, 1991.
- [70] A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, 36 (1995) pp. 866-875.
- [71] A. Inoue, *Mater. Sci. Eng.*, A226-228 (1997) pp. 357-363.
- [72] A. Inoue, T. Zhang and A. Takeuchi, *Mater. Sci. Forum*, 269-272 (1998) pp. 855-864.
- [73] A. Inoue, A. Takeuchi and T. Zhang, *Metall. Mater. Trans.*, A29 (1998) pp. 1779-1793.

- [74] A. Inoue, Bulk Amorphous Alloys (Trans. Tech. Publications, Zurich, 1998-1999).
- [75] R. E. Reed-Hill, physical Metallurgy Principles, PWS, Boston, USA, 1994.
- [76] Z. P. Xing, S. B. Kang, H. W. Kim, Metall. Mater. Trans., A33 (2002) pp. 1521-1530.
- [77] C. C. Koch, O. B. Kavin, C. G. Mckamey and J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett., 43 (1983) p. 1071.
- [78] X. L. Yeh, k. Samwer, W. L. Johnson, Appl, phys. Lett., 42 (1983) p. 242.
- [79]張志溢, 摩擦旋轉攪拌製程對 AZ31 鎂合金晶粒細化之研究, 2004.
- [80] K. Sugiyama , W. Sun , K. Hiraga, Journal of Alloys and Compounds 342 (2002) pp. 139-142.
- [81] M. Cabibbo, E. Evangelista, S. Spigarelli, M. Talianker, Materials Letters 49 (2001) pp. 43-46.

表 1-1 常見結構用金屬的物理性質

元素種類	原子序	原子量	原子半徑(nm)	比重	熔點, °C	導電性, 1/mohm-cm
Mg 鎂	12	24.3	0.160	1.7	650	224.7
Al 鋁	13	27.0	0.143	2.7	660	376.7
Ti 鈦	22	47.9	0.145	4.5	1668	23.8
Fe 鐵	26	55.9	0.124	7.9	1530	103.0
Ni 鎳	28	58.9	0.125	8.9	1453	146.2
Cu 銅	29	63.6	0.128	8.9	1083	595.8
Zn 鋅	30	65.4	0.133	7.1	693	169.0

表 1-2 鎂的基本物理與機械性質[3]

Property	Temperature in °C	Value	Reference
Atomic number		12	
Relative atomic mass		24.3050	Fluck and Heumann (1986)
Natural isotopes		79% $^{24}_{12}\text{Mg}$ 10% $^{25}_{12}\text{Mg}$ 11% $^{26}_{12}\text{Mg}$	Fluck and Heumann (1986)
Melting point		(650.0 ± 0.5) °C	Massalski et al. (1990)
Boiling point		1090 °C	Massalski et al. (1990)
First ionization energy		7.646 eV	Fluck and Heumann (1986)
Structure	25	hexagonal (hP2)	Massalski et al. (1990)
<i>a</i>		0.32094 nm	
<i>c</i>		0.52107 nm	
<i>c/a</i>		1.6236	
Density	25	1736 kg/m ³	from structure data
Electrical resistivity	20	4.46 × 10 ⁻⁸ Ω m	Kirk-Othmer (1981)
(polycrystalline)	600	17.0 × 10 ⁻⁸ Ω m	
Elastic moduli <i>C</i> ₁₁	25	59.3 GPa	Landolt-Börnstein (1979)
<i>C</i> ₃₃		61.5 GPa	
<i>C</i> ₄₄		16.4 GPa	
<i>C</i> ₁₂		25.7 GPa	
<i>C</i> ₁₃		21.4 GPa	
Young's modulus of polycrystalline Mg	25	45 GPa	Kirk-Othmer (1981)
Poisson's ratio of polycrystalline Mg	25	0.35	Kirk-Othmer (1981)
Coeff. of thermal expansion parallel to <i>a</i>	27	24.7 × 10 ⁻⁶ /K	Touloukian et al. (1978)
	527	29.8 × 10 ⁻⁶ /K	
parallel to <i>c</i>	27	25.7 × 10 ⁻⁶ /K	
	527	30.5 × 10 ⁻⁶ /K	
polycrystalline	27	25.0 × 10 ⁻⁶ /K	
	527	30.0 × 10 ⁻⁶ /K	
Linear contraction	650–20 °C	1.9%	
Volume contraction liquid–solid	650 °C	4.2%	Kirk-Othmer (1981)
Heat capacity <i>C</i> _p	27	24.86 J/mol K	Stull and Sinke (1956)
	527	31.05 J/mol K	
Entropy <i>S</i>	27	32.52 J/mol K	Stull and Sinke (1956)
	527	59.72 J/mol K	
Enthalpy <i>H-H</i> _{25°C}	527	14057 J/mol	Stull and Sinke (1956)
Thermal conductivity	27	156 W/m K	Touloukian et al. (1978)
	527	146 W/m K	
Thermal diffusivity	27	0.874 cm ² /s	Touloukian et al. (1978)
Electrochemical potential (Normal hydrogen electrode)		-2.37 V	Froats et al. (1987)
Rel. machining power Mg alloy:Al alloy		1:1.8	Kirk-Othmer (1981)
Mg alloy:cast iron		1:3.5	
Mg alloy:Ni alloy		1:10	

表 1-3 有關合金元素對鎂合金的影響[3]

Alloying element	Melting and casting behavior	Mechanical and technological properties	Corrosion behavior I/M produced
Ag		Improves elevated temperature tensile and creep properties in the presence of rare earths	Detrimental influence on corrosion behavior
Al	Improves castability, tendency to microporosity	Solid solution hardener, precipitation hardening at low temperatures (< 120 °C)	Minor influence
Be	Significantly reduces oxidation of melt surface at very low concentrations (< 30 ppm), leads to coarse grains		
Ca	Effective grain refining effect, slight suppression of oxidation of the molten metal	Improves creep properties	Detrimental influence on corrosion behavior
Cu	System with easily forming metallic glasses, improves castability		Detrimental influence on corrosion behavior, limitation necessary
Fe	Magnesium hardly reacts with mild steel crucibles		Detrimental influence on corrosion behavior, limitation necessary
Li	Increases evaporation and burning behavior, melting only in protected and sealed furnaces	Solid solution hardener at ambient temperatures, reduces density, enhances ductility	Decreases corrosion properties strongly, coating to protect from humidity is necessary
Mn	Control of Fe content by precipitating Fe-Mn compound, refinement of precipitates	Increases creep resistivity	Improves corrosion behavior due to iron control effect
Ni	System with easily forming metallic glasses		Detrimental influence on corrosion behavior, limitation necessary
Rare earths	Improve castability, reduce microporosity	Solid solution and precipitation hardening at ambient and elevated temperatures; improve elevated temperature tensile and creep properties	Improve corrosion behavior
Si	Decreases castability, forms stable silicide compounds with many other alloying elements, compatible with Al, Zn, and Ag, weak grain refiner	Improves creep properties	Detrimental influence
Th	Suppresses microporosity	Improves elevated temperature tensile and creep properties, improves ductility, most efficient alloying element	
Y	Grain refining effect	Improves elevated temperature tensile and creep properties	Improves corrosion behavior
Zn	Increases fluidity of the melt, weak grain refiner, tendency to microscopy	Precipitation hardening, improves strength at ambient temperatures, tendency to brittleness and hot shortness unless Zr refined	Minor influence, sufficient Zn content compensates for the detrimental effect of Cu
Zr	Most effective grain refiner, incompatible with Si, Al, and Mn, removes Fe, Al, and Si from the melt	Improves ambient temperature tensile properties slightly	

表 1-4 AZ系列合金主要元素與Fe元素的熱物理性質之比較[11,14]

	Mg	Al	Zn	Fe
Melting point T_m ($^{\circ}\text{C}$)	650	660	420	1535
Boiling point T_b ($^{\circ}\text{C}$)	1107	2060	930	2730
Vapor pressure (Pa) at T_m	360	10^{-6}	23	2.3
Vapor pressure (Pa) at 727 $^{\circ}\text{C}$	1.36×10^3	1.2×10^{-5}	1.2×10^4	0
Viscosity (MPa s at T_m)	1.25	1.3	3.5	6
Surface tension (N/m)	0.56	0.91	0.78	1.87
Thermal conductivity of solid at T_m ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	310 0.333	210 0.22	9 0.144	30 -
Specific heat ($\text{cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$)	0.245	0.215	0.0915	0.11
Heat of fusion (cal/g)	88	94.5	24.09	65.5
Coefficient of linear thermal expansion ($\mu\text{in/in}^{\circ}\text{C}$)	27.1	23.6	39.7	11.76

表 1-5 AWS 銲接分類及其代號[15]

銲接方式	銲接方法	英文名稱	代號	
熔 體 銲	(1)空氣乙炔氣銲法	Air acetylene welding	AAW	
	(2)氫氧氣銲法	Oxyhydrogen welding	OHW	
	(3)氧乙炔氣銲法	Oxyacetylene welding	OAW	
	(4)氧燃料氣銲法	Oxyfuel gas welding	OFW	
	電 弧 銲	(1)碳棒電弧銲法	Carbon arc welding	CAW
		(2)遮護金屬棒電弧銲法	Shield metal arc welding	SMAW
		(3)惰性氣體鎢棒電弧銲法	Inert gas Tungsten arc welding	GTAW
		(4)惰性氣體金屬棒電弧銲法	Inert gas metal arc welding	GMAW
		(5)潛弧銲法	Submerged arc welding	SAM
		(6)重力式電弧銲法	Gravity arc welding	GW
(7)植釘銲法		Stud welding	SW	
(8)包藥銲線電弧銲法		Flux cored arc welding	FCAW	
(9)原子氫電弧銲法		Atomic hydrgen welding	AHW	
(10)電漿電弧銲法		Plasma arc welding	PAW	
接 高 能 量 接	(1)電子束銲法	Electron beam welding	EBW	
	(2)雷射束銲法	Laser beam welding	LBW	
壓 阻 銲	(1)電阻點銲法	Resistance spot welding	RSW	
	(2)電阻縫銲法	Resistance seam welding	RSEW	
	(3)電阻浮凸銲法	Resistance projection welding	RPW	
	(4)閃光銲法	Flash welding	FW	
	(5)端壓銲法	Upset welding	UW	
	(6)衝擊銲法	Percussion welding	PEW	
接 晶 體 固 態 銲	(1)摩擦銲法	Frication welding	FRW	
	(2)超音波銲法	Ultrasonic welding	USW	
	(3)高週波銲法	High frequency welding	HFW	
	(4)冷壓銲法	Cold welding	CW	
	(5)爆熱銲法	Explosion welding	EXW	
	(6)鍛壓銲法	Forge welding	FOW	
	(7)氣體壓銲法	Pressure gas welding	PGW	

銲接方式		銲接方法	英文名稱	代號
鑷 接	銅 銲	(1)燒銲氣銅銲法	Torch brazing	TB
		(2)爐式銅銲法	Furnace brazing	FB
		(3)感應銅銲法	Induction brazing	IB
		(4)紅外線銅銲法	Infrared brazing	IRB
		(5)浸式銅銲法	Dip brazing	DB
		(6)電阻銅銲法	Resistance brazing	RB
鑷 接	錫 銲	(1)燒銲器錫法	Torch soldering	TS
		(2)電阻錫銲法	Resistance soldering	RS
		(3)浸式錫銲法	Dip soldering	DS
		(4)感應錫銲法	Induction soldering	IS
		(5)爐式錫銲法	Furnace soldering	FS
其他 銲 接	其 他 銲 接	(1)鋁熱料銲法	Thermit welding	TW
		(2)電熱熔渣銲法	Electro slay welding	ESW
		(3)電熱氣體銲法	Electro gas welding	EGW

表 1-6 摩擦旋轉攪拌銲接與熔融銲接的比較

銲接製程	摩擦旋轉攪拌銲接	熔融銲接
銲後材料變形量	小	大
銲接時需至入保護性氣體或材料回填	不需	需要
銲道機械性質	較熔融銲接強或相等	較摩擦旋轉攪拌銲接差
銲道品質	良好	孔洞、坑洞、重疊、凹陷、破裂等
工作環境	乾淨，無汽化液體、無電弧及潑濺	不乾淨，有汽化氣體、有電弧及潑濺

表 2-1 鎂合金 AZ31 化學成分組成(wt %)

材料	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Be
AZ31	Bal.	3.02	1.01	0.30	0.0067	0.0028	0.0031	0.0001	-

表 3-1 AZ31 鎂合金在多道摩擦旋轉攪拌製程之晶粒大小

1500 rpm 20 mm/min	原始母材	攪拌後
2 道	30 μm	5.1 μm
3 道	30 μm	5.6 μm

表 3-2 不同參數經摩擦旋轉攪拌製程之硬度值

合金系統	道數	冷卻系統	硬度值範圍(H _v)	平均值(H _v)
AZ31	2	無	50~70	58.4±3.0
AZ31	3	無	50~70	60.3±2.0
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	2	無	120~180	151.1±14.6
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	3	無	110~150	132.9±7.5
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	2	無	160~230	191.9±26.3
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	無	150~250	187.0±23.5
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	2	無	100~280	185.6±42.5
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	無	200~260	215.6±16.3
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	有	190~270	215.8±22.7
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	有	230~260	244.1±7.3
Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅	3	無	200~240	226.5±9.9
Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀	3	無	210~280	240.4±18.2
Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5}	3	無	200~390	329.0±47.0

表 3-3 白色介金屬化合物體積分佈情形

合金系統	道數	冷卻系統	體積百分率(%)
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	2	無	25.9
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	3	無	29.4
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	2	無	47.1
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	無	41.7
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	2	無	55.3
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	無	65.4
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	有	40.1
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	有	63.6
Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅	3	無	66.0
Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀	3	無	69.8
Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5}	3	無	82.1

表 3-4 不同參數經摩擦旋轉攪拌製程在大面積中作 mapping 之各元素比例(at %)

合金系統	道數	冷卻系統	鎂(%)	鋁(%)	鋅(%)
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	2	無	74.68	12.14	13.18
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	3	無	77.18	10.07	12.75
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	2	無	61.05	14.70	24.25
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	無	72.04	11.01	16.95
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	2	無	58.72	16.23	25.05
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	無	55.82	14.12	30.06
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	有	68.78	10.45	20.77
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	有	58.77	15.37	25.86
Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅	3	無	61.86	12.95	25.19
Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀	3	無	62.51	16.59	20.90
Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5}	3	無	49.15	18.17	32.68

表 3-5 白色介金屬化合物之單點定量分析結果(at %)

合金系統	道數	冷卻系統	鎂(%)	鋁(%)	鋅(%)
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	2	無	66.1	13.3	20.6
Mg ₈₀ Al ₁₀ Zn ₁₀	3	無	52.4	15.4	32.2
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	2	無	46.9	16.2	36.9
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	無	45.7	18.3	36.0
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	2	無	47.8	16.5	35.7
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	無	47.5	17.8	34.7
Mg ₇₀ Al ₁₅ Zn ₁₅	3	有	51.0	15.4	33.6
Mg ₆₀ Al ₂₀ Zn ₂₀	3	有	48.5	18.6	32.9
Mg ₆₀ Al ₁₅ Zn ₂₅	3	無	50.9	18.6	30.5
Mg ₅₀ Al ₂₀ Zn ₃₀	3	無	54.0	21.9	24.1
Mg _{37.5} Al ₂₅ Zn _{37.5}	3	無	47.8	20.2	32.0

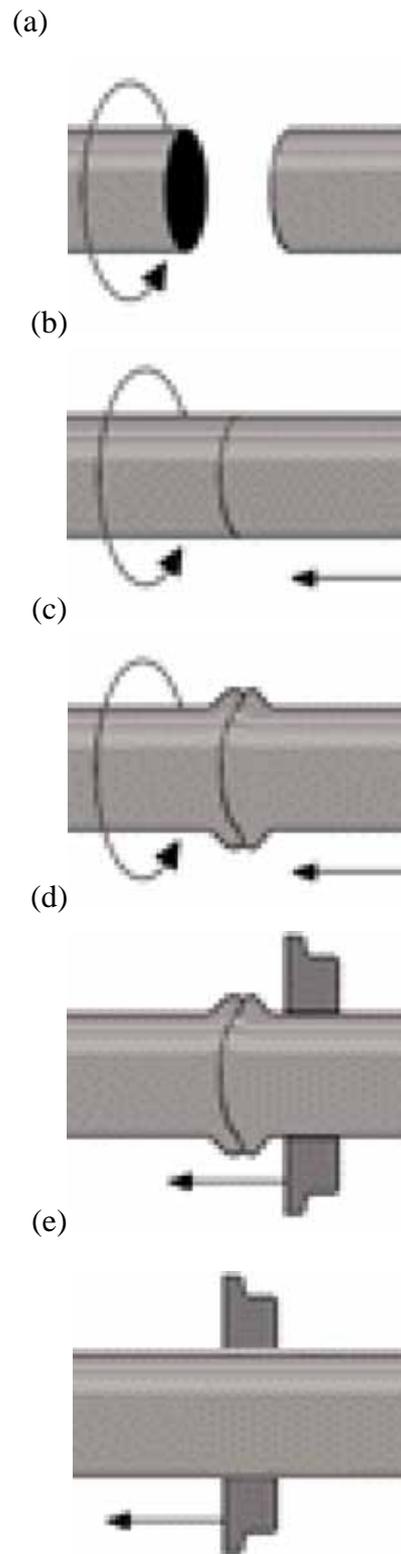


圖 1-1 摩擦銲接基本原則[19]

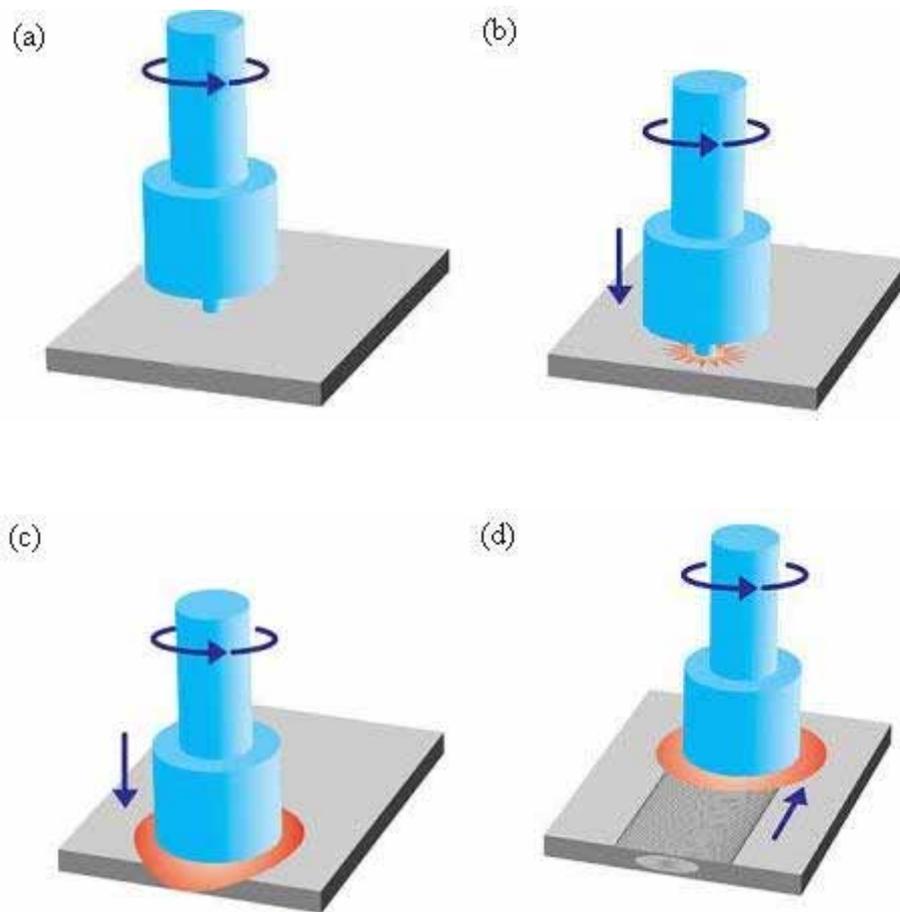


圖 1-2 摩擦旋轉攪拌銲接之步驟

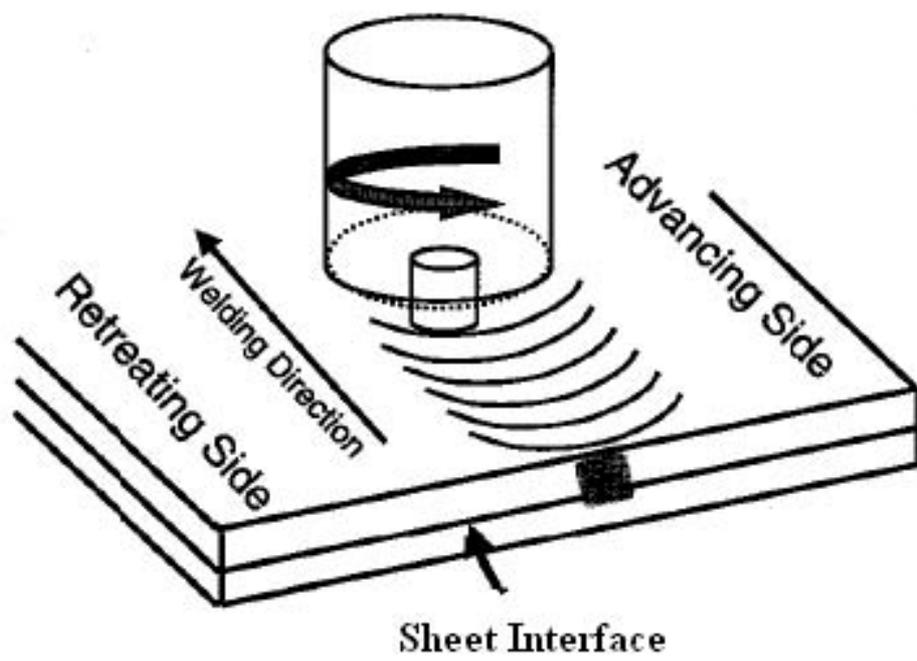
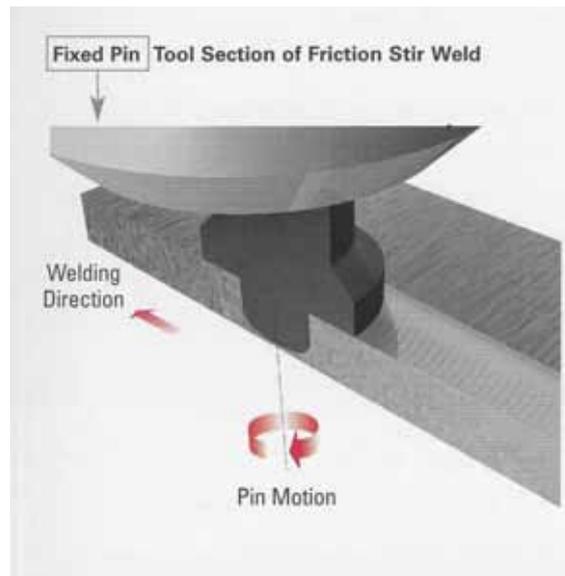
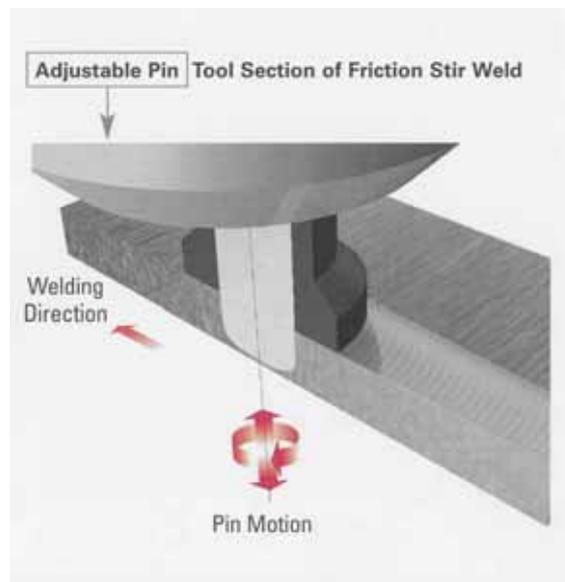


