

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

傳統難硬鋁合金之真空硬鋁低熔點填料金屬開發 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 95-2221-E-002-120-
執行期間：95年08月01日至96年07月31日
執行單位：國立臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

計畫主持人：莊東漢

計畫參與人員：計畫參與人員：王宣勝、紀志堅、詹峻賢

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 96 年 12 月 11 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫 成果報告
 期中進度報告

傳統難硬鋁合金之真空硬鋁低熔點填料金屬開發

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 95-2221-E-002-120-

執行期間：2006年08月01日至2007年07月31日

計畫主持人：莊東漢（國立台灣大學 材料系 教授）。

共同主持人：

計畫參與人員：王宣勝、紀志堅、詹峻賢。

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

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

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立台灣大學 材料科學與工程學系

中 華 民 國 2007 年 12 月 11 日

一、中文摘要

本研究針對 2024、6061 及 7075 三種鋁合金棒材施以硬鐸，填料採用自行熔煉的八種不同比例的鋁、矽、銅、鍺四元合金。實驗結果顯示 6061 鋁合金以八種不同比例的鋁、矽、銅、鍺四元合金填料金屬，在最佳之硬鐸參數下鐸接後，其強度相近；2024、7075 鋁合金則以高矽、鍺比例之填料金屬硬鐸後之強度較優，低矽、鍺比例之填料金屬，由於其液相線溫度與 2024、7075 合金母材熔點過於接近，導致幾乎無法硬鐸接合。另外，2024、6061 及 7075 三種鋁合金在硬鐸後母材之強度與硬度均會下降，這是由於該三種材料均屬析出硬化型鋁合金，鐸接後建議可再實施熱處理以恢復其機械性質。

關鍵詞： 鋁合金、硬鐸、低熔點填料

二、英文摘要

This study is concerned with developing low-melting-point filler metals for brazing traditionally unbrazable aluminum alloys. For this purpose, Al 2024, 6061 and 7075 alloys have been brazed with 8 different filler metals containing Al, Si, Cu, and Ge elements. Experimental results reveal that the bonding strength of Al6061 brazed with various fillers are similar. Al2024 and Al7075 bonded with high Si and Ge- fillers show superior strength. The strength and hardness of Al2024, 6061 and 7075 alloys are decreased after brazing.

Keywords: Al-alloys, brazing, low-melting-point fillers.

三、研究背景與目的

本研究主要目標在於開發較低熔點的鋁合金硬鐸填料，並希望此填料能滿足以下三個條件：

1. 熔點需低於母材至少 100°C。
2. 接合強度至少可達傳統 Al-12Si 填料之接合強度。
3. 填料本身具耐蝕性且與母材不會構成明顯的伽凡尼腐蝕效應。

基於上述考量，本研究以 2024、6061 及 7075 鋁合金為母材，開發適合於這三種母材的硬鐸接合之低熔點填料合金，並評估此填料配合現有低熔點商用腐蝕性鐸藥於硬鐸上之適用性。

依據美國鐸接學會的定義，硬鐸必須具備下列三個條件：

1. 工件硬鐸接合時，母材不熔化。
2. 填料之液相線溫度必須高於 450°C。
3. 填料必須能夠潤濕(wetting)母材表面，且可藉由毛細作用將熔融填料吸入接合

面，經擴散及冶金作用後，將工件冷卻而達到接合的目的。

一般而言，鋁及鋁合金由於易生成安定性的氧化物，因此鋁及鋁合金硬鐸技術主要可分為鐸藥硬鐸法及無鐸藥硬鐸法兩大類。基本上鐸藥硬鐸法皆是在大氣中實施硬鐸，而為避免母材表面氧化層對硬鐸接合的不良影響，需將鐸藥塗抹在母材接合面上，藉以破壞母材表面氧化層及提升填料對母材的潤濕性，其大致流程包含前處理，硬鐸及後處理，而無鐸藥硬鐸法因在真空或保護氣體下實施硬鐸，惟於硬鐸前需特別注意工件表面的氧化層清除及脫脂處理。

