

# 金屬之熱加工軟化及退火硬化

## Elevated Temperature Strain Softening and Anneal Hardening in Alloys

楊智富\* 詹育碩 蕭勝元 李明峰 葉秉洋

Chih-Fu Yang\*, Yu-Shuo Chan, Sheng-Yuan Hsiao, Ming-Feng Li and Ping-Yang Yeah

Department of Materials Engineering, Tatung University

### 摘要

本研究利用三種鋅鋁合金，包括微雙相鋅-22 wt.% 鋁及擬單相之鋅-95 wt.% 鋁( $\alpha$  相)與鋅-1 wt.% 鋁( $\beta$  相)，探討其在 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度區間是否及如何發生加工軟化行爲與退火硬化行爲。藉由示差掃描熱卡計(DSC)、微硬度、及壓縮測試，並且配合掃描式電子顯微鏡(SEM)微觀組織之觀察，探討三種合金內之 $\alpha$ 相與 $\beta$ 相之微觀結構與加工軟化及退火硬化的關係。研究結果顯示，在 $-10^{\circ}\text{C}$ 至 $250^{\circ}\text{C}$ 之溫度區間含大量 $\beta$ 相之鋅鋁合金會出現加工軟化之現象，而軟化後之鋅鋁合金在後續高溫退火時會出現退火硬化之現象。由實驗結果分析得知，加工軟化之機構乃是熱加工時之動態再結晶(DRX)所導致之軟化行爲，而具備高角度晶界之極細 $\beta$ 相晶粒可促進動態再結晶，而加強加工軟化之效果。另一方面，退火硬化之機構則是藉由退火來粗化這些極細 $\beta$ 相晶粒，阻礙動態再結晶所導致之軟化，回復材料正常強度。

爲進一步驗證加工軟化與退火硬化對鋅鋁合金之應力-應變行爲，本研究針對壓縮實驗所得結果提出一「複合應力-應變圖形」模型來解析鋅-22 wt.% 鋁合金內所發生之結構變化，對應於此「複合應力-應變圖形」，鋅鋁合金內 $\beta$ 相所發生之塑性變形行爲、動態再結晶(應變軟化)行爲與粗化(退火硬化)均得以清楚辨別。

**關鍵詞：**加工軟化、退火硬化、鋅鋁合金、動態再結晶。

### Abstract

In this study three Zn-Al alloys, namely the micro-duplex Zn-22 wt.% Al, pseudo-single  $\alpha$  phase Zn-95 wt.% Al and pseudo-single  $\beta$  phase Zn-1 wt.% Al, were used for the elevated temperature strain softening and anneal hardening studies. The microstructure, hardness and compression S-S curves of these Zn-Al alloys were studied by using differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), microhardness measurements and compression tester. The results showed the occurrence of a strain softening phenomenon in Zn-Al alloys containing a substantial amount of  $\beta$  phase in the temperature range from  $-10^{\circ}\text{C}$  to  $250^{\circ}\text{C}$  and an anneal hardening behavior in the strain softened Zn-Al alloys upon annealing. The mechanism of the strain softening behavior was found to be a dynamic recrystallization (DRX)-induced softening during hot working, which can be facilitated by the formation of ultra-fine  $\beta$  grains with high-angle-boundaries; the mechanism of the anneal hardening behavior, on the other hand, was found to be the annihilation of the ultra-fine  $\beta$  grains by a high temperature grain coarsening treatment to retard the

occurrence of the DRX-induced softening and to restore the “normal strength” of the alloy.

A composite stress-strain curve model was proposed in this study to resolve the strain softening and anneal hardening behaviors in the dual-phase Zn-22 wt.% Al alloy. By using this model detailed information regarding to the deformation, the DRX (i.e. the strain softening) and the grain coarsening (i.e. the anneal hardening) behaviors in the  $\beta$  phase can be disclosed.