圖 1-3 推進邊與退出邊

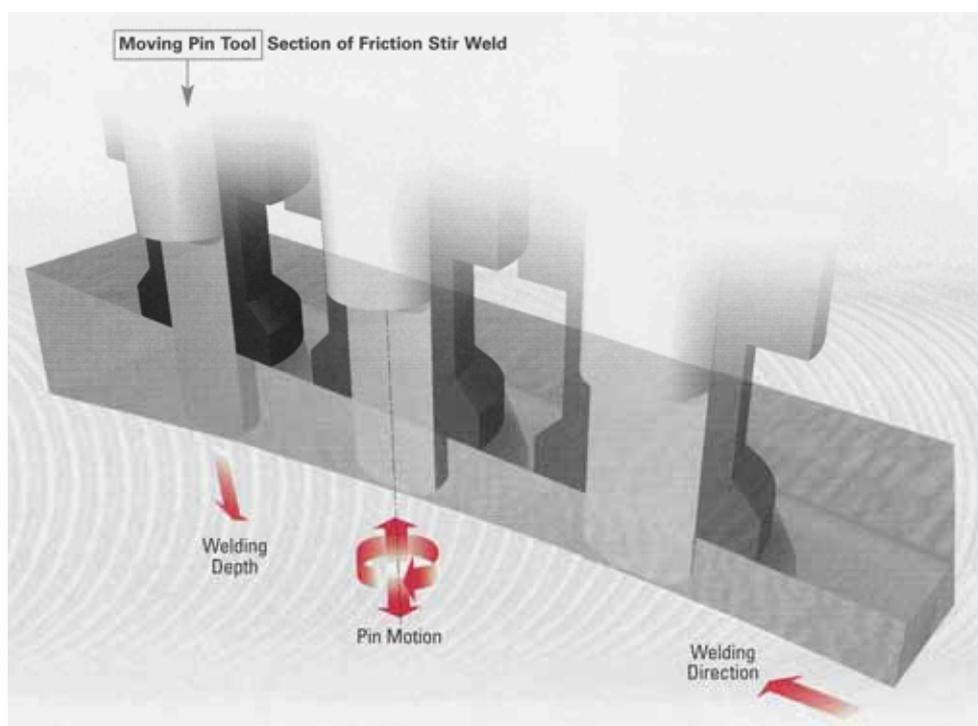


(a) 固定式凸梢工具頭



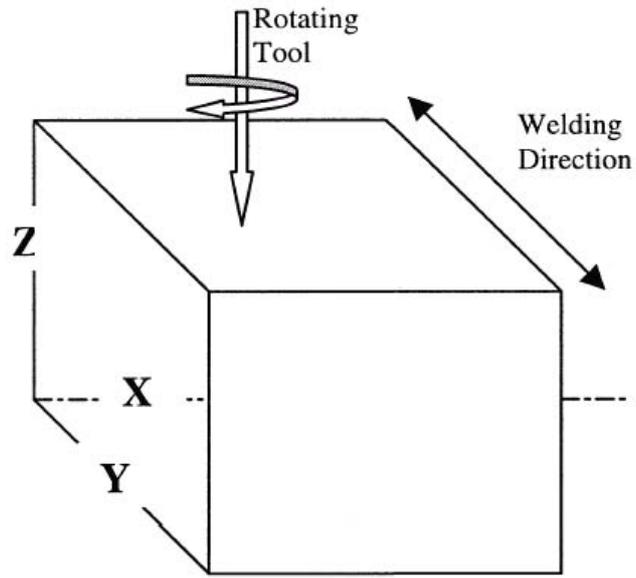
(b) 可調式凸梢工具頭

圖 1-4 不同形式之工具頭

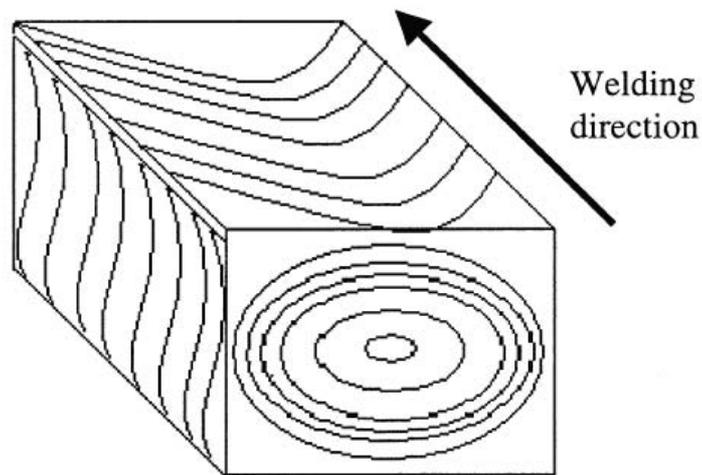


MTS®

(c) 自動反應工具頭[32]

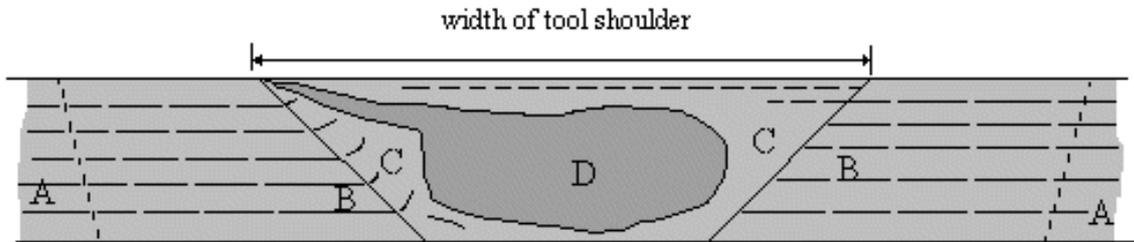


(a) 鐸道三維相關方位



(b) 鐸道三維立體圖

圖 1-5 洋蔥圈相關示意圖[29]



- A. 母材(Base metal, BM)：此處並未受到銲接過程所影響。
- B. 熱影響區(Heat affected zone, HAZ)：受到銲接過程熱影響無機械影響。
- C. 熱機影響區(Thermomechanically affected zone, TMAZ)：具高變形組織，受到熱影響與變形的區域。
- D. 動態再結晶區(Dynamically recrystallized zone, DXZ)：受到熱與激烈變形，發生動態再結晶區域。

圖 1-6 銲道區微觀組織示意圖



NASA-Marshall Space Flight Center

圖 1-7 可自動縮回凸梢之工具頭



Eclipse 500

圖 1-8 航空業上之應用



圖 1-9 汽車工業上的應用

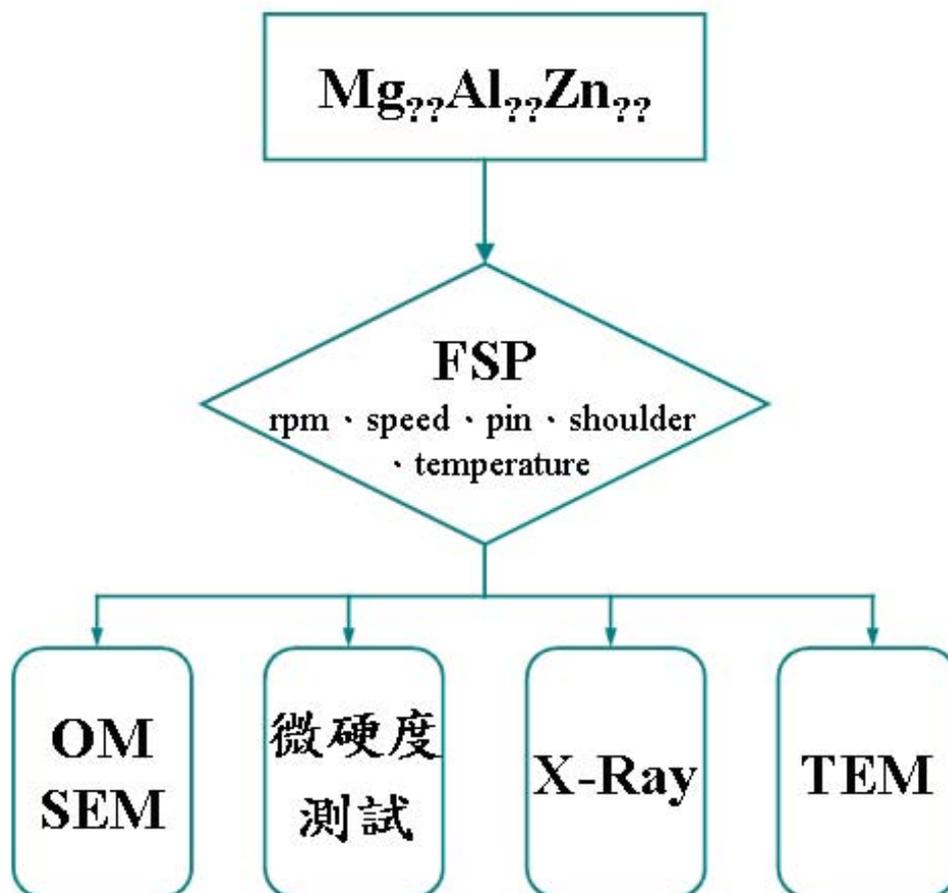


圖 1-10 實驗流程圖

超級豪華型

CMB-10 IV

- 工作台尺寸：1524 x 380 mm
- T 型槽：寬 18 mm x 3 溝
- 行程：1050 x 500 x 600 mm
- 5 馬力變頻無段變速馬達附自動剎車裝置
- 三軸雙螺帽滾珠螺桿附剎車裝置
- 前置左右附脫離式雙手輪設計



圖 2-1 摩擦旋轉攪拌製程機

規格表 SPECIFICATIONS:

單位：mm

型號	MODELS	CMB-8PS / CMB-8 IV	CMB-10PS / CMB-10 IV	CMB-12PS / CMB-12 IV
工作台尺寸	Table Size	1524 x 305 (60" x 12")	1524 x 380 (60" x 15")	1575 x 425 (62" x 16-3/4")
左右行程	Longitudinal	800	1050	1200
前後行程	Traverse	420	500	580
上下行程	Cross Travel	500		600
主軸外徑	Vertical Travel	105 ^ø		110 ^ø
主軸行程	Quill Diameter	127		152
主軸自動進刀	Quill Travel	0.04, 0.08, 0.15mm/REV		
主軸斜度	Quill Feeds	NT.40#		
馬達	Spindle Taper	5HP	5HP	7.5 HP
主軸轉速 (通PS型)	Spindle Speeds-R.P.M.	50HZ	55-2580轉(10速)	
		60HZ	60-3000轉(10速)	
主軸轉速 (通IV型)	Spindle Speeds-R.P.M.	高速	500-3650轉(無段)	
		標準 Low speed	55-420轉(無段)	
進刀速度	Feed Speed	X,Y axis	X軸 28 - 1100mm/min Y軸 17 - 788mm/min	X,Y 軸 28 - 1100mm/min
		Z axis	17 - 788mm/min	