表 3.1 鋁及鋁合金硬鐸性比較

材料	硬鐸性	熔融溫度範圍(°C)	最高硬鐸溫度(°C)
純鋁	V	660	650
1050	V	646~657	636
1100	V	643~657	633
1200	V	643~657	633
2014	B	510~638	—
2017	B	513~641	—
2024	B	502~638	—
3003	V	643~654	633
3004	G	629~654	619
5005	G	632~654	622
5050	G	624~652	614
5052	P	593~649	583
5083	B	579~641	—
5056	B	568~638	—
5154	P	593~643	583
6061	G	593~652	583
6N01	G	615~652	605
6063	V	616~654	606
6151	G	588~649	578
6951	V	616~654	606
7003	G	615~650	605
7005	G	607~646	587
7075	B	477~635	—

- ※ V—Very good，硬鐸性非常好。
- G—Good，硬鐸性好。
- P—Possible，適當條件下，才可硬鐸。
- B—Bad，硬鐸極困難。

四、鋁及鋁合金硬鐸填料

目前商用之鋁及鋁合金硬鐸填料中，都以 Al-Si 成分為主，Si 加入鋁中可以降低填料的熔點，但延性則會降低，另外，若填料之液相線溫度與合金母材熔點過於接近時，將導致許多問題發生，不僅造成一些低熔點鋁合金無法施行硬鐸接合，且常造成許多實驗硬鐸製程上的問題，其中最令業界困擾的是因硬鐸爐均溫控制不易，而造成工件局部溶解及硬鐸接合失敗，這對於大型或較複雜的硬鐸接合件尤其嚴重。由 Al-Si 二元合金相平衡圖中，其共晶點成分為 Al-12.5wt% Si，共晶溫度為 577°C，目前所發展的商業性鋁合金填料，通常皆使用鋁矽共晶成分附近之組合。一般適當填料的選擇，有以下原則可供參考：

1. 施行火焰硬鐸時應選擇液相線溫度遠低於母材及熔融溫度範圍較寬之填料。
2. 當鐸道(joint)間隙較小時，應使用熔融溫度範圍較窄的填料，相反的，鐸道間隙較大時，則應使用熔融溫度範圍較寬的填料，使得在較低溫度時填料即能熔融流動。
3. 熔融溫度範圍較窄的填料具有減少硬鐸加熱時間、降低填料與母材之擴散程度及減少鐸道完全佈滿填料之前即產生填料部分固化的情形，一般爐內硬鐸及濕硬鐸尤適合使用窄熔融溫度之填料。

五、鋁及鋁合金之硬鐸鐸藥

在大氣硬鐸過程中，鐸藥扮演一個重要的角色，鐸藥的功能有：

1. 去除母材表面的 Al_2O_3 層。
2. 防止鐸道及其周圍區域再氧化。
3. 降低填料的表面張力，使填料易在母材上潤濕。

一般認為鐸藥所以會促進鋁及鋁合金硬鐸的原因，是假設在高溫硬鐸過程中，鋁及鋁合金的熱膨脹係數與母材表面的 Al_2O_3 層不同導致母材與氧化膜間產生極端微細的裂縫，此時鐸藥會在此極端微細的裂縫區域發生作用，而使裂縫逐漸擴展，最後造成整個氧化膜與母材分離。

鋁及鋁合金的鐸藥主要含鹼金屬鹵化物，其中以氯化物及氟化物為主，一般專利性鐸藥則會添加氟化鋁、Cd、Co、Cu、Sb、Pb、Zn、Sn、Si、Fe、Mn、稀有元素與貴金屬等。一般鐸藥設計上有幾點須注意：

1. 鐸藥熔點需稍低於填料金屬的熔點。
2. 硬鐸時產的氣體要少。
3. 對金屬產生腐蝕性低。
4. 清洗方便。
5. 價錢便宜。

氟化物本身具有極佳的活性，是去除氧化層的主要物資。然而氟化物的添加會導致鐸藥的熔點升高，且對母材具有腐蝕性，因此一般在大氣硬鐸後尚須對鐸件施行清洗工作，以避免殘存鐸藥對工件發生腐蝕等不利的影響。基於以上因素，加拿大鋁業公司於 1976 年成功開發出無腐蝕性的鋁合金硬鐸鐸藥並命名為 Nocolok 鐸藥，其固相線溫度是 $562^{\circ}C$ ，液相線溫度則低於一般硬鐸溫度 $600^{\circ}C$ 。使用 Nocolok 硬鐸具有如下的特性：

