

含稀土元素之軟錒填料接合鎂合金與鋁合金研究

張世穎^{1,*}、曹龍泉²、柯懿原¹、李俊彥¹

1. 國立雲林科技大學 機械工程系
2. 國立屏東科技大學 材料工程系

Soldering of Magnesium Alloy with Aluminum Alloy Using a Filler Metal Containing Rare-Earth Elements

Shih-Ying Chang^{1,*}, Lung-Chuan Tsao², Yi-Yuan Ke¹, Jun-Yen Lee¹

1. Department of Mechanical Engineering, National Yunlin University of Science & Technology
2. Department of Materials Engineering, National Pingtung University of Science & Technology

摘 要

本研究利用添加稀土元素於 Sn-Ag-Cu 無鉛錒錫中，用以促進錒錫合金於易產生自然氧化之鎂合金與鋁合金表面潤溼，進而提升鎂合金與鋁合金的軟錒接合強度。在沒有使用助錒劑之大氣環境中，利用含有微量混合稀土元素之 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金，可獲得平均接合剪力強度 17.1MPa，明顯高於以無添加稀土元素之 Sn-3Ag-0.5Cu 合金對 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金接合之平均強度 9.8MPa。由於稀土元素與氧具有很高的親和性，能有效置換鎂合金與鋁合金表面之氧化物，進而促進鎂合金及鋁合金與錒錫產生反應，在接合界面上分別形成有 Mg_2Sn 及 $(Ag,Mg)_3(Sn,Al)$ 等介金屬化合物。在 200°C 100 小時熱處理後，以 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金，因界面介金屬層明顯增厚，造成接合平均剪力強度下降至 14.5MPa。

關鍵詞：稀土元素、鎂合金、鋁合金、軟錒

Abstract

The addition of rare-earth elements in an Sn-Ag-Cu lead-free solder was used to improve the wettability of filler metal on magnesium alloy and aluminum alloy and to enhance the bonding shear strengths of the magnesium alloy/ aluminum alloy joints. The soldering process was done without flux in air. An average bonding shear strength of 17.1 MPa was found in the AZ31 magnesium alloy/ 6061 aluminum alloy joint region using Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm filler metal. The average shear strength obtained was higher than the joints for an average strength of 9.8 MPa using Sn-3Ag-0.5Cu filler metal. It is the affinity of rare-earth elements to oxygen that paves the way for replacement of oxides on the magnesium alloy and aluminum alloy and improves the reaction of the solder with magnesium alloy and

aluminum alloy. After aging test at 200°C for 100 hours, Mg₂Sn and (Ag,Mg)₃(Sn,Al) intermetallic compounds in the joints increased and resulted in decreases in the shear strengths down to average 14.5MPa of the AZ31 magnesium alloy/ 6061 aluminum alloy joints.

Keywords: rare-earth element, magnesium alloy, aluminum alloy, soldering

一、 前言

鎂合金是目前常用金屬材料中具有最小的比重，其密度約 1.6 至 1.8g/cm³ 僅約鋁的 2/3。除了質輕的特性外，鎂合金亦具有高的比強度良好的電磁屏蔽性以及極為優異的吸收塑變能量的特性，是以近年來廣泛應用於機械產業，運輸工業及 3C 產品上⁽¹⁾。隨著鎂合金應用不斷推陳出新，其與鋁合金等輕金屬所構成之複合金屬結構，因能發揮各自材料的優越性，克服許多材料的應用限制^(2,3)。然而，鎂和鋁均是十分活潑的金屬，極易與氧反應，使得以熔焊方式接合時 MgO 及 Al₂O₃ 等氧化膜會阻礙兩金屬的接合性，加上大量的 Al₂Mg₃、Al₃Mg₂ 或 AlMg 介金屬化合物生成，於熔接後會造成接合處產生裂紋，變形及偏析等缺陷^(4,6)。在 3C 產品的應用上，為避免因為高溫接合過程產生的變形以及融熔時生成大量脆性介金屬化合物，通常採用操作溫度較低的軟鐸技術。由於鎂合金與鋁合金表面存在的氧化膜會阻礙鐸錫與合金之反應性，尤其是 Al₂O₃ 膜因十分穩定且緻密，在接合過程中不易去除，會造成軟鐸填料無法於合金表面潤濕。接合時若以具有高度腐蝕性的氟化物或氯化物之助鐸劑，雖能有效去除接合面上的氧化層，然而，此高活性的助鐸劑易造成接合件的腐蝕以及環境的污染^(7,8)。在先前的研究指出⁽⁹⁻¹⁴⁾，利用具有獨特的 4f 電子軌域的稀土元素，添加於傳統鐸錫合金中，能有效克服鐸錫於鋁、鎂或銅等易自然氧化的金屬上潤濕。此外，稀土元素因能提升鐸錫的強度與延展性，以及對氧具有很高的親和力，可置換活性金屬於軟鐸接合過程中表面存在的鈍態氧化膜，因此，微量的稀土元素添加於鐸錫合金中，可大幅提升接合的可靠性。由於混合稀土元素，所具有的物理特性，與單一的稀土元素相近，而且價格遠較純稀土元素低廉。故本研究利用在 Sn-Ag-Cu 無鉛鐸錫中添加微量的混合稀土元素，開發鎂合金與鋁合金的軟鐸接合技術，並經由剪力強度試驗及界面微結構分析，瞭解鎂合金與鋁合金的活性軟鐸接合性質，並配合時效處理探討接點耐溫性及界面反應特性。

