

國立臺灣大學工學院材料科學與工程學系

博士論文

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Doctoral Thesis

銅粉與銅-氧化鋁複合粉應用於散熱元件之研究

Cu and Cu-Al₂O₃ Powders for Thermal Management



Yueh-Ju Lin

指導教授：黃坤祥 博士

Advisor: Kuen-Shyang Hwang, Ph.D.

中華民國 99 年 6 月

June, 2010

摘要

目前粉末燒結式熱導管應用於散熱零件上遭遇到兩個瓶頸，第一是如何利用銅粉之粉末特性提升熱導管的散熱性能，可惜目前這方面的研究較少，所以業界在提升散熱性能方面仍有改進之空間；第二是如何改善熱導管在裝配時容易發生變形，此問題的原因是所用之無氧銅管雖經過冷加工，強度與硬度均佳，但經過高溫燒結後因晶粒成長造成無氧銅管的強度與硬度大幅下降。

在提升散熱性能方面，本研究發現選用之銅粉的氧含量越低、平均粒徑越大、粒度分佈越窄以及粉末形狀越趨近球形時會有越佳的散熱性能，並且證實以毛細速度可以取代滲透率及毛細壓力作為評估銅粉是否適用於粉末燒結式熱導管之最佳檢測方法。

在改善強度與硬度方面，希望藉由散佈強化銅的高導電性、高熱傳導性、高硬度以及高強度等特性來解決，所以本研究先利用粉末冶金法製作出銅粉中能含有少量的奈米級 Al_2O_3 顆粒，可藉由散佈強化來增加硬度與強度，有望將此銅-氧化鋁複合粉經由加工而製作成銅管或銅板來取代目前散熱零件所用之無氧銅管及無氧銅板。此製程在高溫燒結時少量的奈米級 Al_2O_3 顆粒可以阻礙晶界成長有助於晶粒細化，能避免硬度與強度的大幅下降。但由於奈米級氧化鋁容易團聚不易均勻分佈在銅的基地中，因此在銅粉中直接加入奈米氧化鋁粉有其困難度。為了解決此問題，本研究利用金屬置換法、添加含有金屬元素之潤滑劑以及高能量球磨法等三種方式來製作銅-氧化鋁複合粉。

在金屬置換法方面，將鋁片放入氯化銅溶液中以置換出銅鋁複合粉，並以水洗滌法將所含之氯含量降低至 100 ppm 以下，再經由空氣乾燥以及高溫氧化等過程將鋁氧化成氧化鋁，接著以氫氣氣氛還原即可得到銅-氧化鋁複合粉，若要使此粉之粉末粒度分佈與形狀適合應用於粉末冶金或射出成形，則可利用球磨法在粉末氧化後將其粒度分佈變窄，並可調整粉末形狀，最後再將粉末還原即可。實驗結果發現鋁含量為 0.108 wt% ($0.456 \text{ vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$) 的粉末燒結體，其相對密度高達

99.0 %，硬度為 45.4 HB，遠高於純銅(A635)之相對密度(91.8 %)及硬度(32.4 HB)。而鋁含量為 0.263 wt% (1.111 vol%Al₂O₃) 的粉末燒結體，其相對密度為 95.4 %，硬度為 60.2 HB。而在導電度方面會隨著氧化鋁含量增加而遞減，但上述兩種鋁含量的粉末燒結體之導電度皆為 84 %IACS 仍稍高於純銅粉末燒結體之導電度(82.5 %IACS)。因此，綜合實驗結果得知最佳的鋁含量為 0.108 wt% (0.456 vol%Al₂O₃)，Cu-Al₂O₃ 粉不僅有散佈強化的效果，也可以提高密度。

在添加含有金屬元素之潤滑劑方面，利用濕式混合法將潤滑劑與銅粉混合均勻，再藉由高溫將潤滑劑燒除，可留下奈米級的金屬氧化物顆粒在銅之基地中，而達到散佈強化之效果。實驗結果顯示添加硬脂酸鋰之效果最佳，硬脂酸鋁次之，而硬脂酸鋰的最佳添加量為 1.0 wt%，其燒結後之相對密度可由 94.6 %提升至 97.5 %，但在射出成形方面，只有添加 0.5 wt%之硬脂酸鋰才有助於提高燒結密度。

在高能量球磨法方面，使用銅-鋁母合金粉經由高能球磨法將所含之鋁氧化成氧化鋁，再經過氫氣還原後而製得銅-氧化鋁的粉末。結果顯示當鋁含量為 0.117 wt% (0.498 vol%Al₂O₃)的粉末燒結體，相對密度與導電度為最佳，分別為 96.5 %與 83.1 IACS%。而當鋁含量為 0.587 wt% (2.453 vol%Al₂O₃)的粉末燒結體時，硬度則為最高可達到 33.7 HRB。但綜合比較上述三項性質，則以鋁含量為 0.352 wt% (1.483 vol%Al₂O₃)的粉末燒結體為最佳，其相對密度為 96.4 %，硬度為 27.3 HRB，導電度為 82.3 IACS%。

關鍵字：銅粉、熱導管、散佈強化、銅-氧化鋁粉、高能量球磨、熱管理、毛細壓力、滲透率

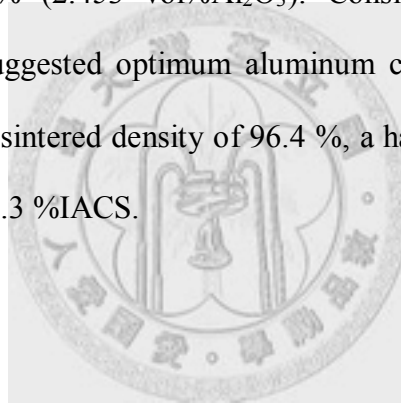
Abstract

Heat pipes have been widely applied in thermal management devices for notebook computers and light emitting diodes. But, there is still room for improvement. The first subject studied in this work is to improve the performance of heat dissipation by adjusting the characteristic of Cu powders. The other subject is to resolve the defects encountered during mechanical deformation during heat pipe assembly. These defects are mainly caused by the coarse grains, low hardness, and low strength of the sintered copper tubing. To improve the performance of heat dissipation, a copper with a low oxygen content, larger mean particle size, narrow particle size distribution, and spherical powder shape is preferred for preparing the porous Cu wicks. It is also noticed during evaluation of the heat dissipation performance that the permeability and the capillary pressure, which have been widely used in the past, can be replaced by the capillary speed, which is simpler and more accurate.

For increasing the strength and the hardness, the oxide dispersion strengthened Cu (ODS Cu) has been used in rods, plates, or bars, which have simple cross-sections. In this study, the development of the ODS Cu is aimed for press-and-sintered and powder injection molded parts, which are net-shaped. To attain good distribution of fine alumina particles in the Cu matrix, three methods are used. The first one is to use the cementation process to form alumina in the powder. The second approach is to add metal-containing lubricant, which forms alumina during sintering. The third method is to form alumina using the high energy milling process and Cu-Al pre-alloyed powders.

The results of the cementation method show that the relative density up to 99 % and the hardness of 45.4 HB can be attained with the addition of 0.108 wt% aluminum (0.456 vol% Al_2O_3). These properties are better than the 91.8 % and 32.4 HB of the alumina-free copper. For 0.263 wt% aluminum (1.111 vol% Al_2O_3), the density is 95.4

% and the hardness is 60.2 HB. The electrical conductivity of Cu-Al₂O₃ sintered compacts decreased with increasing amount of alumina. The electrical conductivities of these two Cu-Al₂O₃ sintered compacts are about 84 %IACS, slightly higher than the 82.5 %IACS of the alumina-free copper. The results of adding metal-containing lubricant reveal that adding 1.0 wt% lithium stearate is effective and increases the relative density of sintered compacts from 94.6% to 97.5%. In high energy milling process, the results exhibit that compact containing 0.117 wt% aluminum (0.498 vol%Al₂O₃) has the highest relative density of 96.5% and electrical conductivity of 83.1 %IACS. The highest hardness of compact is 33.7 HRB when the aluminum content in the compact is 0.587 wt% (2.453 vol%Al₂O₃). Considering the mechanical and electrical properties, the suggested optimum aluminum content is 0.352 wt% (1.483 vol%Al₂O₃), which gives a sintered density of 96.4 %, a hardness of 27.3 HRB, and an electrical conductivity of 82.3 %IACS.



Keywords: Copper powders, heat pipe, dispersion strengthening, Cu-Al₂O₃ powders, high energy milling, thermal management, capillarity, permeability

目 錄

摘要	I
Abstract	
目 錄	
表目錄.....	
圖目錄.....	
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	1
1-2 研究目的.....	2
第二章 粉末特性對粉末燒結式熱導管之分析.....	4
2-1 文獻回顧.....	4
2-1-1 熱導管的限制.....	5
2-1-1-1 毛細壓力.....	7
2-1-1-2 滲透率.....	9
2-1-2 粉末粒徑對毛細結構燒結體之散熱性能影響.....	12
2-1-3 粉末形狀對毛細結構燒結體之散熱性能影響.....	13
2-2 實驗方法.....	15
2-2-1 試片製備.....	15
2-2-1-1 原料.....	15
2-2-1-2 成形方式.....	19
2-2-1-3 燒結方式.....	19
2-2-2 燒結密度測試.....	20
2-2-3 模擬熱導管之散熱測試.....	20
2-2-4 滲透率實驗.....	20
2-2-5 毛細壓力與毛細速度測試.....	21

2-2-6 孔隙分析.....	22
2-2-7 氧含量分析.....	22
2-2-8 敲擊密度.....	22
2-2-9 粉末粒度分析.....	22
2-2-10 燒結行為之分析.....	23
2-2-11 金相實驗-冷鑲埋法.....	24
2-2-12 實驗儀器.....	24
2-3 實驗結果.....	25
2-3-1 粉末粒徑對毛細結構燒結體之散熱性能影響.....	26
2-3-1-1 粉末粒徑對毛細結構燒結體的滲透率之影響.....	32
2-3-1-2 粉末粒徑對毛細結構燒結體的毛細壓力之影響.....	33
2-3-1-3 粉末粒徑對毛細結構燒結體的毛細速度之影響.....	34
2-3-2 粉末形狀對毛細結構燒結體之散熱性能影響.....	35
2-3-2-1 粉末形狀對毛細結構燒結體的滲透率之影響.....	39
2-3-2-2 粉末形狀對毛細結構燒結體的毛細壓力之影響.....	43
2-3-2-3 粉末形狀對毛細結構燒結體的毛細速度之影響.....	43
2-3-3 氫脆效應對毛細結構燒結體的燒結密度之影響.....	44
2-3-3-1 燒結氣氛對燒結密度之影響.....	44
2-3-3-2 熱膨脹儀分析.....	56
2-3-3-3 顯微結構之分析.....	58
2-3-3-4 燒結氣氛對銅粉本身氧含量之影響.....	66
2-3-3-5 銅粉氫脆效應之防範.....	67
2-4 討論.....	68
2-4-1 比較不同粒度分佈在相同的形狀下對毛細結構燒結體的散熱性能之影響.....	68

2-4-2 比較不同形狀在相同粒度分佈下對毛細結構燒結體的散熱性能之影響.....	69
2-4-3 粉末特性對毛細結構燒結體的毛細速度之影響.....	69
2-4-4 銅粉燒結膨脹之機制.....	74
2-5 結論.....	76
第三章 銅-氧化鋁複合粉之化學置換法製程及散佈強化特性.....	78
3-1 文獻回顧.....	78
3-1-1 散佈強化銅之製作方法.....	78
3-1-1-1 內部氧化法.....	79
3-1-1-2 熱化學法.....	81
3-1-1-3 機械合金法.....	82
3-1-1-4 機械合金法加上內部氧化法.....	83
3-1-2 氯化銅蝕刻廢液回收再生銅鋁複合粉.....	84
3-1-2-1 氯化銅蝕刻廢液回收方式.....	84
3-1-2-2 金屬置換法之原理.....	86
3-1-3 散佈強化之機制.....	88
3-1-4 散佈強化銅之特性.....	90
3-1-4-1 導電性質.....	90
3-1-4-2 機械性質.....	93
3-1-4-2-1 硬度.....	93
3-1-4-2-2 強度.....	96
3-1-5 散佈強化銅之應用.....	98
3-2 實驗方法.....	100
3-2-1 金屬置換法開發銅鋁複合粉.....	100
3-2-1-1 除氯製程.....	103

3-2-1-2 乾燥製程.....	104
3-2-1-3 氧化製程.....	104
3-2-1-4 還原製程.....	105
3-2-1-5 抗氧化處理.....	105
3-2-2 球磨製程.....	105
3-2-3 粉末特性分析.....	106
3-2-3-1 鋁離子定量分析.....	106
3-2-3-2 雜質元素定量分析.....	106
3-2-3-3 氯離子定量分析.....	107
3-2-3-4 碳與氧含量分析.....	107
3-2-3-5 粉末粒度分析.....	108
3-2-3-6 敲擊密度.....	108
3-2-3-7 氧化物結構分析.....	108
3-2-4 粉末冶金試片製作.....	108
3-2-4-1 原料.....	108
3-2-4-2 成形方式.....	109
3-2-5 燒結製程.....	110
3-2-6 試片分析.....	110
3-2-6-1 燒結密度測試.....	110
3-2-6-2 硬度測試.....	110
3-2-6-3 金相實驗-熱鑲埋法.....	111
3-2-6-4 導電率測試.....	111
3-2-6-5 燒結行為之分析.....	111
3-2-7 實驗儀器.....	112
3-3 結果與討論.....	113

3-3-1 金屬置換法開發銅鋁複合粉.....	113
3-3-1-1 金屬置換法.....	113
3-3-1-2 除氣製程.....	116
3-3-1-3 乾燥製程.....	118
3-3-1-4 氧化製程對燒結密度與硬度之影響.....	121
3-3-1-5 還原製程對燒結密度與硬度之影響.....	124
3-3-1-6 燒結製程對燒結密度與硬度之影響.....	126
3-3-2 不同氧化鋁含量對散佈強化之影響.....	128
3-3-3 球磨製程.....	134
3-4 結論.....	147
第四章 添加含鋁潤滑劑製作銅-氧化鋁之製程及散佈強化特性.....	149
4-1 文獻回顧.....	149
4-1-1 氧化物對燒結密度與散佈強化之影響.....	149
4-1-2 潤滑劑對燒結密度與散佈強化之影響.....	151
4-1-3 金屬射出成形(Metal Injection Molding, MIM)之燒結緻密化.....	151
4-1-3-1 銅粉的選擇.....	152
4-1-3-2 黏結劑的選擇.....	155
4-1-3-3 脫脂過程.....	155
4-1-3-4 燒結製程.....	156
4-2 實驗方法.....	160
4-2-1 試片製作.....	160
4-2-1-1 原料.....	160
4-2-1-2 濕式混合.....	161
4-2-1-3 粉末冶金試片製作.....	161
4-2-1-4 射出成形試片製作.....	162

4-2-1-5 溶劑脫脂.....	140
4-2-1-6 熱脫脂與燒結製程.....	164
4-2-2 試片分析.....	166
4-2-2-1 燒結密度測試.....	166
4-2-2-2 硬度測試.....	166
4-2-2-3 金相實驗.....	166
4-2-3 實驗儀器.....	166
4-3 實驗結果.....	168
4-3-1 添加不同含量的細小氧化物對粉末冶金散佈強化之影響.....	168
4-3-1-1 添加氧化鋁對燒結密度之影響.....	169
4-3-1-2 添加硬脂酸鋁對燒結密度之影響.....	169
4-3-1-3 添加硬脂酸鎂對燒結密度之影響.....	170
4-3-1-4 添加硬脂酸鋰對燒結密度之影響.....	170
4-3-2 添加不同含量的細小氧化物對射出成形散佈強化之影響.....	171
4-3-2-1 添加細小氧化物對射出成形工件的燒結密度之影響.....	172
4-3-2-2 添加細小氧化物對射出成形工件的顯微組織與硬度之影響.....	175
4-3-3 高分子之殘留碳含量對銅粉的燒結密度與導電度之影響.....	179
4-3-3-1 熱脫脂速率對含有潤滑劑之銅粉的燒結密度與導電度之影響.....	179
4-3-3-2 燒結氣氛對含有潤滑劑之銅粉的燒結密度與導電度之影響.....	183
4-4 討論.....	187
4-5 結論.....	189
第五章 以銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁之製程及散佈強化特性.....	190
5-1 文獻回顧.....	190
5-1-1 球磨法製備銅-氧化鋁粉.....	190
5-1-2 以銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁之製程.....	194

5-2 實驗方法.....	203
5-2-1 粉末製備-高能量球磨法.....	203
5-2-2 粉末冶金試片製作.....	204
5-2-2-1 原料.....	204
5-2-2-2 成形方式.....	206
5-2-2-3 燒結製程.....	206
5-2-3 粉末特性分析.....	206
5-2-3-1 鋁離子定量分析.....	206
5-2-3-2 雜質元素定量分析.....	207
5-2-3-3 氧含量分析.....	207
5-2-3-4 粉末粒度分析.....	207
5-2-4 試片分析.....	207
5-2-4-1 燒結密度測試.....	207
5-2-4-2 硬度測試.....	207
5-2-4-3 金相實驗.....	207
5-2-4-4 導電率測試.....	207
5-2-5 實驗儀器.....	208
5-3 實驗結果.....	209
5-3-1 銅-氧化鋁粉末製備.....	209
5-3-1-1 球磨介質含量對粉末特性之影響.....	209
5-3-1-2 不同的球磨介質與氣氛對粉末特性之影響.....	211
5-3-1-3 氧化與還原製程對粉末特性之影響.....	215
5-3-2 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片散佈強化之影響.....	218
5-3-2-1 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片燒結後相對密度之影響.....	218
5-3-2-2 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片硬度之影響.....	219

5-3-2-3 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片導電度之影響.....	223
5-4 結論.....	228
第六章 總結論.....	229
未來研究.....	231
參考文獻.....	232
附錄.....	246