圖 2-2 摩擦旋轉攪拌製程機規格表

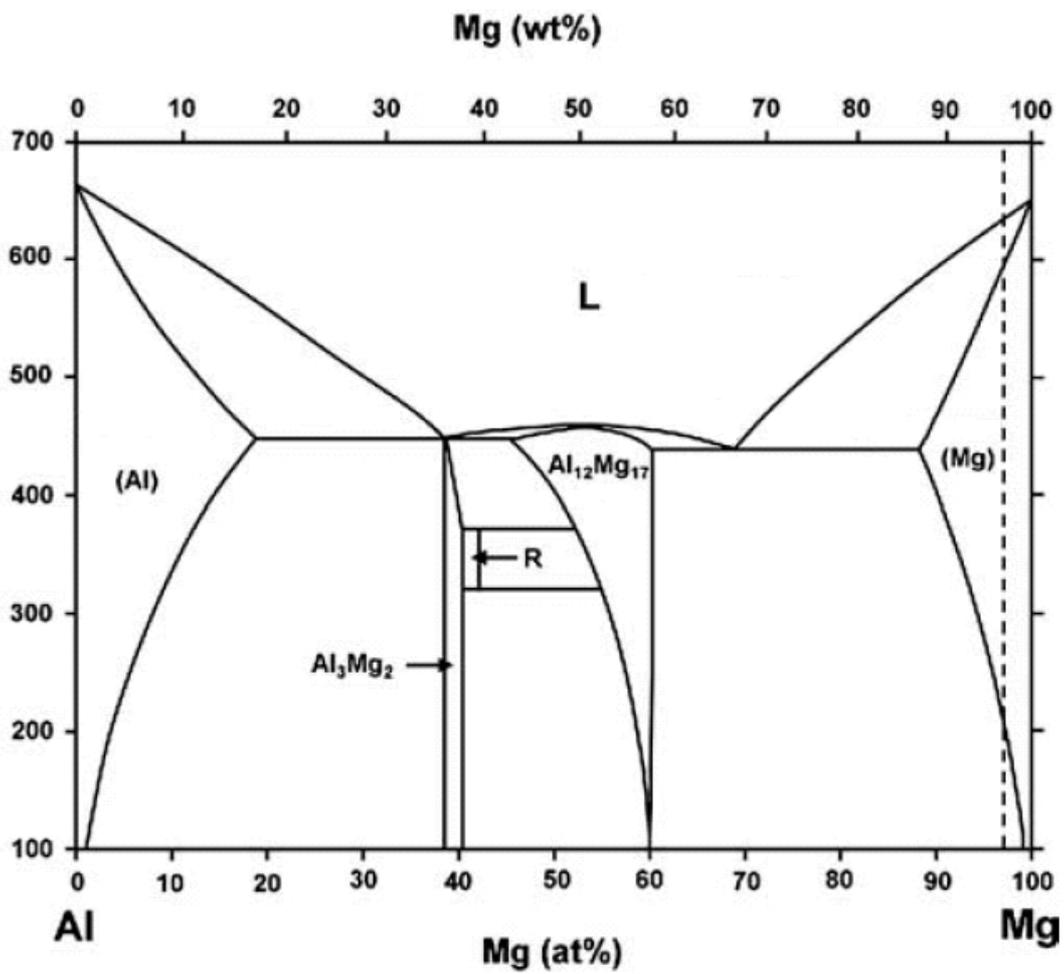


圖 2-3 Mg-Al 二元平衡相圖

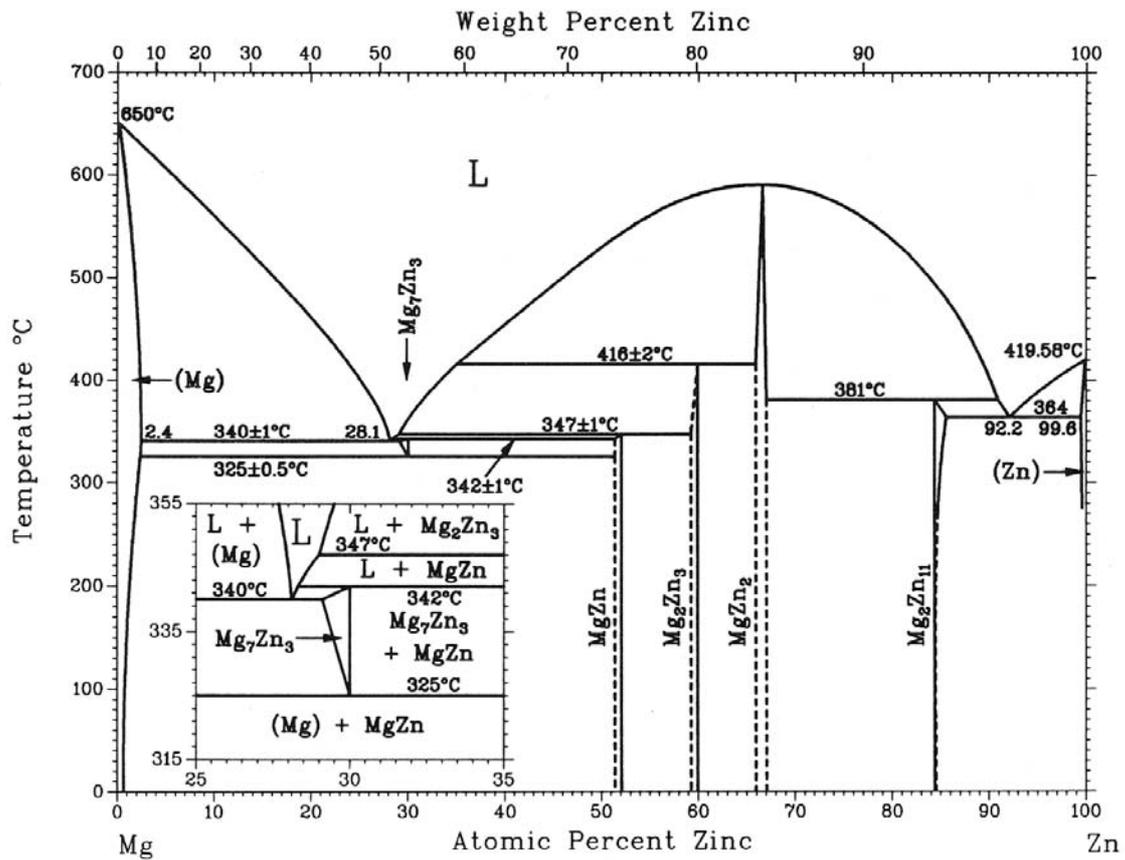


圖 2-4 Mg-Zn 二元平衡相圖

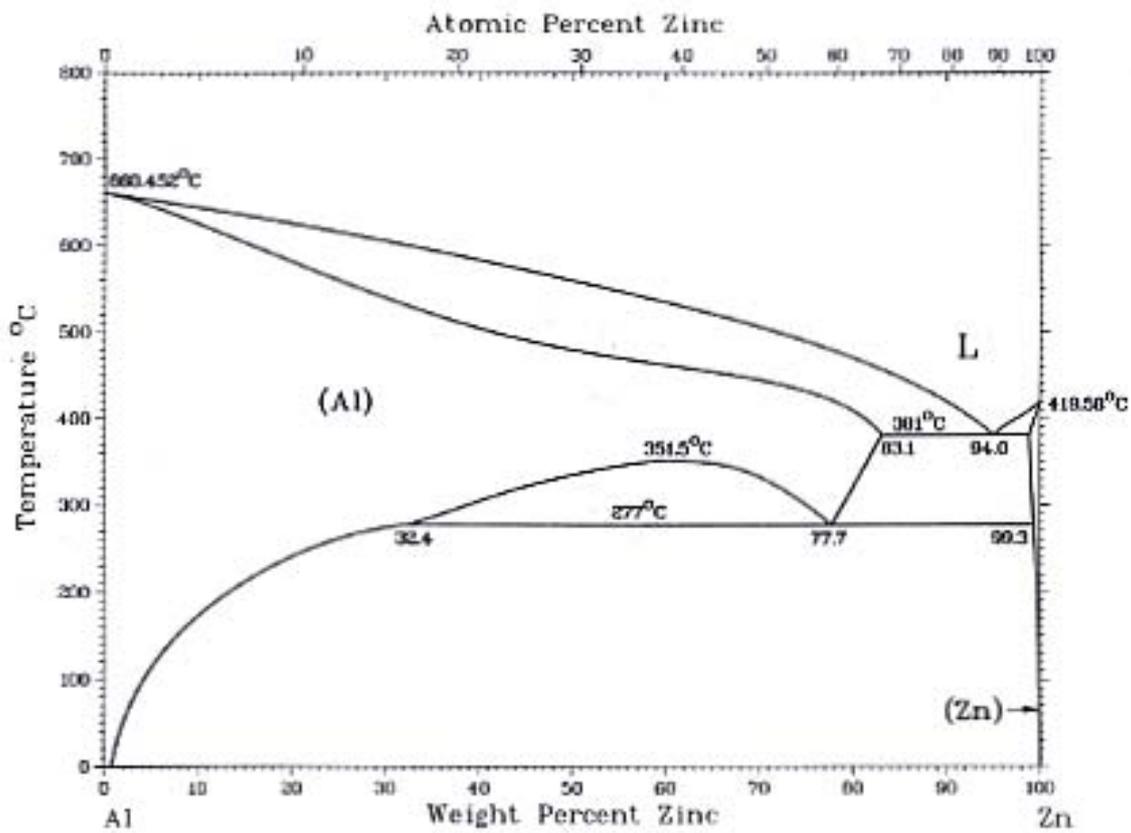


圖 2-5 Al-Zn 二元平衡相圖

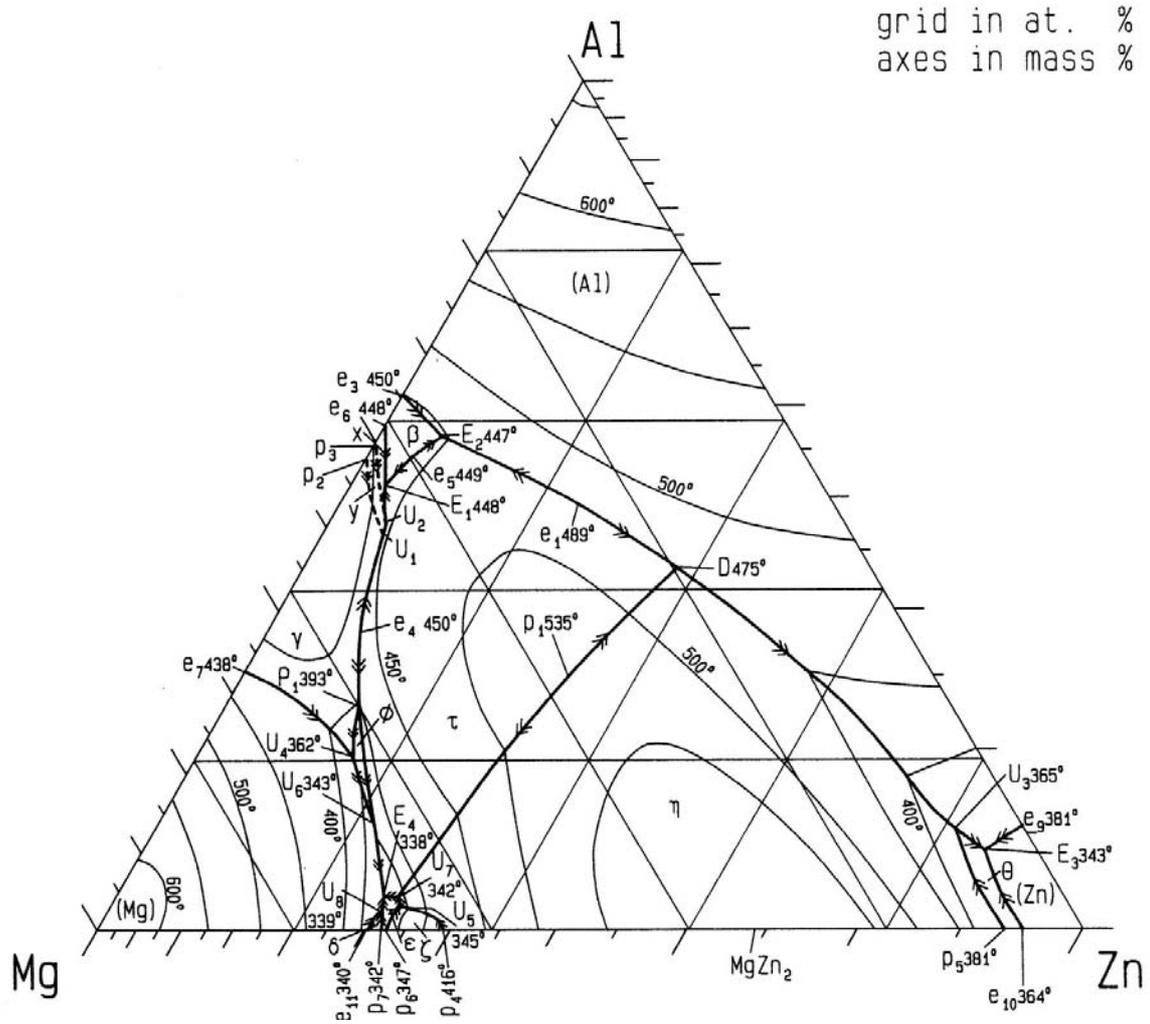


圖 2-6 Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-1

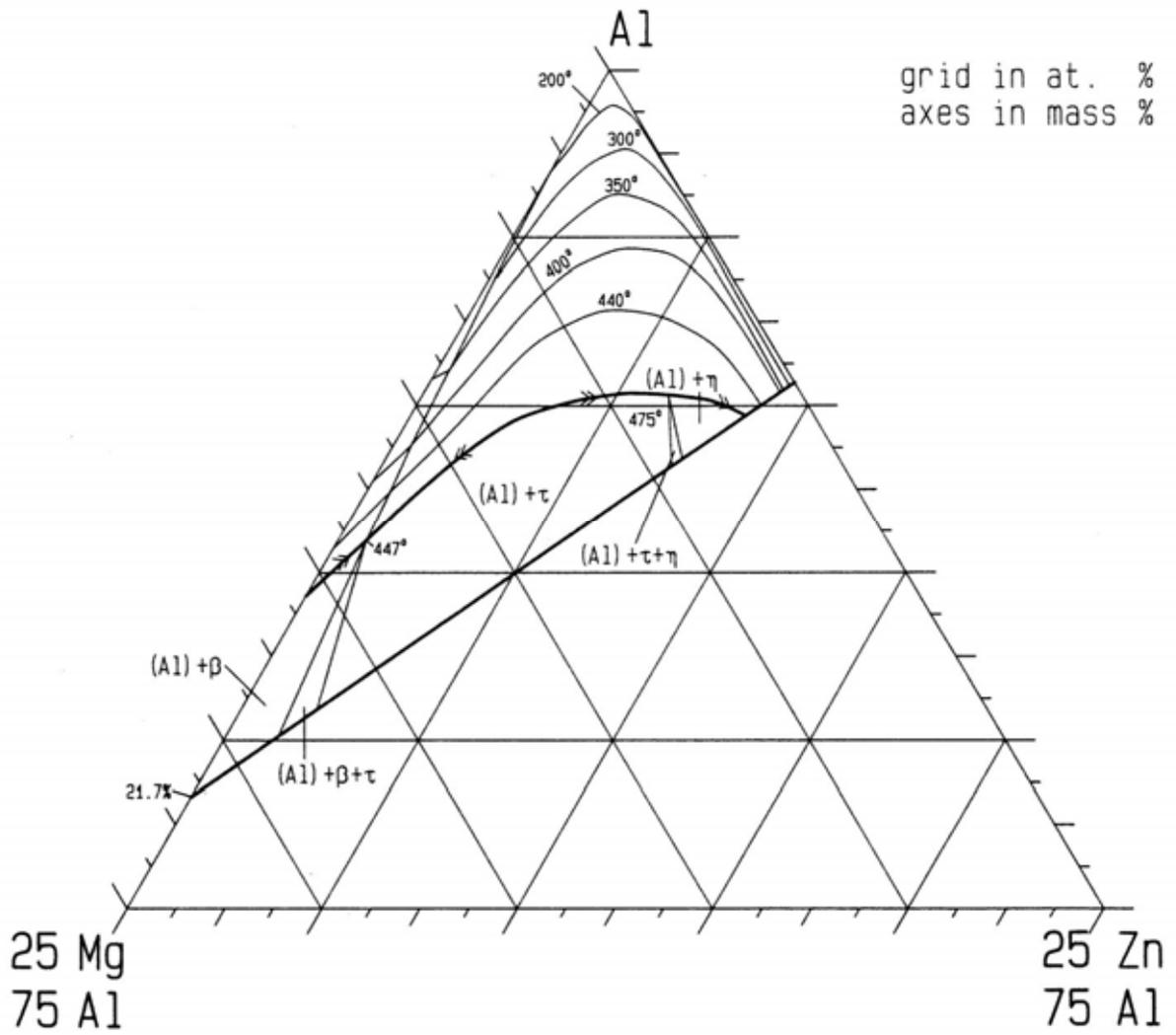


圖 2-7 Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-2

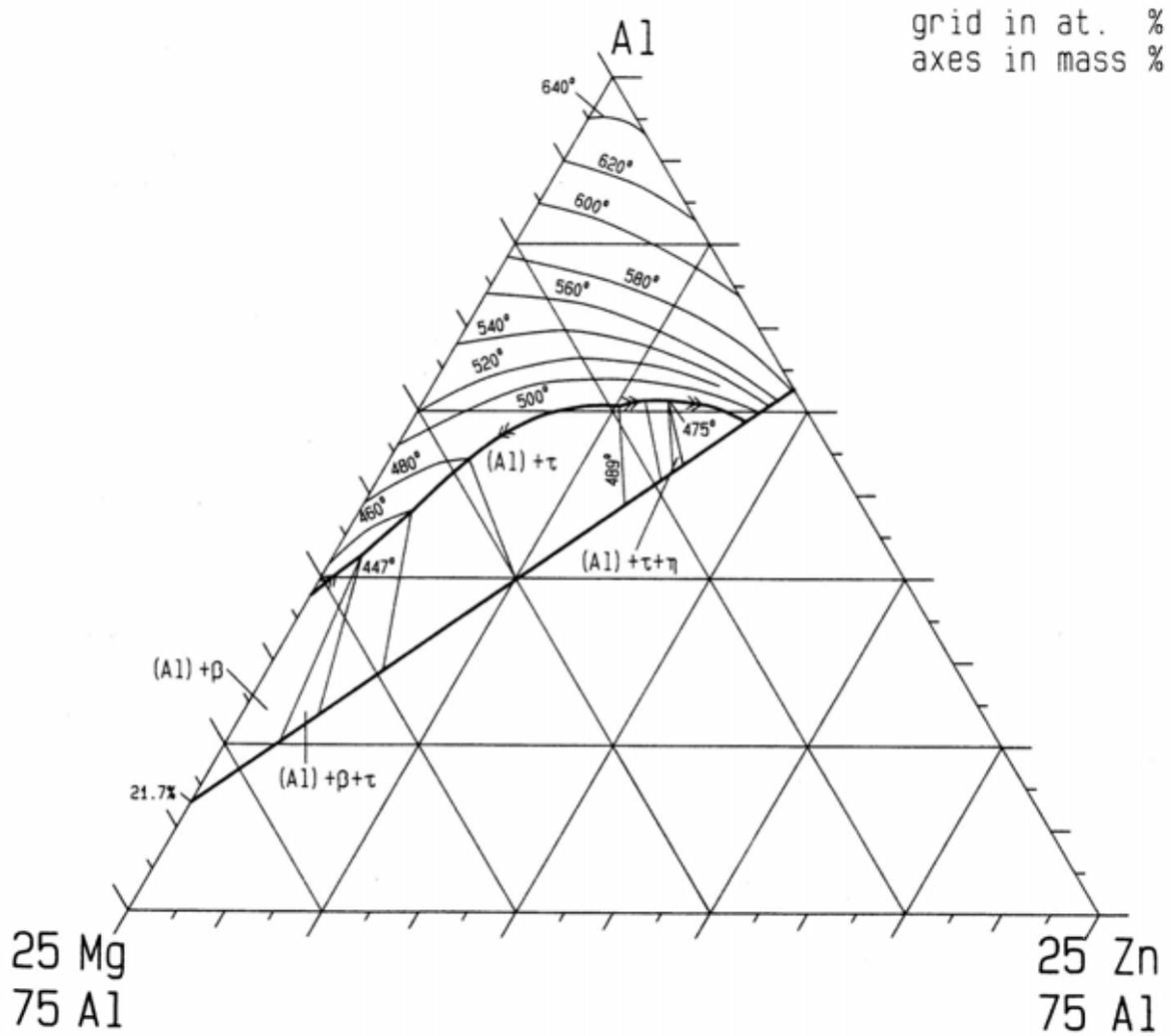


圖 2-8 Mg-Al-Zn 三元平衡相圖-3

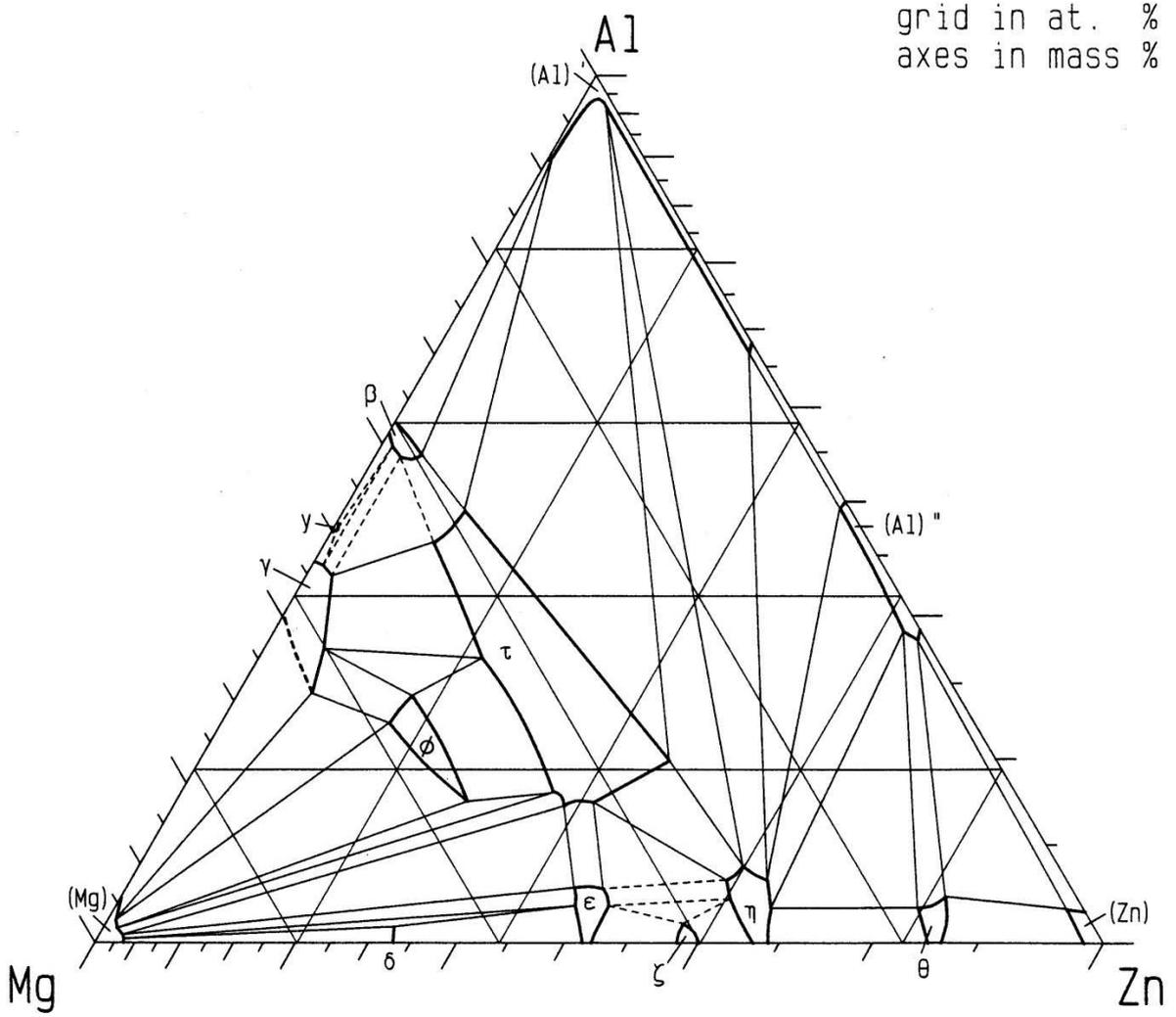


圖 2-9 335°C等溫Mg-Al-Zn三元平衡相圖

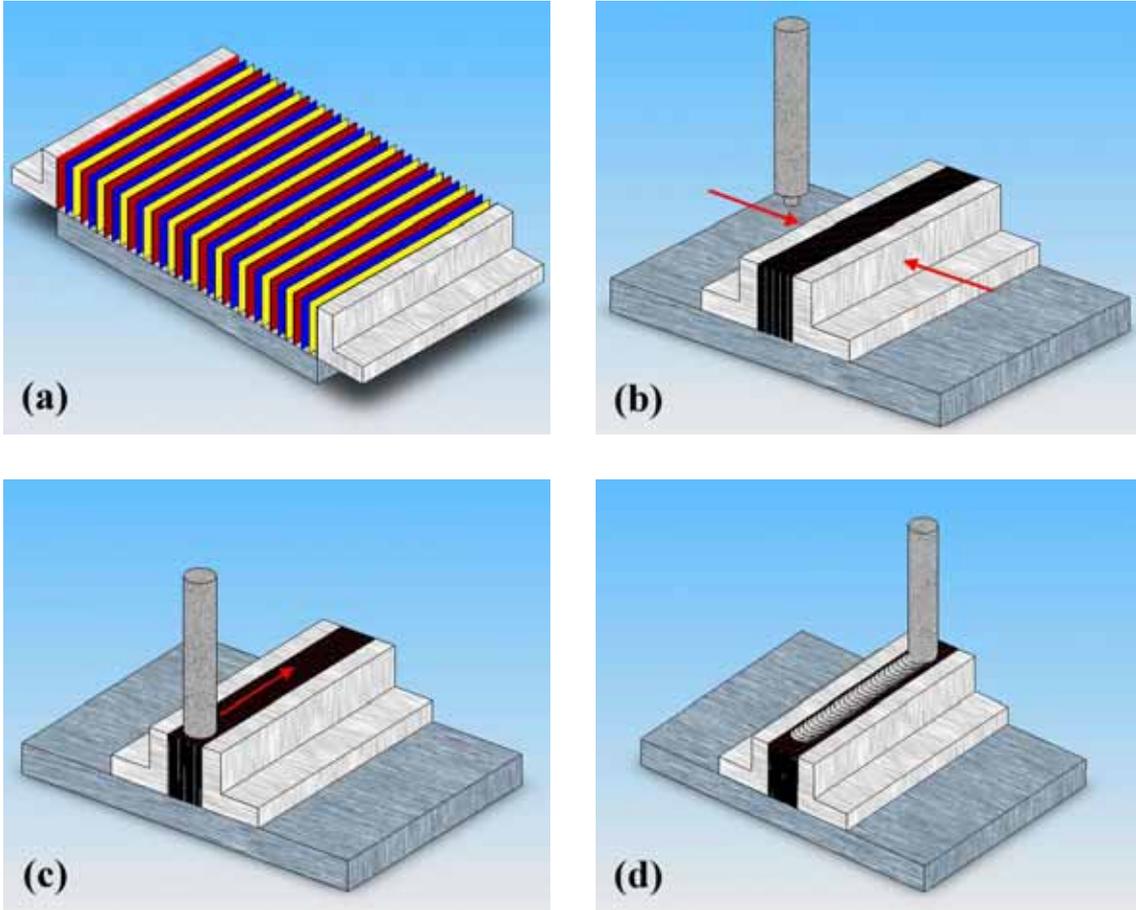
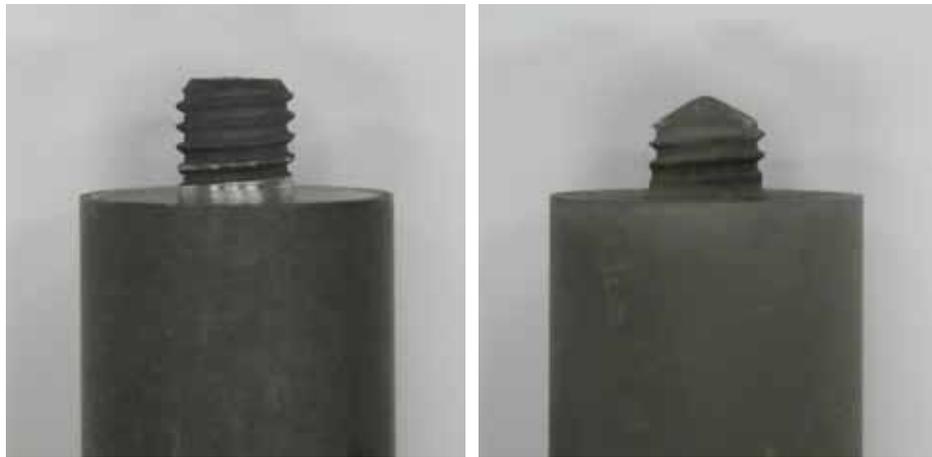


圖 3-1 摩擦旋轉攪拌製程之示意圖 (a)排列 (b)夾緊 (c)下刀 (d)攪拌



(a) 傳統工具頭

(b)改良工具頭

圖 3-2 FSP 工具頭：(a) 傳統工具頭，(b) 改良工具頭

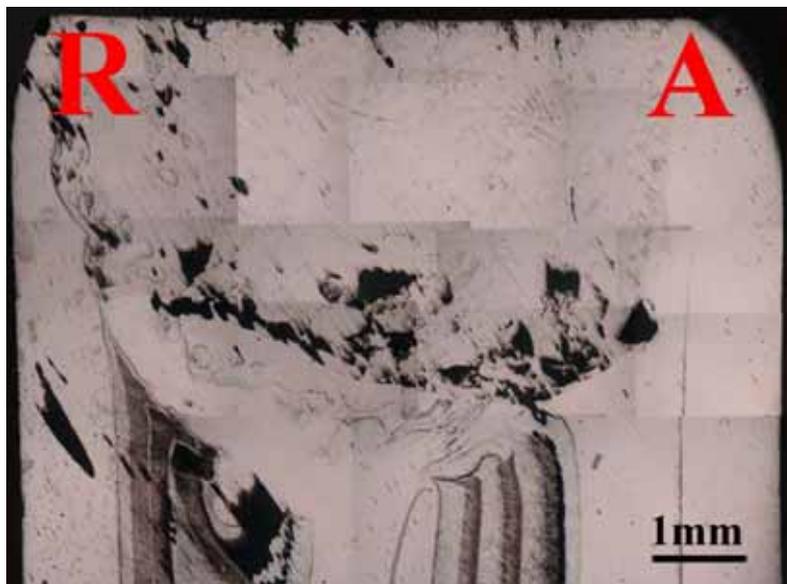
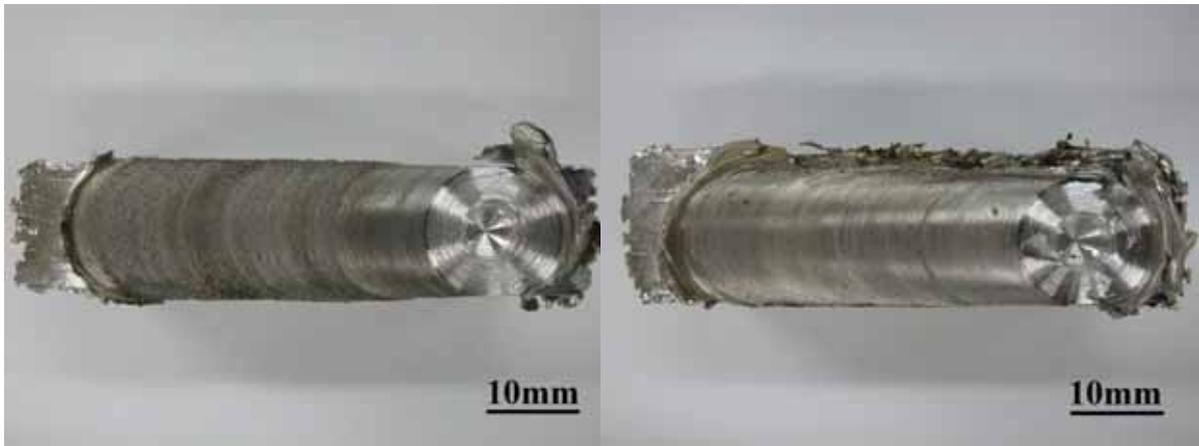


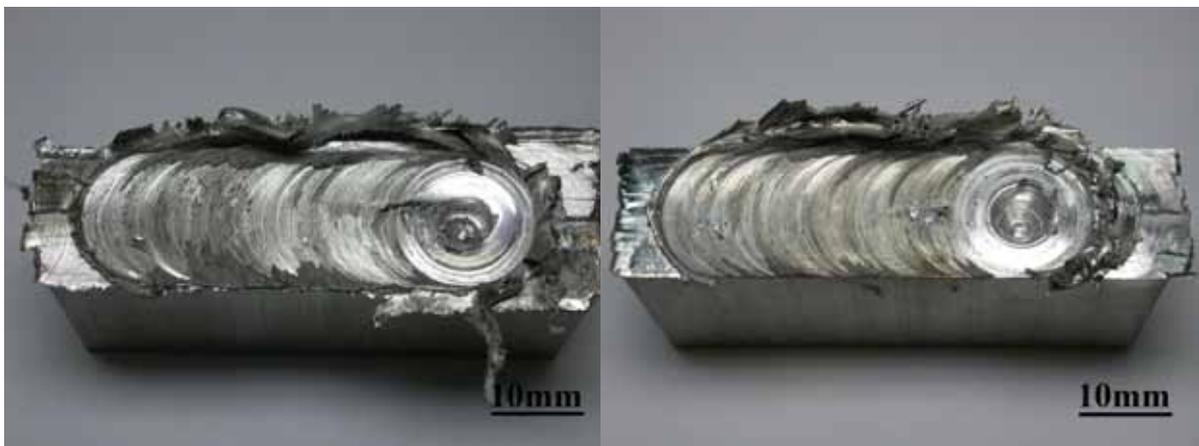
圖 3-3 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 攪拌區橫截面之外觀圖



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 2 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

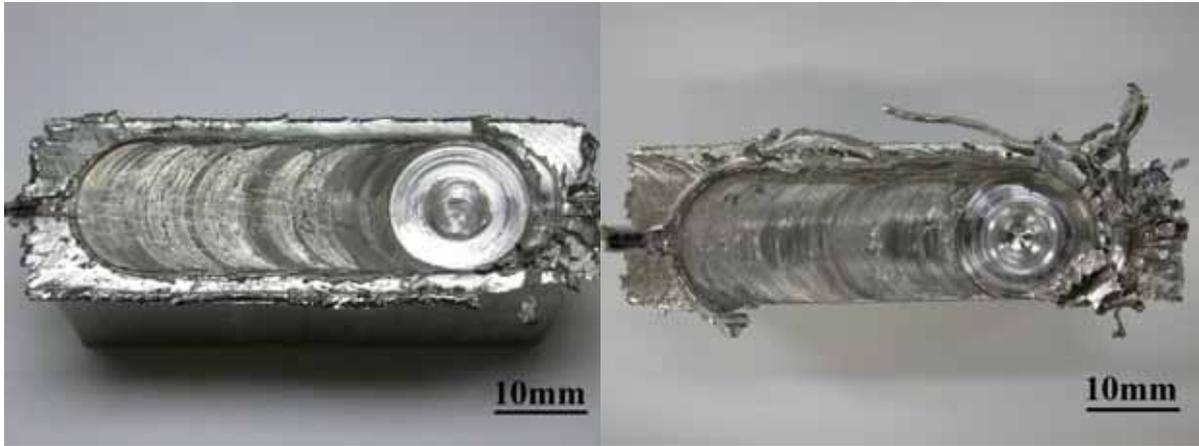
圖 3-4 AZ31 母材鎂合金經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀 (a) 2 道 (b) 3 道



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 2 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

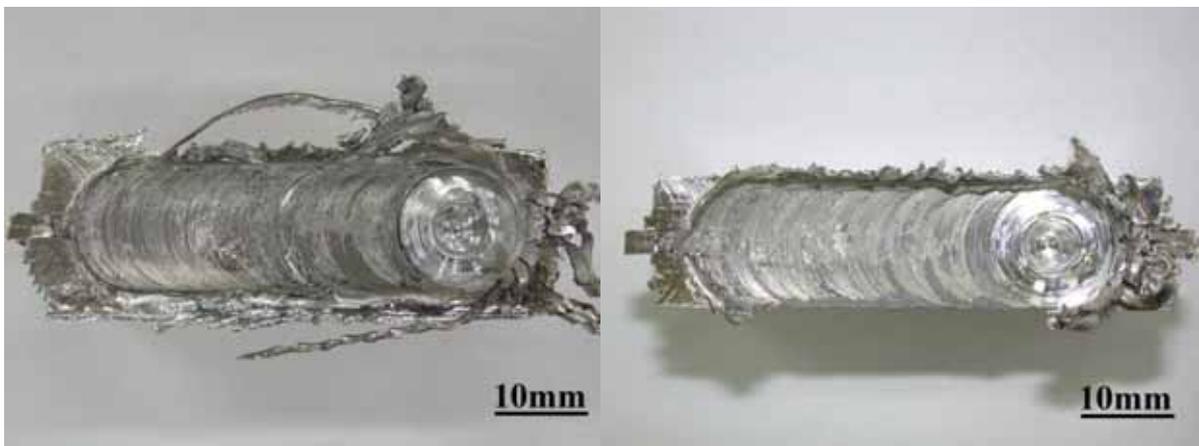
圖 3-5 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀ 經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀 (a) 2 道 (b) 3 道



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 2 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

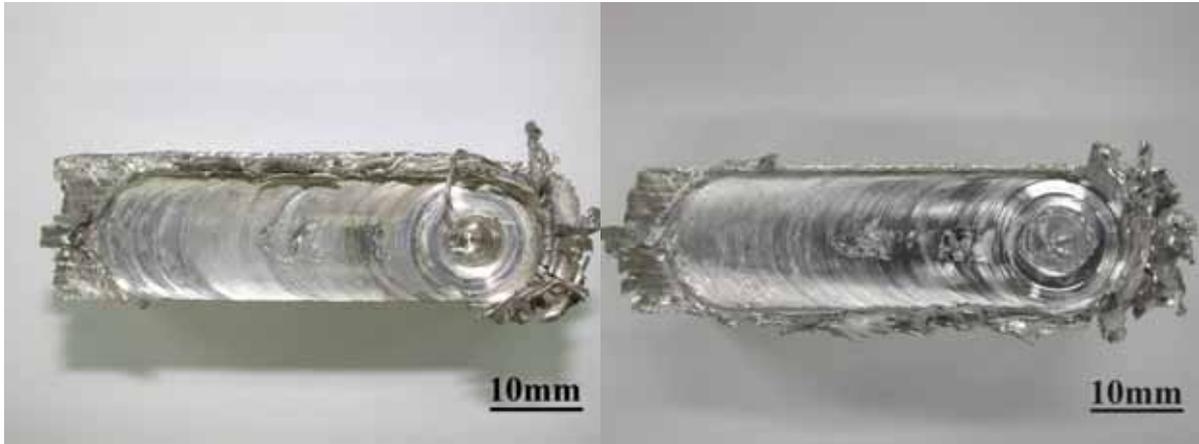
圖 3-6 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀 (a) 2 道 (b) 3 道



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 2 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

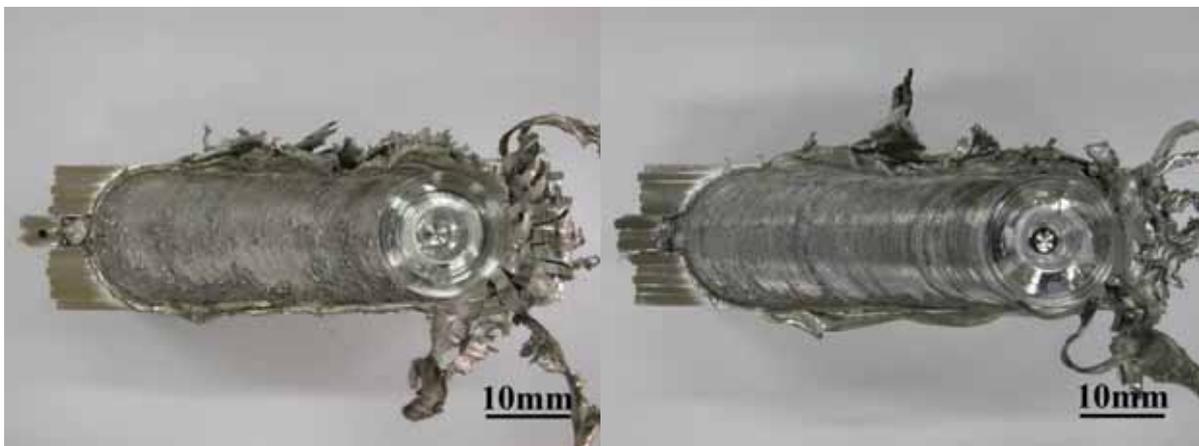
圖 3-7 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀 (a) 2 道 (b) 3 道