**Keywords:** strain softening; anneal hardening; Zn-Al alloys; dynamic recrystallization.

## 1. 前言

本研究主要在探討新發現的加工軟化<sup>(1,2)</sup>及退火硬化現象，相關學理還未在任何文獻發表過，在之前大同輕金屬實驗室之研究，發現晶粒大小、預應變能、測試溫度和應變速率這些條件對加工軟化及退火硬化有顯著的影響。以鋅-22 wt.% 鋁合金為例<sup>(3)</sup>，當其發生加工軟化時，會伴隨超塑性的產生，且其塑性變形之活化能小於晶界擴散所需之活化能，猜測熱加工時動態再結晶所形成之極細晶粒導致加工軟化<sup>(4)</sup>；而另一方面，退火可能導致晶粒成長而阻礙加工軟化，此便是退火硬化。儘管加工軟化及退火硬化在初步實驗已發現此現象，但此機制仍需較完整的研究探討。

## 2. 實驗步驟

本研究使用純度 99.7% 的鋁和 99.99% 的鋅製備 Zn-1Al、Zn-22Al、Zn-95Al 合金，依合金比例在大氣下熔煉成 450×300×35mm 的鑄錠，而經 380°C，48 小時之均質化處理後，熱軋至不同之指定厚度，接著經由以下之熱機處理，進行加工軟化及退火硬化研究。

加工軟化研究之熱機處理如下：不同厚

度的 Zn-22Al 合金經(i)380°C 一小時固溶處理、淬火至-10°C 的水槽，(ii)在-10°C 下放置 24 小時，續放置於 200°C 之油槽 24 小時來粗化晶粒，(iii)在-10°C 下軋壓至預應變量為 0%、30% 和 60%。退火硬化研究中，選有預應變之 Zn-1Al 合金在 25°C 和 250°C 下恆溫退火 24 小時。

## 3. 結果與討論

經-30°C、30%預應變量之鋅鋁合金經 DSC 量測，由圖一可知，Zn-95Al、Zn-1Al、Zn-22Al 分別在 337°C、-12°C、-14°C 有明顯放熱峰，顯示富鋁相 ( $\alpha$ ) 之再結晶發生在 337°C，而富鋅相 ( $\beta$ ) 在-12°C 至-14°C 之間。

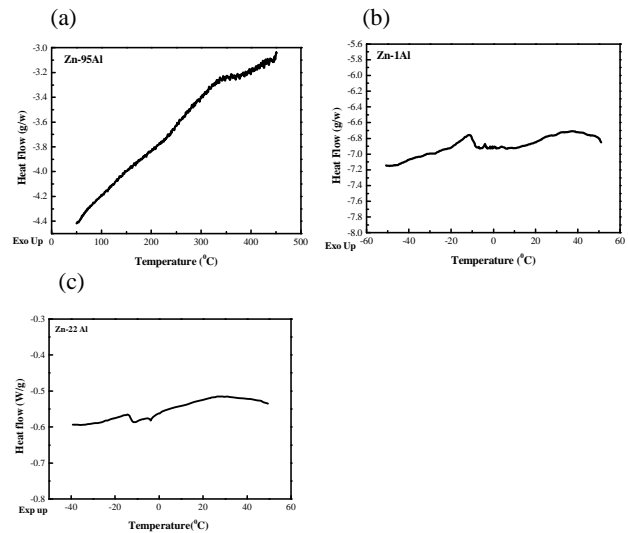


Fig.1 (a) DSC curve of a cold worked (a) Zn-95 wt.% Al ( $\alpha$  phase), (b) Zn-1 wt.% Al ( $\beta$  phase), (c) Zn-22 wt.% Al (dual phase) alloys.

圖二顯示預應變對試片的影響，Zn-95Al 的硬度值隨預應變量增加而增加，但相反的，Zn-1Al、Zn-22Al 的硬度值卻隨預應變量增加而減少。由於  $\beta$  相的再結晶溫度約在-10°C 附近，因此其動態再結晶在室溫下就會發生，導致加工軟化。此証實微雙相 Zn-22Al 之加工軟化現象，係由  $\beta$  相動態再結晶所貢獻。由於動態再結晶是一般金屬熱加工（包括熱軋）時常見的行爲，因此可預期的「熱加工軟化」現象會普遍發生於各類金屬之熱加工過程。

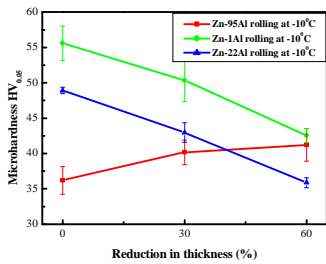


Fig. 2 Variation in hardness of Zn-95 wt.% Al, Zn-22 wt.% Al, and Zn-1 wt.% Al alloys by mechanical rolling at selected reductions in thickness.