表 目 錄

表 2-1 比較三種不同毛細結構的熱導管之毛細吸力、熱傳導性與滲透率特性 [2].....	5
表 2-2 不同毛細結構之滲透率半經驗公式[13]	12
表 2-3 銅粉的粉末特性.....	18
表 2-4 不同粒徑的球形銅粉之氧含量與敲擊密度，以及經過鬆裝成形與燒結後之 平板試片的密度與孔隙率.....	27
表 2-5 球形粉篩分成六種不同的平均粒徑，經由鬆裝成形與燒結後之平板試片的 密度與孔隙率.....	30
表 2-6 比較不同粉末形狀之平板試片的燒結密度、滲透率與毛細速度以及粉末之 敲擊密度.....	35
表 2-7 粗不規則狀粉篩分成五種不同的平均粒徑，經由鬆裝成形與燒結後之平板 試片的密度與孔隙率.....	37
表 2-8 第二批次的粗球形粉(83A)與細球形粉(153A)之粉末特性.....	45
表 2-9 粗球形粉(83A)在不同氣氛中燒結後之相對密度、重量損失與氧含量.....	45
表 2-10 細球形粉(153A)在不同氣氛中燒結後之相對密度、重量損失與氧含量.....	46
表 2-11 粗球形粉(83A)與細球形粉(153A)在不同氣氛中燒結後之真密度與氮含 量.....	48
表 3-1 不同回收方法與其特性[76].....	86
表 3-2 銅鋁系統置換反應中可能發生之反應[76].....	87
表 3-3 Glidcop®之散佈強化銅的特性[90].....	92
表 3-4 不同球磨時間對導電度之影響[69].....	93
表 3-5 Cu-1.64 vol%Al ₂ O ₃ 硬度與退火溫度之關係[55].....	94
表 3-6 Cu-3 vol%Al ₂ O ₃ 及 Cu-10 vol%Al ₂ O ₃ 退火溫度對硬度之影響[66].....	71
表 3-7 鹽酸(HCl)的濃度換算表.....	102

表 3-8 啟慶氯化銅廢液之銅離子濃度與氫離子濃度.....	102
表 3-9 實驗室自製氯化銅溶液之銅離子與氫離子濃度.....	103
表 3-10 銅粉的粉末特性.....	109
表 3-11 氯化銅廢液中的 H 離子濃度與所消耗之鋁片重量.....	114
表 3-12 在氯化銅廢液中鋁片的添加量與析出銅鋁複合粉之關係.....	114
表 3-13 自製的氯化銅溶液中鋁片的添加量與析出銅鋁複合粉之關係.....	115
表 3-14 比較除氯製程的再現性現象.....	117
表 3-15 慢速升溫長時間燒結下之相對密度與硬度.....	127
表 3-16 不同鋁含量之銅鋁複合粉的氧含量.....	129
表 3-17 不同氧化條件經過球磨 1 小時後其 d_{90}/d_{50} 之值.....	145
表 4-1 電解銅粉之相關特性[114].....	153
表 4-2 銅粉特性[120].....	158
表 4-3 粉末特性.....	161
表 4-4 正更烷之基本性質.....	164
表 4-5 添加物經過燒結後形成氧化物的重量百分比與體積百分比之轉換.....	168
表 4-6 射出成形試片經燒結後之平均晶粒尺寸與硬度.....	177
表 5-1 前人使用球磨法製作 Cu-Al ₂ O ₃ 複合粉之比較.....	200
表 5-2 銅鋁合金粉之粉末特性.....	205
表 5-3 不同比例的銅鋁合金粉含量經高能量球磨、氧化與還原後之氧含量.....	218

圖 目 錄

圖 2-1 熱導管的工作原理圖[2].....	5
圖 2-2 (a)曲率半徑與位置關係圖(b)為蒸氣、液體壓力位置關係圖[13]	8
圖 2-3 不同種類的銅粉外觀(a)樹枝狀(CH-M13)，(b)細不規則狀(Cu-200)，(c)粗不規則狀，(d)粗球形粉(83A)，(e)中球形粉(103A)，(f)細球形粉(153A).....	15
圖 2-4 模擬熱導管之散熱裝置的示意圖.....	21
圖 2-5 滲透率測試之示意圖.....	21
圖 2-6 量測敲擊密度之儀器.....	23
圖 2-7 熱膨脹儀之示意圖.....	24
圖 2-8 粗球形粉、中球形粉與細球形粉的粒徑分佈.....	27
圖 2-9 燒結時產生之裂縫，主要是來自於銅粉本身的氧含量與氫氣燒結氣氛發生反應而造成.....	28
圖 2-10 功率 50W 時，三種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之溫度，粗球形粉之溫度最低.....	29
圖 2-11 功率 50W 時，三種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之水位高度，只有細球形粉才有乾枯現象發生.....	29
圖 2-12 功率 50W 與 60W 時，六種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之溫度，越粗的球形粉之溫度越低，越細的球形粉之溫度則越高，功率提高至 60W 時，此現象更為明顯.....	31
圖 2-13 功率 50W 與 60W 時，六種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之水位高度，發現粉末粒度小於 170mesh (90 μ m)時容易發生乾枯現象.....	31
圖 2-14 三種不同粒徑的球形銅粉燒結體之滲透率，粗球形粉的滲透率最高，細球形粉的滲透率最低.....	32
圖 2-15 三種不同粒徑的球形粉燒結體之孔隙分佈，粗球形粉的平均孔徑最大，細球形粉的平均孔徑最小.....	33

圖 2-16 三種不同粒徑球形粉之平板試片的毛細速度，粗球形粉的毛細速度最快，細球形粉的毛細速度最慢.....	34
圖 2-17 功率 50W 時，三種不同形狀的銅粉之平板試片在蒸發端之溫度，細球形粉之溫度最低.....	36
圖 2-18 功率 50W 時，三種不同形狀的銅粉之平板試片在蒸發端之水位高度，都發生乾枯現象，而樹枝狀粉最嚴重.....	36
圖 2-19 功率 50W 與 60W 時，五種不同粒徑之粗不規則狀粉的平板試片在蒸發端之溫度，發現粉末粒度介於-120~+140 mesh (106~125 μm)時之溫度最低，較細或較粗的粉之溫度則都較高.....	38
圖 2-20 功率 50W 與 60W 時，五種不同粒徑之粗不規則粉的平板試片在蒸發端之水位高度，發現只有粉末粒度介於-120~+140 mesh (106~125 μm)時沒有發生乾枯現象.....	38
圖 2-21 三種不同形狀的銅粉燒結體之滲透率，細球形粉的滲透率最高，細不規則粉的滲透率最低.....	39
圖 2-22 鬆裝成形與燒結後圓柱狀試片之孔隙分佈，細球形粉之平均孔徑最大，樹枝狀粉之平均孔徑最小.....	40
圖 2-23 三種不同形狀的銅粉，在相同燒結密度下燒結體的滲透率，細球形粉最高，樹枝狀粉最低.....	41
圖 2-24 不同粉末形狀在相同燒結密度下之燒結體孔隙分佈，細球形粉的平均孔徑最大，樹枝狀粉的平均孔徑最小.....	41
圖 2-25 在 800°C 燒結後圓柱狀試片之孔洞結構的型態，分別為(a)樹枝狀粉，(b)細不規則狀粉與(c)細球形粉.....	42
圖 2-26 三種不同形狀銅粉經鬆裝成形與燒結後平板試片之毛細速度，細球形粉之毛細速度最快，樹枝狀粉之毛細速度最慢.....	44
圖 2-27 純氫氣氣氛下於 1050°C 燒結 1 小時之表面形貌(a)細球形粉，(b)粗球形粉.....	47
圖 2-28 粗球形銅粉剖面(a)原始粉，(b) 純氫氣氣氛下於 1050°C 燒結 1 小時	

後.....	49
圖 2-29 細球形銅粉剖面(a)原始粉，(b) 純氫氣氣氛下於 1050°C 燒結 1 小時後.....	50
圖 2-30 混合氣氛(10H ₂ +90N ₂)燒結後之粗球形粉(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	51
圖 2-31 純氫氣燒結後之粗球形(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	52
圖 2-32 真空氣氛(10 ⁻² torr)燒結後之粗球形粉(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	53
圖 2-33 (a)細球形粉在空氣中 200°C 氧化 1 小時之表面形貌，(b)將空氣中 200°C 氧化 1 小時後之細球形粉在 400°C 以氫氣還原 1 小時之表面形貌.....	56
圖 2-34 在氫氣氣氛下升溫至 1050°C 燒結 1 小時後，粗球形銅粉之尺寸變化情形.....	57
圖 2-35 粗銅粉在 400°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	59
圖 2-36 粗銅粉在 450°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	60
圖 2-37 粗銅粉在 860°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	61
圖 2-38 粗銅粉在氫氣氣氛下燒結溫度之顯微組織(a)860°C，(b)1050°C.....	62
圖 2-39 粗銅粉在 700°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	64
圖 2-40 細銅粉在 800°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	65
圖 2-41 細銅粉在 600°C 的氫氣氣氛中燒結後(a)表面形貌，(b)剖面圖.....	66
圖 2-42 使用三種不同粒徑之球形粉的平板試片，在不同高度時的毛細速度，分別為(a)粗球形粉，(b)中球形粉與(c)細球形粉.....	72
圖 2-43 使用三種不同形狀銅粉的平板試片，在不同高度時的毛細速度，分別為(a)樹枝狀粉，(b)細不規則狀粉與(c)細球形粉.....	73
圖 2-44 粗銅粉在不同燒結溫度的真密度變化以及換算成其線性膨脹率.....	75
圖 3-1 不同製程方法所得之散佈強化銅的拉伸強度比較[52].....	79
圖 3-2 機械合金法成粉機構：(a)粒徑原為 < 150 μm 之各元素粉產生冷焊，顆粒變粗，內部為片狀結構(b)因加工硬化變脆，顆粒變小，層狀結構變薄且不規則(c)連	

續之冷焊、脆裂後，形成細顆粒之合金粉，層狀組織消失[64].....	83
圖 3-3 燒結密度對銅之導電度的影響[86].....	90
圖 3-4 固溶雜質對銅之導電度的影響[87].....	91
圖 3-5 氧化時間對導電度與硬度之影響[74].....	92
圖 3-6 硬度與退火溫度的關係[88].....	95
圖 3-7 球磨時間對微硬度之關係[69].....	96
圖 3-8 散佈強化銅(DS COPPER)與無氧銅(OFH COPPER)之降伏強度(Yield Strength)與溫度之變化[91].....	97
圖 3-9 強度與測試溫度之關係[88].....	97
圖 3-10 散佈強化銅之拉伸強度、伸長率、硬度與導電率[51].....	99
圖 3-11 化學置換法開發銅鋁複合粉之實驗流程圖.....	101
圖 3-12 布式漏斗除氯裝置示意圖.....	103
圖 3-13 消除氯離子含量之洗滌裝置.....	104
圖 3-14 三度空間混合機(Turbula mixer)之示意圖.....	106
圖 3-15 碳硫分析儀之原理.....	108
圖 3-16 近球形銅粉(A635)的外觀.....	109
圖 3-17 不含潤滑劑之粉末冶金試片的燒結曲線.....	110
圖 3-18 析出之銅鋁複合粉的鋁含量與化學置換時之純鋁薄片重量的關係(利用低壓過濾法所得).....	114
圖 3-19 析出之銅鋁複合粉與溶液的外觀比較.....	115
圖 3-20 水的流量對鋁與氯含量與之影響.....	117
圖 3-21 水的流量對鋁與氯含量與之影響.....	118
圖 3-22 在不同之乾燥溫度下重量損失與時間的關係.....	119
圖 3-23 在不同之乾燥氣氛下的重量損失與時間的關係.....	119
圖 3-24 不同氣氛下乾燥時其氧含量與鋁含量之比較.....	120

圖 3-25 不同乾燥氣氛下所得銅鋁複合粉經成形燒結後的相對密度.....	121
圖 3-26 不同氧化溫度與燒結體相對密度之關係.....	122
圖 3-27 不同氧化溫度與燒結體硬度之關係.....	123
圖 3-28 不同氧化時間與燒結體相對密度之關係.....	124
圖 3-29 不同氧化溫度與燒結體硬度之關係.....	124
圖 3-30 不同還原時間與燒結體相對密度之關係.....	125
圖 3-31 不同還原時間與燒結體硬度之關係.....	125
圖 3-32 XRD 分析(a)銅鋁複合粉經 800°C 氧化 1 小時(b) 銅鋁複合粉經 800°C 氧化 1 小時再還原 1 小時.....	126
圖 3-33 慢速升溫長時間燒結之燒結曲線.....	127
圖 3-34 不同鋁含量之銅鋁複合粉的流程圖.....	128
圖 3-35 不同鋁含量燒結體之相對密度.....	130
圖 3-36 在 800°C 氧化 1 小時然後在 300°C 還原 1 小時之試片燒結後其不同鋁含量試片之硬度.....	131
圖 3-37 不同鋁含量試片之晶粒大小(a)純銅粉(A635)，(b) Cu-0.272 vol%Al ₂ O ₃ ，(c) Cu-0.457 vol%Al ₂ O ₃ ，(d) Cu-1.111 vol%Al ₂ O ₃	132
圖 3-38 不同鋁含量燒結體之導電率.....	133
圖 3-39 Cu-1.111 vol%Al ₂ O ₃ 複合粉之燒結後試片的破斷面.....	134
圖 3-40 Cu-1.111 vol%Al ₂ O ₃ 複合粉燒結後，其所含顆粒之 EDX 之元素分析.....	134
圖 3-41 氧化 1 小時後與氧化 1 小時後再還原 1 小時之製程的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經過不同球磨時間後之敲擊密度(粉與球之重量比為 W _{powder} :W _{ball} = 1:3.3).....	135
圖 3-42 氧化 1 小時後與氧化 1 小時後再還原 1 小時之製程的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經過不同球磨時間後之平均粒徑(粉與球之重量比為 W _{powder} :W _{ball} = 1:3.3).....	136

圖 3-43 在粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}}=1:3.3$ 下將氧化 1 小時後的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經不同球磨時間後之粉末形狀: (a)0 小時, (b)2 小時與(c)9 小時.....	137
圖 3-44 在粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}}=1:3.3$ 下將氧化 1 小時後再還原 1 小時之 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經不同球磨時間後之粉末形狀: (a)0 小時, (b)1 小時與(c)9 小時.....	138
圖 3-45 添加不同含量的硬脂酸經過不同的球磨時間與敲擊密度的關係(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}}=1:3.3$).....	139
圖 3-46 添加不同含量的硬脂酸經過不同的球磨時間與平均粒徑的關係(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}}=1:3.3$).....	140
圖 3-47 不同 SA 添加量經過不同的球磨時間後複合粉的形狀變化: (a)添加 0.5 wt%SA 經過球磨 6 小時與(b)添加 1.0 wt%SA 經過球磨 9 小時.....	141
圖 3-48 球磨與未球磨粉燒結後之相對密度.....	142
圖 3-49 純銅粉(A635)原始粉與氧化 1 小時後再還原 1 小時之銅鋁複合粉加入 0.5 wt%SA 經過球磨 6 小時後之粒度分佈曲線.....	143
圖 3-50 不同氧化條件經過不同球磨時間的敲擊密度(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$).....	144
圖 3-51 不同氧化條件經過不同球磨時間的平均粒徑(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$).....	144
圖 3-52 不同氧化條件經過球磨 1 小時後之粉末形狀, 其粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$, (a) 700°C 氧化 1 小時與(b) 900°C 氧化 5 小時.....	145
圖 3-53 不同氧化條件經過球磨 1 小時後之粒度分佈(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$).....	146
圖 4-1 MIM 製程之示意圖[109].....	152
圖 4-2 不同粉末粒徑與形狀其燒結密度與燒結溫度之關係[115].....	154

圖 4-3 不同粉末粒徑與形狀之銅粉在 1050°C 燒結 1 小時後之熱傳導性與鐵含量 [115].....	154
圖 4-4 氫氣擴散與氧化銅反應形成封閉孔示意圖[120].	157
圖 4-5 氫氣中 500°C 脫脂持溫時間對在氫氣中 980°C 之燒結密度曲線圖 A、B、C、 D 分別為 30 μ m 球形粉、21 μ m 不規則粉、18 μ m 不規則粉、19 μ m 片狀粉 [120].....	158
圖 4-6 不規則銅粉射出成形工件在氫氣中以 500°C 熱脫持溫 2 小時，再經 980°C 持 溫燒結 2 小時之金相[120].....	159
圖 4-7 添加細小氧化物及金屬基硬脂酸之實驗流程圖.....	160
圖 4-8 銅粉射出成形(MIM)之流程圖.....	162
圖 4-9 長板模具尺寸規格.....	163
圖 4-10 Cu MIM 試片之溶劑脫脂率.....	164
圖 4-11 含潤滑劑的粉末冶金試片熱脫脂與燒結之曲線.....	165
圖 4-12 射出成形(MIM)試片之燒結曲線.....	165
圖 4-13 添加不同含量氧化鋁在銅粉中，經由濕式混合法再乾壓成形與燒結後之相 對密度，當氧化鋁之含量為 0.675 vol% 時最佳.....	169
圖 4-14 添加不同含量之硬脂酸鋰、硬脂酸鋁與硬脂酸鎂在銅粉中，經由濕式混合法 再乾壓成形與燒結後之相對密度與(a)添加潤滑劑之重量百分比，(b)燒結後之氧化 化物的體積百分比之關係.....	171
圖 4-15 比較純銅、添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋁與添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋰的射出成形 平板試片燒結後之相對密度.....	173
圖 4-16 射出成形試片以粉末冶金(Old Sintering Curve)用與射出成形(New Sintering Curve)用之兩種燒結曲線(包含熱脫脂部分)燒結後密度之差異.....	173
圖 4-17 添加不同含量的硬脂酸鋰與硬脂酸鋁之射出成形試片經過燒結後之相對 密度(a)添加之重量百分比，(b)燒結後之氧化物的體積百分比.....	174