二、 實驗方法與步驟

本研究所使用之鐸錫合金是以純度 99.99% 以上的錫、銀、銅等元素加上混合稀土元素，依所欲配製之合金比例 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 於高純度的氬氣保護氣氛下，以電弧熔煉方式配製而成。研究採用之混合稀土元素(Mm)其組成為 76.9wt% La、16.2wt% Pr、3.1wt% Ce 及 1.1wt% Nd。為使鐸錫合金成份均勻，合金鐸料均經過兩次以上的重熔。配製完全之鐸錫錠以軋壓機軋軋成厚度約 300μm 之薄片。為了解鐸錫合金之合金組成與其內部微結構，以電子微探分析儀(Electron Probe Microanalyzer, EPMA, JEOL TXA-8600SX)進行金相顯微組織觀察及對其進行成份分析。並利用示差掃描熱量計(Differential Scanning

Calorimetry, DSC)量測鉍錫合金熔融溫度範圍。量測時，先截取約 30mg 的鉍錫合金置於示差掃描熱量計，為避免量測時合金氧化，量測時通以流量 55ml/min 的氬氣氣氛作為保護，以 10°C/min 的升溫速率量測填充合金加熱至 400°C 的熱量變化情形，以確定合金的熔化溫度區間。接合試驗採用之母材分別為 AZ31 鎂合金以及 6061 鋁合金，其化學成份如表 1 所示。接合前先將鎂合金與鋁合金裁切成如圖 1 所示之尺寸，再利用 SiC 砂紙研磨表面以去除切割毛邊及表面氧化層。接合試片浸於丙酮中以超音波震盪清洗後，置於電熱板上加熱，待接合試片表面溫度達 250°C 時，將鉍錫合金置於 AZ31 鎂合金以及 6061 鋁合金接合處，於鉍錫合金完全熔化後將兩接合試片疊合，經約 30 秒的壓合及冷卻後完成試片之接合。接合強度依圖 1 的接合幾何尺寸，於拉伸試驗機(Hung Ta Instrument HT-2402)以 3mm/min 之拉伸速率進行剪力強度試驗。為探討接合件受熱時界面反應對接合強度的影響，一組試片於 200°C 進行 100 小時的時效處理。所有接合試片均利用場發射掃描式電子顯微鏡(Field-Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Philips XL40)進行橫截面之金相顯微組織觀察，並利用電子微探分析儀分析接合界面擴散反應情形。

Table 1、實驗使用之 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金化學組成

	Mg	Al	Zn	Si	Cu	Cr	Mn
AZ31 alloy	Bal.	3.0	1.0	0.02	0.005	--	0.2
6061 alloy	1.10	Bal.	--	0.61	0.25	0.12	0.01