1. Nocolok 鐸藥不具吸濕性。
2. 高溫硬鐸時會破壞鋁合金的 Al_2O_3 層，但不會與鋁合金的母材發生反應。
3. 不會腐蝕鋁合金母材，硬鐸後不必清洗。
4. 硬鐸後殘存的鐸藥不溶於水，亦不會影響鋁合金之熱交換率。

以熱交換器而言，經整體評估較一般腐蝕性鐸藥及真空硬鐸為優。

六、硬鐸填料之潤濕性評估方法

基本上鋁及鋁合金的硬鐸性與填料與母材的潤濕性成正比，所謂潤濕是指一體散佈在

一固體表面上時三個不同相間的表面張力呈現平衡狀態。一般實驗方法上是取定量的填料裝置於母材上，然後加熱至填料熔點以上溫度，待填料融化一段時間後，再冷卻凝固，測量填料在母材上之散佈面積或取觀察其中心橫截面，傳統上應用上述方法需要測試許多硬鋸溫度及時間，才能了解何種溫度及時間下可得到最佳的潤濕性，因此有一種接觸角即測技術被發展出來，其優點為可在高溫時透過攝影機或照相系統，拍攝填料在母材表面上潤濕角之連續變化情形，且上述設備亦能與電腦系統相結合並自動即時算出不同溫度及時間之接觸角值，而節省許多摸索的時間。

一些日本學者發展出一種較嚴謹之濕潤性試驗方法，稱之為填隙試驗方法，是以 T 型搭接方式施行硬鋸接合，其中鋸件直立部分(brazing sheet)是一三明治結構，夾心材料(core metal)與底材(base metal)相同皆屬硬鋸母材，而夾層兩側覆材(cladding metal)則為填料，如圖所示。T 型硬鋸件經高溫硬鋸後，填料因熔融而滲入接合縫中，觀察硬鋸件橫截剖面可得到一些潤濕性特性參數如下：

1. 喉部厚度(throat thickness)。
2. 沖蝕深度(erosion depth)。
3. 填隙長度(filled clearance length)。
4. 散佈面積(spread area)。
5. 流動參數(flow factor)。
6. 腿部長度比(leg length ratio)。

當喉部厚度、填隙長度、流動參數及腿部長度比值越大，而沖蝕深度及散佈面積越小時，表示母材與填料間的潤濕及可硬鋸性越佳。

七、低熔點鋁合金硬鋸填料開發

由於目前以 Al-Si 為主要成份之商業化填料合金之液相線溫度與鋁合金母材熔點過於接近，因此有許多低熔點 Al 基填料合金系統被陸續開發及研究(3)，Ge 元素對降低填料熔點的效果雖然非常好，但其成本上較鋁貴 400 倍以上，因此並不適合成為鋁合金硬鋸填料中的主要溶質元素，僅用在用量非常少的半導體封裝鋸料開發上；Cu 元素對降低填料熔點的效果雖較差且易生成脆性的介金屬化合物與降低填料的抗蝕性，但卻是低熔點填料合金開發的主流之一，由於 Cu 元素具有較低的高溫蒸氣壓，因此極適合作為真空硬鋸材料中的主要溶質元素。

八、研究方法與流程



8-1 模座設計與裝配

本研究用之硬鋅模座設計與裝配流程如圖 1-6 所示，硬鋅試棒製作流程如下所示：

- (1) 如圖 8.1.1 所示，紫色為下層定位板，固定鋁合金填料，灰色是底座，讓鋁合金試棒不會滑動，黃色為導柱，固定上層定位板和底座。綠色圓柱為支撐塊，讓上層定位板不會順著導柱向下滑動。
- (2) 如圖 8.1.2 所示，淡藍色為鋁合金試棒，將其準確放入下層定位板之小圓洞內。
- (3) 如圖 8.1.3 所示，小心置放鋁、矽、銅、鍍四元合金填料(紅色小圓形、厚度 0.5mm)於鋁合金試棒之接合處。
- (4) 如圖 8.1.4 所示，置放上層定位板，與下層定位板相同設計，放置後因為有支撐塊支撐著，所以不會再向下滑動。
- (5) 如圖 8.1.5 所示，再放置鋁合金試棒，因有上層定位板，所以試棒可精密對稱接合。
- (6) 如圖 8.1.6 所示，置放頂塊，主要是增加重量，讓鋁合金填料在熔融狀態下，上與下的鋁合金試棒可緊密接合。