圖 4-18 射出成形試片經燒結後之顯微組織(a)純銅，(b)含有 0.5 wt%硬脂酸鋁之銅，(C)含有 0.5 wt%硬脂酸鋰之銅.....	176
圖 4-19 燒結後射出成形試片的破斷面之顯微組織(a)純銅，(b)含有 0.5 wt%硬脂酸鋁之銅，(C)含有 0.5 wt%硬脂酸鋰之銅，圈內為氧化鋰.....	178
圖 4-20 實驗流程圖.....	180
圖 4-21 不同熱脫脂速率之燒結曲線圖.....	181
圖 4-22 不同潤滑劑含量在不同熱脫脂速率對燒結後相對密度之影響.....	181
圖 4-23 不同潤滑劑含量在不同熱脫脂速率對燒結後殘留碳含量之影響.....	182
圖 4-24 熱脫脂速率為 3°C/min.時，殘留碳含量對導電度之影響.....	183
圖 4-25 純銅粉燒結密度對導電度之影響.....	183
圖 4-26 不同潤滑劑含量在不同燒結氣氛下對燒結後相對密度之影響.....	184
圖 4-27 不同潤滑劑含量在不同燒結氣氛下對燒結後殘留碳含量之影響.....	184
圖 4-28 不同潤滑劑含量經燒結後之相對密度對導電度之影響.....	185
圖 4-29 不同白蠟添加量與燒結後氧含量之影響.....	186
圖 4-30 硬脂酸鋰、硬脂酸鋁與硬脂酸鎂在氮氣中之熱重分析圖.....	188
圖 5-1 成形壓力對燒結密度密度之影響，BM-GD 為低能量球磨之生胚密度，BM-SD 為低能量球磨之燒結密度，MA-GD 為高能量球磨之生胚密度，MA-SD 為高能量球磨之燒結密度[125].....	191
圖 5-2 成形壓力對燒結密度密度之影響，BM-H 為低能量球磨之硬度，MA-H 為高能量球磨之硬度，BM-C 為低能量球磨之導電度，MA-C 為高能量球磨之導電度 [125].....	191
圖 5-3 氧化物添加量對導電度之影響[126].....	192
圖 5-4 氧化鋁添加量對硬度之影響，Blended 為乾式低能量球磨，MA 為濕式高能量球磨[128].....	193
圖 5-5 氧化鋁添加量對導電度之影響，Blended 為乾式低能量球磨，MA 為濕式高	

能量球磨[128].....	193
圖 5-6 不同鋁含量之銅鋁預合金粉對硬度與導電度之影響[73].....	196
圖 5-7 不同球磨時間對於微硬度之影響[67].....	198
圖 5-8 銅-氧化鋁粉末製作流程圖.....	203
圖 5-9 高能量球磨機(Attritor)之示意圖[131].....	204
圖 5-10 銅鋁合金粉粉末外觀.....	205
圖 5-11 燒結曲線.....	206
圖 5-12 不同含量的球磨介質對平均粒徑之影響.....	209
圖 5-13 不同球磨介質含量對粉末外觀之影響(a)150 ml, (b)200 ml, (c)250 ml.....	210
圖 5-14 不同球磨介質對粉末平均粒徑之影響.....	212
圖 5-15 不同球磨介質與保護氣氛對高能量球磨後粉末氧含量之影響.....	213
圖 5-16 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末浸入 nPB 中先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之平均粒徑變化.....	214
圖 5-17 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末浸入 nPB 中先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之氧含量變化.....	214
圖 5-18 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之粉末外觀.....	215
圖 5-19 Cu-10 wt%Cu-10Al 經高能量球磨、氧化與還原後(a)粉末外觀, (b)粉末表面型態, (c) 粉末表面之 EDX 分析.....	216
圖 5-20 Cu-10 wt%Cu-10Al 經高能量球磨、氧化與還原後之 XRD 分析.....	217
圖 5-21 不同氧化鋁含量對燒結後相對密度之影響.....	219
圖 5-22 不同氧化鋁含量對燒結後硬度之影響(a)升溫速率較快且燒結溫度 1050°C, (b) 升溫速率較慢且燒結溫度 950°C.....	221
圖 5-23 不同氧化鋁含量燒結後之顯微組織(a)Cu, (b)Cu-1wt%Cu-10Al, (c)Cu-3wt%Cu-10Al, (d)Cu-5wt%Cu-10Al.....	222

圖 5-24 不同氧化鋁含量對燒結後導電度之影響.....	224
圖 5-25 Cu-10wt%Cu-10Al 燒結後之表面形貌與凸起物之 EDX 分析.....	225
圖 5-26 燒結後試片之破斷面(a)Cu-1 wt%Cu-10Al, (b)Cu-3 wt%Cu-10Al.....	226
圖 5-27 Cu-3 wt%Cu-10Al 試片破斷面之 XRD 分析.....	227



第一章 緒論

1-1 前言

銅擁有高導電性、高熱傳導性、傑出的抗腐蝕性以及優良的成形性等優點，所以常應用於散熱領域，特別是在電子產業方面。隨著半導體製程技術的精進與人們對電子元件性能的期待，使得電子元件單位體積或面積的發熱量都逐年大幅增加，例如應用於電子產品散熱方面的熱導管(Heat Pipe)，其特性具有可靠度高、質量輕、體積小與熱傳導效率高等優點，而其散熱的原理是藉由液氣兩相轉換而移除熱量，且不需要藉助電力即可使用，相對地減少熱能之產生。目前在高功能與高運算速度之需求下，中央處理器容易發生熱點(Hot Spot)，所以有的熱導管的形狀由圓管狀打扁成平板狀，以完全貼緊中央處理器之模組上，來減少熱點之發生，甚至有的熱導管本身即被設計成平板型，此種熱導管稱為平板式熱導管(Vapor Chamber)。

Toth 等人[1]研製熱導管時發現不同毛細結構有不同的熱通量，以銅粉型熱導管為最高，其值為 50 W/cm^2 ，其次為網目型(10 W/cm^2)與溝槽型(5 W/cm^2)。因此銅粉在熱導管中佔有舉足輕重的地位，此種熱導管稱為粉末燒結式熱導管。

目前銅粉粉末燒結式熱導管應用於散熱零件上有兩個可改進之處，第一是粉末特性對於散熱性能會有所影響，但目前針對此方面的研究較少，所以業界無法藉粉末之選擇與設計再進一步提升熱導管之散熱性能；第二為此熱導管所用之粉多為純銅粉，強度不佳。而所用之無氧銅管雖經過冷加工，強度與硬度均佳，但無氧銅管會經過高溫燒結，所以晶粒成長很明顯，其強度與硬度極差，此導致熱導管容易在裝配時發生變形甚至在晶界處產生裂縫，而且在環境溫度較高時其強度與硬度更會大幅下降。

為了解決第一個問題，得先就粉末粒徑與形狀對粉末燒結式熱導管的散熱性能進行一系列之分析。而在改善無氧銅管的強度與硬度方面，目前同時擁有高導電性、高熱傳導性以及高強度等特性的銅材料不多，其中之一為析出硬化形銅合

金，可惜此銅合金之導電度與導熱性質均不佳，且經高溫會造成強度與硬度的大幅下降。另一銅材料為散佈強化銅(Oxide Dispersion Strengthened Copper, ODS Cu)，此材料因銅基地內並無固溶合金元素，所以擁有高導電性、高熱傳導性、高硬度以及高強度等特性。

1-2 研究目的

為了解決上述的兩個問題，本研究分別在粉末特性對熱導管散熱性能之影響與散佈強化銅應用於銅管、銅板兩方面來探討。首先，銅粉應用於熱導管之毛細結構方面，最常發生之散熱限制為毛細極限，此限制主要來自於滲透率與毛細壓力，可惜目前對於粉末燒結式熱導管的研究大多著重於熱傳導方面，如最大熱傳量、毛細結構之厚度或是工作流體之比例等，較少人探討粉末特性對於滲透率與毛細壓力以及散熱效能之影響。因此，本研究在第二章中先針對不同粉末粒徑、粒徑分佈與粉末形狀對於滲透率與毛細壓力之影響作深入的探討，並找出最佳的粉末特性以提高熱導管之散熱性能。此外，並提出改用毛細速度之方法取代以往以滲透率與毛細壓力作為評估銅粉是否適用於粉末燒結式熱導管之新方法。

接著在強度與硬度方面，若是銅粉中含有少量的奈米級 Al_2O_3 顆粒，不僅可以阻礙晶界成長造成晶粒細化而提高燒結密度，也可藉由散佈強化來增加硬度與強度，將此銅-氧化鋁複合粉經由加工可製作成銅管來取代目前的所用之無氧銅管。但由於奈米級氧化鋁容易團聚不易均勻分佈在銅的基地中，因此在銅粉中直接加入奈米氧化鋁粉常造成反效果。目前業界製作散佈強化銅時主要利用內部氧化法製作出銅-氧化鋁複合粉，再經過擠出成形或單向熱壓令工件達到全緻密之外，氧化鋁顆粒也可均勻分佈在銅基地中，但此製程只能製作形狀簡單之二維工件，無法製作形狀複雜之二維或三維工件。為了解決奈米級氧化鋁團聚並簡化製程以降低成本，本研究期望以粉末冶金法來製作散佈強化銅之淨形(Net Shape)工件，在第三章中首先利用金屬置換法將鋁片加入氯化銅溶液中以置換出銅粉，

此銅粉的純度極高且粒度極小，而且銅粉表面會殘留 Al^{3+} 離子。因此以此含有殘留 Al^{3+} 離子之銅粉，先利用氧化之方式生成奈米級之 Al_2O_3 顆粒分佈在銅粉中，然後再製作成適合粉末冶金乾壓燒結及金屬射出成形製程之粉末，以提高粉末冶金零件之燒結密度、硬度及強度。此部分之實驗及結果列於第 3 章中，此製程也可應用於業界生產聚氯化鋁時產生之銅粉上，進而提高其附加價值。其次，研究在銅粉中添加含鋁潤滑劑來製作銅-氧化鋁的粉末冶金零件，希望藉由高溫將潤滑劑中的高分子燒除，而留下奈米級的氧化鋁顆粒在銅之基地中，而提高粉末冶金零件之燒結密度、硬度及強度，此部分之結果列於第 4 章中。最後則使用銅-鋁母合金粉(Cu-10Al)經由高能量球磨法將所含之鋁氧化成氧化鋁而製作銅-氧化鋁的粉末，期望能提高粉末冶金零件之燒結密度、硬度及強度，此部分之結果列於第 5 章中。上述的三種方法的最終目的是製作出具有散佈強化的銅管或銅板來取代目前的無氧銅管及無氧銅板，以及具有散佈強化效果的銅粉，以取代純銅粉以提高熱導管整體之強度。



第二章 粉末特性對粉末燒結式熱導管之分析

2-1 文獻回顧

熱導管之工作原理主要是利用液體與氣體二相變化來傳導熱量，如圖 2-1 所示。依照其工作情形又可將熱導管分為三部份，分別為蒸發區(Evaporator)，絕熱區(Adiabatic Zone)及冷凝區(Condenser)；蒸發區就是所謂與熱源接觸的區域，其主要的功用在吸收熱源的熱量，經由管壁傳導至毛細結構，使得充填在毛細結構中的工作流體受熱氣化，藉由蒸發吸收大量的潛熱，以降低此區域的溫度。絕熱區則是介於蒸發區與冷凝區的部分，主要的特色是不吸收或放出熱量，但實際上藉由管壁傳熱時會將部分的熱量沿著管壁傳導至凝結區及環境中。冷凝區主要的功用是將蒸氣所攜帶之熱量傳至熱沉(Heat Sink)之區域。由於蒸發區蒸氣壓大而冷凝區之蒸氣壓小，所以蒸發區氣化的蒸氣將往冷凝區移動，當蒸氣到達冷凝區時，由於管壁的溫度較低，蒸氣遇冷凝結成液體，並放出大量的熱量，此液體再藉由熱導管中毛細結構之毛細壓力吸回原來之蒸發區，然後再經蒸發、冷卻形成一循環，而達到散熱的效果[2]。基本上熱導管依毛細結構可分為網目式、粉末燒結式與溝槽式等三種，綜合比較其性能，粉末燒結式略優於其他二種，如表 2-1 所示[2]，此燒結式也是目前工業界最廣為使用者。

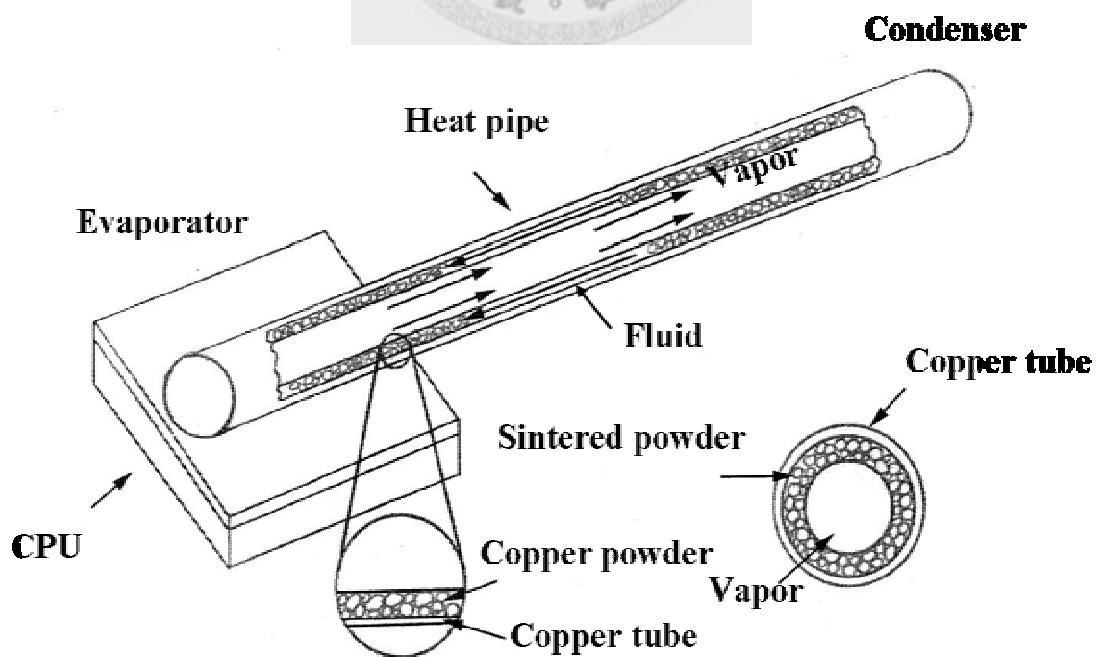


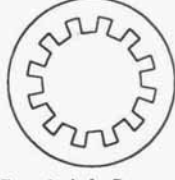


圖 2-1 熱導管的工作原理[2]

表 2-1 比較三種不同毛細結構的熱導管之毛細吸力、熱傳導性與滲透率特性[2]

Wick type	Capillary pumping	Thermal conductivity	Permeability	Comments
 A. Wrapped Screen	High	Low	Low-average	Multiple wraps of wire screen mesh
 B. Sintered Metal	High	Average	Low-average	Packed spherical particles, felt metal fibers or powder
 C. Axial Grooves	Low	High	Average-high	Rectangular, circular, or trapezoidal grooves

2-1-1 熱導管的限制

由上述的工作原理可知熱導管的散熱主要是利用工作流體的兩相變化和對流作用而產生，所以氣相與液相各自的流動速率及兩者之間的交互影響，將造成熱傳導效率上產生下列五種限制，而這些限制的形成原因如下說明[3]：

(1)飛散極限(Entrainment Limit)：當熱導管散熱時，蒸氣與液體是相互接觸，但兩者流動方向相反，所以在兩者的介面之間會產生一剪應力。當蒸發速度隨著熱傳量增加而增加，工作流體的流速也必須增加，來補充蒸發區損失的液體量，但會造成蒸氣與工作流體之間的剪應力變大，阻礙工作流體回流至蒸發區。當蒸氣流速超過某一定值時，兩者之間的剪應力會大於液體的表面張力，也就是工作流體的內聚力，導致液體表面產生波浪狀，造成液面曲率之變化而影響毛細壓力。此外，此剪應力也容易將接觸蒸氣的部分液體帶回冷凝區，阻礙液體流回蒸發區，此臨界值即飛散極限。

(2)音速極限(Sonic Limit)：熱導管的蒸發區與冷凝區的通道截面積相等，因為蒸發與凝結的關係會使蒸氣速度隨著熱導管內位置而改變，熱導管內的蒸氣流動類似等質量流率之氣體，通過漸縮、漸擴噴嘴的流場，當熱傳量增加時會使蒸氣流動的速度增加，當蒸氣流動的速度達到音速(相當於馬赫數為1)時，會產生塞流(Choking)的現象，使得熱傳量無法再增加，此為音速極限[4]。

(3)沸騰極限(Boiling Limit)：熱導管的散熱功能是藉著接觸管壁和填滿工作流體的毛細構造傳送熱量。當熱導管受熱過高導致工作流體達到沸點時，容易在毛細構造內產生氣泡，如果熱源輸入功率太大，使得氣泡產生速率過快來不及脫離毛細結構，此時氣泡會在毛細管結構內會形成一層蒸氣層，此蒸氣層不但會因蒸氣壓的關係阻礙工作流體流回蒸發區，更會阻絕了毛細結構與工作流體之間的接觸，造成兩者之間的熱阻急遽上升，導致溫度也急遽升高，造成燒損現象，此為沸騰極限。

(4)黏滯極限(Viscous Limit)：由於熱導管內的蒸氣流動是依靠蒸發區與冷凝區的氣體壓力差，所以當熱導管的操作溫度很低時，蒸發區和冷凝區之間蒸氣的壓力差很小，若蒸氣本身的黏滯力比溫度所產生的壓力差還要大，就會造成蒸氣停滯不流動，而導致蒸氣無法到達冷凝區，此即黏滯極限。

(5)毛細極限(Capillary Limit)：當熱導管受熱時，其工作流體的流速會隨著熱傳量的增加而增加，如超過某一臨界值時，毛細管構造的作用無法負荷，造成流回蒸發區的液體量不足，使得蒸發區產生乾燥(Dry-Out)現象，嚴重時甚至出現燒毀(Burn-Out)的現象，此稱為毛細限制。

綜合以上五種極限之說明，一般較常發生在粉末燒結式熱導管中為毛細極限[5,6]。粉末燒結式熱導管的毛細結構，就如多孔金屬一般，有許多連通且不規則的孔洞渠道，而工作流體在此毛細結構中流動，一方面受到孔洞渠道產生之毛細壓力影響 [2]，另一方面則是流經孔洞渠道時受到流動阻力之影響，此流動阻力可由滲透率來表示[7]。如果毛細壓力足夠而滲透率不足，或是滲透率足夠而毛細壓力太弱，皆會造成工作流體無法迅速由冷凝區運送至蒸發區，導致熱導管損