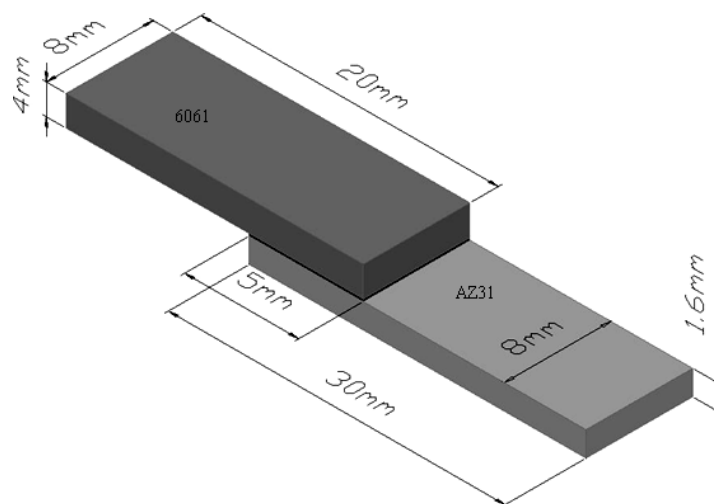


Fig. 1、試片搭接方式及接合剪力強度分析試片幾何尺寸圖

三、 結果與討論

圖 2 為 Sn-3Ag-0.5Cu 合金中添加 0.1wt% 混合稀土元素之鉍錫合金金相顯微組織。鉍

錫合金中存有晶粒尺寸約 10-40 μm 之富錫基底相，以及許多細小析出顆粒。以 EPMA 對金相中細小的亮白顆粒分析，其元素組成爲 Sn : Ag= 23.14 : 76.86 (at%)，依據 Ag-Sn 二元合金相圖⁽¹⁵⁾及元素比例，可推斷此細小顆粒爲 Ag_3Sn 介金屬。圖 3 爲 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 合金之 DSC 熱分析曲線，由圖中可見其在 221.5 $^{\circ}\text{C}$ 處有一明顯的放熱峰，由此熱分析結果可獲得合金之固相線溫度爲 220.2 $^{\circ}\text{C}$ ，液相線溫度爲 221.5 $^{\circ}\text{C}$ ，固-液相溫度差僅 1.3 $^{\circ}\text{C}$ ，十分接近合金之共晶組成。