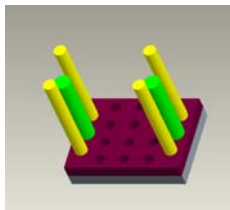


圖 8.1.1.底座定位板導柱與支撐塊

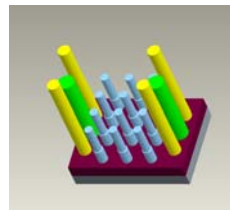


圖 8.1.2. 置放鋁合金試棒

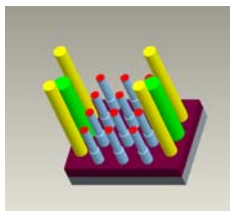


圖 8.1.3.放置硬鋅填料金屬

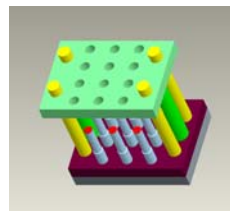


圖 8.1.4.放置上層定位板

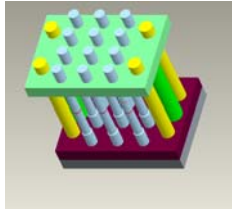


圖 8.1.5.放置上層鋁合金試棒

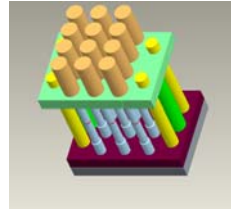


圖 8.1.6.放置配重塊

8-2 製作試棒

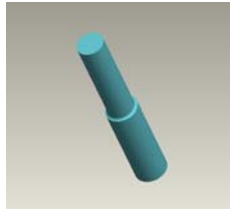


圖 8.2.1 鋁合金試料

製作三種鋁合金試棒 2024、6061 和 7075，尺寸都相同；從表 3.1 中可以找到，2024 試棒的熔融溫度範圍為 502~638°C，6061 試棒的熔融溫度範圍為 593~652°C，7075 試棒的熔融溫度範圍為 477~635°C。

8-3 填料金屬配置

填料均採 Al12Si 母合金與 Al、Si、Cu、Ge 五種成分材料來配置，如表 7.3.1 所示。八種不同比例的鋁、矽、銅、鍺四元合金，其成分分別為 Al7Si20Cu10Ge、Al7Si20Cu15Ge、Al7Si20Cu20Ge、Al7Si20Cu25Ge 及 Al10.8Si10Cu10Ge、Al10.8Si10Cu15Ge、Al10.8Si10Cu20Ge、Al10.8Si10Cu25Ge。

表 8.3.1 填料成份表

填料名稱	Al	Si	Cu	Ge	Si/Al	Al/Si (88/12)		Al	Si	Cu	Ge	alloy (g)	
						x=50(g)	p(g)						q(g)
填料一	0.88	0.12			0.1364								
	0.69	0.07	0.2	0.1	0.1111	50	44	6	10.0000	0.0000	17.1429	8.5714	85.7143
填料二	0.58	0.07	0.2	0.15	0.1207	50	44	6	5.7143	0.0000	17.1429	12.8571	85.7143
填料三	0.53	0.07	0.2	0.2	0.1321	50	44	6	1.4286	0.0000	17.1429	17.1429	85.7143
填料四	0.48	0.07	0.2	0.25	0.1458	50	44	6	0.0000	0.4167	18.3333	22.9167	91.6667
填料五	0.692	0.108	0.1	0.1	0.1561	50	44	6	0.0000	0.8671	6.3584	6.3584	63.5838
填料六	0.642	0.108	0.1	0.15	0.1682	50	44	6	0.0000	1.4019	6.8536	10.2804	68.5358
填料七	0.592	0.108	0.1	0.2	0.1824	50	44	6	0.0000	2.0270	7.4324	14.8649	74.3243
填料八	0.542	0.108	0.1	0.25	0.1969	50	44	6	0.0000	2.7675	8.1181	20.2952	81.1808