壞，所以工作流體是受毛細力與滲透率來控制[8,9]。

因此，毛細壓力與滲透率皆為毛細極限的控制因素，透過毛細壓力與滲透率可以評估熱導管的散熱性能[1,9,10,11]。

2-1-1-1 毛細壓力

孔洞渠道中的毛細壓力主要由液體之表面張力所形成，因為液體分子間彼此具有吸引力，每個液體分子會與周遭的液體分子之吸引力互相抵銷而平衡，但位於液體表面的分子因吸引力無法平衡，造成此處的液體分子產生向內的作用力，此作用力使液體有最小表面積的形式。換言之，就是作用在液體界面上的液面張應力(每單位界面長度所承受的力量)。當液體接觸固體表面時，受到固體分子的作用，基於固體和液體分子間之力為相吸或相斥，將使毛細管內液體表面之曲線為上凸或下凹，造成管內外液面有高度差之現象，此即為毛細現象。

而孔洞渠道最簡單的幾何形狀是毛細管狀，對於此幾何形狀有簡單的公式可表示其毛細壓力，此公式也有助於瞭解其他更複雜的多孔結構之毛細壓力[12]。而此毛細壓力在單一液-氣界面時可用下列之公式來表示：

$$\Delta P = \frac{F}{A} = \frac{2\pi r \cdot \gamma_{lv} \cos\theta}{\pi r^2} = \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{r} \quad (2-1)$$

γ_{lv} ：液相與氣相之間的表面張力， θ ：接觸角(固體與液體之夾角)， r ：毛細管半徑。由此公式可知當表面張力越大、接觸角越小以及毛細管徑越小，皆會增加毛細壓力，令毛細管內之液面升高。而當毛細管內的液面上升高度越高，本身重量越多，所以向下之重力壓力越大，最後會與毛細壓力達成平衡[2]。

熱導管在運作時，因為在蒸發過程會增加孔洞結構間液-氣界面的凹面曲率，也就是在蒸發區工作流體液面內縮導致曲率半徑減小，而工作流體在冷凝區凝結，故冷凝區工作流體液面的曲率半徑增大，此二曲率半徑不同所造成的毛細壓力差，使得工作流體流動而從冷凝區回到蒸發區，如圖 2-2(a)所示[3]。擁有最小曲率半徑的點稱為“乾點”通常位於離冷凝區最遠的蒸發區位置上。而“濕點”是

指氣相壓力和液相壓力接近相等的位置，或曲率半徑最大的點，其位置可能在絕熱區或冷凝區。圖 2-2(b)顯示熱導管在工作狀態時的液體和蒸氣淨壓力的關係 [3]。

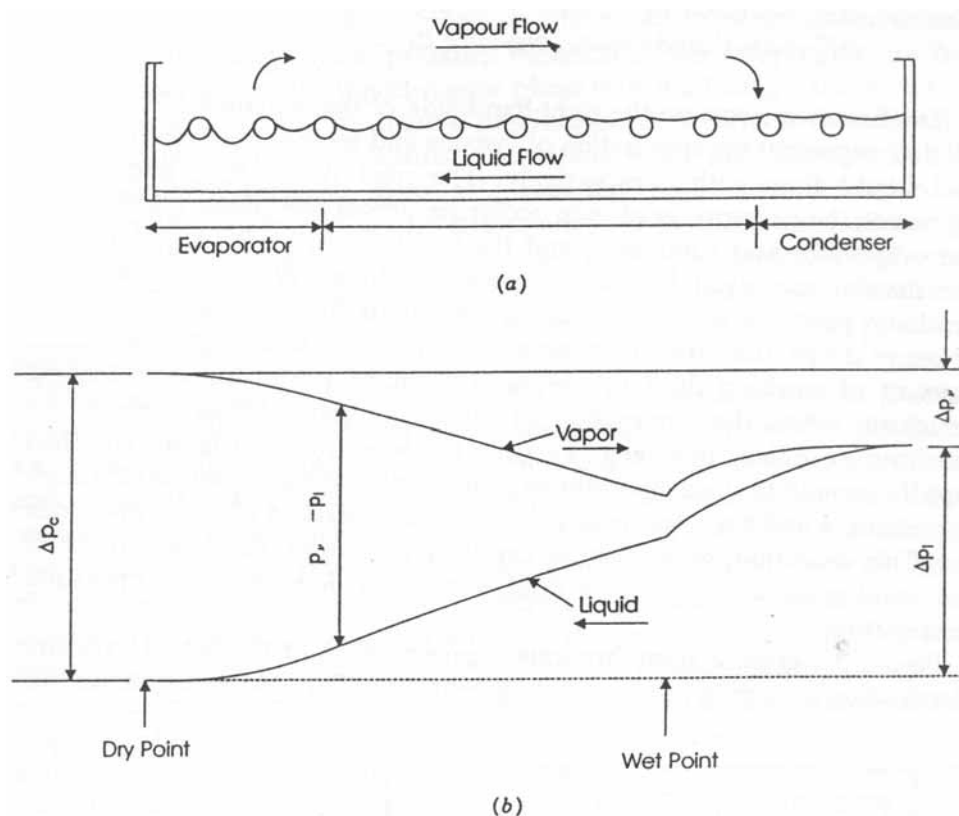


圖 2-2 (a)曲率半徑與位置關係圖(b)為蒸氣、液體壓力位置關係圖[3]

由於在毛細管中的曲率半徑(r_1, r_2)與毛細管半徑的關係為 $r_1=r_2=r/\cos\theta$ [2]，將 r_1 與 r_2 代入公式 2-1 中，可得到下式：

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{r} = \gamma_{lv}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \quad (2-2)$$

由此公式可知毛細壓力差可以用曲率半徑的差來表示，在熱導管的毛細構造中，曲率半徑差異最大發生在「乾點」和「濕點」上。所以公式 2-2 可以代入蒸發區的乾點曲率半徑和凝結區的曲率半徑分別相對應的毛細管半徑， r_e 與 r_c 來，而此時毛細構造中最大毛細壓力為：

$$\Delta P = 2\gamma_{lv} \cos\theta \left(\frac{1}{r_e} - \frac{1}{r_c} \right) \quad (2-3)$$

在穩定狀態 (Steady State) 時，通常假設在冷凝區或濕點的曲率半徑趨向無限大，且若 θ 角很小時，則上式可以簡化為

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv}}{r_e} \quad (2-4)$$

由於一般的毛細構造並非都是毛細管狀，對於不同的毛細構造其有效的曲率半徑也有所不同[2,13]。

2-1-1-2 滲透率

Washburn 在 1921 年觀察不同的流體在圓柱狀毛細管中的流動情形，他認為在毛細管中液體的流動是遵守 Poiseuille's law [14]，若針對單一圓柱狀毛細管時其流量公式為：

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta \ell} \quad (2-5)$$

V：液體體積，t：時間， ℓ ：毛細管長度，r：毛細管半徑， η ：液體黏度， ΔP ：壓力差。

此外，當不可壓縮之流體流經單一圓柱狀毛細管呈現層流的流動行為時，將符合達西定律(Darcy's Law)，而此定律是由實驗中所推得。此定律為流量(Q)為單位時間(t)流經試片的液體體積(V)，此值與試片的橫截面積(A)及試片兩端的壓力差(ΔP)成正比，而與試片長度 (ℓ) 成反比，如下所示：

$$Q = \frac{V}{t} = K \frac{A \Delta P}{\eta \ell} \quad (2-6)$$

其中 K 為滲透率，在上式中的 $\frac{\Delta P}{\ell}$ 為壓力梯度，此乃液體滲透時的驅動力[12]。

此外，公式 2-6 也顯示滲透率可藉量測流體流經濾材之壓力差和容量的流量得知

[12]。

由 Washburn 與 Darcy's Law 的流量公式互相比較，發現單一圓柱狀毛細管的滲透率為：

$$K = \frac{\eta \ell}{A \Delta P} \frac{V}{t} = \frac{\eta \ell}{\pi r^2 \Delta P} \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta \ell} = \frac{r^2}{8} \quad (2-7)$$

由此可知此毛細管的滲透率與毛細管半徑之平方成正比。而對於含有 N 個平行圓柱狀毛細管之多孔結構而言，假設 N 個的毛細管半徑皆相同，且多孔結構之截面積為 1，所以其孔隙率(Porosity)為：

$$\varepsilon = N \frac{\pi r^2 \cdot \ell}{1 \cdot \ell} = N \pi r^2 \quad (2-8)$$

ε ：孔隙率。而此多孔結構之流量為：

$$Q = \frac{V}{t} = N \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \eta \ell} = \varepsilon \frac{r^2 \Delta P}{8 \eta \ell} \quad (2-9)$$

而在實際之多孔結構中的孔洞形狀與孔洞渠道都較為複雜，與圓柱狀毛細管不同，所以需要以水力半徑(Hydraulic Radius)取代毛細管半徑來修正滲透率。水力半徑(R)為：

$$\begin{aligned} R &= \frac{\text{Pore Volume of Porous Medium}}{\text{Pore Surface of Porous Medium}} = \frac{V_p}{A_p} \\ &= \frac{\varepsilon V_b}{A_p} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{V_s}{A_p} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{1}{\frac{A_p}{V_s}} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{1}{S} \end{aligned} \quad (2-10)$$

V_p ：多孔結構之孔洞體積， A_p ：多孔結構之孔洞表面積， V_b ：多孔結構之體積， V_s ：多孔結構固體之體積， S ：多孔結構中孔洞之比表面積，為單位體積的表面積。以含有 N 個平行圓柱狀毛細管之多孔結構為例，其水力半徑為：

$$R = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \frac{1}{S} = \frac{N \cdot \pi r^2}{1 - N \cdot \pi r^2} \frac{1}{\frac{N \cdot 2\pi r \ell}{1 \cdot \ell - N \cdot 2\pi r^2 \ell}} = \frac{r}{2} \quad (2-11)$$

接著，將此關係式代入流量公式 2-9 之中可得：

$$Q = \varepsilon \frac{R^2 \Delta P}{2 \eta \ell} = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 S^2} \frac{\Delta P}{\eta \ell} \quad (2-12)$$

$$K = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 S^2} \quad (2-13)$$

由此可知在多孔結構中滲透率與孔隙率以及孔洞的比表面積有密切之關係。因此

$$K \propto \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 S^2} \quad (2-14)$$

若以 N 個相同直徑(D)之球堆積而成的多孔結構來說，其固體之比表面積(S)為

$$S = \frac{N \cdot 4\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{N \cdot \frac{4}{3}\pi \left(\frac{D}{2}\right)^3} = \frac{6}{D} \quad (2-15)$$

將此 S 代入上式中可得：

$$K \propto \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 S^2} = \frac{D^2 \varepsilon^3}{36(1-\varepsilon)^2} \quad (2-16)$$

由上式可知，球的直徑(D)與多孔結構之孔隙率(ε)皆會影響滲透率(K)。此外，推導出之滲透率公式需代入實驗數據，而求得其常數，所以滲透率公式為半經驗公式。以球形粉堆積之多孔結構為例，代入實驗數據求出常數為 180，此公式則稱為 Kozeny-Carman 方程式。由於不同的毛細結構會有不同的滲透率半經驗公式[2,13]，而表 2-2 則提供幾個熱導管常用的毛細構造之滲透率半經驗公式 [13]。

表 2-2 不同毛細結構之滲透率半經驗公式[13]

Structure	K	Data
Circular cylinder (artery or tunnel wick)	$r^2 / 8$	$r =$ radius of liquid flow passage
Open rectangular grooves	$2\epsilon(r_{h,l})^2 / (f_l Re_l)$	$\epsilon =$ wick porosity $\omega =$ groove width $s =$ groove pitch $\delta =$ groove depth $(r_{h,l}) = 2\omega\delta / (\omega + 2\delta)$ $(r_{h,l}) = r_1 - r_2$
Circular annular wick	$2(r_{h,l})^2 / (f_l Re_l)$	$(r_{h,l}) = r_1 - r_2$
Wrapped screen wick	$\frac{d_w^2 \epsilon^3}{122(1 - \epsilon)^2}$	$d_w =$ wire diameter $\epsilon = 1 - (1.05\pi N d_w / 4)$ $N =$ mesh number
Packed sphere	$\frac{r_s^2 \epsilon^3}{37.5(1 - \epsilon)^2}$	$r_s =$ sphere radius $\epsilon =$ porosity dependent on packing mode)

2-1-2 粉末粒徑對毛細結構燒結體之散熱性能影響

Kozeny-Carman 方程式中認為粉末平均粒徑大小(D)與胚體孔隙率(ϵ)皆會影響滲透率(K)，如下所示：

$$K = \frac{D^2 \epsilon^3}{C(1 - \epsilon)^2} \quad (2-17)$$

C 為形狀因子，主要是依粉末特性與多孔結構中之孔道曲折度(Tortuosity)而改變[2,9,10,15,16,17]，如以球形粉末燒結體為例，其 C 值為 150 [5,18]。Leong 和 Liu 曾利用粉末冶金與射出成形法來製作多孔性的圓柱狀試片，並利用公式 2-17 求出其滲透率[9,19]。在不考慮形狀因子時，此方程式顯示滲透率是隨著平均粒徑與孔隙率的增加而上升，而滲透率越高表示在單位時間與單位面積下工作流體通過毛細結構的量越多，所以可以避免熱導管的燒毀現象。

公式 2-1 顯示在單一毛細管中的毛細壓力(ΔP)，若將水力半徑(R)取代毛細管半徑(r)時

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos\theta}{r} = \frac{\gamma_{lv} \cos\theta}{R} \quad (2-18)$$

多孔結構中之毛細壓力(ΔP)經由水力半徑(R)來修正，發現毛細壓力(ΔP)與孔隙率(ϵ)以及比表面積(S)有關[16]，如下所示：

$$\Delta P = \gamma_{lv} \cos\theta S \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \quad (2-19)$$

而比表面積除了與粉末粒徑有關之外也與粉末形狀有關，當粉末形狀越複雜時其表面積會越大，所以會有一個形狀參數(λ)正比於比表面積(S)，其式子為

$$S = \frac{6\lambda}{D} \quad (2-20)$$

將公式 2-20 代入公式 2-19 可以得到公式如下[18,20,21,22]：

$$\Delta P = \frac{6\lambda \gamma_{lv} \cos\theta}{D} \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \quad (2-21)$$

而當 $\lambda=1$ 時表示粉末為最規則的形狀，也就是球形，此時的毛細壓力與平均粒徑成反比，也就是當平均粒徑較細的粉末會有較大之毛細壓力，可以令工作流體回流，減少因工作流體不足而發生燒毀現象。

由公式 2-17 與公式 2-21 可知粉末粒徑對滲透率與毛細壓力之影響是相反的，平均粒徑較大之粉末會產生較大之孔洞而增加滲透率，所以應該可以提升熱導管的散熱性能，但粒徑較大之粉末會造成毛細壓力之降低，而使工作流體不易從冷凝區回到蒸發區，不利於熱導管之散熱性能。Ganti 與 Piero 的研究[18]指出粉末燒結式熱導管整體之熱傳導係數是隨著毛細孔洞尺寸的減少而增加，而液面之曲率半徑會隨著熱流 (Heat Flux) 的增加而減少。而 Wang 與 Catton 研究[23]也顯示熱傳性能是隨著毛細孔洞尺寸減少而增加。但是 Shrosphere 等人[24]研究卻發現平均孔徑小時，其毛細壓大但其吸水速度慢。由此可知即使熱傳係數增加但工作流體從冷凝區到蒸發區的流速過慢也無法提升有效散熱效能。此外，Puzan 等人[9]也提出散熱性能會先隨著粉末粒徑或孔洞大小增加而遞增，達到一個最大值後則隨粉末粒徑或孔洞大小增加而遞減，所以粒度大小對粉末燒結式熱導管的影響是很複雜的，無法由滲透率或毛細壓力任一項即可預測熱導管之散熱效果。

2-1-3 粉末形狀對毛細結構燒結體之散熱性能影響

從滲透率與毛細壓力之公式 2-17 與 2-21 中，分別都有一個與形狀有關的參數，所以不可忽視粉末形狀所造成的影響。當粉末形狀越複雜時，公式 2-17 中的 C 值會越大而導致滲透率(K)會越小越不利，但在公式 2-21 中卻剛好相反，其 λ 值越大則毛細壓力(P)越大越有利。由此可知在粉末燒結體中粉末形狀、粉末大小與胚體之孔隙率皆會影響滲透率與毛細壓力[7,21,25]。

Leong 等人[9]指出在高溫燒結後其孔洞形狀會較為規則，且大孔洞數目較多，所以液體流動較容易。但是高溫燒結造成高密度，所以雖然有較大的孔徑與較規則的孔洞形狀，但是其滲透率仍會較低。另外，Xuan 等人[26]研究也顯示孔洞形狀參數、填入的工作流體量與熱導管放置方位皆會影響粉末燒結式熱導管中工作流體之流動行為。

基於粉末特性對滲透率及毛細壓力之影響已大致明確，但兩者對散熱性能之影響仍未有定論，所以本章將作深入探討。

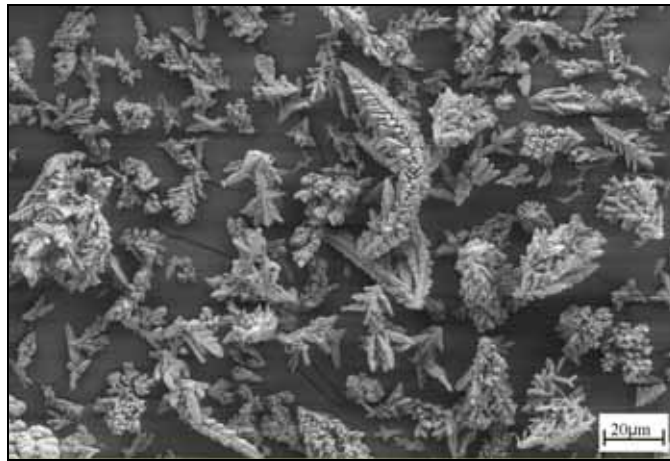


2-2 實驗方法

2-2-1 試片製備

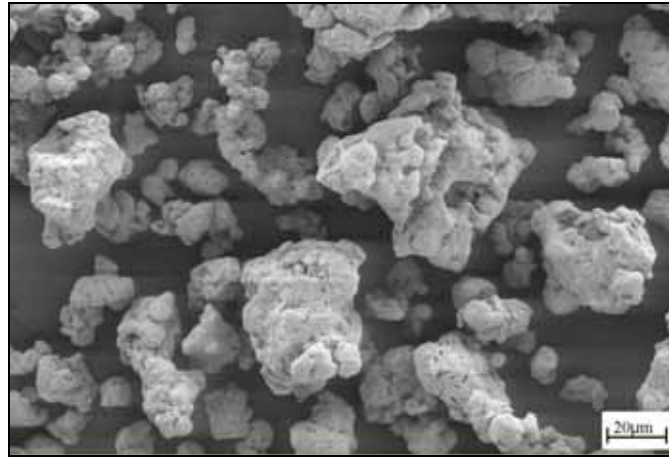
2-2-1-1 原料

本實驗中主要的原料為銅粉，依形狀分為樹枝狀、不規則狀與球形三種。在球形粉方面依平均粒徑之不同，可以再細分為粗球形粉(83A)、中球形粉(103A)以及細球形粉(153A)，而不規則狀粉也有粗細之分。圖 2-3 顯示所有銅粉的外觀與大小，而其粉末特性如表 2-3 所示。