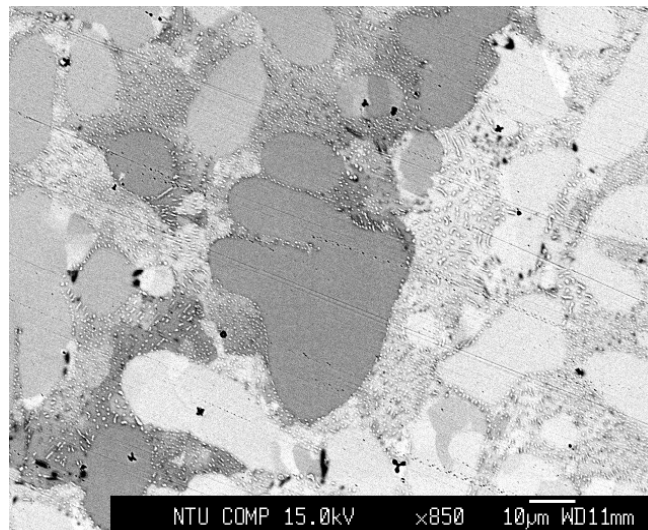


Fig 2、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 銲錫合金金相顯微組織

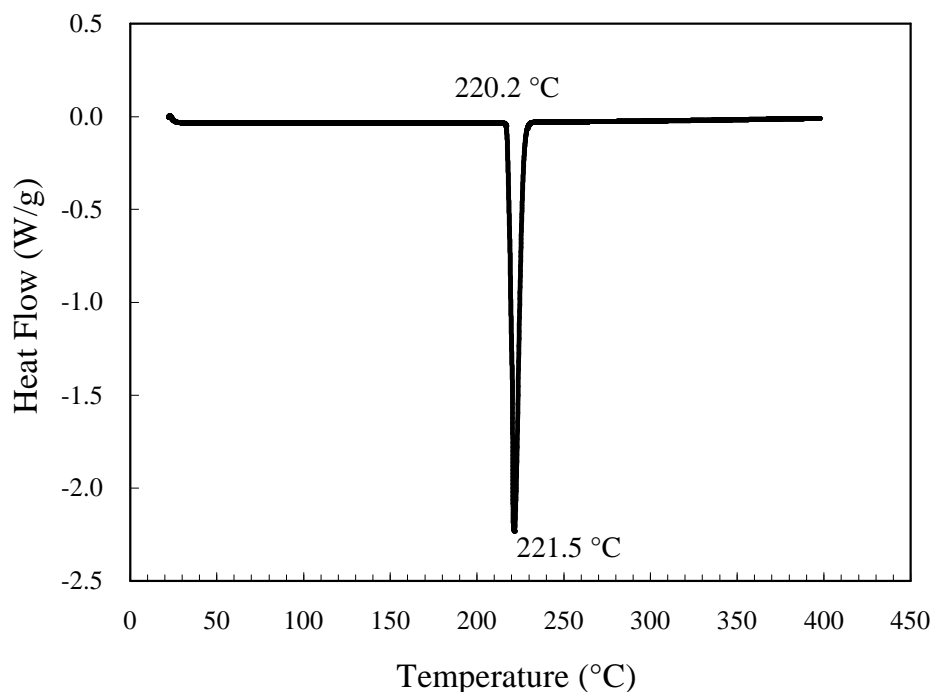


Fig. 3、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金合金之 DSC 熱分析曲線

使用 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金，經多次接合剪力強度試驗，獲得其平均接合剪力強度為 17.1MPa，最大測試值為 25.8MPa，最小之剪力強度值為 9.7MPa。此接合結果與沒有添加稀土元素之 Sn-3Ag-0.5Cu 錒錫合金接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金有明顯較高的接合剪力強度，添加稀土元素可提升平均剪力強度約 8MPa 左右。接合試片經 200°C 持溫 100 小時的時效處理後，其接合平均剪力強度降為 14.5MPa，最大測試值為 18.8MPa，最小值為 9.2MPa。由圖 4 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金之剪力強度，可明顯看出時效處理後接合強度略為下降，時效處理前後之接合剪力強度試驗標準偏差分別為 6.1 及 3.8MPa。

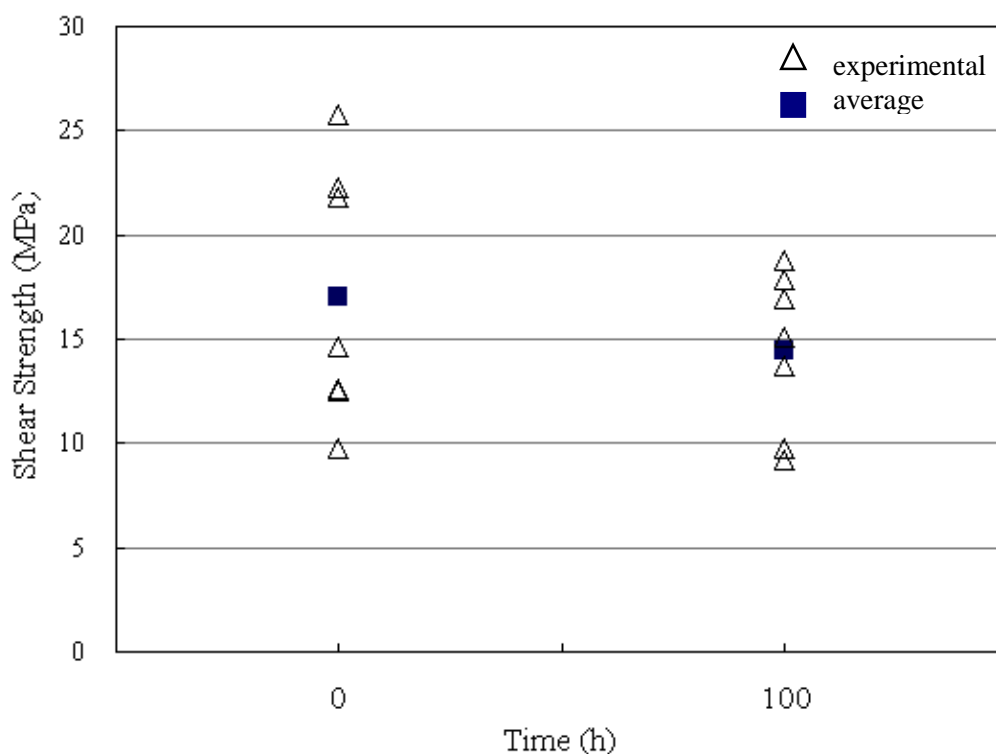


Fig. 4、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金之接合剪力強度

圖 5(a)及(b)分別為未經時效及經 200°C 持溫 100 小時的時效處理後之接合界面金相顯微組織。由圖 5(a)可觀察到即使在未時效處理，以 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金，在錒錫與鎂合金界面有明顯反應層形成。以 EPMA 對此反應層進行成份分析，獲得其元素比例 Sn:Mg = 38.7:61.3(at%)，根據 Mg-Sn 相圖⁽¹⁵⁾及其元素比，可以確定此反應層為 Mg₂Sn 介金屬。在鋁合金與錒錫界面上以及錒錫合金內部，有一些不規則形狀之介金屬化合物，如圖 5(a)標示 1 及 2 處，以 EPMA 分析獲得其元素比分別為 Sn:Ag:Al:Mg = 9.4:49.8:21.3:19.4 及 Sn:Ag:Al:Mg = 14.9:47.6:12.1:25.4，按其元素比應為(Ag, Mg)₃(Sn, Al)介金屬相。當接合試片在 200°C 進行 100 小時的時效處理後，在錒錫與 AZ31 鎂合金界面上形成有約 10µm 厚的 Mg₂Sn 介金屬層，由於 Mg₂Sn 的脆性介金屬在時效後成