由圖三得知，各預應變之鋅鋁合金在室溫下退火，其微硬度值並未發生明顯改變。由圖四得知，在 250°C 下退火，Zn-95Al ( $\alpha$  相) 的硬度值會隨退火時間增加而減少，但在 Zn-1Al、Zn-22A (含  $\beta$  相) 則會有退火硬化現象。顯然地 Zn-1Al、Zn-22Al 合金在退火時其  $\beta$  相會晶粒粗化，而退火硬化的機制，就是用高溫退火來粗化這些超細  $\beta$  相晶粒，抵消其動態再結晶所導致軟化的發生，恢復正常強度。

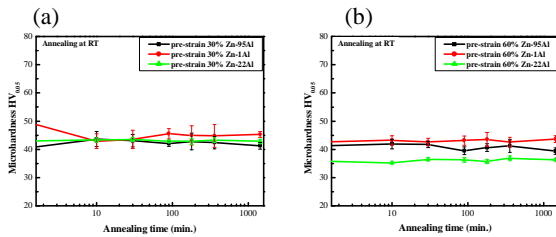


Fig. 3 Effect of post-annealing at room temperature on the hardness of Zn-Al alloy specimens pre-strained at -10°C to strains of (a) 30% and (b) 60%.

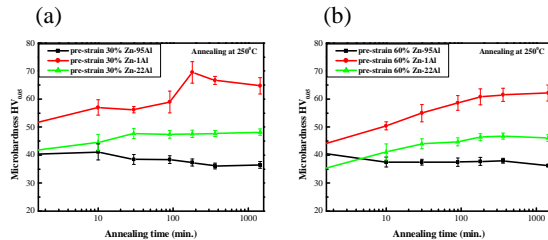


Fig. 4 Effect of post-annealing at 250°C on the hardness of Zn-Al alloy specimens pre-strained at -10°C to strains of (a) 30% and (b) 60%.

由圖五得知 Zn-22Al 合金，在室溫下之快速與慢速壓縮試驗，由於「完成再結晶所需時

間」之對應的應變量  $\epsilon_x$  大於「啟動再結晶所需之臨界應變量」 $\epsilon_c$ ，故其應力對應變曲線 (S-S 曲線) 呈現單峯型態之軟化行為。在預應變量 (pre- $\epsilon$ ) 為 60% 時，由於較大的預應變造成  $\epsilon_c$  的減小，而使 DRX 軟化較預應變量較少者 (0%、30%) 提早發生。

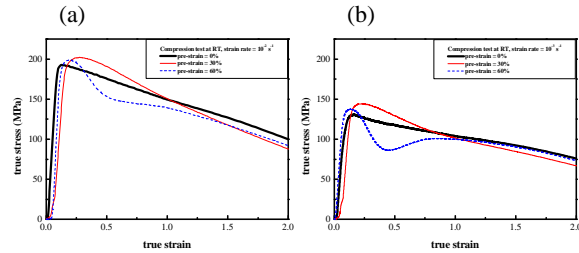


Fig. 5 Compressive flow curves of Zn-22 wt.% Al alloy tested at room temperature under initial strain rates of (a)  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

由圖六 Zn-22Al 合金在 250°C 下之快速與慢速壓縮試驗結果得知，有預應變之 Zn-22Al 在快速和慢速壓縮試驗下，S-S 曲線皆呈現  $\epsilon_x < \epsilon_c$  之「振盪型態」之 DRX 軟化，且預應變量越大的試片，由於含有較多的超細晶粒，整體應力值較低。此外還可觀察到在 250°C 下無論快速或慢速壓縮，雖然材料發生加工軟化，但同時也會因後續的晶粒粗化而退火硬化，且「退火硬化發生前所需時間」對應的應變量延遲  $\epsilon_{\text{on-set}}$  會隨著預應變量及應變速率的不同而改變。一般而言  $\epsilon_{\text{on-set}}$  會隨著預應變量及應變速率的增加而增加，換句話說，隨著預應變量及應變速率的增加，將可延遲退火硬化之發生。