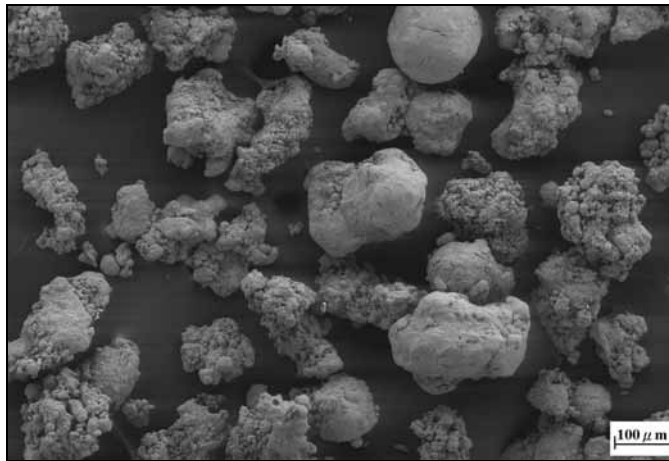


(a)

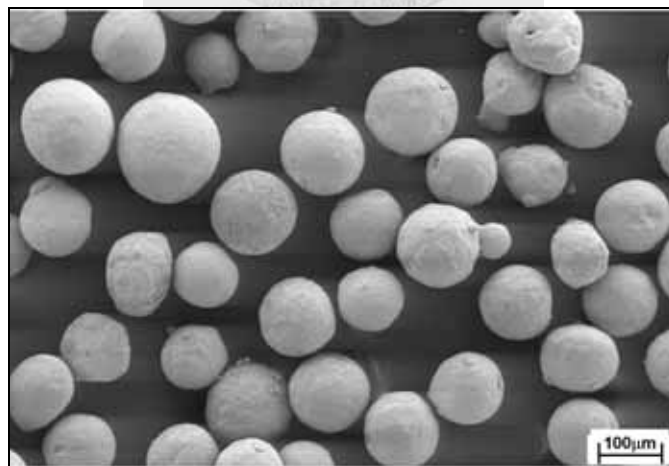
圖 2-3 不同種類的銅粉外觀(a)樹枝狀(CH-M13)，(b)細不規則狀(Cu-200)，(c)粗不規則狀(Cu31)，(d)粗球形粉(83A)，(e)中球形粉(103A)，(f)細球形粉(153A)



(b)

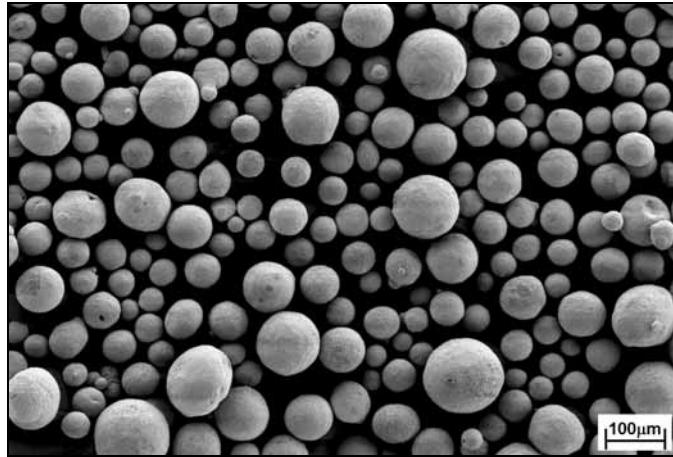


(c)

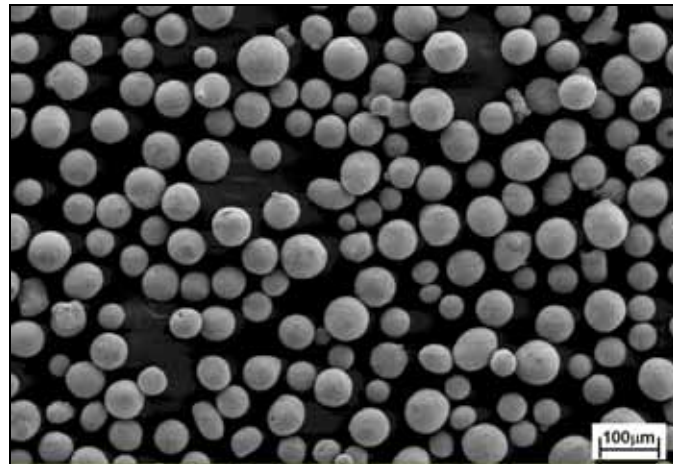


(d)

(續前頁) 圖 2-3 不同種類的銅粉外觀(a)樹枝狀(CH-M13)，(b)細不規則狀(Cu-200)，(c)粗不規則狀(Cu31)，(d)粗球形粉(83A)，(e)中球形粉(103A)，(f)細球形粉(153A)



(e)



(f)

(續前頁) 圖 2-3 不同種類的銅粉外觀(a)樹枝狀(CH-M13)，(b)細不規則狀(Cu-200)，(c)粗不規則狀(Cu31)，(d)粗球形粉(83A)，(e)中球形粉(103A)，(f)細球形粉(153A)

表 2-3 銅粉的粉末特性

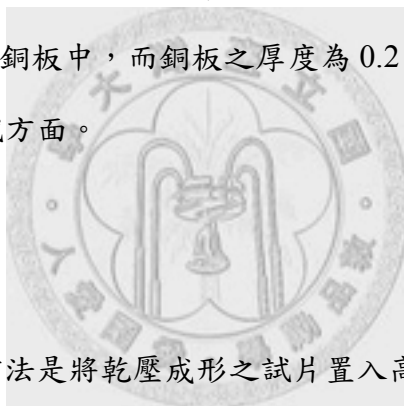
Characteristics/Shape	Dendritic	Fine Irregular	Coarse Irregular	Coarse Spherical	Medium Spherical	Fine Spherical
Supplier	ECKART	Chi-Lien	U.S. Bronze	ACuPowder	ACuPowder	ACuPowder
Designation	CH-M13	Cu-200	Cu31	83A	103A	153A
Particle Size(μm) (laser light scattering)						
D ₁₀	8.4	17.1	58.8	64.4	64.3	46.7
D ₅₀	21.4	46.2	169.6	127.9	92.0	65.4
D ₉₀	44.5	77.3	304.5	220.3	131.2	91.7
Apparent density (g/cm^3)	1.54	3.05	3.07	4.99	5.00	5.21
Tap density (g/cm^3)	2.17	3.52	3.70	5.41	5.55	5.62
Flow rate (sec./50g)	---	33.67	25.40	13.01	12.12	10.83
Oxygen content (wt%)	0.274	0.276	0.269	0.411	0.345	0.106
Nitrogen content (wt%)	0.008	0.007	0.012	0.004	0.007	0.002

2-2-1-2 成形方式

本實驗中之成形方式有兩種，一為鬆裝成形，另一為乾壓成形。鬆裝成形是將銅粉直接填入直徑 13 mm 深度 14 mm 的石墨模具中，輕微震動，並未再施以任何壓力。乾壓成形乃先將粉末填入模具中，為了避免單壓成形時造成試片生胚密度分佈不均的情形，在本實驗中採用中模浮降法(Floating Die)，使具有雙壓成形之功效，而試片的外觀為圓盤狀(Disc)，其直徑為 13.2 mm，厚度則不固定。

有時為了製作出相同燒結密度的試片，所以需由成形壓力調整生胚密度，使不同粉末燒結後仍有相同之密度。這些圓盤狀之試片用於滲透率之量測。

在毛細壓力測試方面，平板試片之製作，則是先將銅粉平鋪在具有 200 mm x19.5 mm x1.4 mm 凹槽之銅板中，而銅板之厚度為 0.2 mm，經由燒結後而得，此試片也應用於散熱測試方面。



2-2-1-3 燒結方式

滲透率試片之燒結方法是將乾壓成形之試片置入高溫燒結爐內，並通入氫氣氣氛。本實驗的燒結條件有三種：第一種是以每分鐘 10°C 的升溫速度，將燒結爐爐溫由室溫升高到 700°C，之後在 700°C 時持溫燒結 1 小時，然後爐冷到室溫；第二種與第一種有相同的升溫速率，但將溫度提高至 800°C，且在此溫度持溫燒結一個小時，而後爐冷至室溫；第三種則以每分鐘 5°C 的升溫速度，將爐溫由室溫升高到 850°C，接著在 850°C 時持溫燒結 1 小時，然後爐冷到室溫。

平板試片之燒結條件為以每分鐘 5°C 的升溫速度，將燒結爐爐溫由室溫升高到 850°C，之後在 850°C 時持溫燒結 1 小時，然後爐冷到室溫，而所用氣氛為氫氣。

2-2-2 燒結密度測試

粉末冶金試片燒結後之密度可直接以重量除以體積，但若試片變形或形狀複雜將不易由重量及體積直接量得其密度，此時可利用阿基米德原理來測量燒結後試片之密度，此測量方式可參考美國粉末冶金協會之 MPIF-54 測試標準，其步驟如下：

1. 將燒結後之試片先在空氣中秤重得一 W_{air} 值。
2. 將秤完重量之試片予以真空滲油，等到試片表面不會冒出泡泡時即可取出，然後將試片的表面擦拭乾淨，接著於空氣中秤得一 W_{oil} 值。
3. 將此試片置入水中，秤得一 W_{water} 值。

4. 試片之燒結密度(ρ)利用公式 $\rho = \frac{W_{\text{air}}}{(W_{\text{oil}} - W_{\text{water}}) / \rho_{\text{water}}}$ 即可求得，其中 ρ_{water} 為水在不同溫度下之密度。

2-2-3 模擬熱導管之散熱測試

本實驗裝置如圖 2-4 所示，將試片的一端利用導熱膏與夾具將其緊貼於加熱板上升溫，另一端則浸入液體中降溫；猶如熱導管原理一般，一端為接觸熱源的蒸發區，另一端則接觸所謂的冷凝區。在相同的輸入功率下，加熱板供應熱量給平板狀散熱試片，然後在相同時間內，比較其試片加熱端的溫度高低，以評估其散熱效率之優劣。

2-2-4 滲透率實驗

滲透率實驗乃利用約 147.5 mmHg (2000 mmH₂O) 的高度差產生的液壓，將水擠壓過試片，如圖 2-5 所示，將通過試片的累積水量對時間作圖，由曲線的斜率就可以比較出不同形狀的銅粉的滲透率。

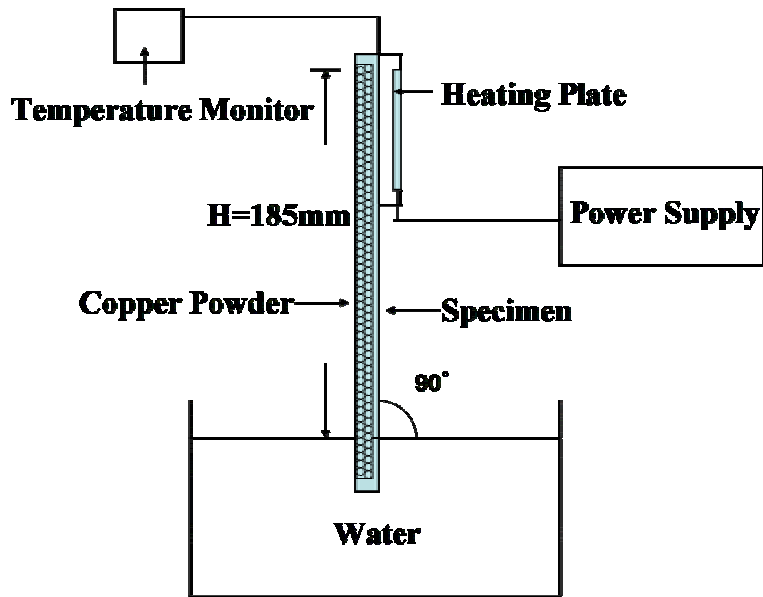


圖 2-4 模擬熱導管散熱原理之裝置示意圖

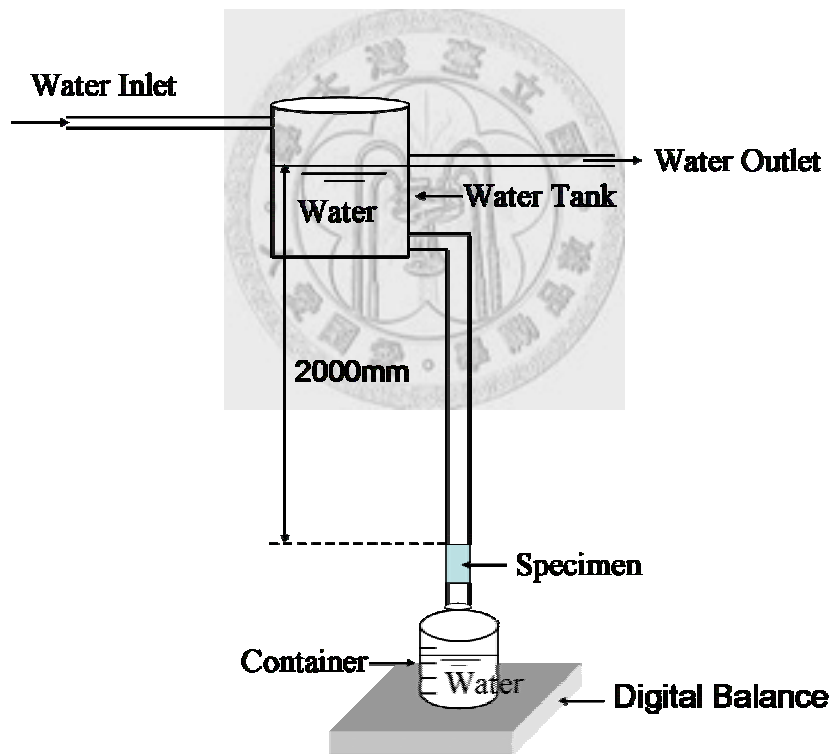


圖 2-5 滲透率測試之示意圖

2-2-5 毛細壓力與毛細速度測試

如圖 2-4 所示，在室溫下將散熱試片之一端垂直浸入液體中，浸入之深度為 5mm ，此乃利用試片中的孔隙對液體產生毛細作用，而將液體吸離原來液面，

經約 10 分鐘後使用石蕊試紙或衛生紙來測量液體爬升的高度，此高度代表著毛細壓力的大小。另外，亦觀察液體在毛細構造中爬升之速度，以比較液體補給速度之快慢，此對熱導管有極大的影響。

2-2-6 孔隙分析

在孔隙分佈測試方面，利用水銀測孔儀 (Auto Pore 9500, Micromeritics Co., Norcross, Georgia, USA) 可量測多孔性材料的開放性孔洞之量，也可量測孔徑分佈，以瞭解孔洞特性與粒徑特性之關係。

2-2-7 氧含量分析

氧含量分析使用的儀器為 LECO 公司的氧氮分析儀 (Oxygen/ Nitrogen Analyzer, LECO TC-136, LECO Co., St. Joseph, Michigan, USA)。試片準備分成粉末與塊材兩種，粉末的試片須包覆在錫囊中，塊材則不需要，兩種試片的重量皆須介於 0.1~0.3 g。



2-2-8 敲擊密度

此測試細節可參考美國粉末冶金協會之 MPlF-46 測試標準，其裝置如圖 2-6 所示。首先稱出所需的重量放入量筒中，經由敲擊震動 10 分鐘，使粉末重新排列成較緻密的狀態，此值可粗略的評估不同粉末其形狀與粒度之不同，也可評估粉末是否可應用於粉末冶金或射出成形之零件製作。

2-2-9 粉末粒度分析

利用雷射粒徑分析儀量測粉末的平均粒徑與粒徑分佈，其原理是利用雷射光散射來測量出粉末之大小，通常適用範圍為 1.2~1800 μm 。一般粉末大都使用水

當作其載體，因為銅粉表面已塗佈一層抗氧化劑所以會有疏水性，以致無法均勻分散在水中反而是漂浮在水面上，而造成測量上的困難，所以改以酒精當其載體，即可解決此問題。



圖 2-6 量測敲擊密度之儀器

2-2-10 燒結行為之分析

為了瞭解銅粉之燒結行為，本實驗以熱膨脹儀記錄試片在燒結過程中尺寸的變化情形，而燒結條件則與在燒結爐中所使用之燒結參數相同。本實驗所使用的熱膨脹儀為 SETRAM 公司所製的 SETSYS TMA 16/18 型，主要利用熱機械性質 (Thermal Mechanical Analysis, TMA) 來測量試片在燒結過程中的尺寸變化情形，其示意圖如圖 2-7 所示。此熱膨脹儀系統是採用垂直式的量測設計，荷重的選擇由電腦控制，其範圍為 1~150 g，而氧化鋁頂桿可量測的靈敏度為 0.01 μm ，可在不同氣氛下進行操作，如氫氣、氬氣、真空與空氣等，操作範圍為 40~1700 $^{\circ}\text{C}$ 。其結果可由兩種曲線來表示，一為溫度對收縮量的曲線，另一為溫度對收縮速率之曲線。