8-4 熔煉



圖 8.4.1 熔煉坩鍋

將配好的鋁合金填料放入坩鍋內，升溫至 800~900°C，再藉由攪拌讓填料加速均

溶解。

8-5 試片切割



圖 8.5.1 快速切割機

將熔煉好的鋁合金填料，利用快速切割機將填料切割成厚度 0.5mm 之薄片，放入鋁合金試棒間，進行硬銲接合。

8-6 熔點溫度量測

使用熱差分析儀 DTA (Differential Thermal Analyzer)來測量鋁合金填料的熔點，如圖 8.6.1 所示。

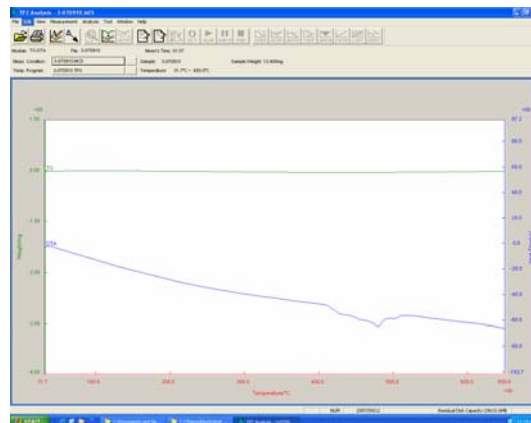


圖 8.6.1 DTA 分析圖

表 8.6.1 DTA 熔點量測表

名稱	熔點
填料一	490~520°C
填料二	480~510°C
填料三	460~490°C
填料四	450~480°C
填料五	500~530°C
填料六	500~530°C
填料七	480~510°C
填料八	460~490°C

8-7 真空接合

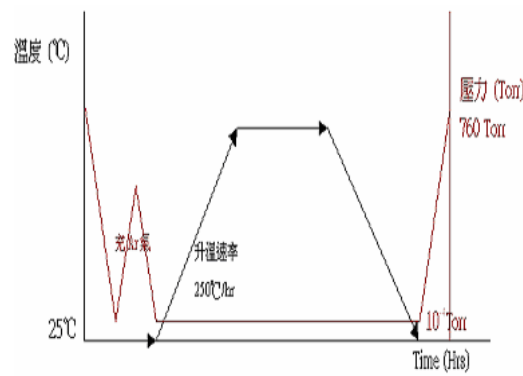


圖 8.7.1 真空硬鋅之溫度、壓力曲線

先將模具放入高壓真空爐內，從正常的大氣壓力，慢慢抽取至 10^{-4} Torr，接著填充氬氣，再抽取至真空至 10^{-4} Torr，然後以每小時升溫 250°C ，慢慢升至填料熔融溫度，等升至鋅接溫度後，持溫 2-10min，最後以爐冷方式降至室溫後，釋放壓力，整個硬鋅過程需約耗時約 10 小時。



圖 8.7.2 真空熔煉爐



圖 8.7.3 真空熔煉爐控制面板

8-8 拉伸試驗

採用 MTS 拉伸試驗機，拉伸速率固定為 $0.1\text{mm}/\text{sec}$ ，夾取試棒兩端來量測硬鋅接合後的強度。

8-9 破斷面與金相觀察

將拉伸斷裂後的試棒，以快速切割機將拉斷的部位切下，以 SEM 觀察其破斷面。另外，也針對未拉伸之焊接好的試棒，切下鋁合金試棒之硬鋅處附近，研磨拋光觀察分析硬鋅接合界面之元素擴散情形。

九、結果與討論

問題一： 使用真空石英管熔煉時，會導致鋁金屬搶了 SiO_2 的氧元素，形成 Al_2O_3 而無法正常熔煉。

解決方案： 改用大氣石墨坩鍋熔煉，雖然大氣熔煉會摻進一些雜質，造成配料成分有些差異，但是卻可以讓各金屬元素彼此融合。

問題二： 真空熔煉時熔點設定過高，造成鋁合金試棒有部分熔解的情形。

解決方案： 設定溫度時，需與填料熔點相當，切勿過高或過低，如有填充氬氣，則設定的溫度需再高出 15°C ，因氬氣會造成爐內溫度降低。

實驗結果顯示 6061 鋁合金以八種不同比例的鋁、矽、銅、鎳四元合金填料金屬，在最佳之硬銲參數下銲接後，其強度相近；2024、7075 鋁合金則以高矽、鎳比例之填料金屬硬銲後之強度較優，低矽、鎳比例之填料金屬，由於其液相線溫度與 2024、7075 合金母材熔點過於接近，導致幾乎無法硬銲接合。2024、6061 及 7075 三種鋁合金在硬銲後母材之強度與硬度均會下降。2024、6061 及 7075 三種材料均屬析出硬化型鋁合金，銲接後建議可再實施熱處理以恢復其機械性質。為確保焊接品質之穩定，本研究選擇幾項會影響焊接品質的參數進行研究，如焊接溫度、持溫時間、及升降溫速率等，再透過各種機械性質的測試，如拉伸測試、拉伸破斷面之 SEM 觀察、微硬度量測、銲接界面金相顯微鏡組織觀察等，可進一步了解其硬銲結構與機械性質的關聯，進而熟悉此類鋁合金材料的硬銲特性與最適切之銲接參數組合。