長造成界面脆化，亦使得時效處理後接合剪力強度的下降。

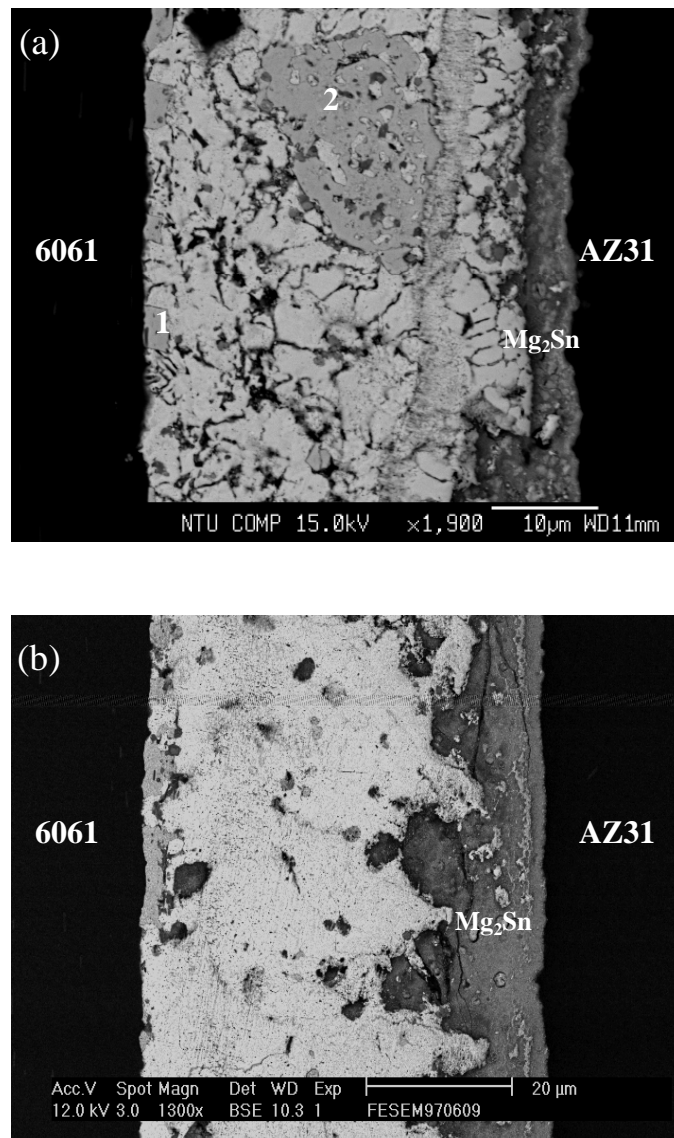


Fig. 5、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填料合金接合 AZ31 鎂合金與 6061 鋁合金之接合界面金相顯微組織 (a) 未經時效；(b) 200°C、100h 時效

圖 6 及圖 7 為以 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填料合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金，未經時效處理之剪力強度試驗後斷面顯微組織。圖 8 及圖 9 為試片接合後在 200°C 時效 100 小時之剪力強度試驗之斷面顯微組織。在斷面上可以觀察到兩母材表面均有一層錒錫存在，如圖 6(a)、圖 7(a)、圖 8(a)及圖 9(a)，因此可以確定剪力強度試驗之破斷面發生在錒錫內部。由剪力試驗斷面上之金相可發現有很多介金屬相的存在，如圖 6(b)、圖 7(b)、圖 8(b)及圖 9(b)。