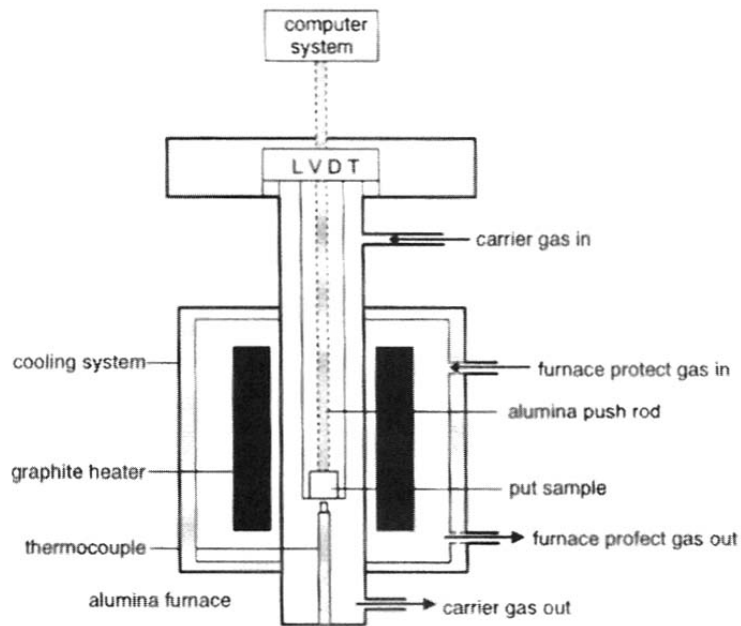


圖 2-7 熱膨脹儀之示意圖

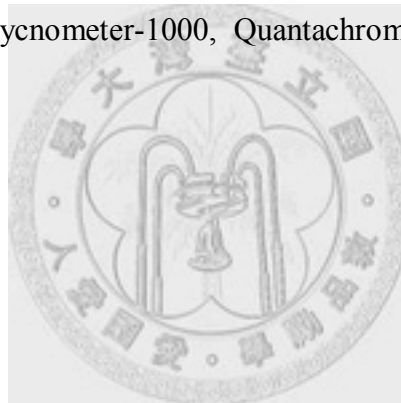
2-2-11 金相實驗-冷鑲埋法

由於粉末冶金的金相試片比一般的鑄鍛件難製作，主要是因孔洞會在研磨的過程中常被塑性變形的金屬所填滿，且孔隙周圍易被磨成圓角，導致孔隙大小失真，加上銅的材質又極軟，此情形會更加嚴重。因此，為了觀察原始孔洞形狀與大小，所以採用冷鑲埋法來製作金相試片。首先將燒結後之試片以環氧樹脂 (Epoxy Resin) 鑲埋後，再利用真空幫浦將試片內孔洞中的空氣抽出，並由環氧樹脂填入，靜置一天讓環氧樹脂完全硬化，之後經研磨與拋光處理，接著以濃硝酸 ($27\% \text{HNO}_3$) 為腐蝕液腐蝕試片，腐蝕完畢立即用水沖洗試片，並放入酒精中以超音波加以振盪後烘乾，再將試片重複研磨、拋光、腐蝕以將真實的孔洞顯露出來，然後在光學顯微鏡或電子顯微鏡下觀察其孔洞分佈情形與晶粒大小。

2-2-12 實驗儀器

以下為所有主要測試儀器之廠牌、型號及生產地

1. 氧氮分析儀 (Oxygen/ Nitrogen Analyzer, LECO TC-136, LECO Co., St. Joseph, Michigan, USA)
2. 雷射粒徑分析儀 (LS Particle Size Analyzer, LS-230, Coulter Co., Hialeah, Florida, USA)
3. 電子顯微鏡 (Field Emission SEM, LEO 1530, LEO Electron Microscopy Co., Cambridge, England)
4. 水銀測孔儀 (Auto Pore 9500, Micromertics Co., Norcross Georgia, USA)
5. 熱膨脹儀 (TMA, SETSYS TMA 16/18, SETRAM Co., Caluire, France)
6. 光學顯微鏡 (Optical Microscope, Nikon Microphot-FXA Microscope, Nikon Inc., Tokyo, Japan)
7. 真密度量測儀 (Ultracycrometer-1000, Quantachrome Co., Ithaca, New York, USA)



2-3 實驗結果

為了瞭解粉末大小與形狀對熱導管散熱性能之影響，本研究設計一組散熱裝置來模擬熱導管之散熱性能，此裝置可以直接在空氣中評估試片之散熱性能，簡化一般熱導管得先注入工作流體再抽真空等製程，也避免因真空度不足而影響散熱性能之可能。此外，分別設計滲透率實驗與毛細壓力計算，評估粉末特性對此兩性質之影響，進而量測毛細速度希望能代替滲透率與毛細壓力作為評估熱導管散熱性能之指標，並且分析毛細速度與散熱性能之關係。

2-3-1 粉末粒徑對毛細結構燒結體之散熱性能影響

首先討論粉末粒度對散熱之影響，本實驗選取不同平均粒徑之球形粉，依其平均粒徑可分為粗球形粉、中球形粉與細球形粉三種，而其粉末特性與粒徑分佈分別如表 2-3 與圖 2-8 所示。因為細球形粉擁有最高的敲擊密度，所以燒結後之密度也為最高，如表 2-4 所示，而粗球形粉則因本身的敲擊密度最低，所以燒結後之密度也最低，但是此三種球形粉的敲擊密度相差最大為 0.21 g/cm^3 ，其燒結密度卻相差至 1.61 g/cm^3 。此外，還發現此三種球形粉之燒結密度竟然都低於其本身的敲擊密度，而且平均粒徑越大其燒結密度與敲擊密度的差距越大，如表 2-4 所示。但從外觀上來看，粉末確實有發生燒結現象，形成塊狀且不易粉碎。

從表 2-4 中可以發現，三種球形粉的氧含量隨著平均粒徑的增加而增加，此與一般粉越粗表面積越小導致氧含量越低之趨勢相反，此可能是因此三批銅粉分屬不同批號，每批所用原料之氧含量不同所致。此氧含量趨勢恰與燒結密度相反，所以推測應該是銅粉本身的氧含量與燒結氣氛(氫氣)在高溫時發生反應而生成水蒸氣所導致[27]。由於水蒸氣分子遠大於氫氣的分子，所以不易從粉末內部逸出，但又受高溫而膨脹，所以容易造成胚體的膨脹，而造成燒結密度下降，嚴重時甚至會造成粉末破裂，如圖 2-9 所示，此現象稱為氫脆(Hydrogen Embrittlement)效應，其發生機制將會在 2-3-3 小節中詳細探討。

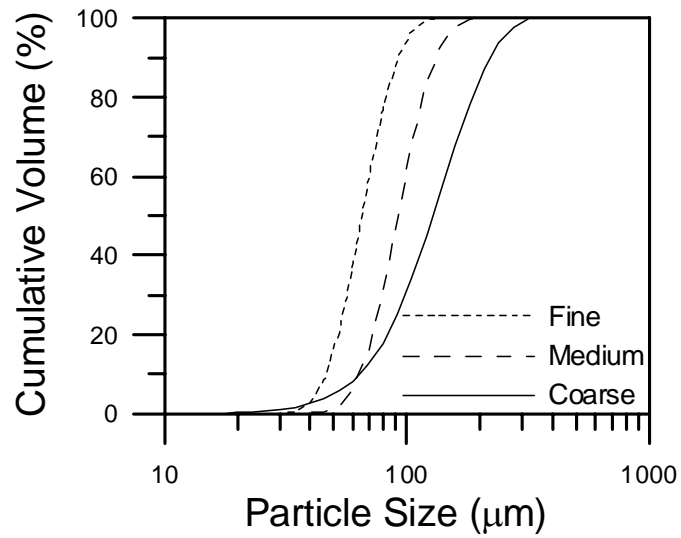


圖 2-8 粗球形粉、中球形粉與細球形粉的粒徑分佈

表 2-4 不同粒徑的球形銅粉之氧含量與敲擊密度，以及經過鬆裝成形與燒結後之平板試片的密度與孔隙率

	Oxygen Content in Powder (wt%)	Tap Density of Powder (g/cm ³)	Sintered Density (g/cm ³)	Porosity* (%)
Fine	0.106	5.62	5.48	38.8
Medium	0.345	5.55	4.50	49.8
Coarse	0.411	5.41	3.87	56.8

*Theoretical density of copper : 8.96 g/cm³

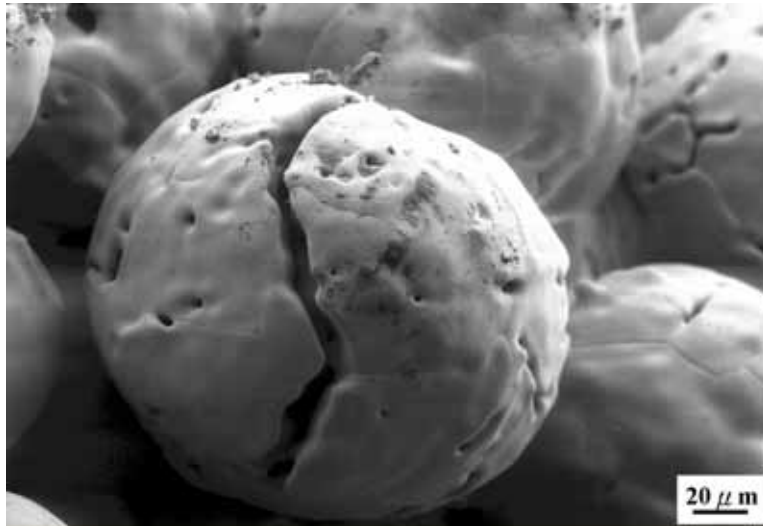


圖 2-9 燒結時產生之裂縫，主要是來自於銅粉本身的氧含量與氫氣氣氛發生反應而造成

將表 2-4 中所用三種平板試片分別測量其蒸發端溫度以及觀測是否有乾枯現象發生可初步評估其散熱性能之優劣。當蒸發端溫度越高或是乾枯現象發生時皆表示此試片的散熱性能不佳，反之則是散熱性能佳。圖 2-10 顯示在功率 50W 時，蒸發端的溫度會隨著粉末粒徑的減少而增加，特別是細球形粉的溫度高達 119°C ，遠超過水的沸點，此時若蒸發端的水蒸發速度超過水供給的速度，則此試片容易發生乾枯現象。從圖 2-11 可證實只有細球形粉無法達到試片頂端，亦即出現乾枯現象，而其他兩種粉則無此現象，水均可到達試片頂端，即 185 mm 處。此結果是因為細球形粉試片的孔隙率最低，所以單位時間可以到達蒸發端的水量最少，再加上細球形粉的平均粒徑最小造成其燒結後之孔洞也會最小，雖然孔洞越小會增加毛細壓力，但從散熱性能的結果來看似乎毛細壓力並不如滲透率來得重要。

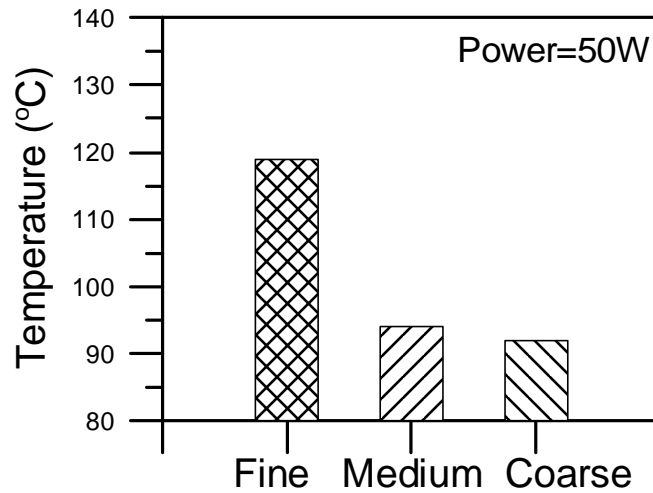


圖 2-10 功率 50W 時，三種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之溫度，粗球形粉之溫度最低

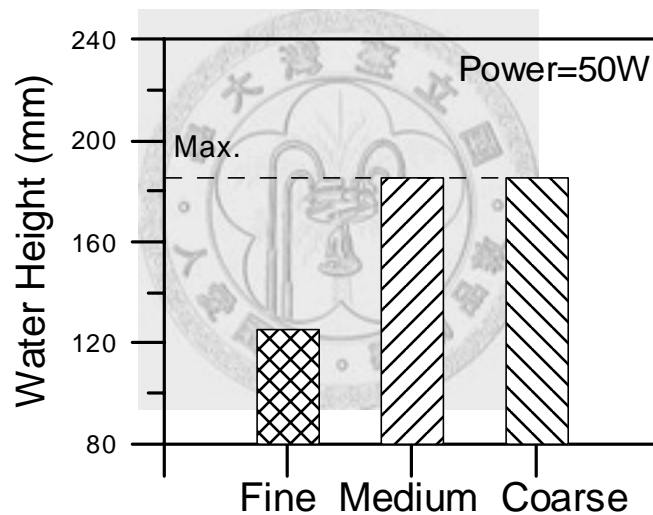


圖 2-11 功率 50W 時，三種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之水位高度，只有細球形粉才有乾枯現象發生

由圖 2-8 可知粗球形粉、中球形粉與細球形粉的粒度分佈廣，生產成本較低，相對地，若只取用一狹窄之粒度範圍之粉末的話，成本將較高。但為了瞭解粒度分佈寬窄對散熱之影響，所以將此三種銅粉等重量比例混合後，再經由篩分法重新分成六個區間，分別為-80~+100 mesh、-100~+120 mesh、-120~+140 mesh、-140~+170 mesh、-170~+200 mesh 與-200~+230 mesh 等。此六種不同粒徑的敲擊

密度會隨粒徑增加而減少，而氧含量則會隨粒徑增加而增加，如表 2-5 所示。將此六種粉末也經過鬆裝成形後，在氫氣氣氛下以升溫速率 5 °C/min. 加熱至 850°C，並且持溫 1 小時而燒結成平板試片，六種平板試片的燒結密度與孔隙率，如表 2-5 所示。由此表發現燒結密度會隨著粒度增加而減少，而且燒結密度都小於其本身的敲擊密度，而且氧含量也隨粒徑增加而增加，此趨勢與前面敘述的三種球形粉一致，也是由氫脆效應所造成。

當功率 50 W 時，此六種平板試片的蒸發端溫度幾乎相同，約為 100 °C 左右，而當功率增加至 60 W 時，蒸發端之溫度會隨粉末粒徑減少而增加，如圖 2-12 所示。圖 2-13 顯示六種試片分別在功率 50 W 與功率 60 W 時之水位高度，在圖中發現當粒度分佈小於 170 mesh，也就是平均粒徑小於 90 μm 時會發生乾枯現象，所以水位高度低於最高點(185 mm)，而且也發現粒度越小或功率越高其水位高度越低，也就是乾枯現象越嚴重。

表 2-5 球形粉篩分成六種不同的平均粒徑，經由鬆裝成形與燒結後之平板試片的密度與孔隙率

Group	Mesh Size (μm)	Oxygen Content (%)	Tap Density (g/cm ³)	Sintered Density (g/cm ³)	Porosity (%)
A	-200~+230 (63~75)	0.169	6.16	5.12	42.9
B	-170~+200 (75~90)	0.179	5.72	4.75	47.0
C	-140~+170 (90~106)	0.220	5.71	4.27	52.3
D	-120~+140 (106~125)	0.382	5.52	3.96	55.8
E	-100~+120 (125~150)	0.422	5.51	3.66	59.2
F	-80~+100 (150~180)	0.446	5.33	3.47	61.3

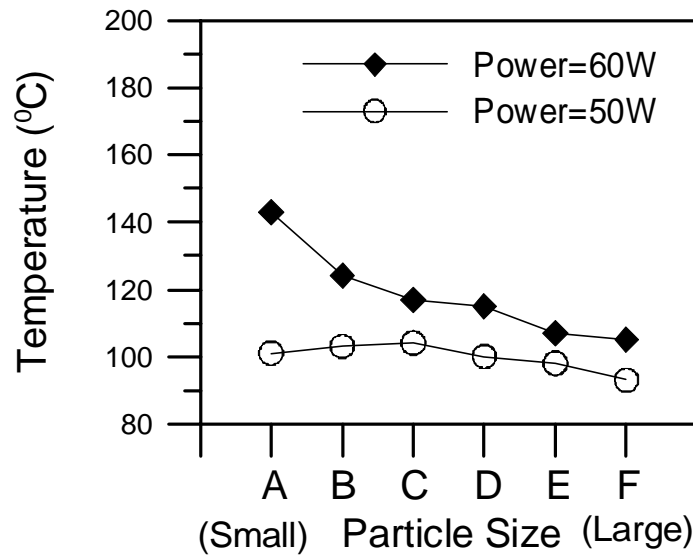


圖 2-12 功率 50 W 與 60 W 時，六種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之溫度，越粗的球形粉之溫度越低，越細的球形粉之溫度則越高，功率提高至 60 W 時，此現象更為明顯

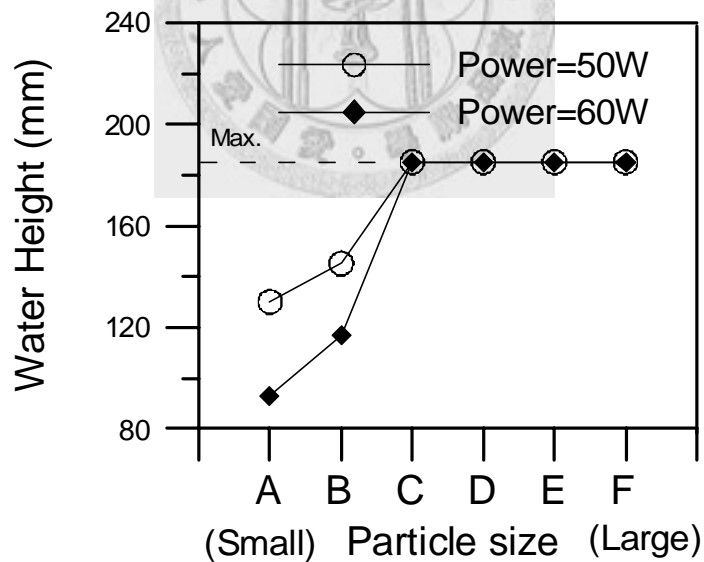


圖 2-13 功率 50 W 與 60 W 時，六種不同粒徑球形粉之平板試片在蒸發端之水位高度，發現粉末粒度小於 170 mesh (90 μm) 時容易發生乾枯現象