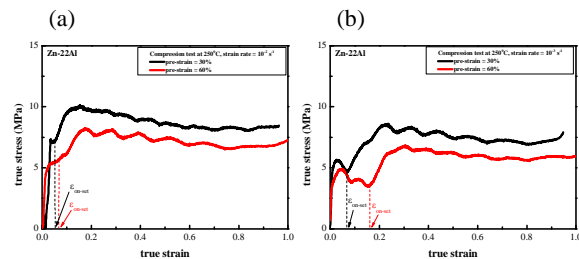


Fig. 6 Effect of the pre-strain on the compressive flow curve of Zn-22 wt.% Al alloy tested at 250°C under initial strain rates of (a)  $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  and (b)  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

由圖五及圖六 S-S 曲線變化情形，可推測出金屬熱加工時所發生之結構變化，因此本研究提出一「複合應力-應變曲線」模型，來解析 Zn-22Al 合金動態再結晶導致軟化機制，和晶粒粗化導致的退火硬化機制，藉由此模型，金屬在高溫熱加工時所發生之結構變化得以清楚辨別。此模型係將金屬熱加工時之 S-S 曲線分解為(i)「加工軟化」S-S 曲線及(ii)受延遲之「退火硬化」S-S 曲線。以下將以「複合應力-應變曲線」模型解析圖六之 S-S 曲線。

根據「複合應力-應變圖形」概念，圖六之 S-S 曲線為包含(i)「加工軟化」S-S 曲線及(ii)受延遲之「退火硬化」S-S 曲線所複合而成，如圖七及圖八所示。圖七顯示 Zn-22Al 於高溫慢速壓縮時，預應變量較高(60%)之 Zn-22Al 合金相較於預應變量較低(30%)之 Zn-22Al 合金，其退火硬化之延遲 ( $\epsilon_{on-set}$ )會較長；其原因

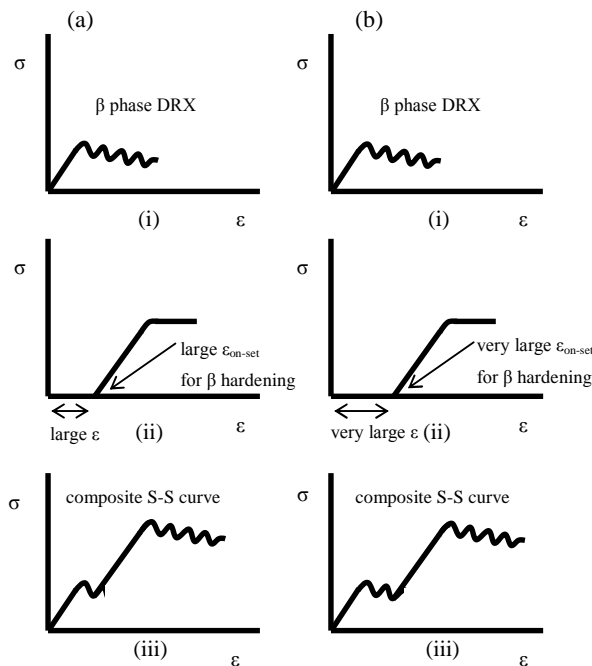


Fig. 7 Schematic diagram showing the construction of composite S-S curve in (a) 30% and (b) 60% pre-strained Zn-22 wt. % Al specimens tested at 250°C under a low initial strain rate condition ( $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) by the overlap of (i) an oscillatory type flow pattern due to DRX in  $\beta$  phase and (ii) a deferred strain hardening flow pattern due to grain coarsening to from (iii) a composite S-S curve.