十、參考文獻

- [1] John E. Hatch, Aluminum-Properties and Physical Metallurgy, Ohio : American Society for Metals, 1984, pp.60-83.
- [2] W. L. Winterbottom, Process Control Criteria for Brazing Aluminum under Vacuum, Weld. J., p.33-39, Oct. 1984.
- [3] I. Okamoto, T. Takemoto, and K. Den, Vacuum Brazing of Aluminum Using Al-12Si System Filler Alloy, Trans. Jpn. Weld. Res. Inst., Vol 5(No.1), p.97-98, 1976.
- [4] AWS, "Brazing Manual", 3rd, 1984, pp.23-81.
- [5] AWS, "Metal Handbook", Vol.2 9th, 1979, pp.44-51.
- [6] AWS, "Standard for Brazing Procedure and Performance Qualification", 1985, p.18.
- [7] AWS, "Welding Handbook", Vol.2. 8th, 1991, pp.381-408.
- [8] AWS, Welding Handbook, Florida: American Welding Society, 1978.
- [9] J. T. Terrill, et al., Understanding the Mechanisms of Aluminum Brazing, Weld. J., Vol 50(No.12), p.833-839, 1971.
- [10] Y. Sugiyama, Brazing of Aluminum Alloys, Weld. Int., Vol 3(No.8), p.700-710, 1989.
- [11] R. Raja and Yogeshwar Sahai, Wetting Behavior in Aluminum-Alumina-Salt Systems, Materials Transactions, JIM, Vol. 38, No.6, p.571-574s, 1997.
- [12] D. E. Schillinger and H. J. Addison, "Relationships among Brazing Defects and Brazing Conditions", Welding Journal, 1975, pp.321-329.
- [13] D. J. Schmatz, "Grain Boundary Penetration During Brazing of Aluminum", Welding Research Supplement, 1983, pp.267-271.
- [14] E. Lugscheider, K. Kiohn and R. Lison, "Strength of High Temperature Brazed Joints-Influence of Brazing Parameters" Welding Journal, 1979, pp.296-300.
- [15] H. Kawase, T. Takemoto, M. Asano, I. Kawakatsu and K. Liu "Study of a Method For Evaluating the Brazeability of Aluminum Sheet," Welding Journal, 1989, pp.369-403.
- [16] J. R. Terrill, "Diffusion of Silicon in Aluminum Brazing Sheet", Welding Research Supplement, 1966, pp.202-209.

- [17] Kent R Van Horn, Aluminum, Ohio: American Society for Metals, 1967, pp.487-492.
- [18] M. M. Schwartz, Interpretive Report on the Mechanical Properties of Brazed Joints, Ohio: SM International, 1987.
- [19] W. Schultze and H. Schoer, "Flux less Brazing of Aluminum," Welding Journal, 1973, pp.615-644.
- [20] W. A. Anderson, Metallurgical Studies of the Vacuum Brazing of Aluminum, Weld. Research Supplement, p.314-318s, Oct. 1977.
- [21] R. Edward, JR. Byrnes, Vacuum Fluxless Brazing of Aluminum, Weld. J., p.712-716, Oct. 1971.
- [22] J. C. Warner and W. C. Weltman, The Fluxless Brazing of Aluminum Radiators, Weld. J., p.25-32, March 1979.
- [23] L. L. Ashburn, Furnace Design Considerations for Aluminum Brazing under Vacuum, Weld. J., p.45-54, Oct. 1983.
- [24] O. R. Singleton, A Look at Brazing of Aluminum-Particularly Fluxless Brazing, Weld. J., p.843-849, Nov. 1970.
- [25] E. P. Patrick, Vacuum Brazing of Aluminum, Weld. J., p.159-163, March 1975.