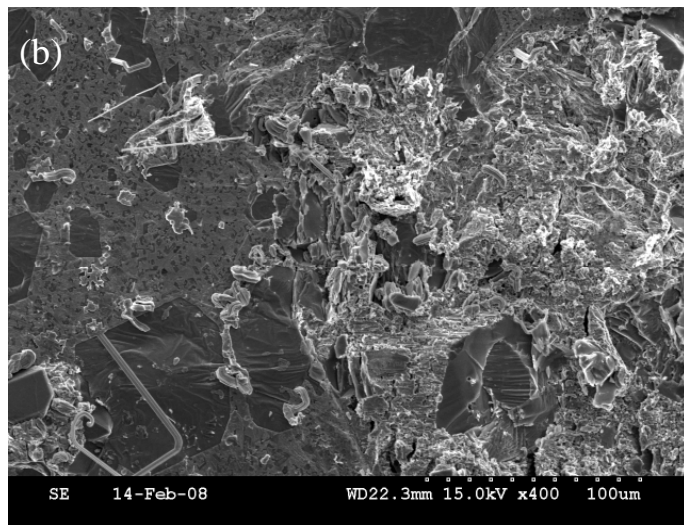
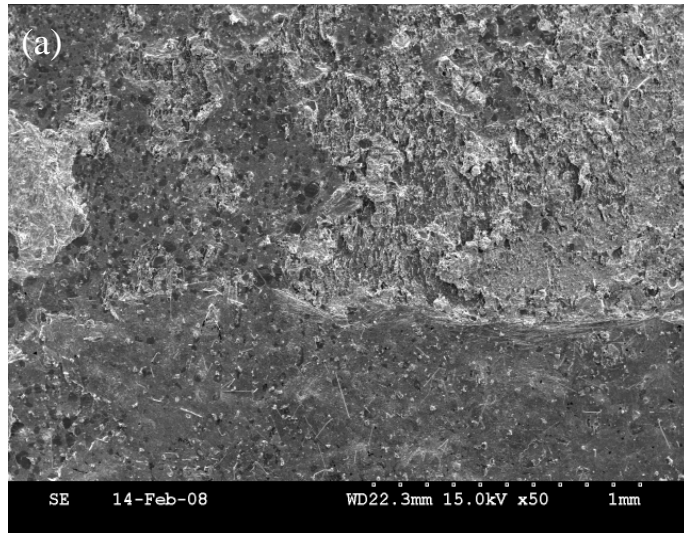


Fig. 6、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金剪力強度試驗後之鎂合金側破斷表面金相顯微組織 (a)低倍率；(b)高倍率

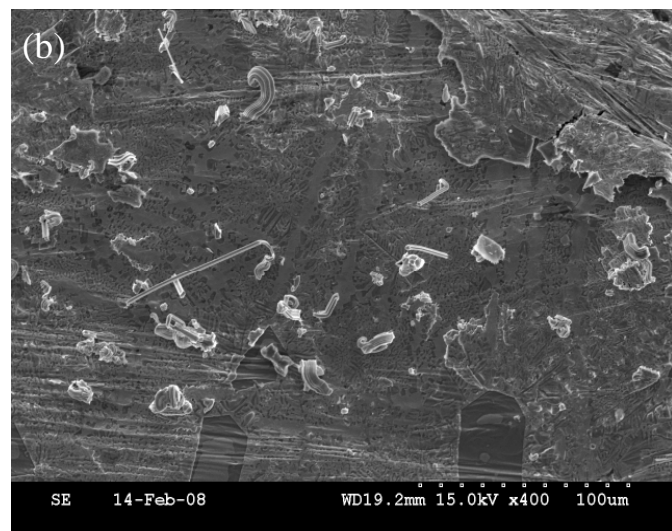
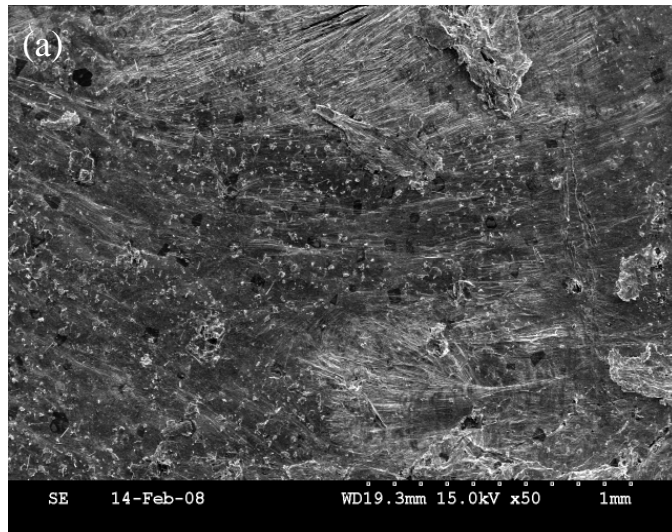


Fig. 7、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填充合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金剪力強度試驗後之鋁合金側破斷表面金相顯微組織 (a)低倍率；(b)高倍率