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

圖 3-8 添加液態氮之摩擦旋轉攪拌製程後外觀 (a) $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ (b) $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$



(a) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

(b) 1500 rpm, 20 mm/min, 3 道

圖 3-9 經摩擦旋轉攪拌製程後之外觀 (a) $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ (b) $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$



1500 rpm, 20 mm/min

圖 3-10 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}經 3 道摩擦旋轉攪拌製程後之外觀

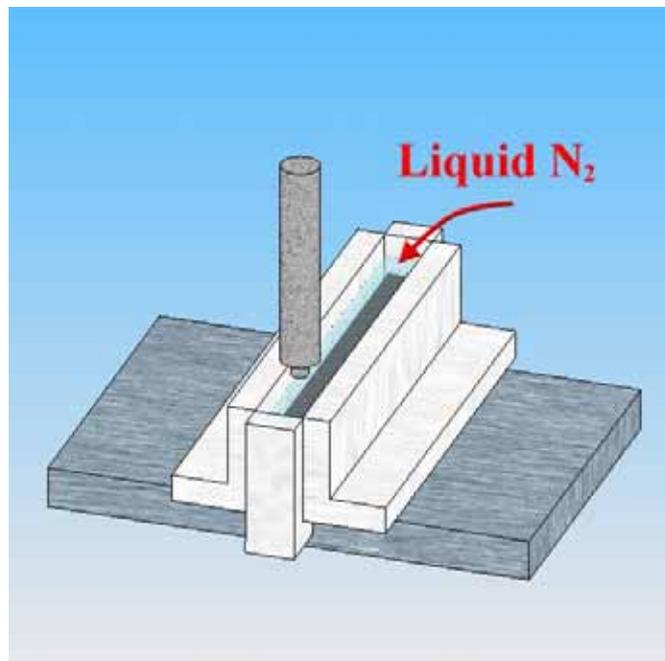
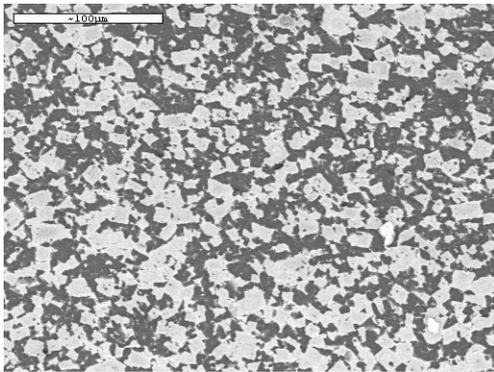
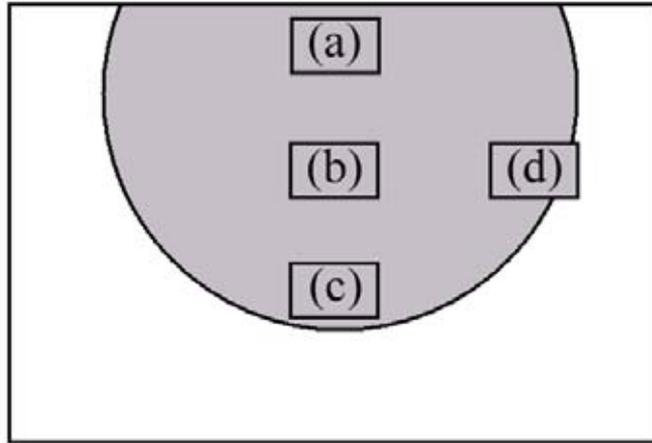
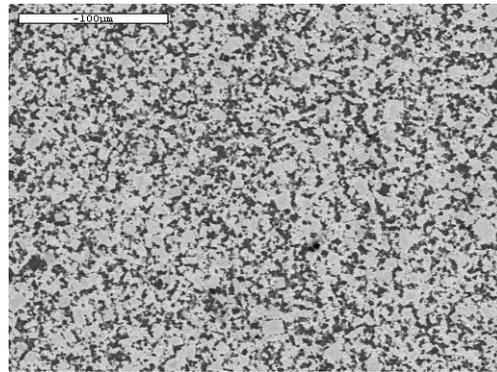


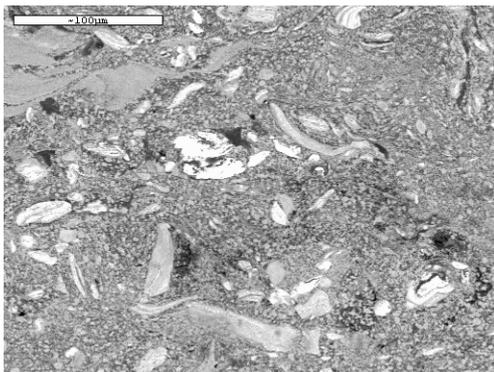
圖 3-11 添加液態氮夾具之設計



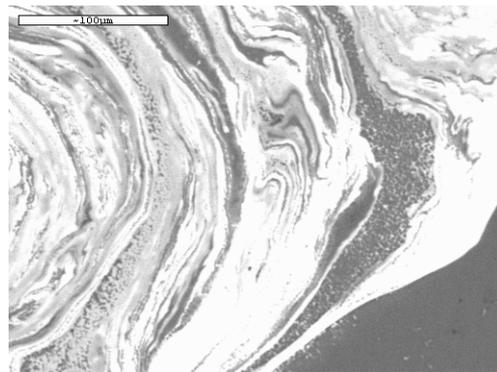
(a) 攪拌區之頂部



(b) 攪拌區之中間

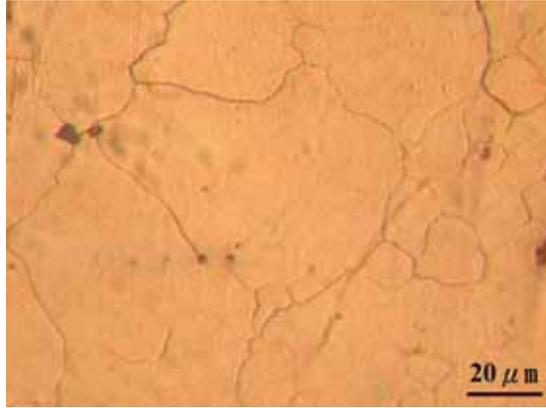


(a) 攪拌區之下部

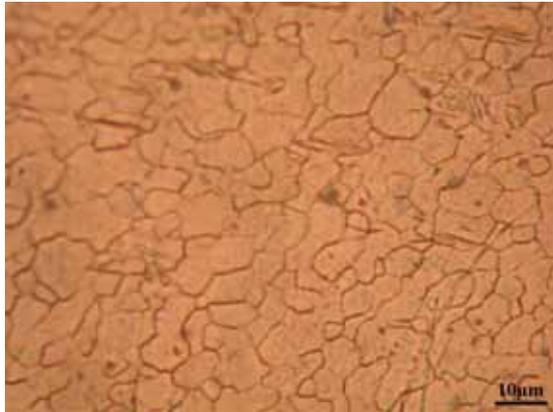


(b) 攪拌區之退出邊

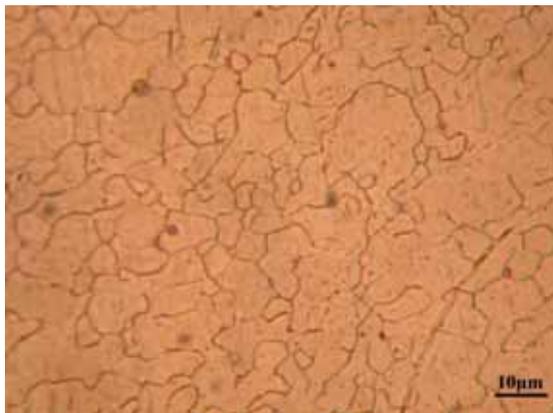
圖 3-12 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 經 3 道摩擦旋轉攪拌製程後攪拌區之 SEM 照片 (BEI)



(a)母材



(b) 2 道



(c) 3 道

圖 3-13 AZ31 母材與攪拌區間之 OM 照片比較 (a)母材 (b) 2 道 (c) 3 道

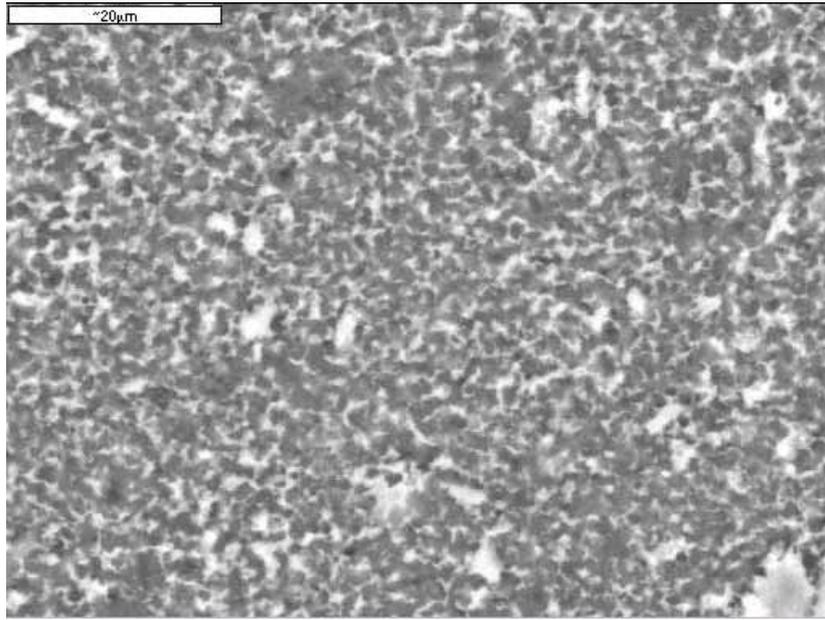


圖 3-14 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

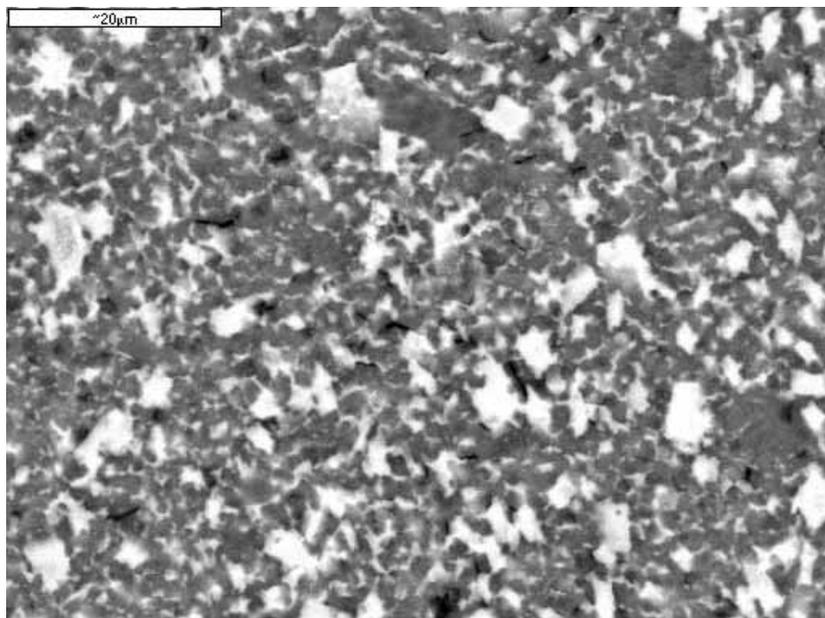


圖 3-15 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

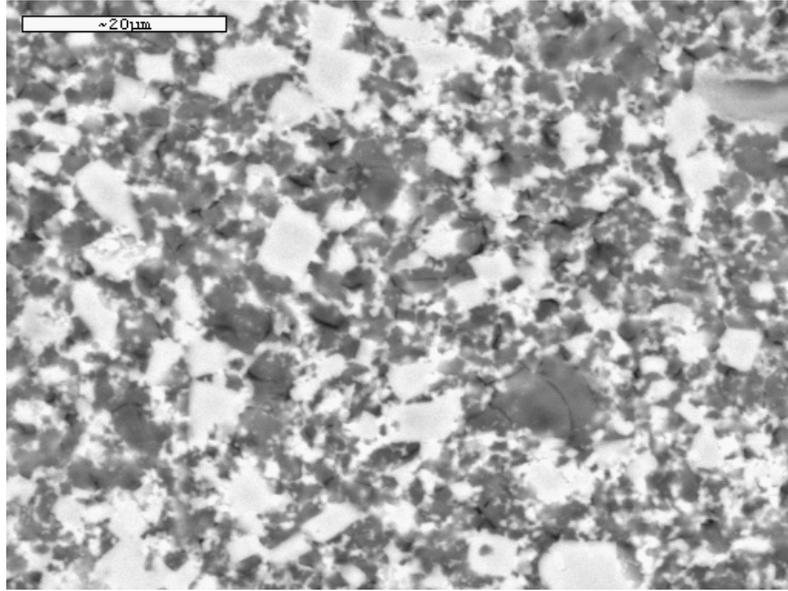


圖 3-16 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

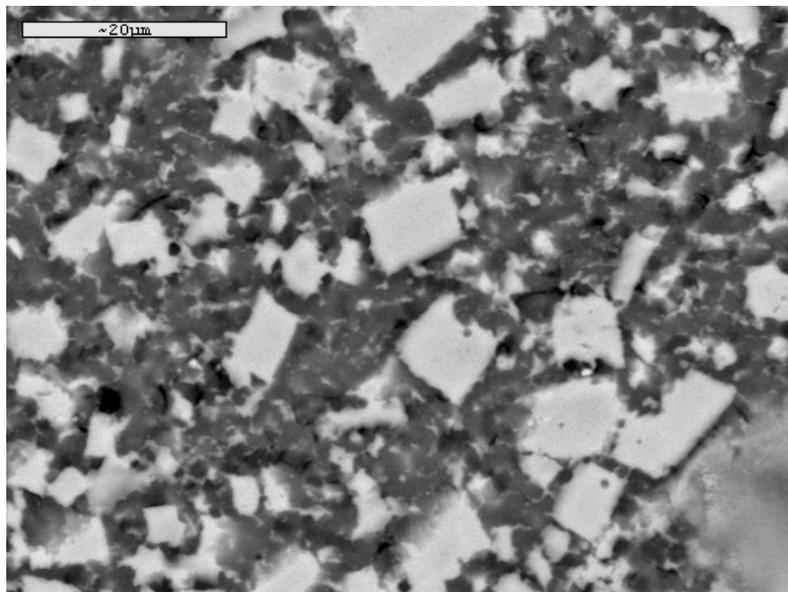


圖 3-17 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

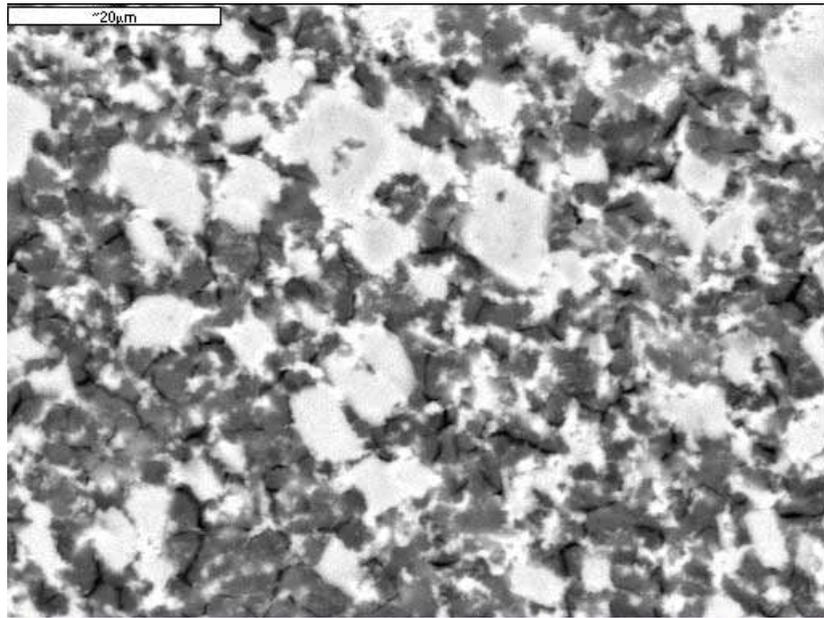


圖 3-18 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀之 2 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

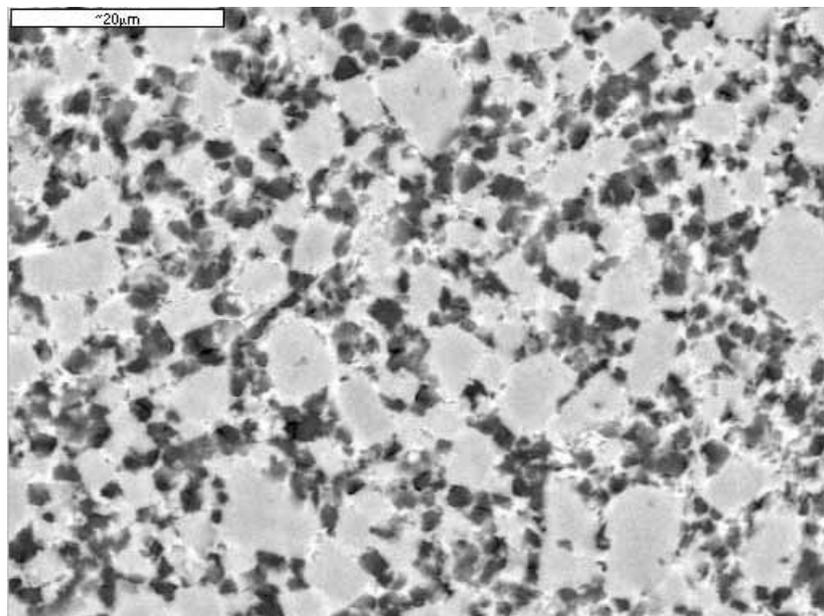


圖 3-19 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

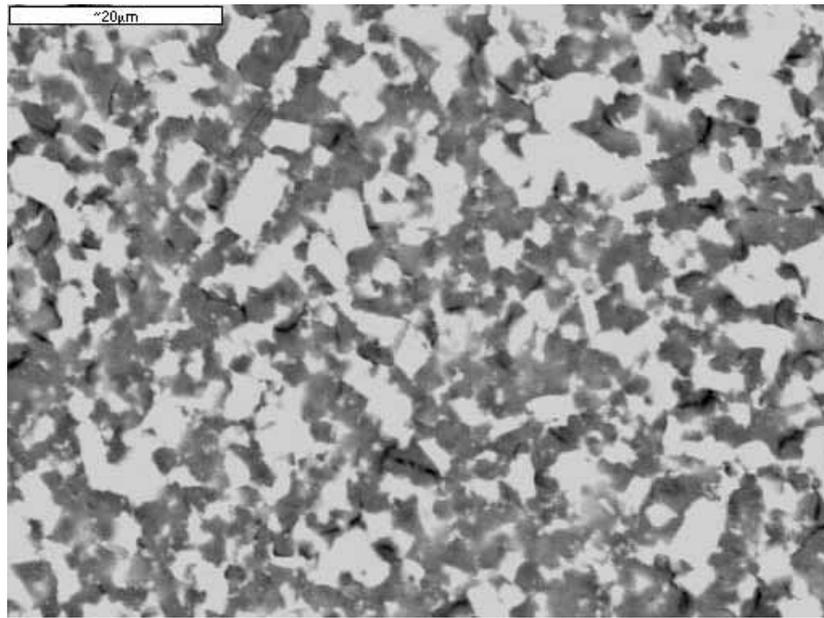


圖 3-20 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之添加液態氮 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

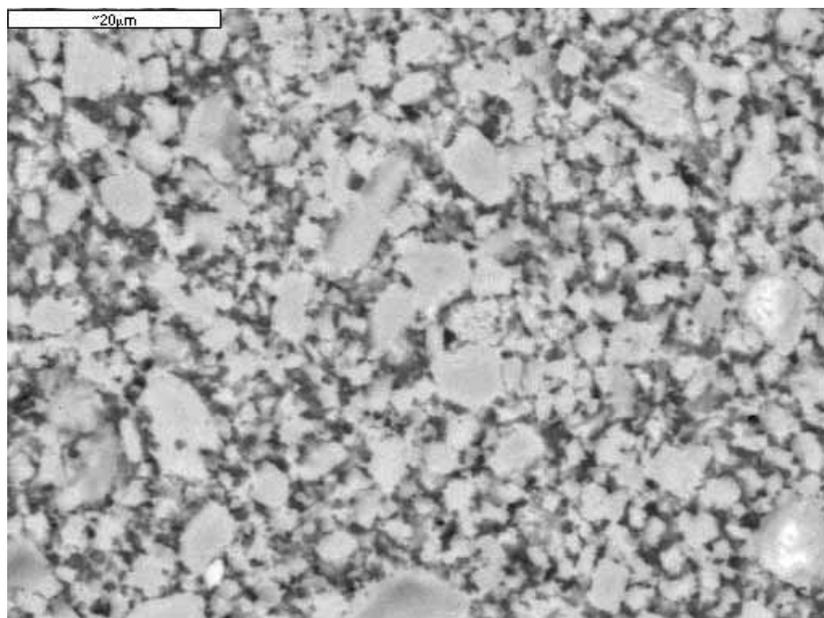


圖 3-21 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀之添加液態氮 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

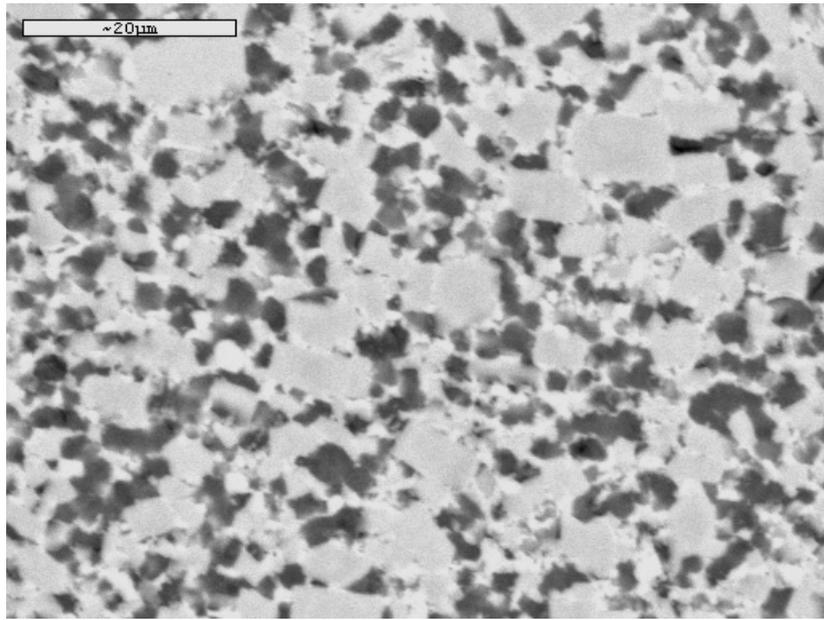


圖 3-22 Mg₆₀Al₁₅Zn₂₅之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

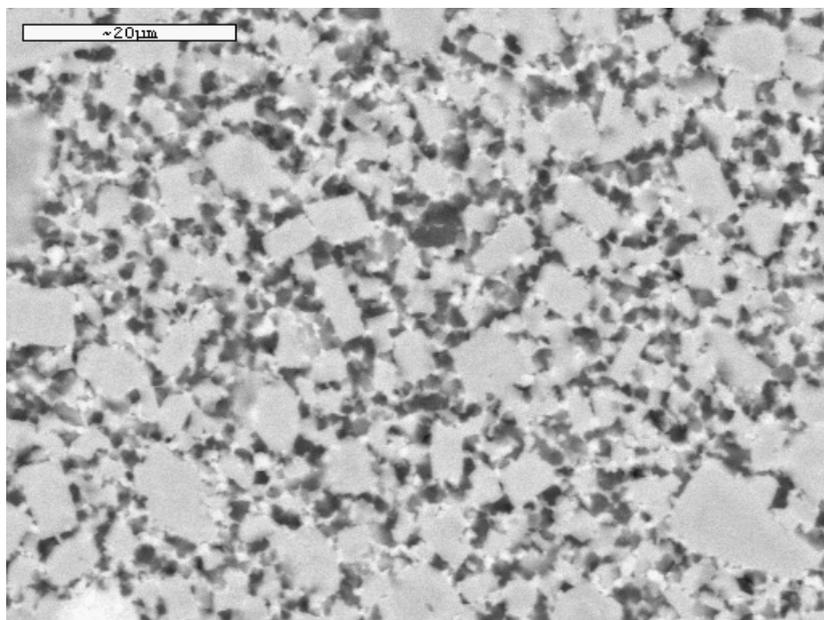


圖 3-23 Mg₅₀Al₂₀Zn₃₀之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

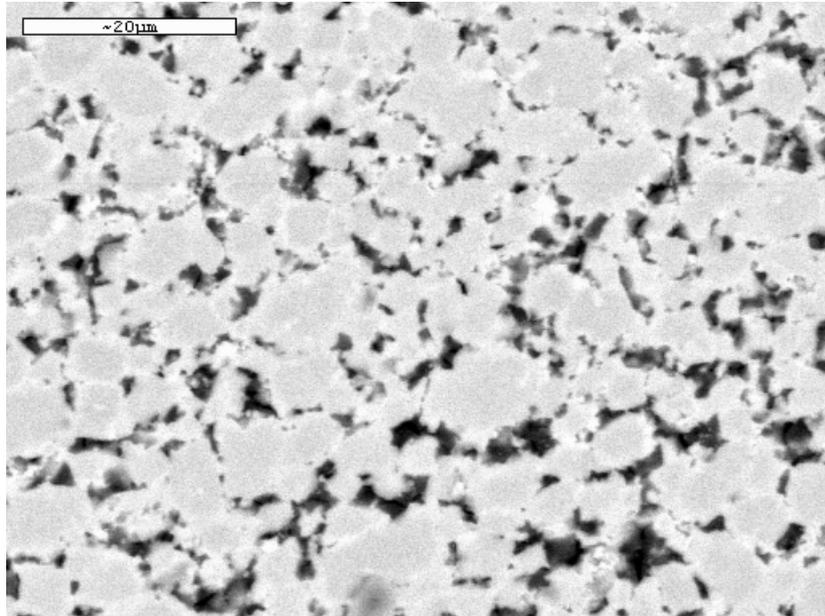


圖 3-24 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}之 3 道摩擦旋轉攪拌製程SEM照片(BEI)