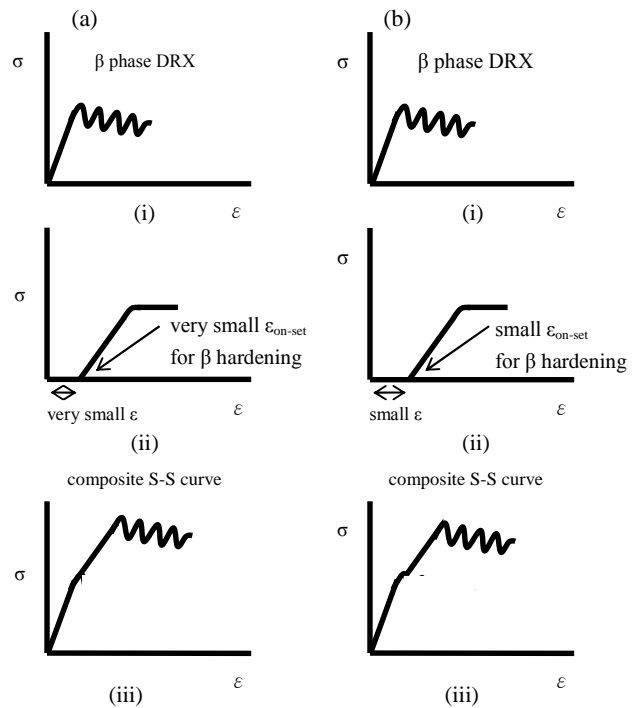


Fig. 8 Schematic diagram showing the construction of composite S-S curve in (a) 30% and (b) 60% pre-strained Zn-22 wt. % Al specimens tested at 250°C under a high initial strain rate condition ( $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) by the overlap of (i) an oscillatory type flow pattern due to DRX in  $\beta$  phase and (ii) a deferred strain hardening flow pattern due to grain coarsening to from (iii) a composite S-S curve.

乃是因為預應變高者，經動態再結晶軟化後含有較多  $\beta$  相超細晶粒，故其持續軟化之現象較持久，導致退火硬化之延遲 ( $\epsilon_{on-set}$ ) 會較長；而在其晶粒粗化(退火硬化)之過程中，動態再結晶還是會持續發生。同理圖八，Zn-22Al 於高溫慢速壓縮時，預應變量 30% 會比預應變量 60% 更早發生退火硬化。比較圖七及圖八之相同預應變量不同應變速率之「複合應力-應變曲線」可發現應變速率慢者，有更多的時間來進行動態再結晶，其退火硬化之延遲  $\epsilon_{on-set}$  較大。

#### 4. 結論

1. Zn-95Al、Zn-1Al、Zn-22Al 的再結晶溫度各為 337°C、-12°C、-14°C。

- 2.加工軟化發生在 Zn-1Al、Zn-22Al 合金，溫度範圍在-10°C至 250°C間，加工軟化之機構乃熱加工時之動態再結晶所導致之軟化行為，其有助於超細  $\beta$  相晶粒生成。
- 3.退火硬化發生在 Zn-1Al、Zn-22Al 合金，退火硬化之機則是藉由退火來粗化動態在結晶所產生之超細  $\beta$  相晶粒，阻礙動態再結晶所導致之軟化，恢復材料正常強度。
- 4.本研究提出一「複合應力-應變曲線」模型，來解析 Zn-22Al 合金動態再結晶導致軟化機制，和晶粒粗化導致的退火硬化機制，藉由此模型，金屬在高溫熱加工時所發生之結構變化得以清楚辨別。

#### 參考文獻

- (1) Thomas H. Courtney, *Mechanical behavior of materials*, international edition (1990), pp. 310-316
- (2) C. Rentenberger, H.P. Karnthaler, *On the origin of work softening of Ni3Al deformed along [001] above the peak temperature*, Journal of Materials Science and Engineering A319-321 (2001) pp.347-351
- (3) Tsutomu Tanaka, Koichi Makii, Atsumichi Kushibe, *Capability of superplastic using Zn-22Al eutectoid alloy*, Journal of Scripta Materialia 49 (2003) pp.361-366
- (4) Taku Sakai, *Dynamic recrystallization microstructures under hot working conditions*, Journal of Materials processing Technology 53 (1995) pp.349-361

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledged the financial support of this research by Tatung University under contract B94-T10-082.