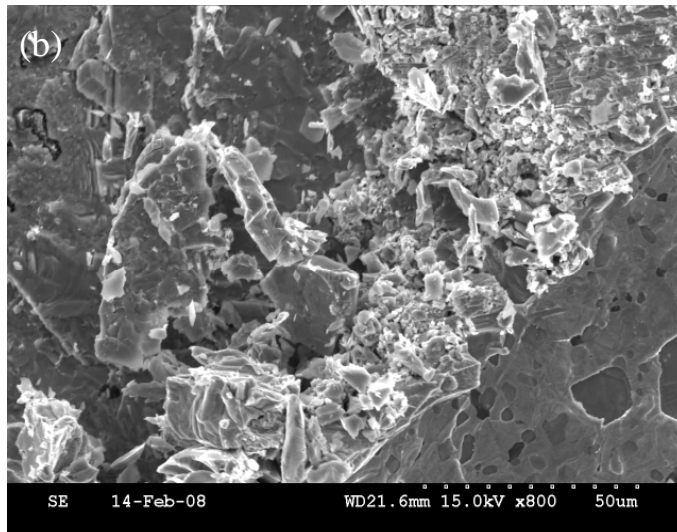
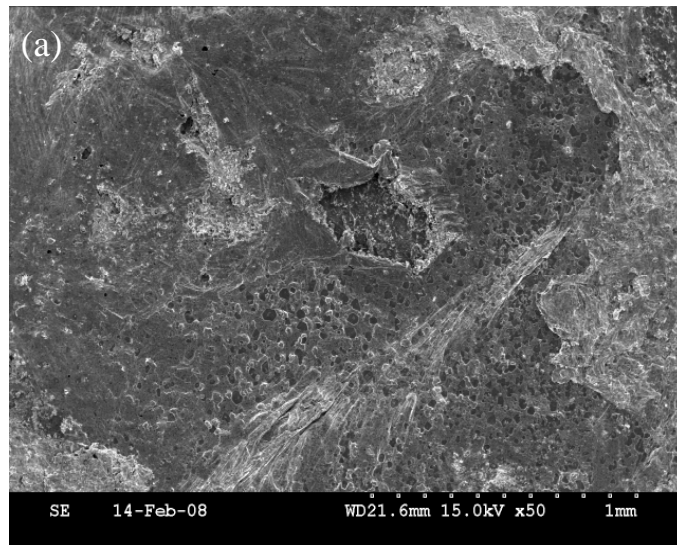


Fig. 8、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填料合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金經 200°C 100 小時時效後剪力強度試驗之鎂合金側破斷表面金相顯微組織 (a)低倍率；(b)高倍率

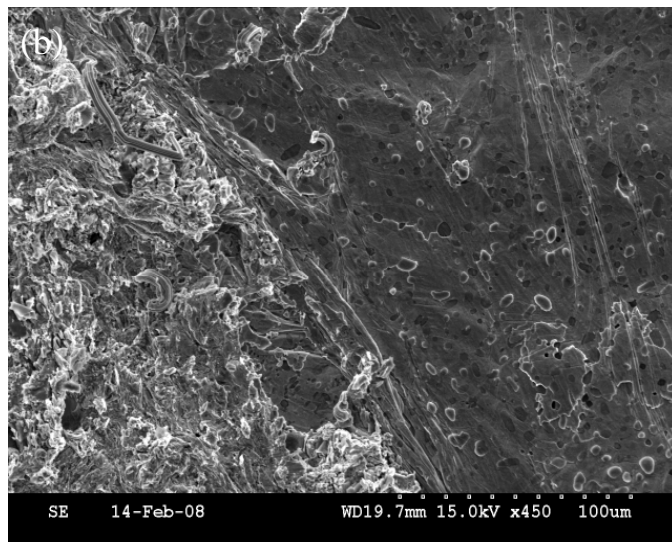
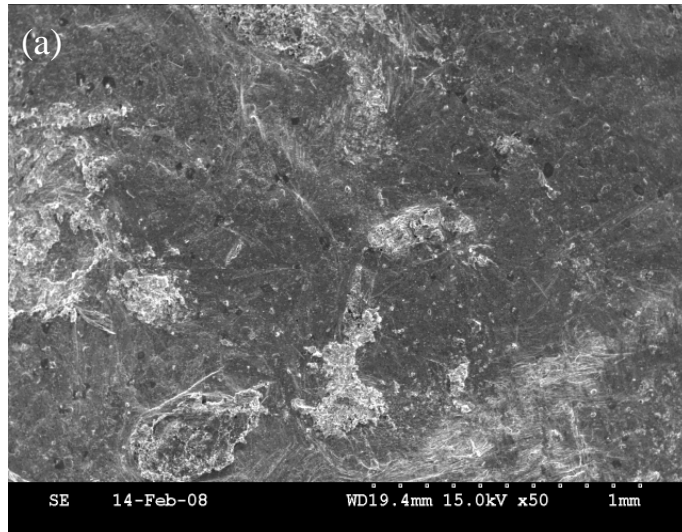