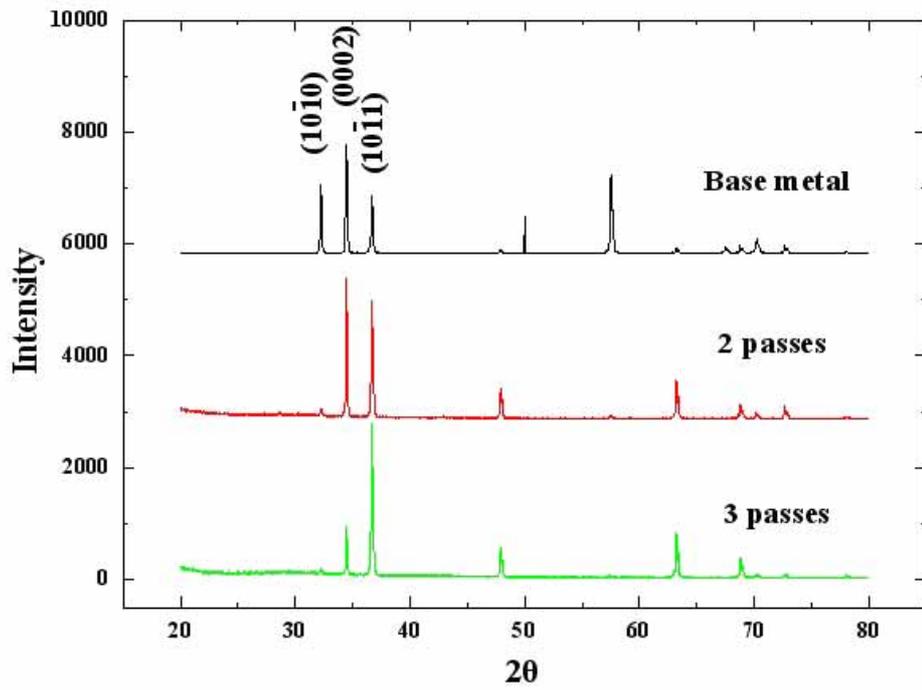


圖 3-25 AZ31 母材原始鑄錠經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射圖

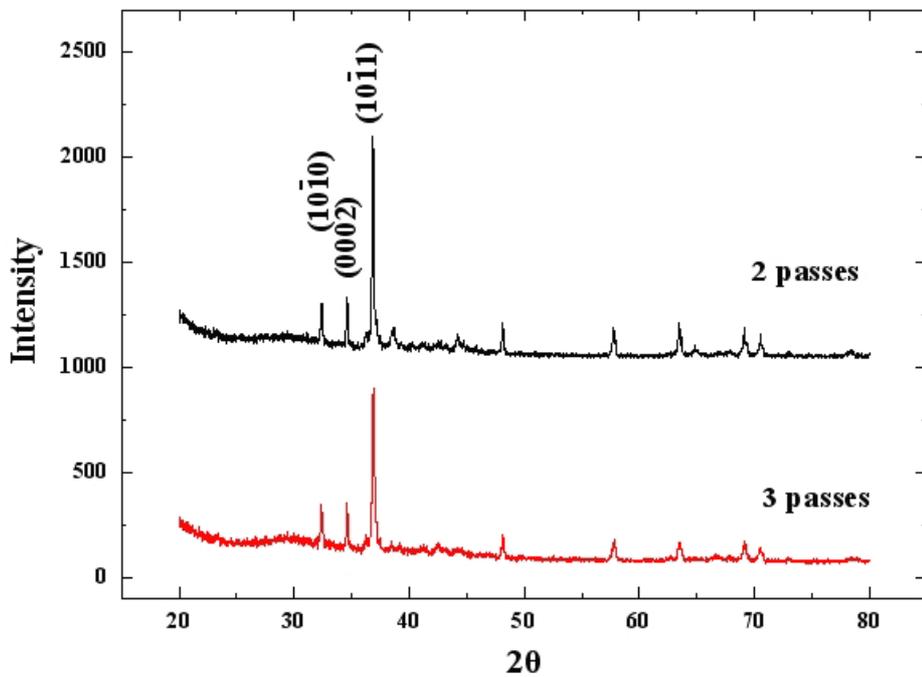


圖 3-26 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射圖

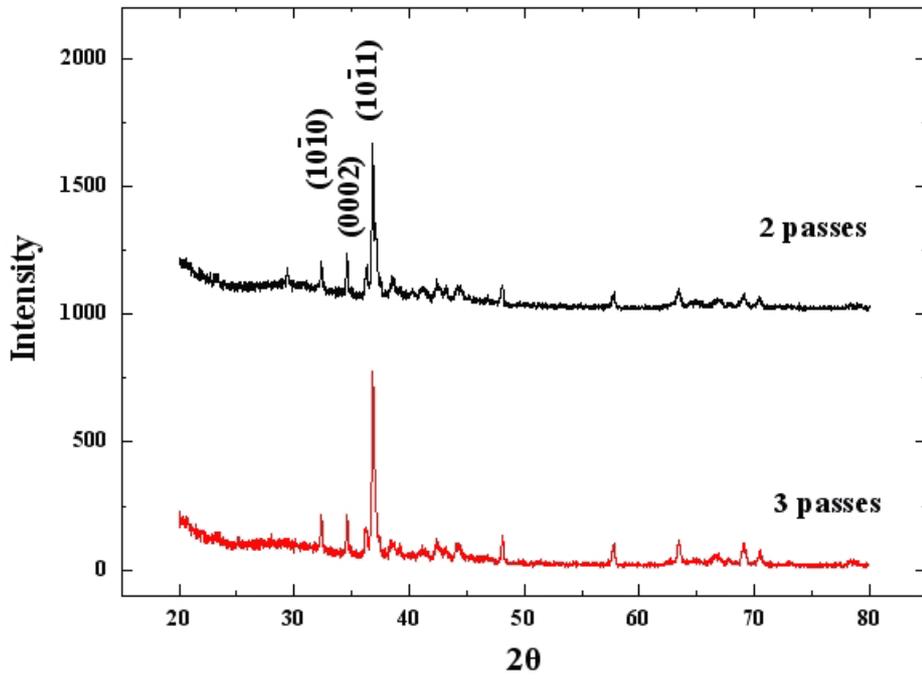


圖 3-27 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射圖

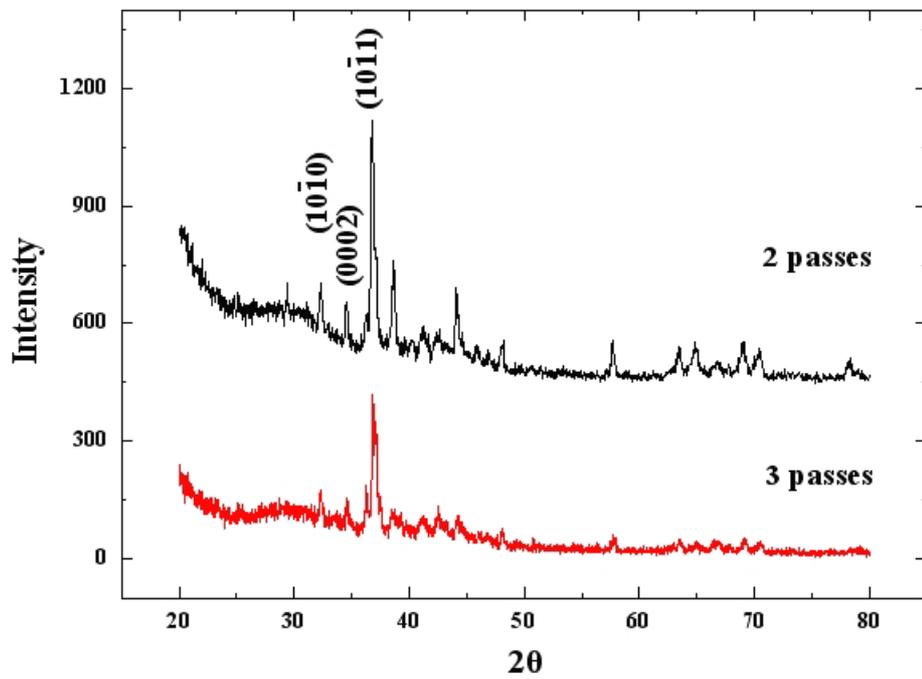


圖 3-28 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射圖

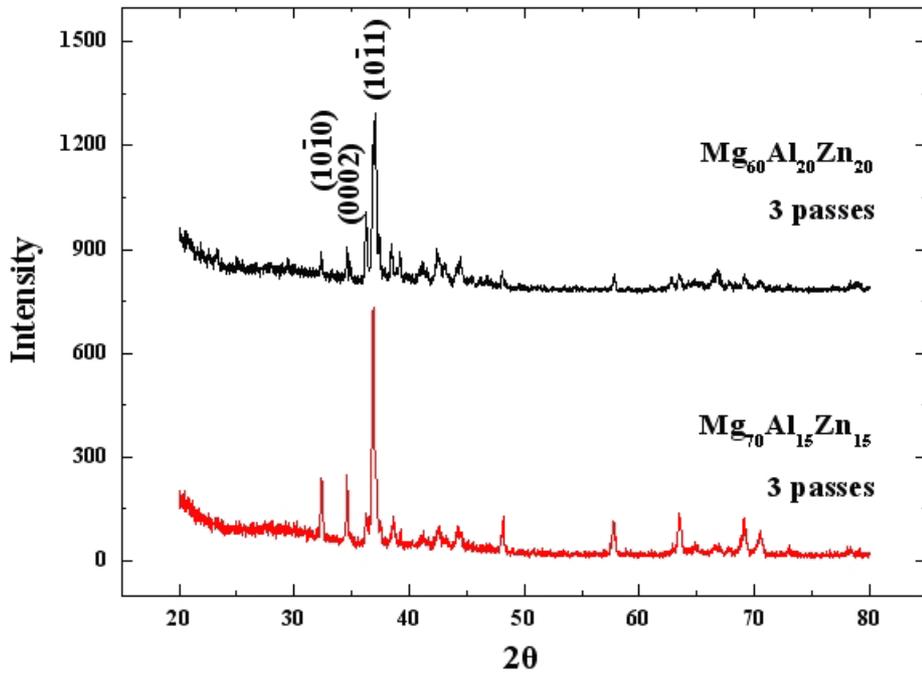


圖 3-29 添加液態氮經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射圖

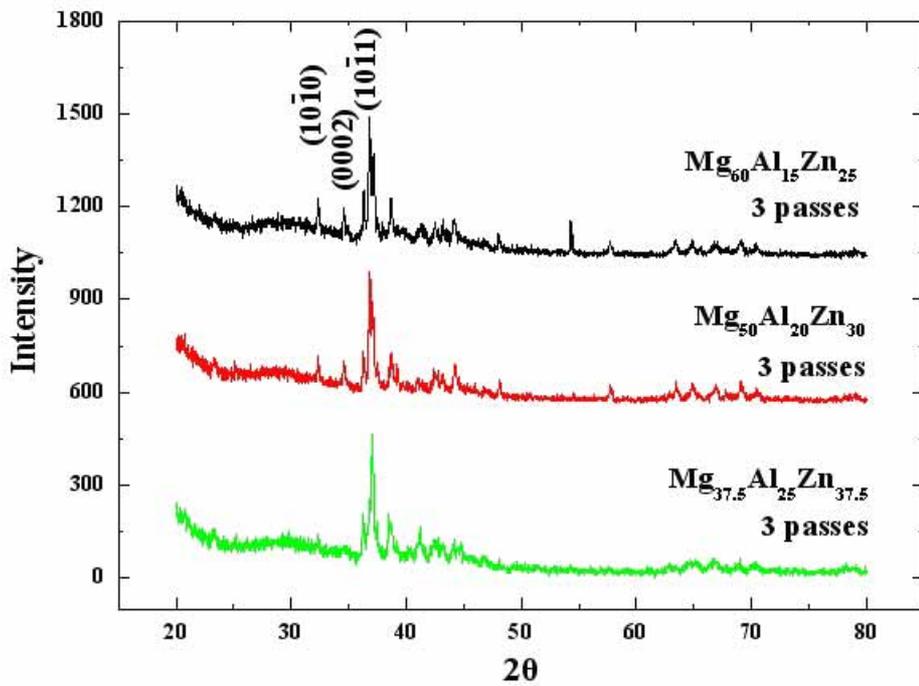


圖 3-30 鋁鋅含量之三組試片經摩擦旋轉攪拌製程之橫截面 X 光繞射之比較

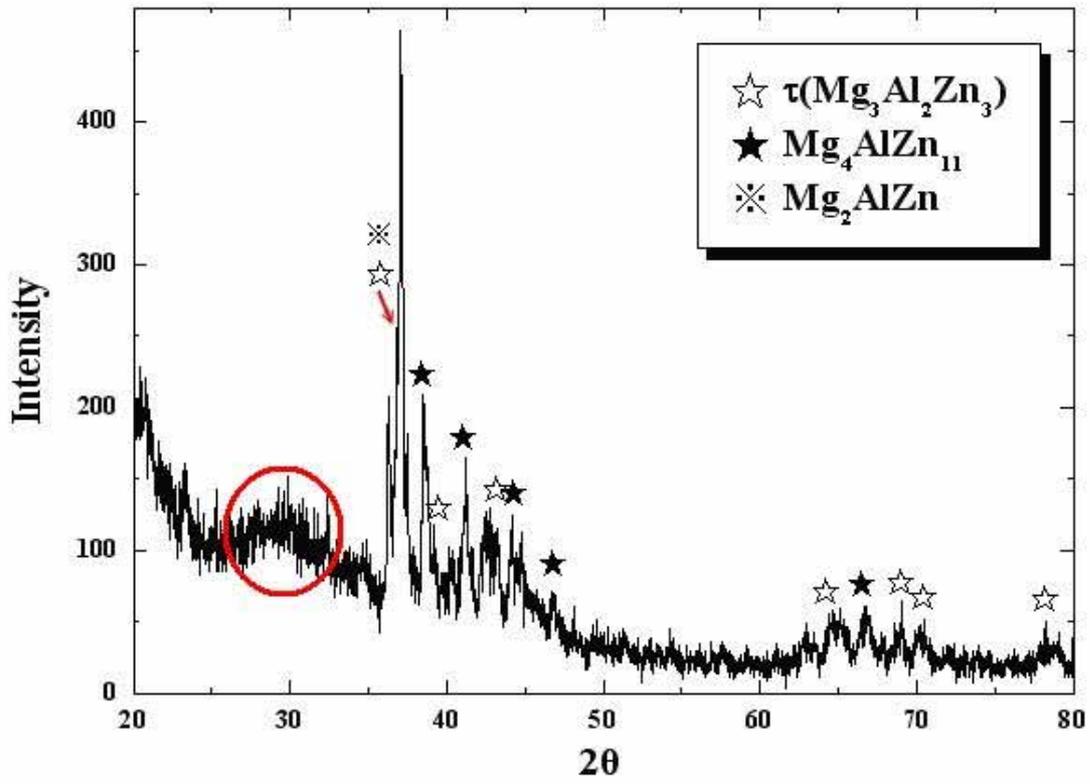


圖 3-31 $\text{Mg}_{37.5}\text{Al}_{25}\text{Zn}_{37.5}$ 摩擦旋轉攪拌製程之橫截面X光繞射之縱軸放大圖

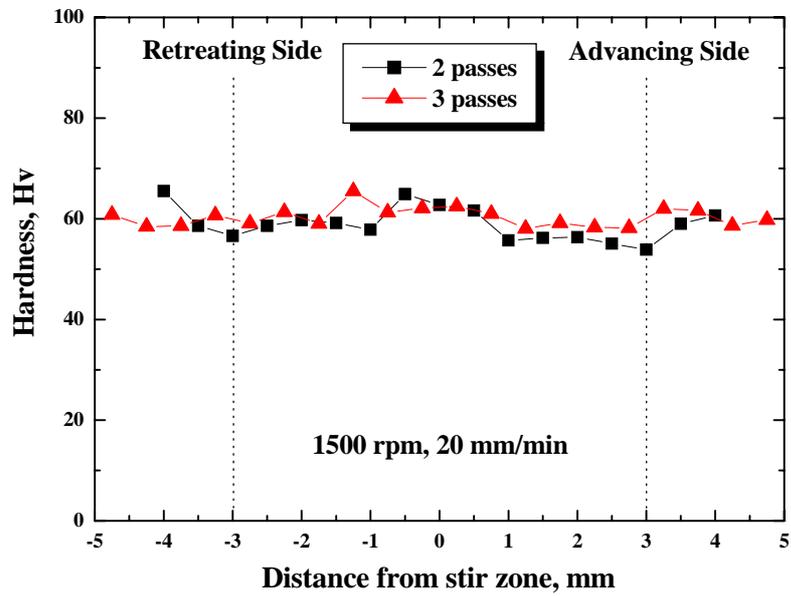


圖 3-32 AZ31 鎂合金之硬度值

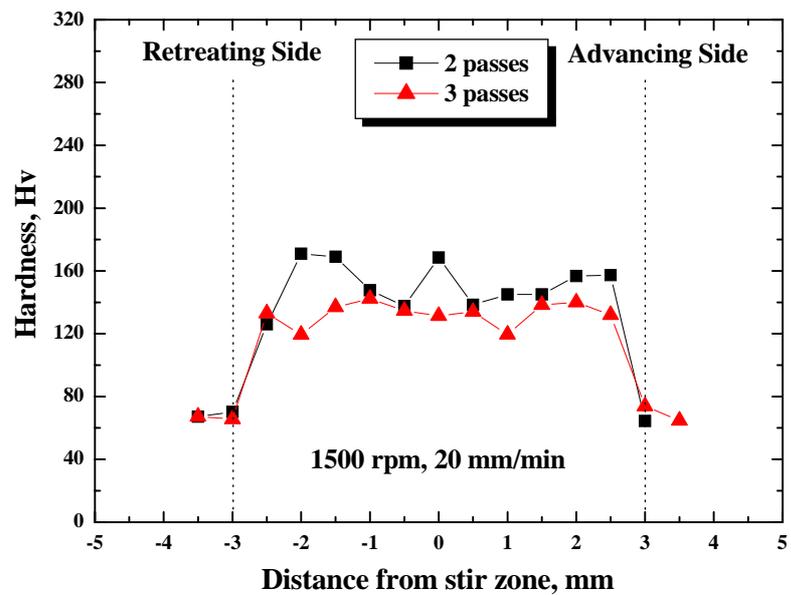


圖 3-33 Mg₈₀Al₁₀Zn₁₀之硬度值

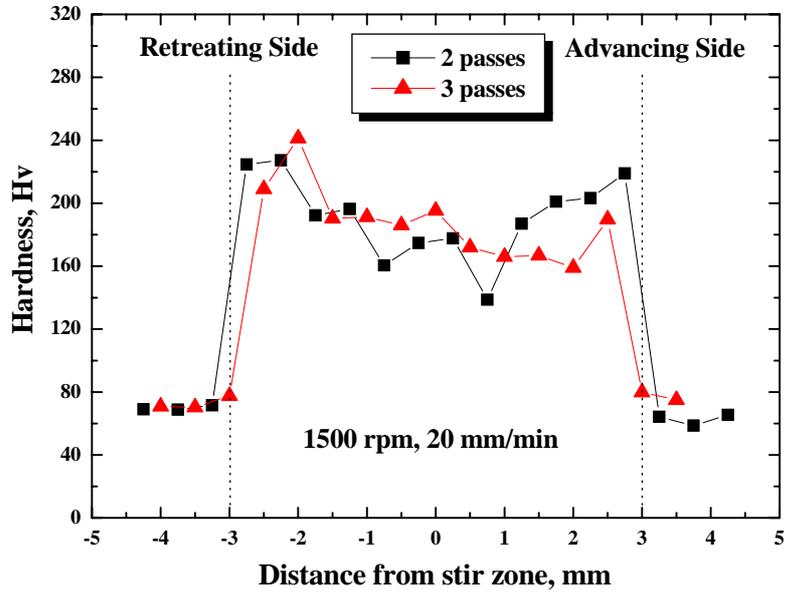


圖 3-34 Mg₇₀Al₁₅Zn₁₅之硬度值

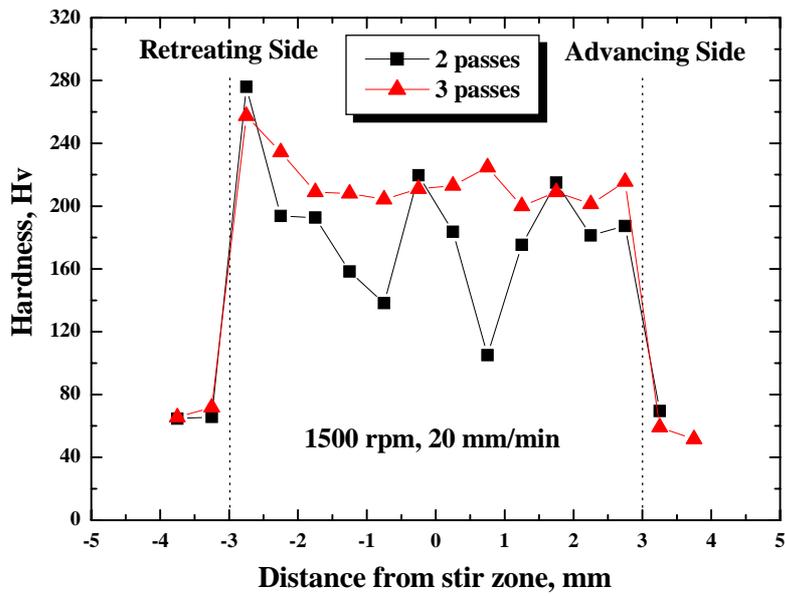


圖 3-35 Mg₆₀Al₂₀Zn₂₀之硬度值

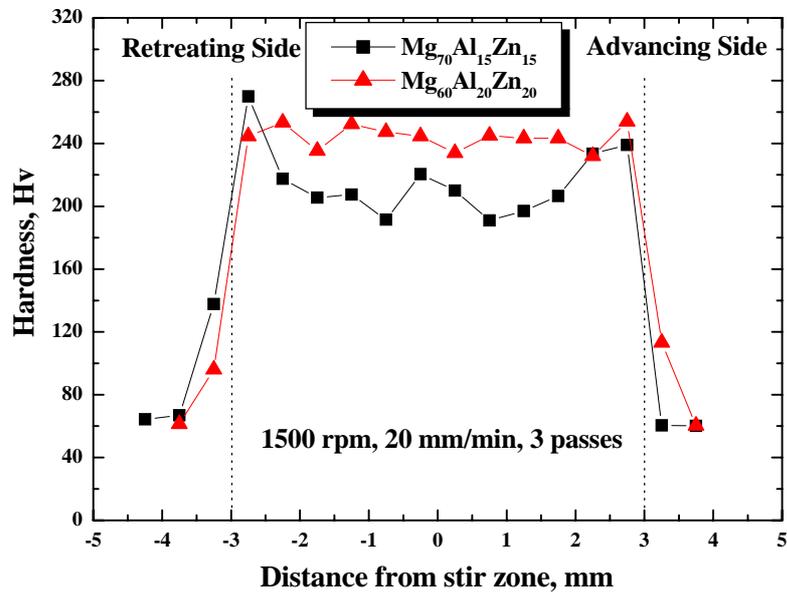


圖 3-36 添加液態氮之硬度值

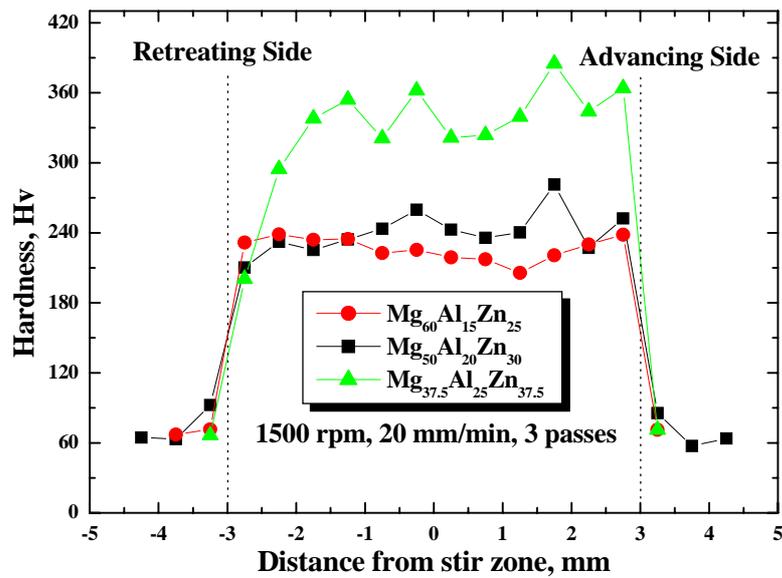


圖 3-37 Mg₆₀Al₁₅Zn₂₅、Mg₅₀Al₂₀Zn₃₀及Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}之硬度值