2-3-1-1 粉末粒徑對毛細結構燒結體的滲透率之影響

為了瞭解粒徑大小在前節所述毛細結構的散熱性能中所扮演的角色，所以檢測了滲透率與毛細壓力。在滲透率方面，可以由水流經圓柱狀試片之體積對時間作圖而得。而圓柱狀試片乃經由鬆裝成形再燒結而成。首先比較粗球形粉、中球形粉與細球形粉的滲透率，如圖 2-14 所示，單位時間內水的體積通過試片最多的為粗球形粉，其次為中球形粉，最少的為細球形粉。從圖 2-14 中的三種斜率以及水在 25°C 時的黏度值(0.89 Centipoise) [28]，即可分別計算出各自的滲透率，粗球形粉的滲透率為 $1.88 \times 10^{-11} \text{ m}^2$ ，中球形粉之滲透率為 $8.18 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ，而細球形粉之滲透率則為 $4.50 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 。此三種滲透率分別與商業上粉末燒結式熱導管之滲透率[10]、Leong 等人[9]與 Lorenz 等人[16]之研究數據等都在同一個等級內。

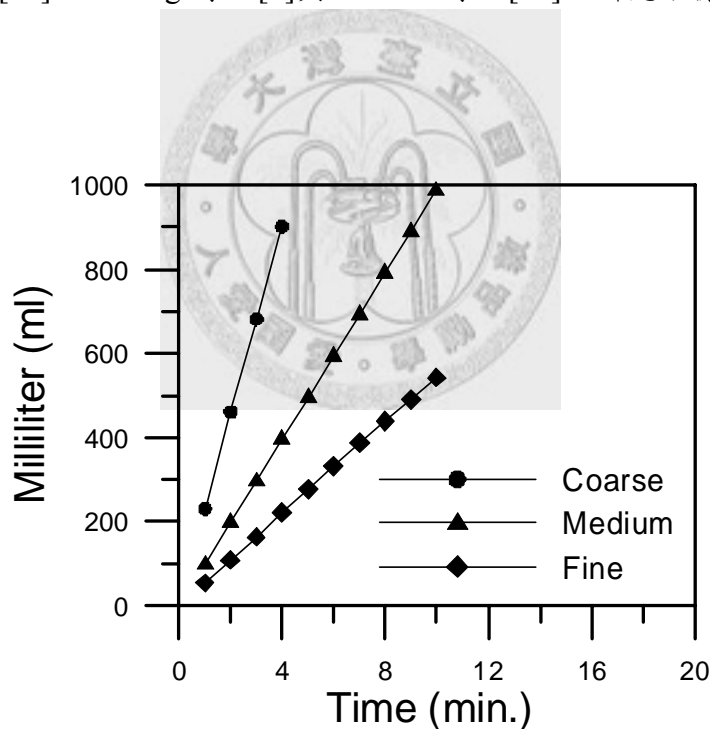


圖 2-14 三種不同粒徑的球形銅粉燒結體之滲透率，粗球形粉的滲透率最高，細球形粉的滲透率最低

因為滲透率與毛細壓力都與孔洞大小息息相關，所以需要分析燒結後試片的孔洞分佈與平均孔徑。因此，將上述的三種試片分別經由水銀測孔儀分析，其結

果如圖 2-15 所示，細球形粉、中球形粉與粗球形粉的平均孔徑分別為 22.1 μm 、29.1 μm 與 46.0 μm 。比較表 2-3 與圖 2-15 之中的數據，可以發現粗球形粉試片有最大之孔隙率以及最大的平均孔徑，此兩性質皆有利於滲透率。

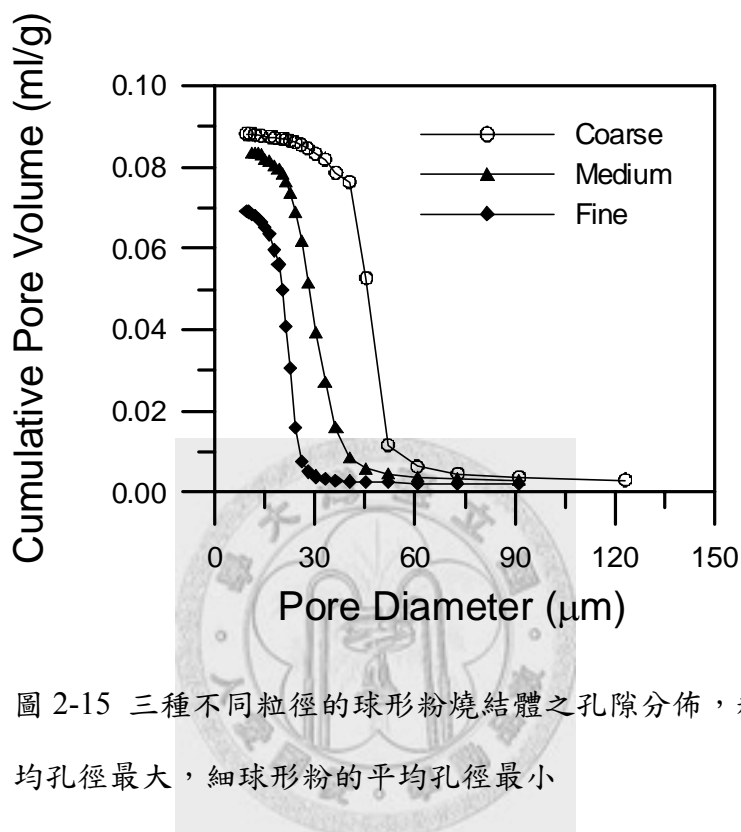


圖 2-15 三種不同粒徑的球形粉燒結體之孔隙分佈，粗球形粉的平均孔徑最大，細球形粉的平均孔徑最小

2-3-1-2 粉末粒徑對毛細結構燒結體的毛細壓力之影響

關於毛細壓力方面，公式 2-21 指出粗球形粉會造成較低的毛細壓力而不利於熱導管之運作。假設水與銅粉燒結體之接觸角為 0° ，表面張力為 0.072 N/m [29]，由公式 2-21 可以換算出來毛細壓力造成粗球形粉、中球形粉與細球形粉的水爬升最高之高度分別 262 mm、483 mm 與 1063 mm，此三個數據皆超過平板試片可量測之高度(185 mm)，如圖 2-4 所示。此外，這些數值也都超過一般熱導管所需要的長度。可是從散熱性能的結果來看，細球形粉雖然有最大之毛細壓力但仍無法適時的將水補充至蒸發端，導致其溫度最高且有乾枯現象發生，所以本研究提出毛細速度來代替滲透率與毛細壓力作為一評估散熱性能之特性。

2-3-1-3 粉末粒徑對毛細結構燒結體的毛細速度之影響

毛細速度可以用來模擬熱導管中水由冷凝端供給至蒸發端的速度，所以可以視為滲透率與毛細壓力之結合體，故可以簡單又實用地來評估何種銅粉應用於熱導管之散熱性能最佳。此外，評估毛細速度時還要考慮水流經之面積、孔隙率與燒結試片之截面積等參數。

圖 2-16 顯示在室溫時水之爬升高度為時間的函數，全部曲線之斜率會隨著水爬升高度之增加而下降，此表示水之供應速度會隨著熱導管之長度增加而減少。造成上述的原因乃是水之壓力水頭(Pressure Head)與重力所造成，當水爬升之高度越高時，而重力會越大，而減緩水爬升之速度。此外，並發現粗球形粉即使其毛細壓力最小卻有最快之毛細速度，而粗球形粉的散熱性能也是最佳，所以毛細速度可應用來初步評估其散熱性能。

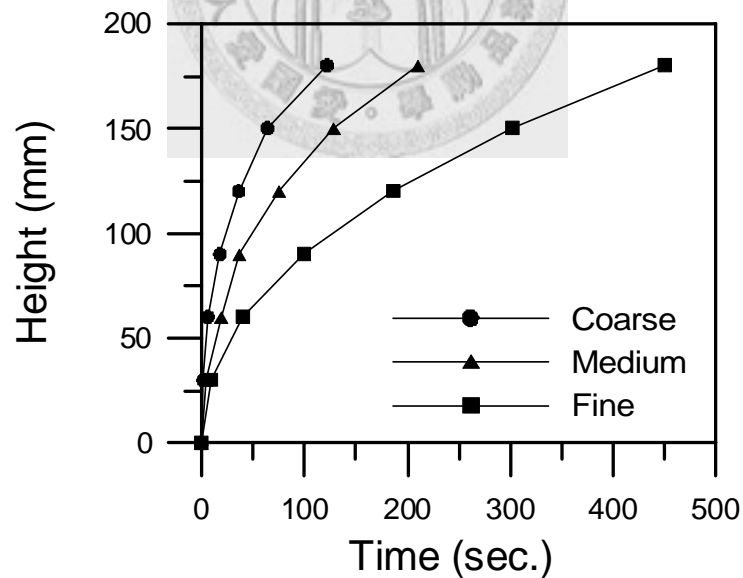


圖 2-16 三種不同粒徑球形粉之平板試片的毛細速度，粗球形粉的毛細速度最快，細球形粉的毛細速度最慢

2-3-2 粉末形狀對毛細結構燒結體之散熱性能影響

將樹枝狀粉、細不規則狀粉與細球形粉分別製作成平板試片，其燒結條件為氫氣氣氛下以每分鐘 5°C 升溫至 850°C，並且持溫 1 小時，最後其燒結密度分別為 2.29、4.18 與 5.48 g/cm³，如表 2-6 所示。接著比較此三種試片之散熱性能，如圖 2-17 所示，當功率 50 W 時，細球形粉的蒸發端溫度最低，而樹枝狀粉則有最高的蒸發端溫度。此外，由水位上升的位置也發現樹枝狀粉的水位高度最低，細不規則狀粉次之，細球形粉的水位最高，如圖 2-18 所示。由上述可知樹枝狀粉的散熱性能最差，而細球形粉最佳。由於此三種粉末的平均粒徑不同，樹枝狀粉最細而細球形粉最粗，所以散熱性能的結果可能是來自於粒徑之差異。因此，為了消除粒徑之差異，選擇將粗不規則粉利用篩分法分成五個區間，分別為 -80~+100 mesh、-100~+120 mesh、-120~+140 mesh、-140~+170 mesh 與 -170~+200 mesh 等。表 2-7 顯示此五種試片的燒結密度不會隨粒徑增加而降低，反而都很接近，此現象與球形粉經過篩後之六種試片有所不同。

表 2-6 比較不同粉末形狀之平板試片的燒結密度、滲透率與毛細速度以及粉末之敲擊密度

	Mean Powder Size, D ₅₀ (μm)	Tap Density (g/cm ³)	Sintered Density* (g/cm ³)	Porosity (%)	Capillary Speed* (mm/s)	Permeability** (m ²)
Dendritic	21.4	2.17	2.29	74.4	0.30	0.80*10 ⁻¹²
Fine Irregular	46.2	3.52	4.18	53.3	0.36	0.34*10 ⁻¹²
Fine Spherical	65.4	5.62	5.48	38.8	0.40	4.50*10 ⁻¹²

*measured at the top position of the vertical flat specimen

**measured using the loose-powder-sintered cylindrical compact

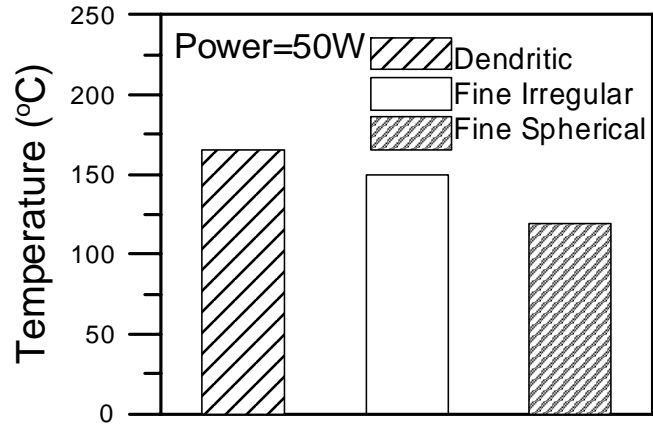


圖 2-17 功率 50 W 時，三種不同形狀的銅粉之平板試片在蒸發端之溫度，細球形粉之溫度最低

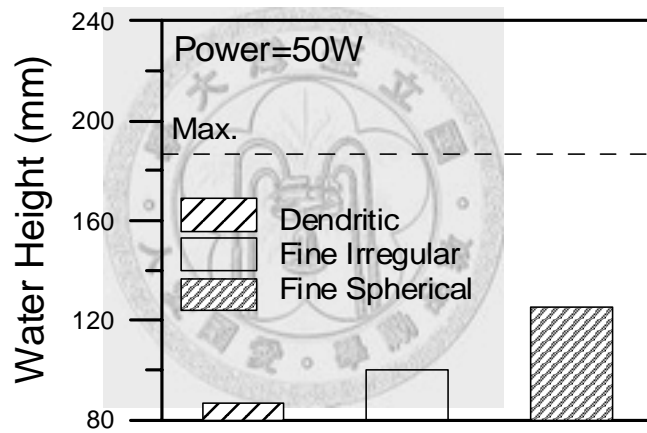


圖 2-18 功率 50 W 時，三種不同形狀的銅粉之平板試片在蒸發端之水位高度，都發生乾枯現象，而樹枝狀粉最嚴重

表 2-7 粗不規則狀粉篩分成五種不同的平均粒徑，經由鬆裝成形與燒結後之平板試片的密度與孔隙率

Group	Mesh Size (μm)	Tap Density (g/cm^3)	Sintered Density (g/cm^3)	Porosity (%)
A	-200~+230 (63~75)	---	---	---
B	-170~+200 (75~90)	3.08	3.31	63.1
C	-140~+170 (90~106)	3.34	3.24	63.8
D	-120~+140 (106~125)	3.48	3.28	63.4
E	-100~+120 (125~150)	3.48	3.31	63.1
F	-80~+100 (150~180)	3.81	3.34	62.7

圖 2-19 顯示粗不規則粉在不同粒徑時的蒸發端溫度，當粉末粒度介於 -120~+140 mesh (106~125 μm) 時之蒸發端溫度最低，而粉末粒度較細或較粗時其蒸發端溫度都較高，呈現一個微笑曲線，即使功率提升至 60 W 情形也一樣。此外，在水位高度方面，當功率 50 W 時所有平板試片都沒有乾枯現象發生，所以水位高度皆為 185 mm。但當功率提高至 60 W 時只有粉末粒度介於 -120~+140 mesh (106~125 μm) 沒有發生乾枯現象，而且水位高度隨著粉末粒度大於或小於 -120~+140 mesh (106~125 μm) 時而下降，如圖 2-20 所示。

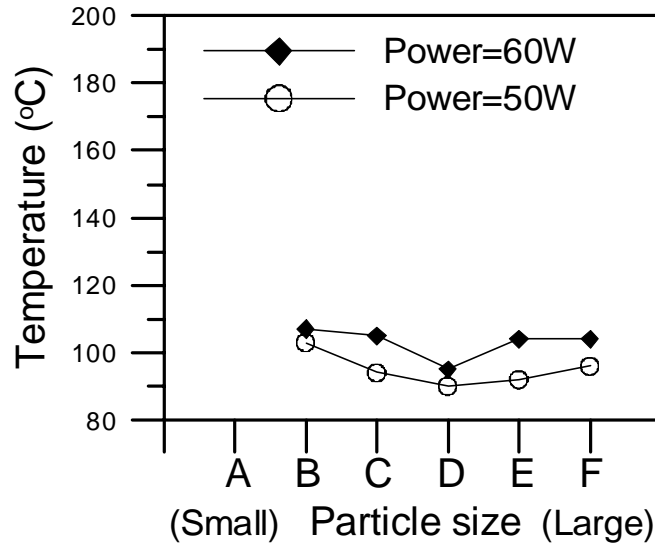


圖 2-19 功率 50 W 與 60 W 時，五種不同粒徑之粗不規則狀粉的平板試片在蒸發端之溫度，發現粉末粒度介於-120~+140 mesh (106~125 μm)時之溫度最低，較細或較粗的粉之溫度則都較高。

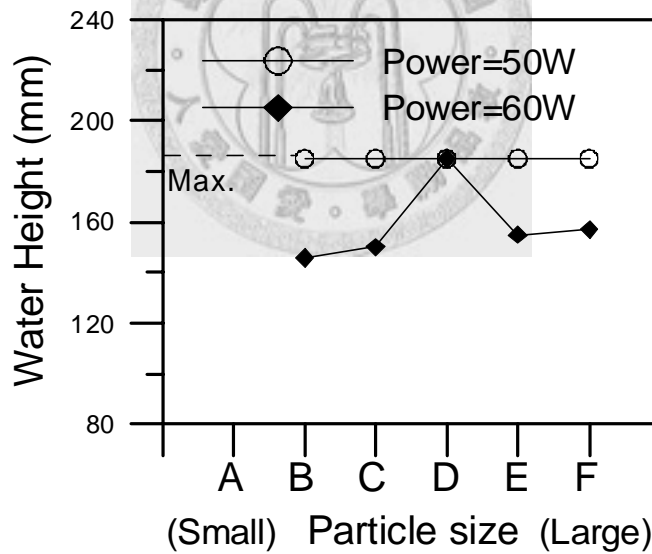


圖 2-20 功率 50 W 與 60 W 時，五種不同粒徑之粗不規則狀粉的平板試片在蒸發端之水位高度，發現只有粉末粒度介於-120~+140 mesh (106~125 μm)時沒有發生乾枯現象。

2-3-2-1 粉末形狀對毛細結構燒結體的滲透率之影響

不同粉末形狀的滲透率大小，由小到大分別為細不規則狀粉、樹枝狀粉與細球形粉，如圖 2-21 所示。而由此圖的斜率可以計算出滲透率之值，分別為 $0.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 、 $0.80 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 與 $4.50 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ，如表 2-6 所示。由 2-3-1-1 節可知球形粉之滲透率應會與散熱性能成正比，但是由圖 2-17、2-18 及 2-21 可知在不同粉末形狀時散熱性能與滲透率並非成正比關係，例如樹枝狀粉之滲透率比細不規則狀粉大，但其散熱溫度卻較高，而水位高度則較低。因此散熱性能無法只從滲透率來評估。