Fig. 9、Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 填料合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金經 200°C 100 小時時效後剪力強度試驗之鋁合金側破斷表面金相顯微組織 (a)低倍率；(b)高倍率

四、 結論

添加有微量混合稀土元素之 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 錒錫合金，在大氣環境中且無施加助錒劑的條件下，接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金，其接合平均剪力強度可達 17.1MPa，明顯較沒有添加稀土元素之接合件之平均剪力其強度 9.8MPa 高。200°C 100 小時時效處理後，在錒錫與鎂合金界面上形成厚度約 10 μ m 之 Mg₂Sn 介金屬，在錒錫與鋁合金界面上亦有許多 (Ag,Mg)₃(Sn,Al) 介金屬相形成，使得平均接合剪力強度下降為 14.5MPa。以 Sn-3Ag-0.5Cu-0.1Mm 錒錫合金接合 AZ31 鎂合金/6061 鋁合金，接合強度大於錒錫合金，使得剪力強度試驗之破斷面均發生在填料合金中。

誌謝

本研究承蒙行政院國家科學委員會 NSC97-2622-E-224-003-CC3 計畫經費支持，特此致謝。

參考文獻

- (1) B. L. Mordike and F. Hehmann: Magnesium Alloys and Their Applications, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1992.
- (2) B. Wielage, S. Mücklic, and T. Grund, "Corrosion Behaviour of Soldered Joints of Magnesium Alloys and Dissimilar Materials", *Microchimica Acta*, 156, 2007, pp.151-157.
- (3) Y. Jiuchun, X. Zhiwu, L. Zhiyuan, L. Lei, and Y. Shiqin, "Microstructure Characteristics and Performance of Dissimilar Welds Between Magnesium Alloy and Aluminum Formed by Friction Stirring", *Scripta Materialia*, 53, 2005, p.585-589.
- (4) A. Munitz, C. Cotler, A. Stern, and G. Kohn, "Mechanical properties and microstructure of gas tungsten arc welded magnesium AZ91D plates", *Materials Science and Engineering*, A302, 1, 2001, pp.68-73.
- (5) N. Kazuhiro, "Weldability of Magnesium Alloy", *Journal of Light Metal Welding & Construction*, 39, 12, 2001, pp.26-35.
- (6) R. Borrisutthekul, Y. Miyashita, and Y. Mutoh, "Dissimilar Material Laser Welding Between Magnesium Alloy AZ31B and Aluminum Alloy A5052-O", *Science and Technology of Advanced Materials*, 6, 2005, pp.199-204.
- (7) M. Marya and G. R. Edwards, "Chloride Contribution in Flux-assisted GTA Welding of Magnesium alloy", *Welding Journal*, 81, 12, 2002, pp.291-298.
- (8) T. Watanabe, S. Komatsu, and K. Oohara, "Development of Flux and Filler Metal for Brazing Magnesium Alloy AZ31B", *Welding Journal*, 3, 2005, pp.37-40.
- (9) C. M. L. Wu, D. Q. Yu, C. M. T. Law, L. Wang, "Properties of Lead-free Solder Alloys with Rare Earth Element Additions", *Materials Science and Engineering*, R44, 2004, pp.1-44.
- (10) D. Q. Yu, J. Zhao, and L. Wang, "Improvement on the Mmicrostructure Stability,

Mechanical and Wetting Properties of Sn-Ag-Cu Lead-free Solder with the Addition of Rare Earth Elements”, *Journal of Alloys and Compounds*, 376, 2004, pp.170-175.

- (11) F. Hillen, D. Pickart-Castillo, I. J. Rass, and E. Lugscheider, “Solder alloys and Soldering Processes for Flux-free Soldering of Difficult-to-Wet Materials”, *Welding & Cutting*, 2000, 52, 8, E162-E165.
- (12) R. W. Smith, “Active Solder Joining of Metals, Ceramics and Composites”, *Welding Journal*, 2001, 10, pp.30-35.
- (13) S. Y. Chang, L. C. Tsao, M. J. Chiang, C. N. Tung, G. H. Pan, and T. H. Chuang, “Active Soldering of Indium Tin Oxide(ITO) with Cu Using a Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce, Ga) Filler”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2003, 12, 4, pp.383-389.
- (14) S. Y. Chang, T. H. Chuang, and C. L. Yang, “Low Temperature Bonding of Alumina/Alumina and Alumina/Copper in Air Using Sn_{3.5}Ag₄Ti(Ce, Ga) Filler”, *Journal of Electronic Materials*, 2007, 36, 9, pp.1193-1198.
- (15) T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metal, Ohio, 1986.