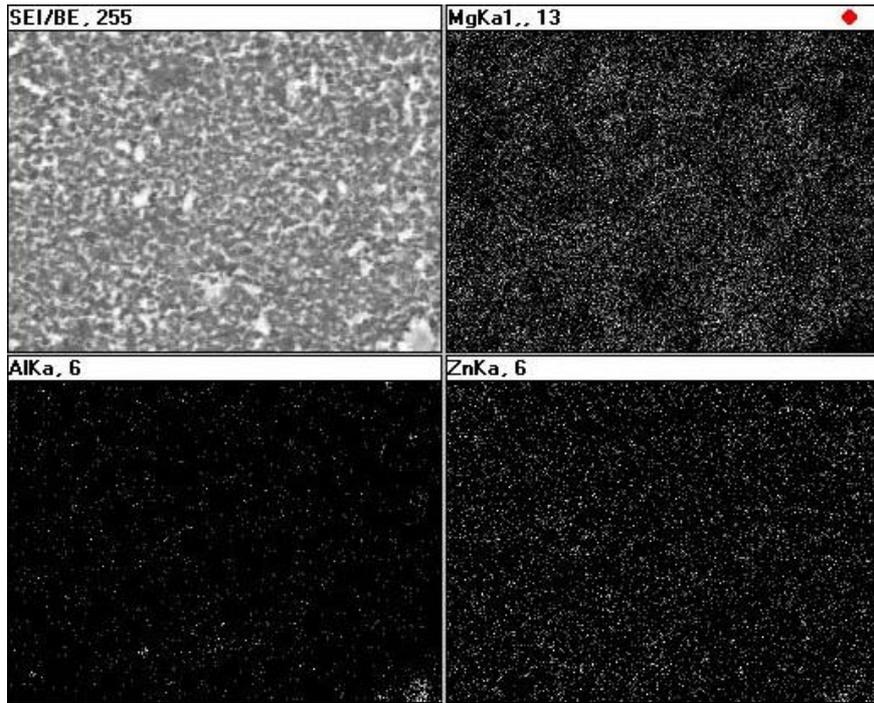


圖 3-38 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 2 道之EDS mapping圖

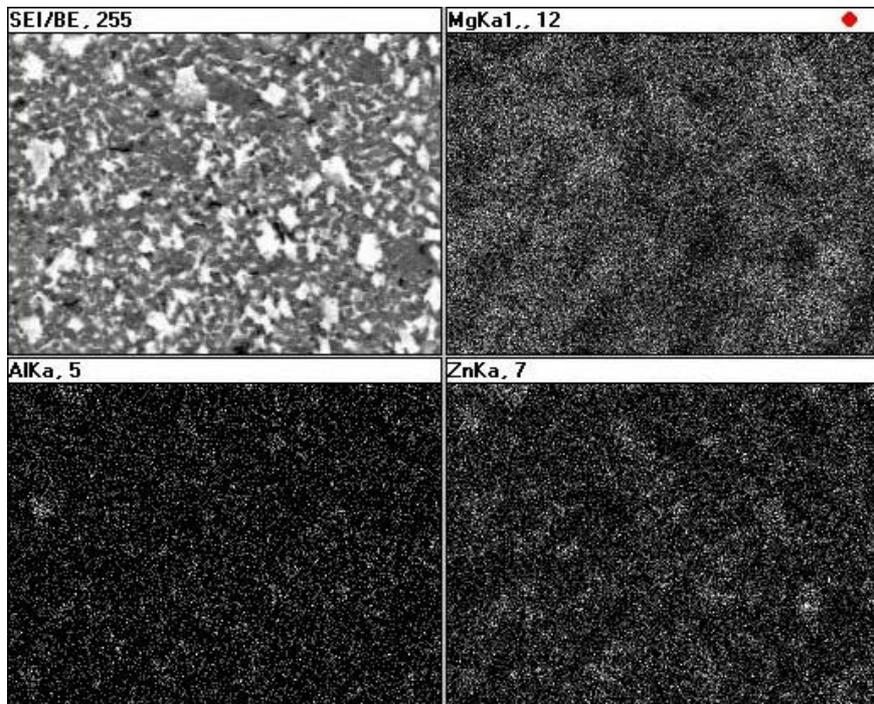


圖 3-39 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 3 道之EDS mapping圖

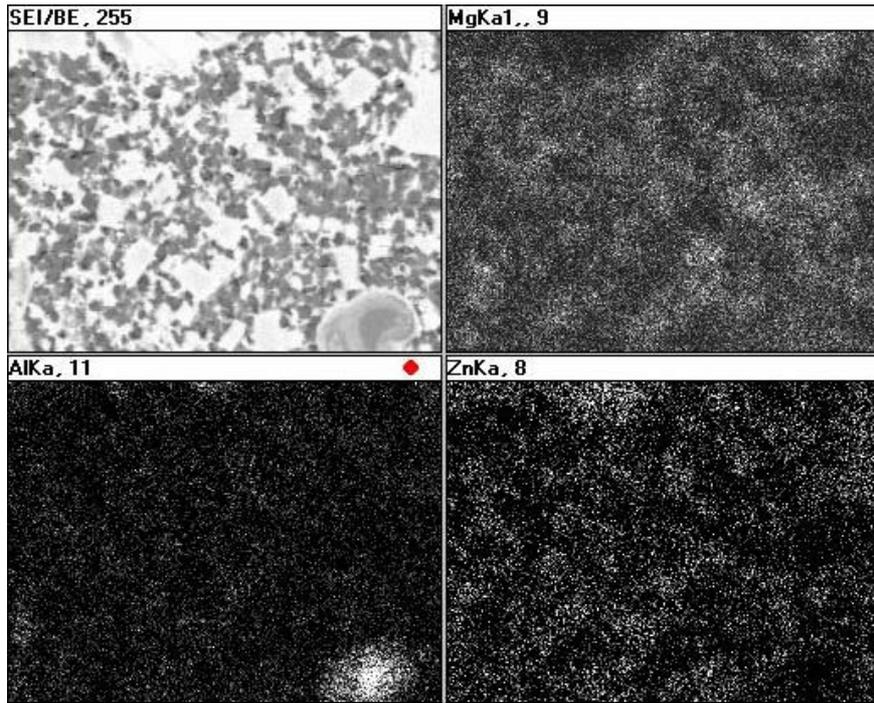


圖 3-40 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 2 道之EDS mapping圖

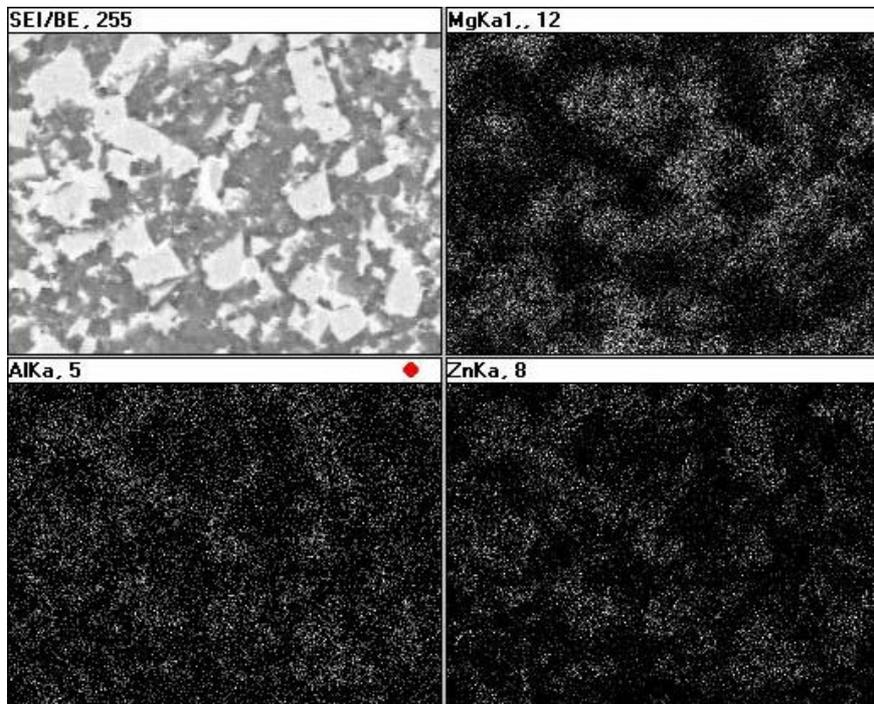


圖 3-41 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 3 道之EDS mapping圖

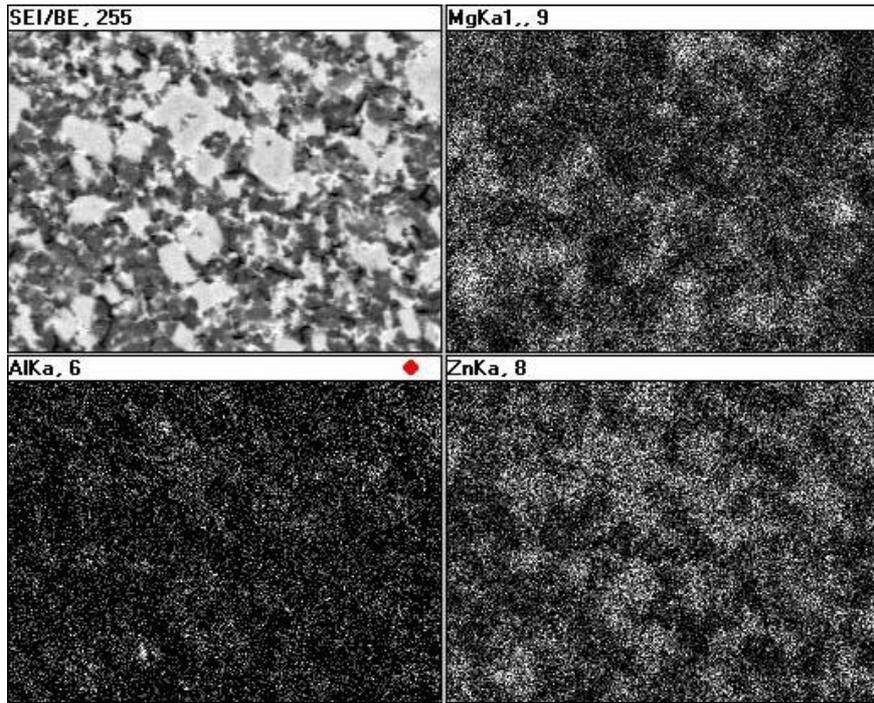


圖 3-42 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 2 道之EDS mapping圖

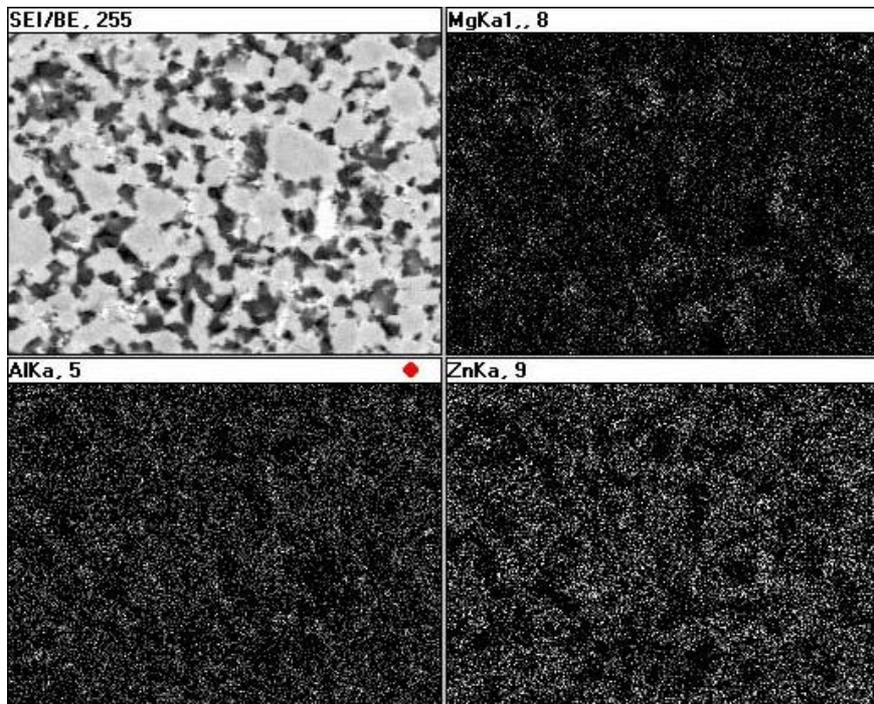


圖 3-43 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 3 道之EDS mapping圖

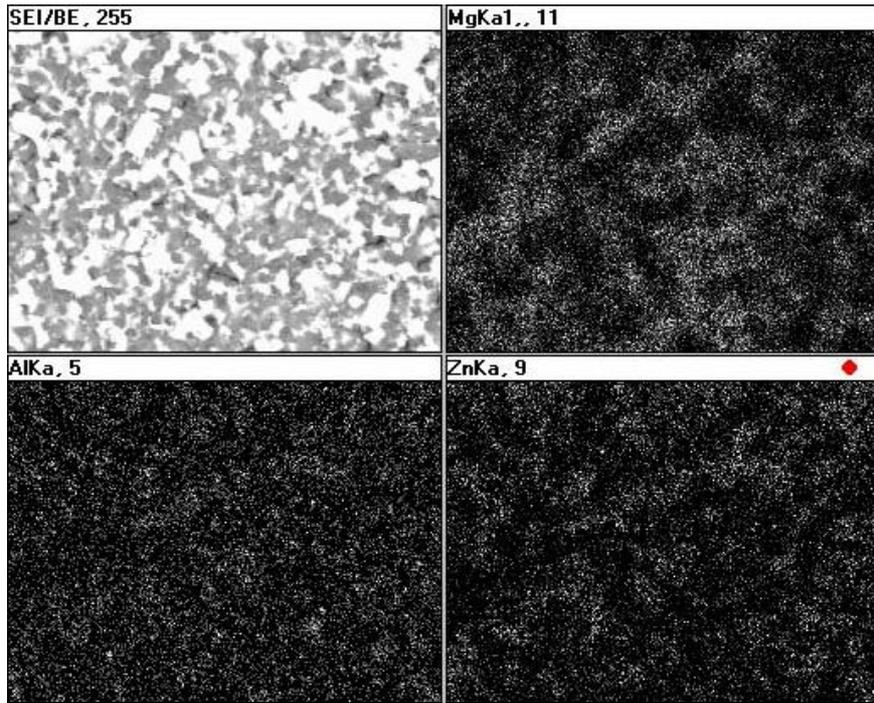


圖 3-44 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 添加液態氮 3 道之 EDS mapping 圖

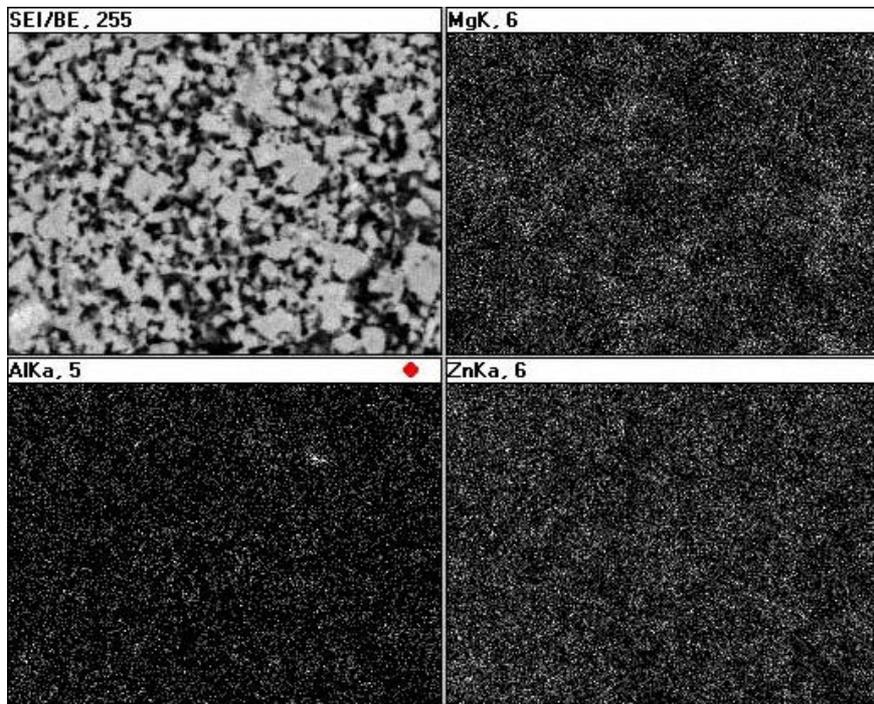


圖 3-45 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 添加液態氮 3 道之 EDS mapping 圖

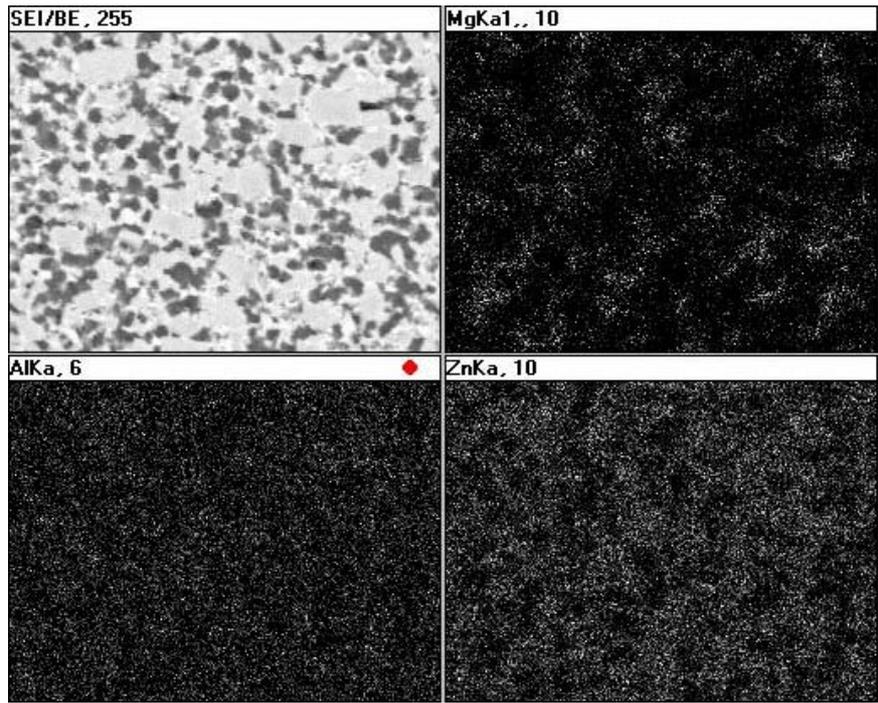


圖 3-46 $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 3 道之EDS mapping圖

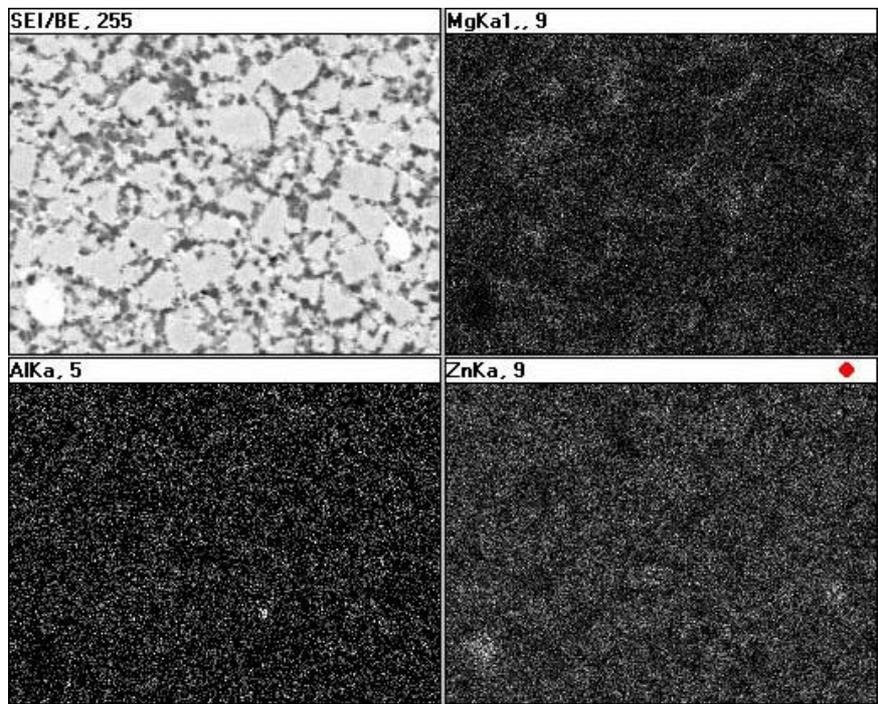


圖 3-47 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 3 道之EDS mapping圖

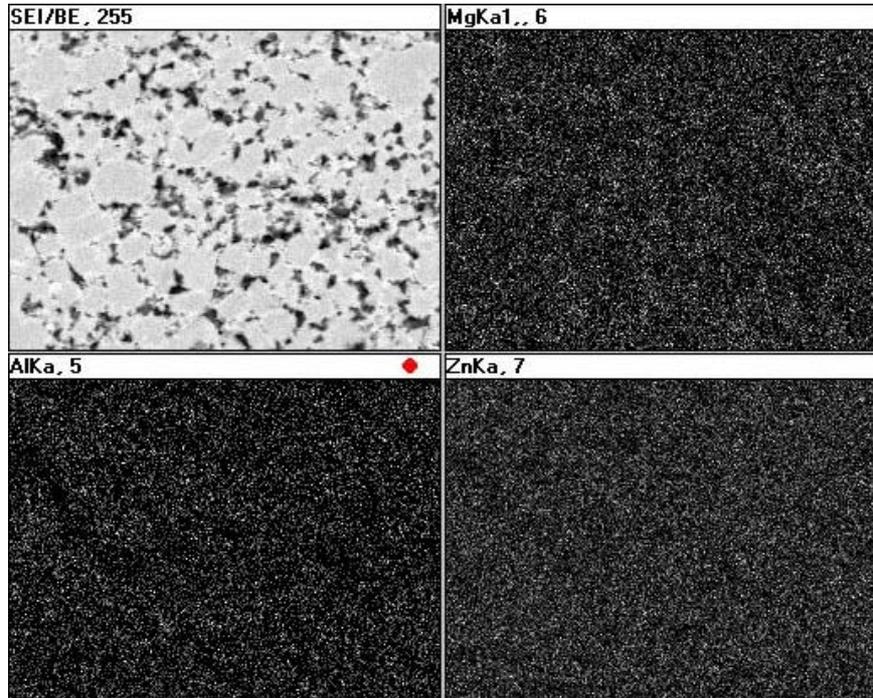


圖 3-48 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 3 道之EDS mapping圖

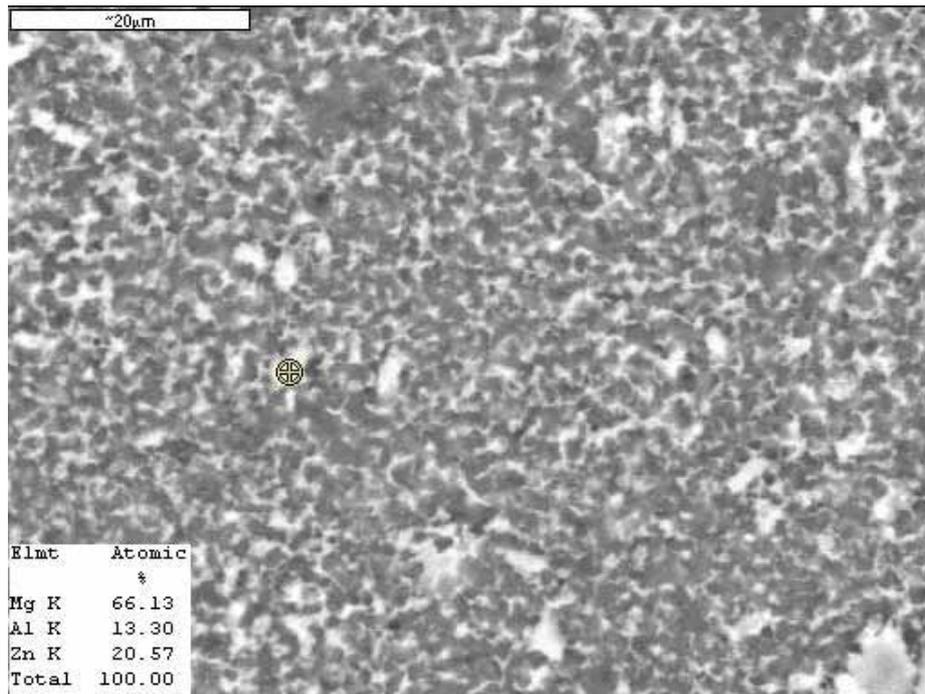


圖 3-49 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 之 2 道單點EDS定量分析-1

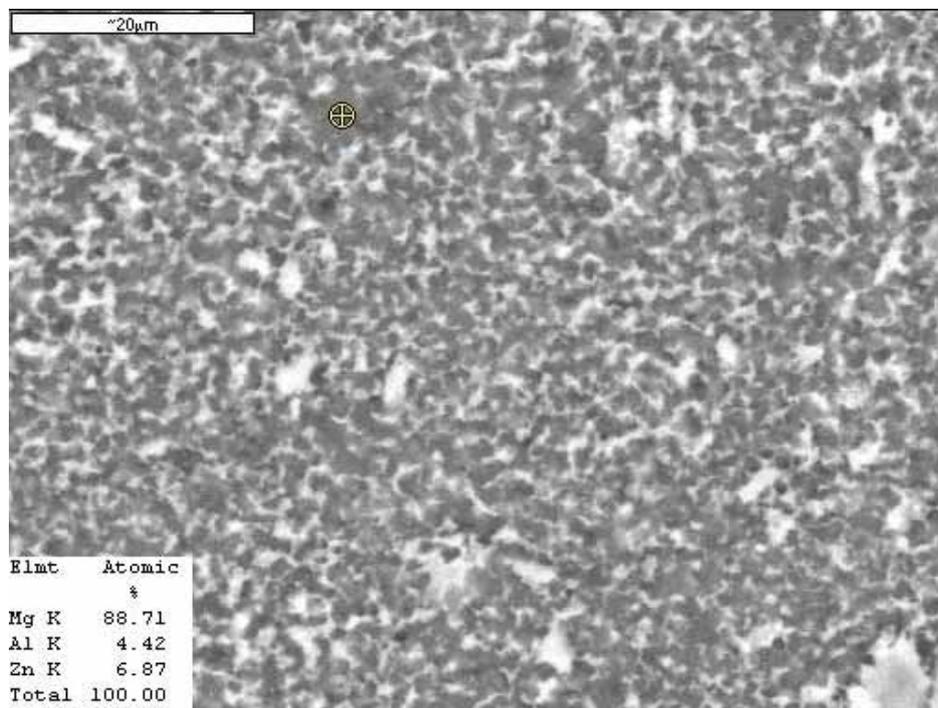


圖 3-50 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 之 2 道單點EDS定量分析-2

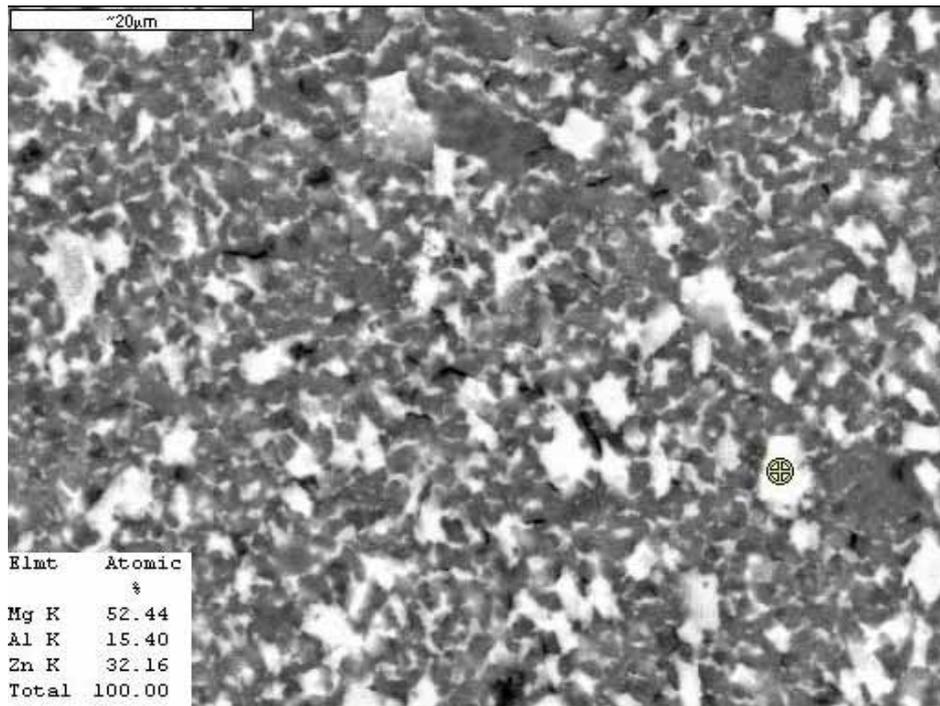


圖 3-51 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 之 3 道單點EDS定量分析-1

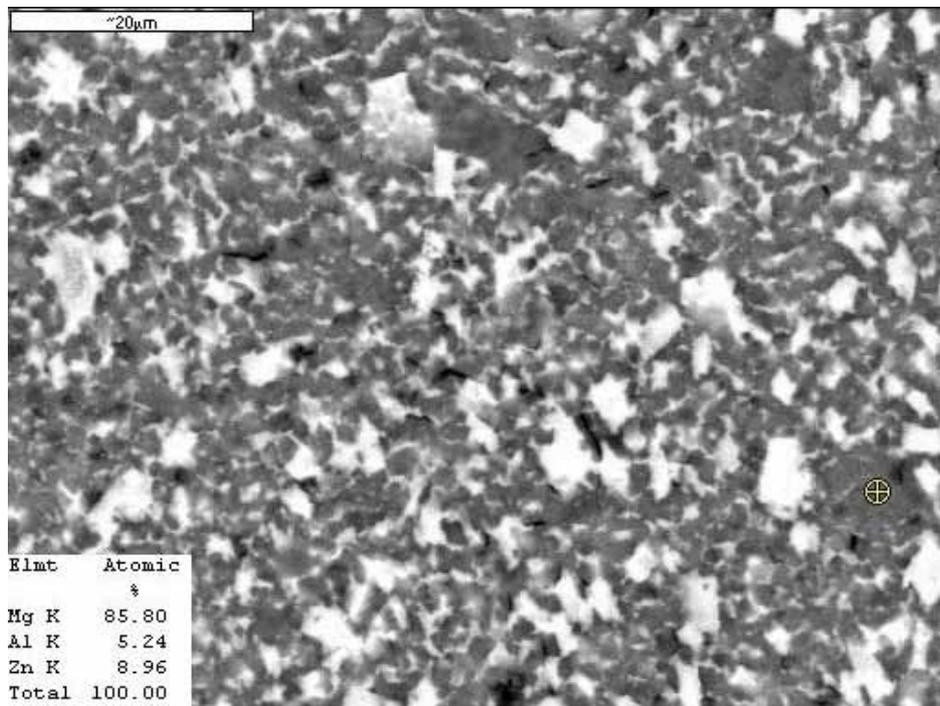


圖 3-52 $Mg_{80}Al_{10}Zn_{10}$ 之 3 道單點EDS定量分析-2

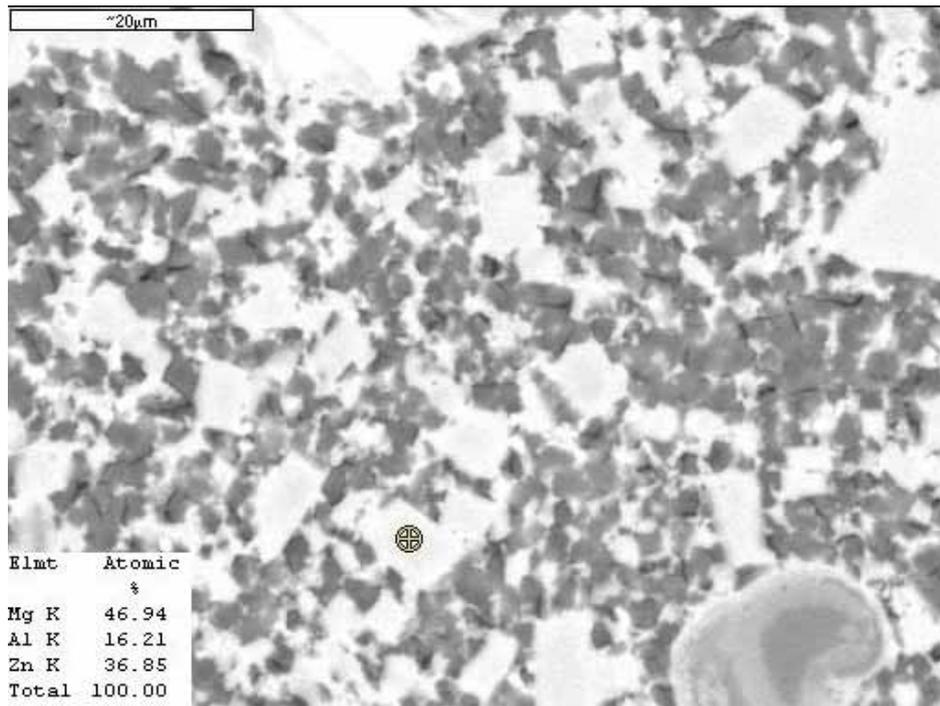


圖 3-53 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 之 2 道單點EDS定量分析

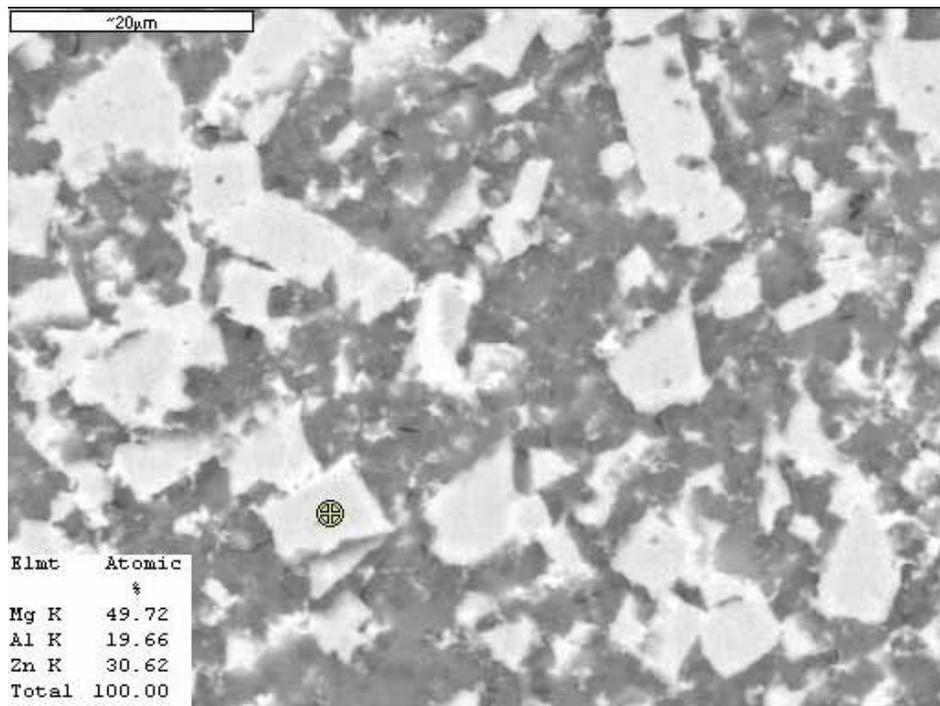


圖 3-54 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 之 3 道單點EDS定量分析

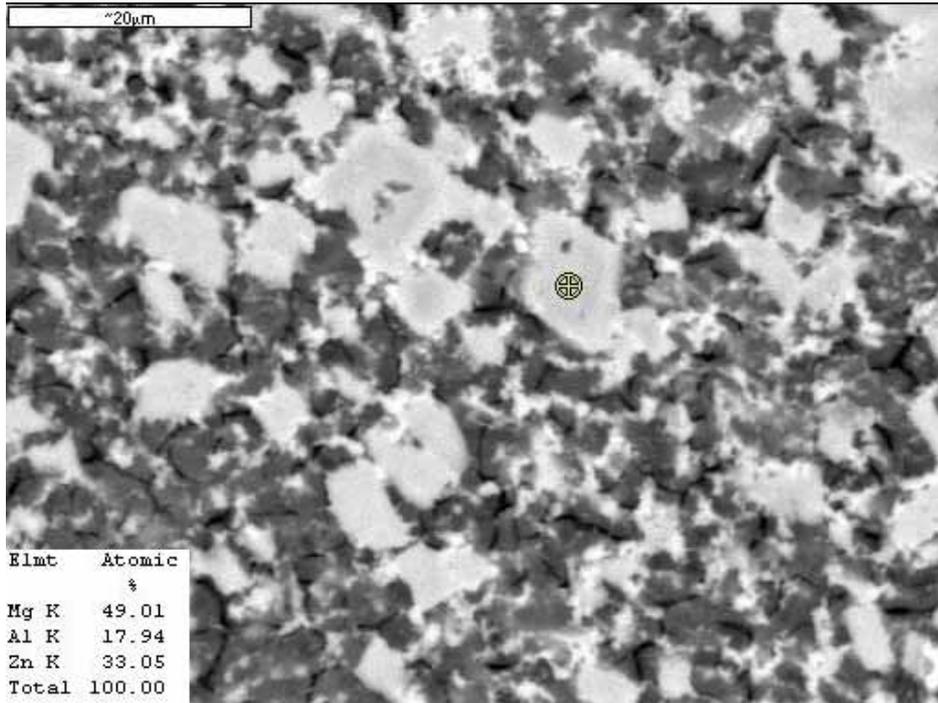


圖 3-55 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 之 2 道單點EDS定量分析

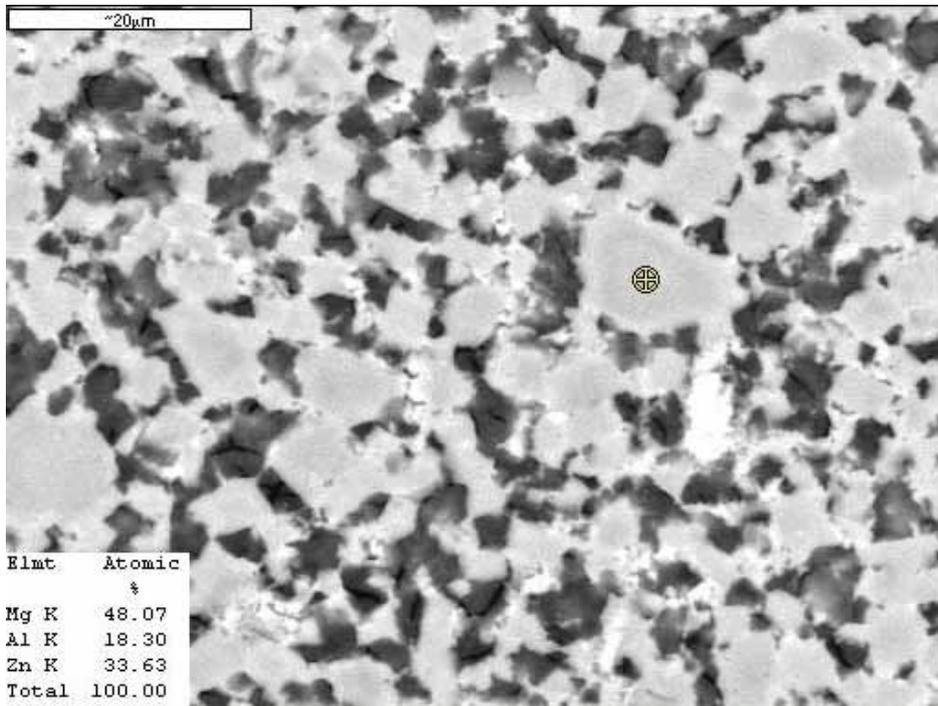


圖 3-56 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 之 3 道單點EDS定量分析

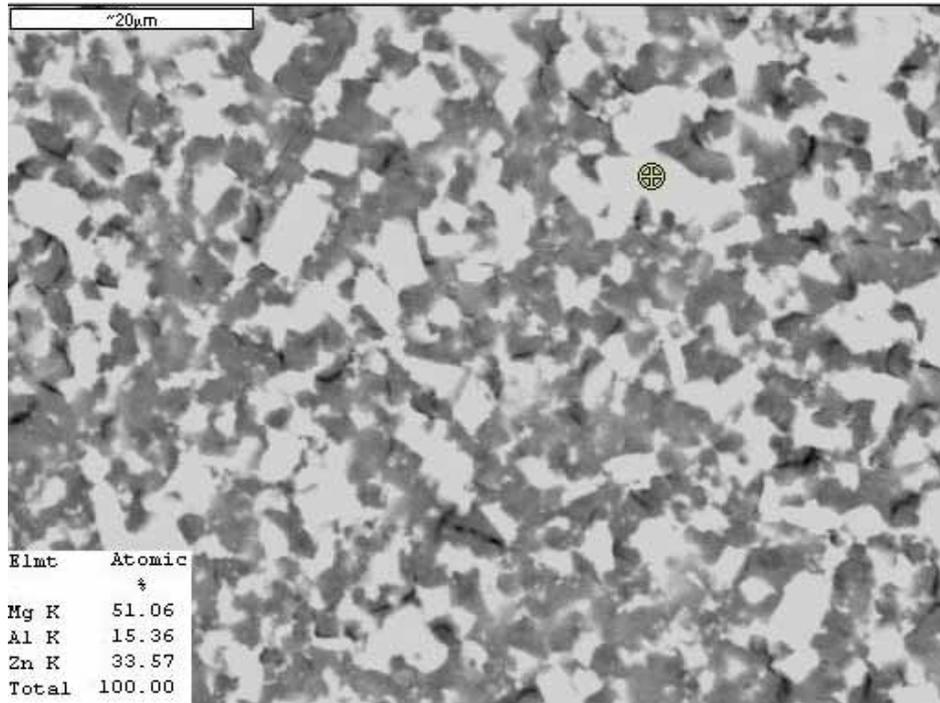


圖 3-57 $Mg_{70}Al_{15}Zn_{15}$ 添加液態氮之 3 道單點 EDS 定量分析

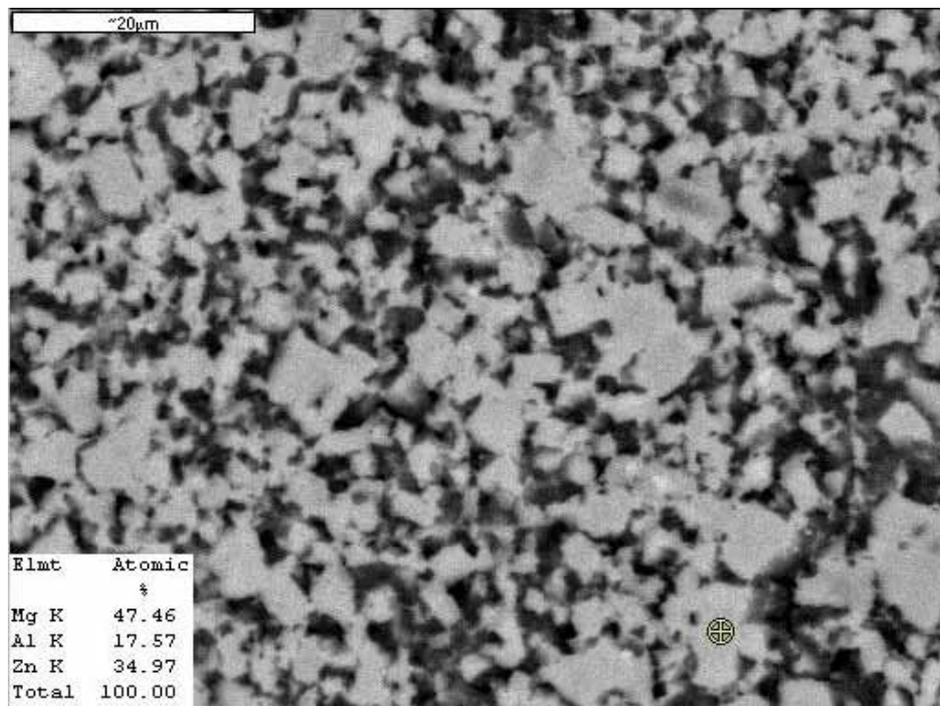


圖 3-58 $Mg_{60}Al_{20}Zn_{20}$ 添加液態氮之 3 道單點 EDS 定量分析

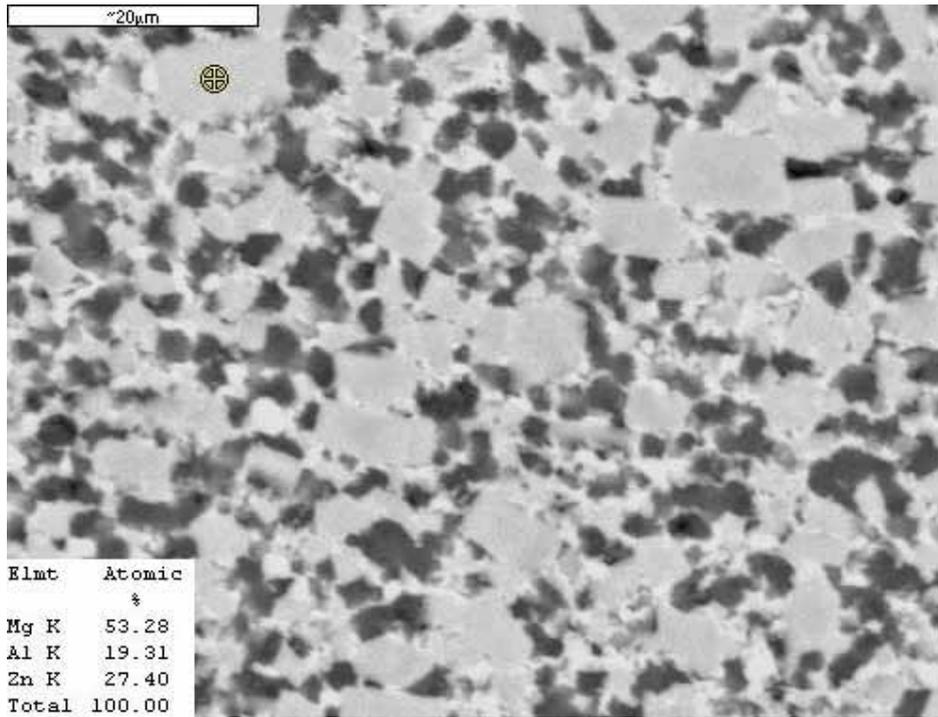


圖 3-59 $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1

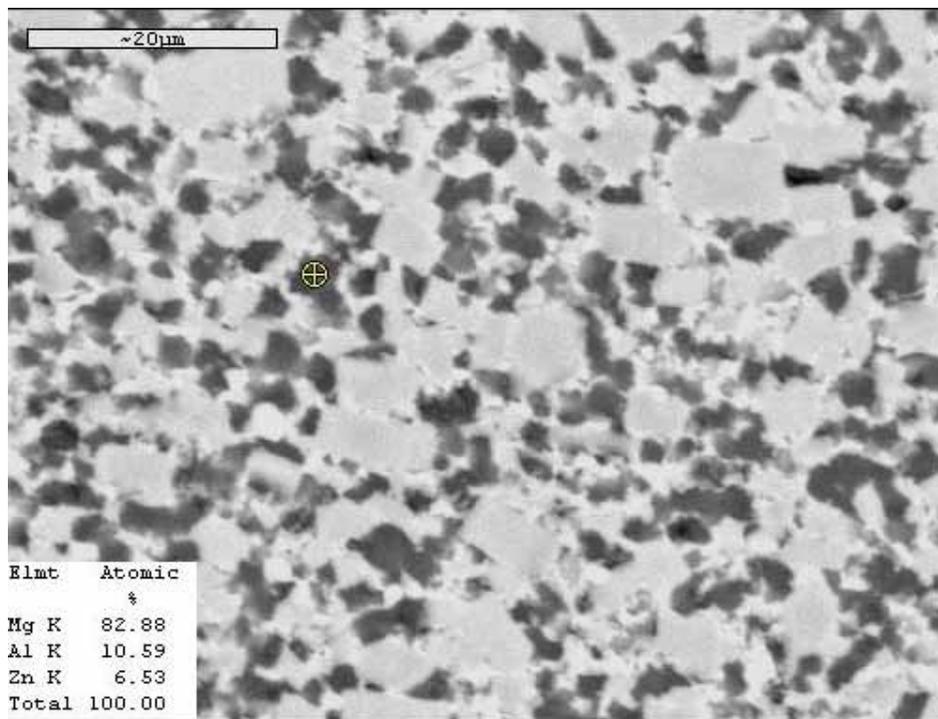


圖 3-60 $Mg_{60}Al_{15}Zn_{25}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2

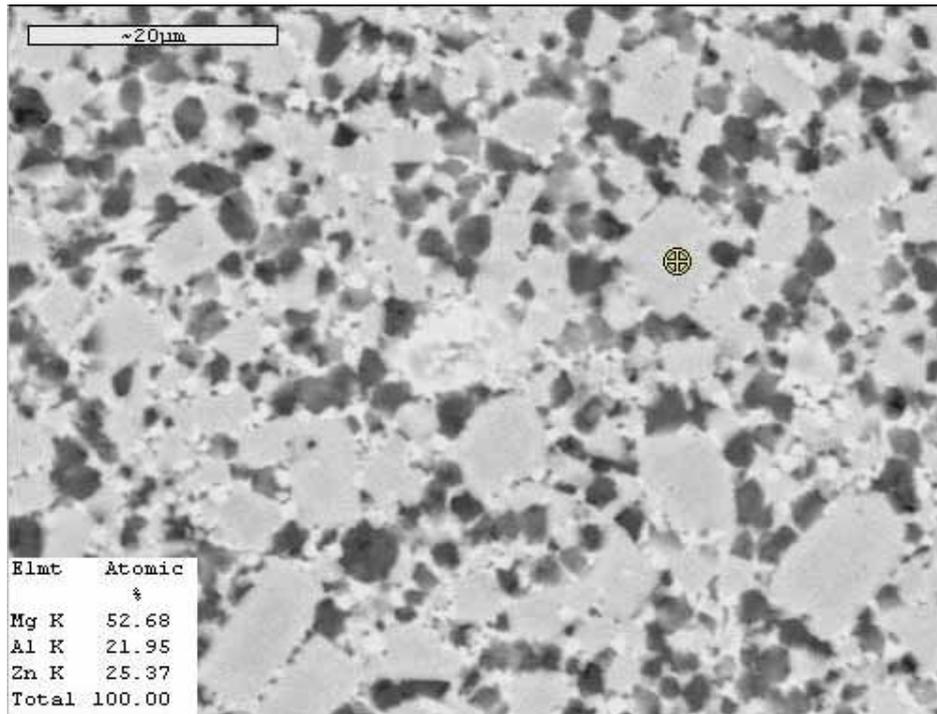


圖 3-61 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1

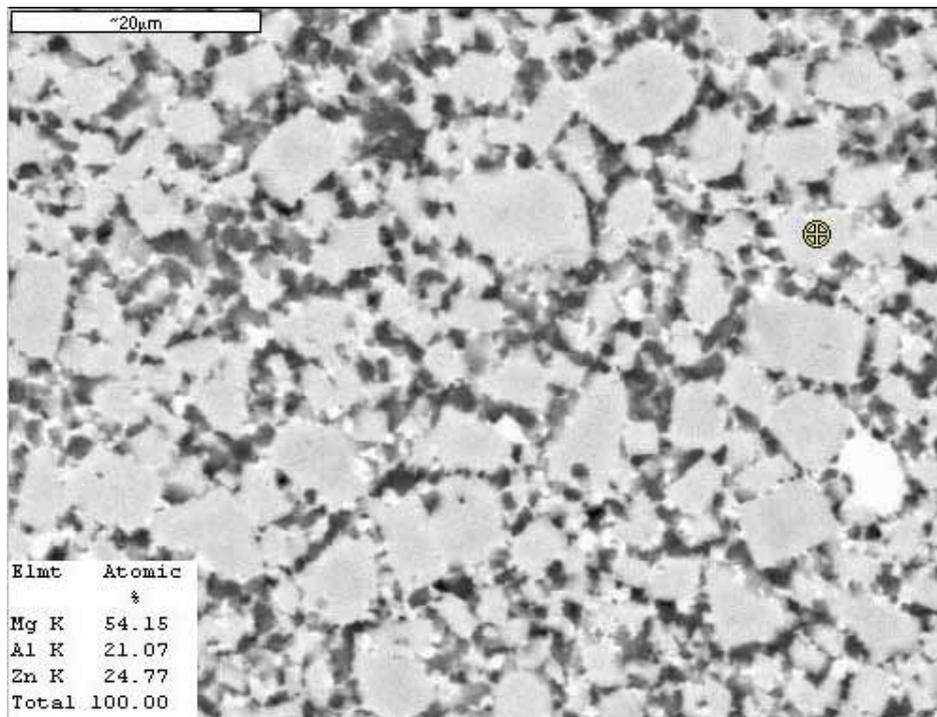


圖 3-62 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2

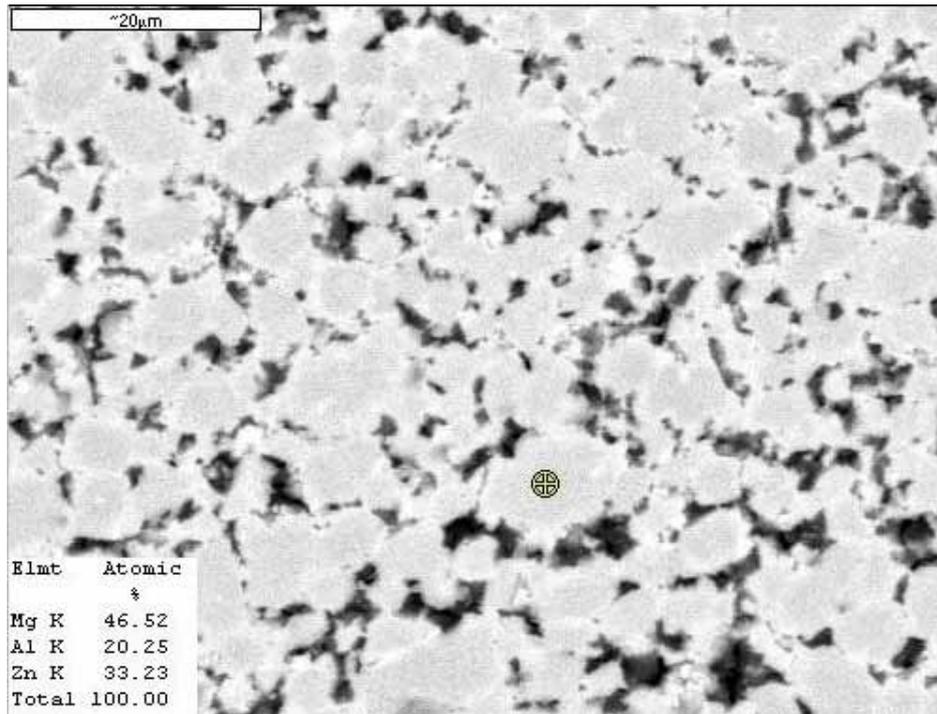


圖 3-63 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-1

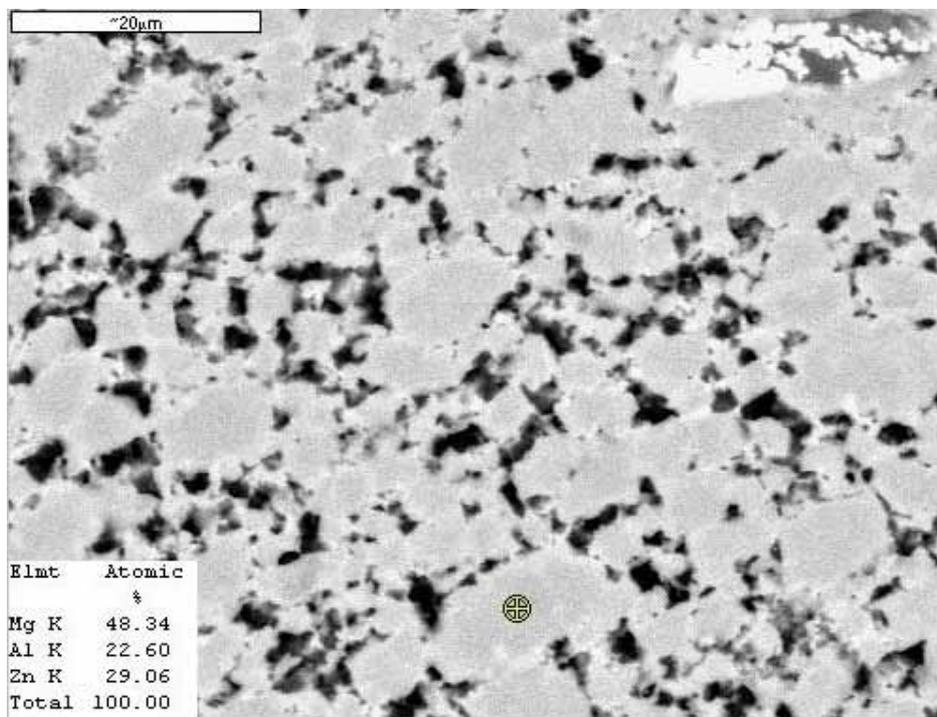


圖 3-64 $Mg_{37.5}Al_{25}Zn_{37.5}$ 添加液態氮之 3 道單點EDS定量分析-2

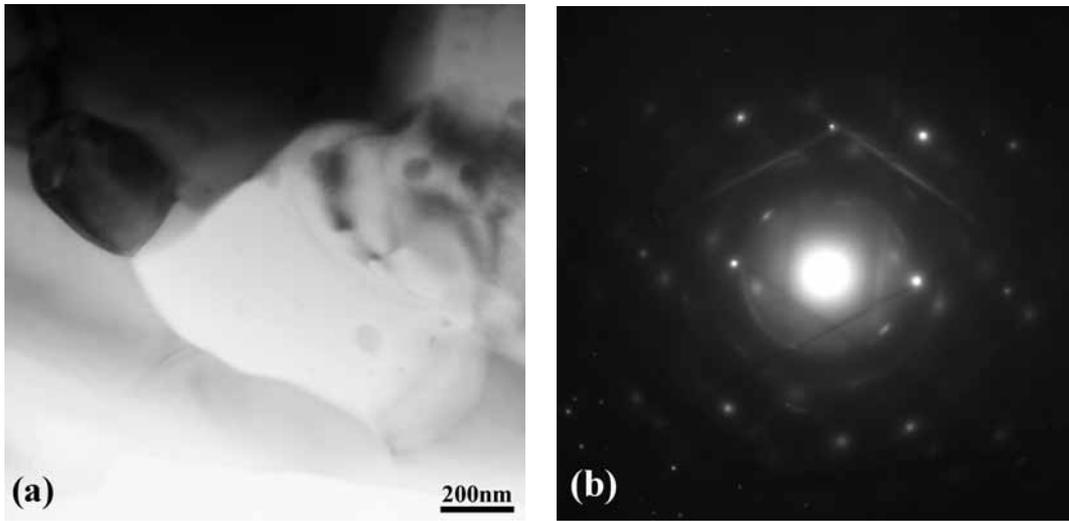


圖 3-65 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-1

(a) bright field image (b) diffraction pattern

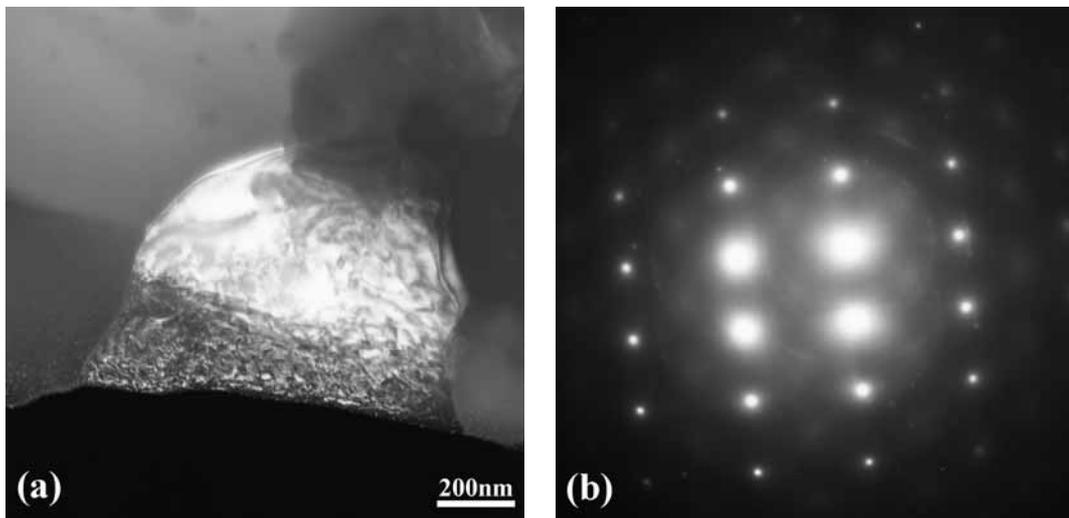


圖 3-66 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(2)

(a) dark field image (b) diffraction pattern

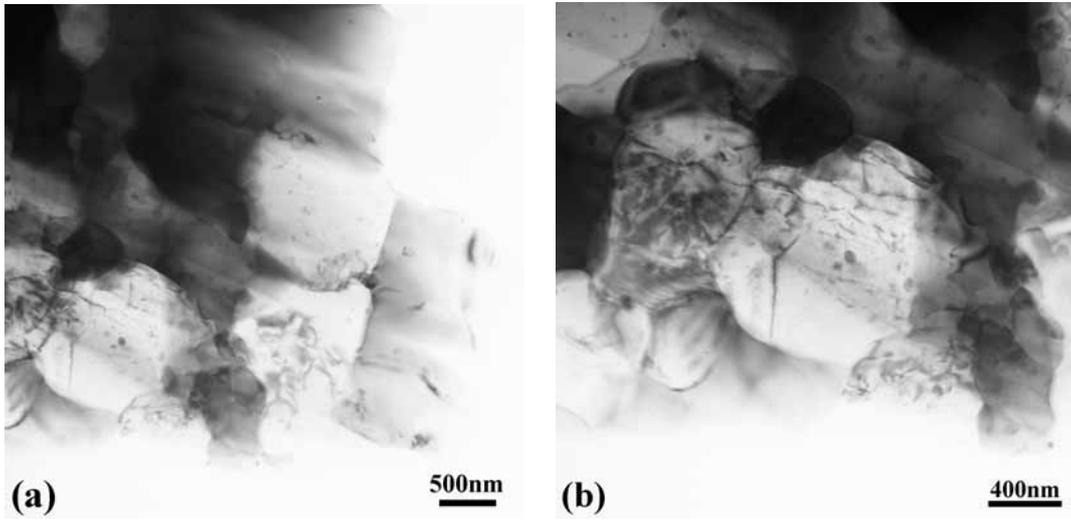


圖 3-67 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(3)

(a) dark field image (b) dark field image

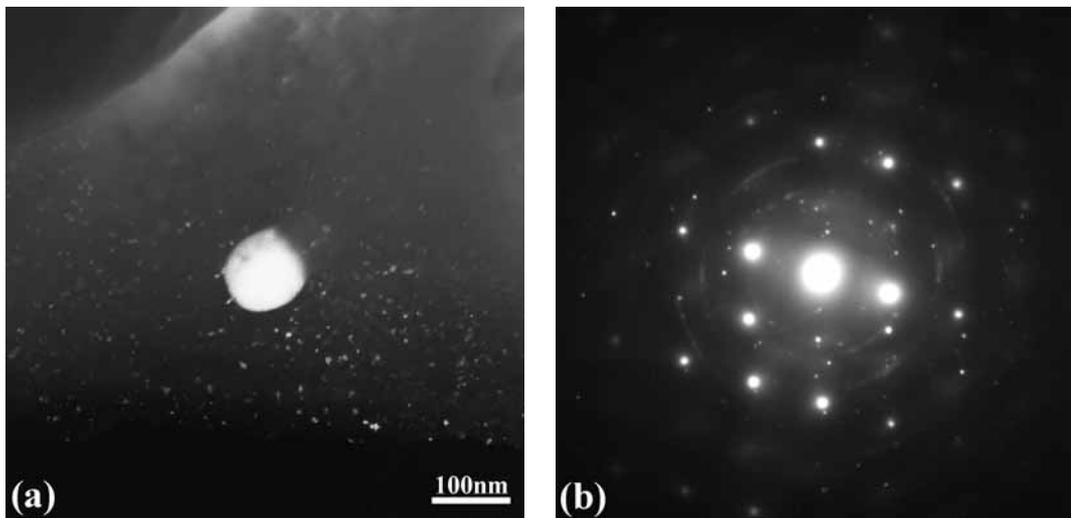


圖 3-68 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(4)

(a) dark field image (b) diffraction pattern

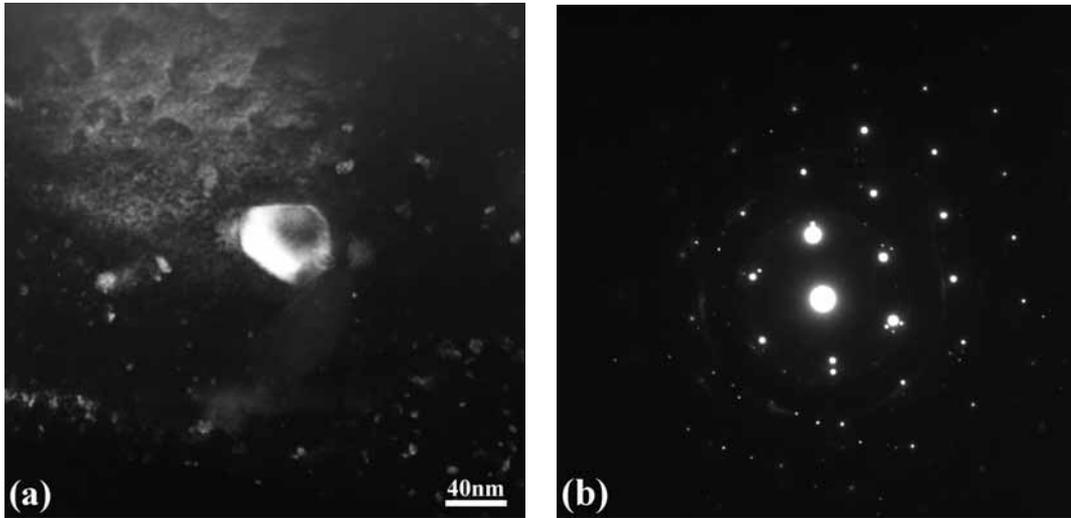


圖 3-69 $Mg_{50}Al_{20}Zn_{30}$ 經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(5)

(a) dark field image (b) diffraction pattern

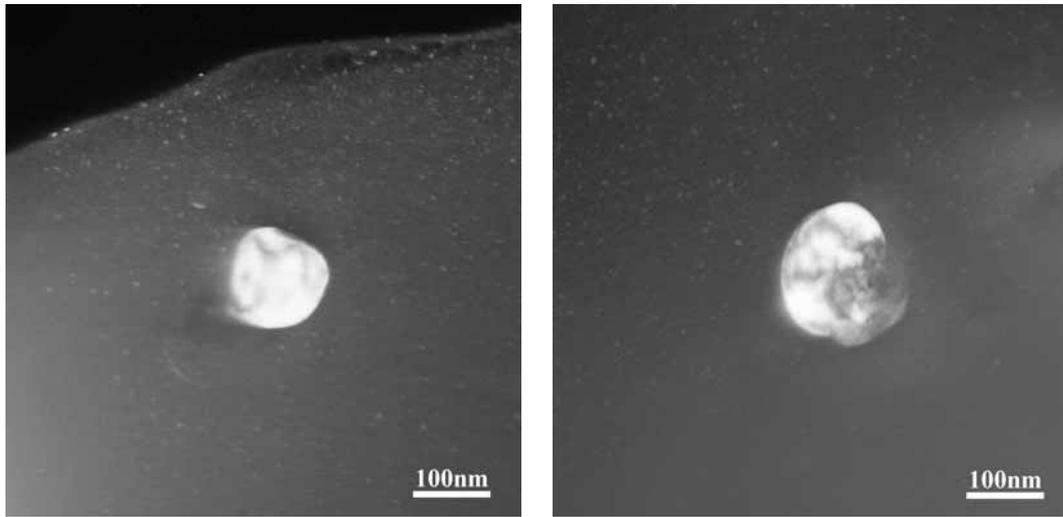


圖 3-70 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(1)

(a) dark field image (b) dark field image

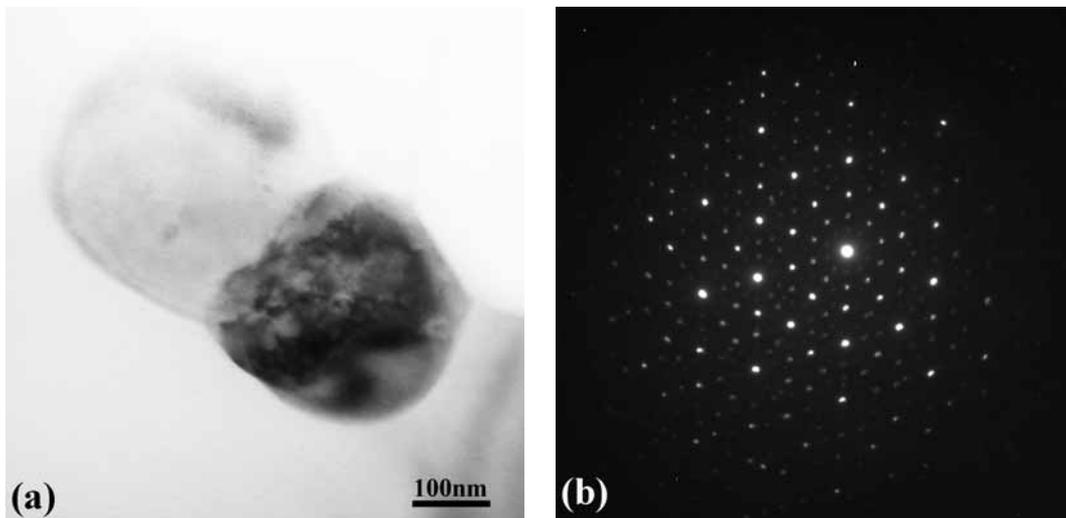


圖 3-71 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(2)

(a) bright field image (b) diffraction pattern

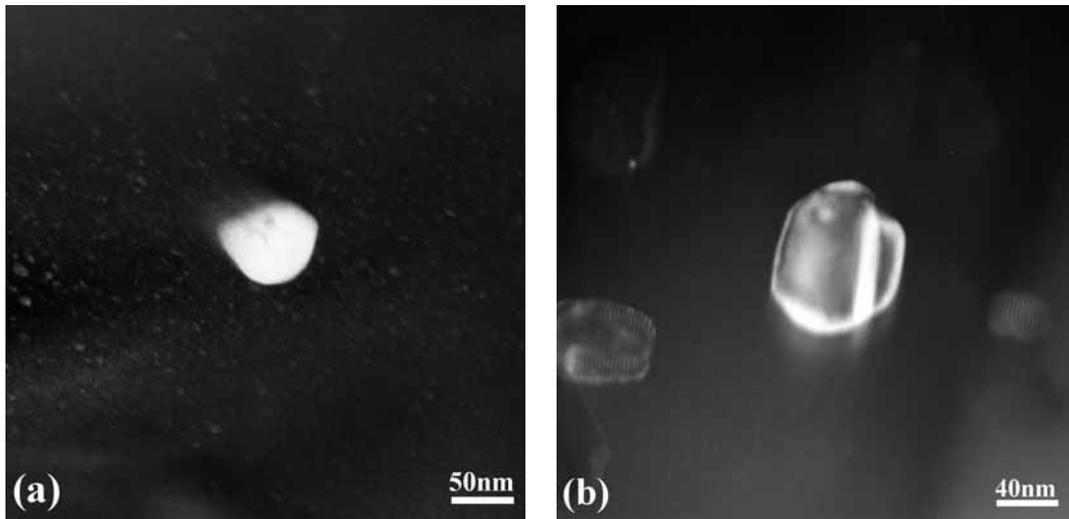


圖 3-72 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(3)

(a) dark field image (b) dark field image

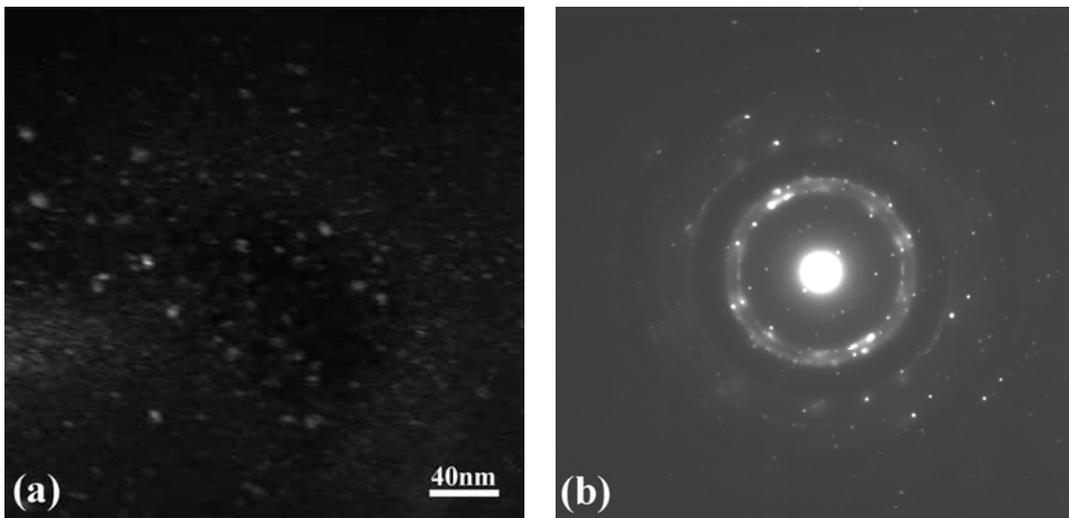


圖 3-73 Mg_{37.5}Al₂₅Zn_{37.5}經摩擦旋轉攪拌製程之TEM-(4)

(a) dark field image (b) diffraction pattern