接著，利用水銀測孔儀來分析燒結後試片的孔洞分佈與平均孔徑，如圖 2-22 所示，樹枝狀粉、細不規則狀粉與細球形粉的平均孔徑分別為 $8.94 \mu\text{m}$ 、 $9.19 \mu\text{m}$ 與 $22.09 \mu\text{m}$ 。比較表 2-6 與圖 2-22 之中的數據，可以發現細球形粉試片有最小之孔隙率以及最大的平均孔徑。而樹枝狀粉與細不規則狀的平均孔徑接近，但是樹枝狀粉的孔隙率比細不規則粉的多 50%，所以滲透率會比較高。

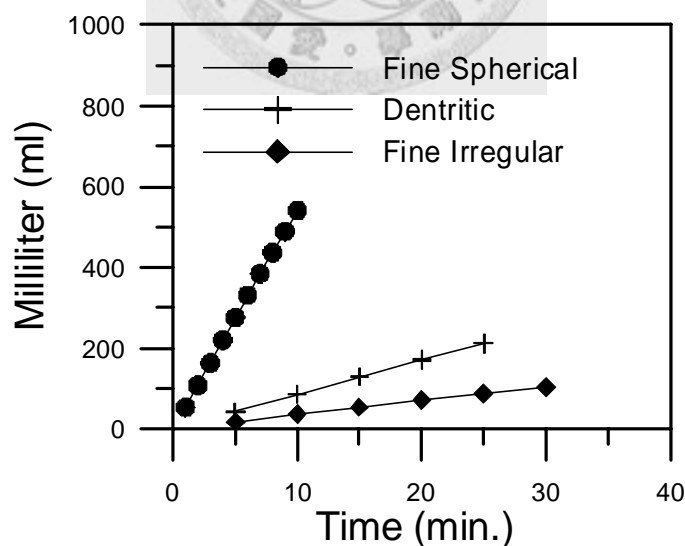


圖 2-21 三種不同形狀的銅粉燒結體之滲透率，細球形粉的滲透率最高，細不規則粉的滲透率最低

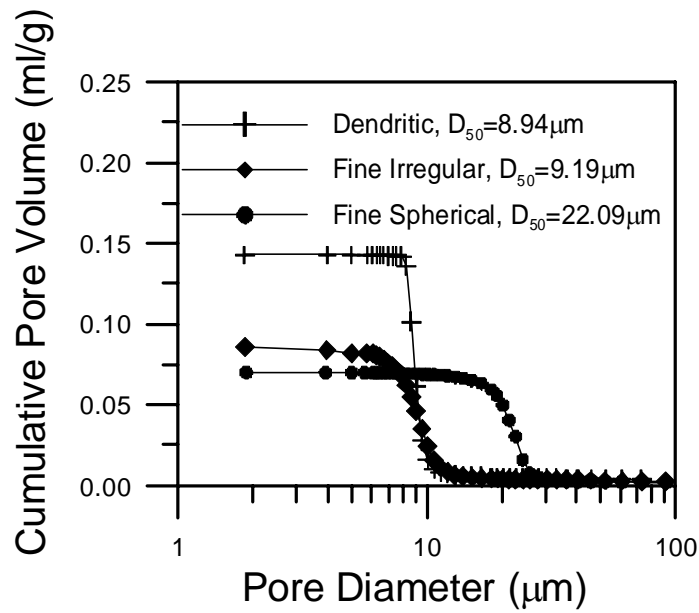


圖 2-22 鬆裝成形與燒結後圓柱狀試片之孔隙分佈，細球形粉之平均孔徑最大，樹枝狀粉之平均孔徑最小

由上述可知孔隙率也對滲透率有舉足輕重的影響，所以在比較不同形狀對滲透率的影響時，需將孔隙率固定。其結果如圖 2-23 所示，在燒結密度皆為 5.61 g/cm^3 時，細球形粉的滲透率最高，細不規則粉其次，樹枝狀粉則是最低。其原因應該是形狀越規則，其平均孔徑應該越大，如圖 2-24 所示，細球形粉的平均孔徑最大，而樹枝狀粉則最小。此外，形狀越規則時粉末燒結後的表面會越平滑，如圖 2-25 所示，水流經時所遭受的阻力越小，所以滲透率也會越大。

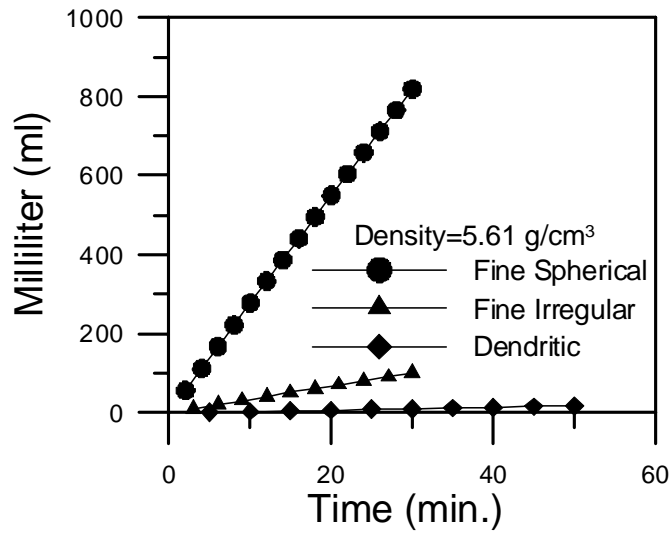


圖 2-23 三種不同形狀的銅粉，在相同燒結密度下燒結體的滲透率，細球形粉最高，樹枝狀粉最低

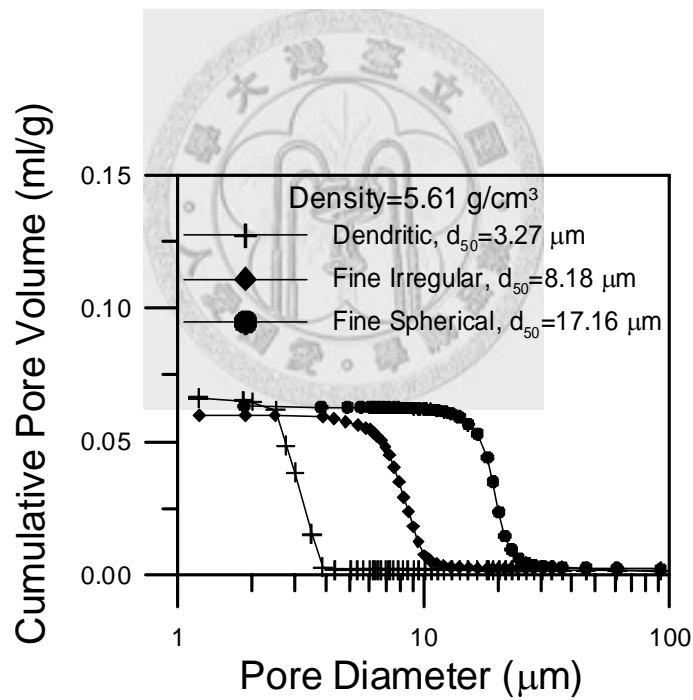
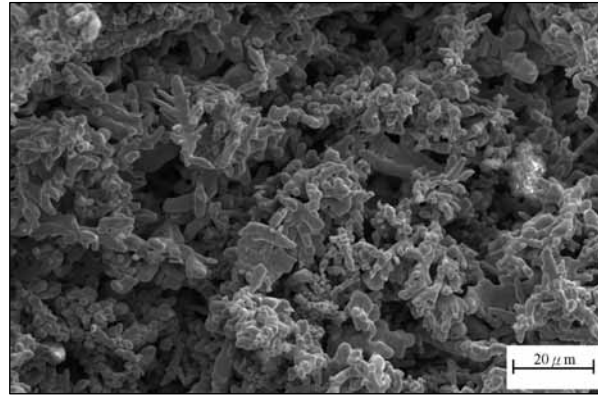
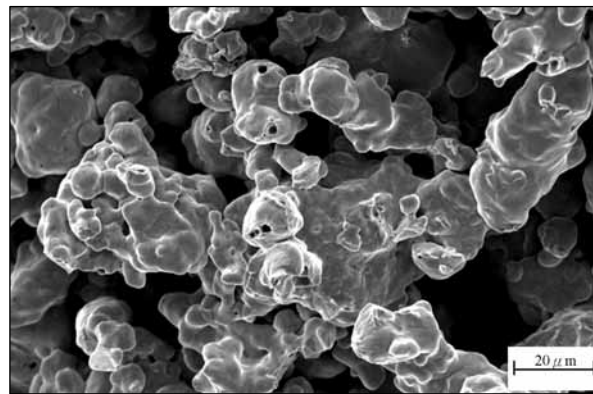


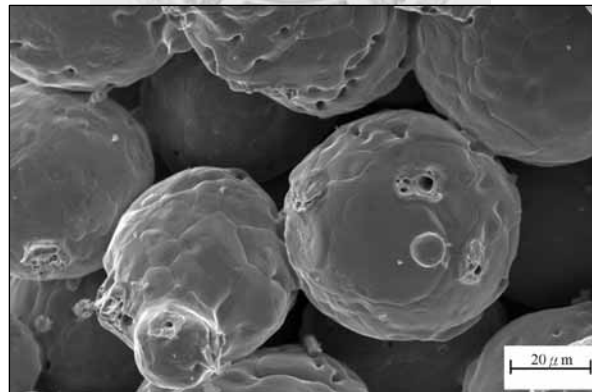
圖 2-24 不同粉末形狀在相同燒結密度下燒結體之孔隙分佈，細球形粉的平均孔徑最大，樹枝狀粉的平均孔徑最小



(a)



(b)



(c)

圖 2-25 在 800°C 燒結後圓柱狀試片之孔洞結構的型態(a)樹枝狀粉，(b)細不規則狀粉與(c)細球形粉

2-3-2-2 粉末形狀對毛細結構燒結體的毛細壓力之影響

關於毛細壓力方面，在粉末形狀越不規則時，公式 2-21 中形狀因子(λ)的數值會越大，所以計算毛細壓力時需考慮形狀因子。另外，由孔隙分析可知細球形粉的平均孔徑最大，所以細球形粉的毛細壓力最小，但仍可令水爬升至 1063 mm 之最大高度，故在此三種試片中的水可爬升之最大高度皆超過試片可量測之高度 (185 mm)，如圖 2-4 所示。

而細不規則狀粉與樹枝狀粉的平均孔徑較小且相差不到 $0.3 \mu\text{m}$ ，加上兩者之形狀參數數值皆大於 1，而且樹枝狀粉之形狀參數又大於細不規則狀粉，所以樹枝狀粉應有最大的毛細壓力。可是從散熱性能的結果來看，雖然樹枝狀粉有最大之毛細壓力但仍無法適時的將水補充至蒸發端導致散熱性能不佳，此也顯示毛細壓力一項無法用以評估散熱性能，應可由檢測毛細速度來確認。

2-3-2-3 粉末形狀對毛細結構燒結體的毛細速度之影響

由 2-3-1-3 節可知在相同粉末形狀時毛細速度與散熱性能是成正比的，所以本節比較不同粉末形狀時是否也有相同的趨勢。圖 2-26 顯示三種不同形狀銅粉之毛細速度，依其速度快慢分別為細球形粉、細不規則粉與樹枝狀粉，此趨勢與散熱性能的結果相同，由此可知毛細速度比滲透率或毛細壓力更能評估散熱性能之優劣，也容易解釋散熱性能的情形。

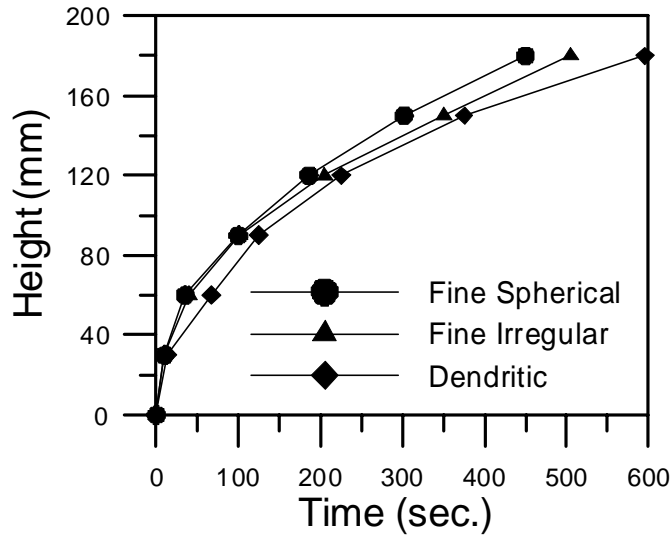


圖 2-26 三種不同形狀銅粉經鬆裝成形與燒結後平板試片之毛細速度，細球形粉之毛細速度最快，樹枝狀粉之毛細速度最慢

2-3-3 氫脆效應對毛細結構燒結體的燒結密度之影響

為了瞭解銅粉燒結密度會低於其敲擊密度的原因，本實驗選用不同的燒結氣氛來比較，一般銅粉燒結皆在含氫之還原氣氛下，其原因是氫氣容易將銅粉表面的氧化層還原而有助燒結緻密化[30,31,32]。因此，本實驗選取第二批次的粗球形粉(83A)與細球形粉(153A)，其粉末特性與第一批次有些許不同，如表 2-8 所示。接著，分別將粗銅粉(83A)與細銅粉(153A)置於純氫氣、含有 10% 氫氣之氮氫混合氣(10% H_2 +90% N_2)、純氮氣以及真空氣氛下作鬆裝燒結，比較其燒結後密度是否有所差異，並觀察何種氣氛較有利於減少試片膨脹的現象，而提高燒結密度。

2-3-3-1 燒結氣氛對燒結密度之影響

表 2-9 顯示粗銅粉在真空燒結氣氛(10^{-2} torr)以及純氮氣燒結氣氛下皆有最高的燒結密度，其值為 5.61 g/cm^3 ，其次為含有 10% 氫氣之氮氫混合氣，最差的燒結密度則是發生在純氫氣氣氛。

表 2-8 第二批次的粗球形銅粉(83A)與細球形銅粉(153A)之粉末特性

Characteristics/Supplier	Coarse	Fine
Designation	83A	153A
Apparent Density (g/cm ³)	4.91	5.12
Tap Density (g/cm ³)	5.55	5.88
True Density (g/cm ³) (Pycnometer)	8.55	8.75
Particle Size (μm) (Laser Scattering Method)		
D ₁₀	108.2	37.3
D ₅₀	147.3	55.7
D ₉₀	199.7	83.6
Oxygen Content (wt%)	0.471	0.193
Nitrogen Content (wt%)	0.002	0.001
Supplier	ACu Powder	ACu Powder

表 2-9 粗球形銅粉(83A)在不同氣氛中燒結後之相對密度、重量損失與氧含量

Sintering Atmosphere	Sintered Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	Weight Loss (wt%)	Oxygen Content (wt%)
100 %H ₂	4.98	55.5	0.47	0.005
10 %H ₂ +90 %N ₂	5.26	58.7	0.42	0.008
100 %N ₂	5.61	62.6	0.48	0.006
Vacuum (10 ⁻² torr)	5.61	62.6	0.52	0.002

在細銅粉方面，如表 2-10 所示，雖然最高燒結密度為 6.12 g/cm³，且也是發生在純氮氣的燒結氣氛下，但是在其他燒結氣氛下燒結的試片，其燒結密度也極為相近。此結果顯示在本實驗中之四種氣氛都有相似的燒結效果，但卻與粗銅粉之趨勢不一致。此外，比較表 2-9 與表 2-10 時發現，在相同的氣氛下鬆裝燒結，細銅粉的燒結密度皆高於粗銅粉的燒結密度，此原因乃是粒徑小的粉末有較高的燒結驅動力，所以在相同的燒結參數時其燒結密度會較高。接著，將兩種銅粉的所有燒結密度與其本身之敲擊密度比較，發現細銅粉燒結後之密度皆高於其敲擊密度(5.88 g/cm³)，此表示高溫燒結時有收縮現象發生，如圖 2-27(a)所示。然而

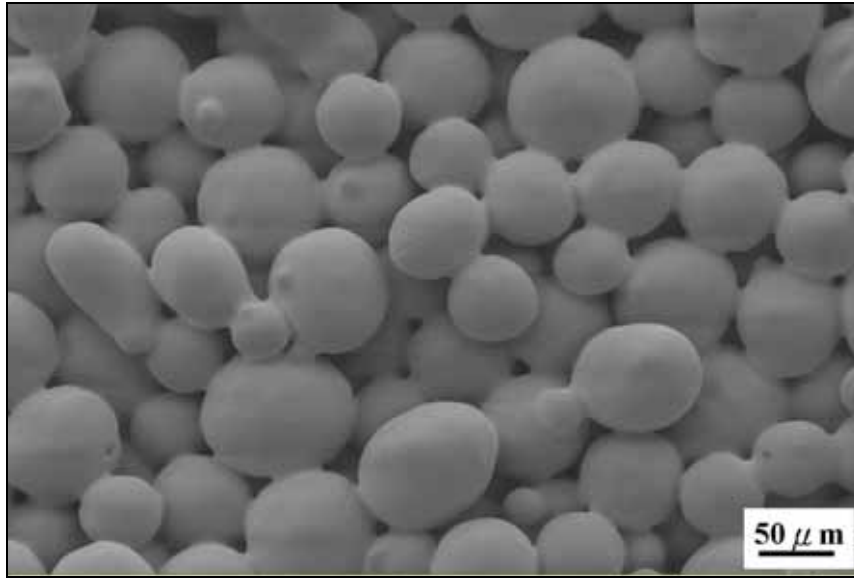
粗銅粉在含氫氣氣氛下燒結後的密度卻比其敲擊密度低，此意味著在高溫燒結時發生膨脹現象，觀察其燒結後之試片，如圖 2-27(b)所示，發現粉末確實有因燒結而鍵結在一起，但在粉末表面出現一些裂縫，此與細銅粉燒結後表面平滑有所不同。觀察粗銅粉的原始粉末表面並無出現裂縫，所以推測是在氫氣氣氛中燒結所造成。

表 2-10 細球形銅粉(153A)在不同氣氛中燒結後之相對密度、重量損失與氧含量

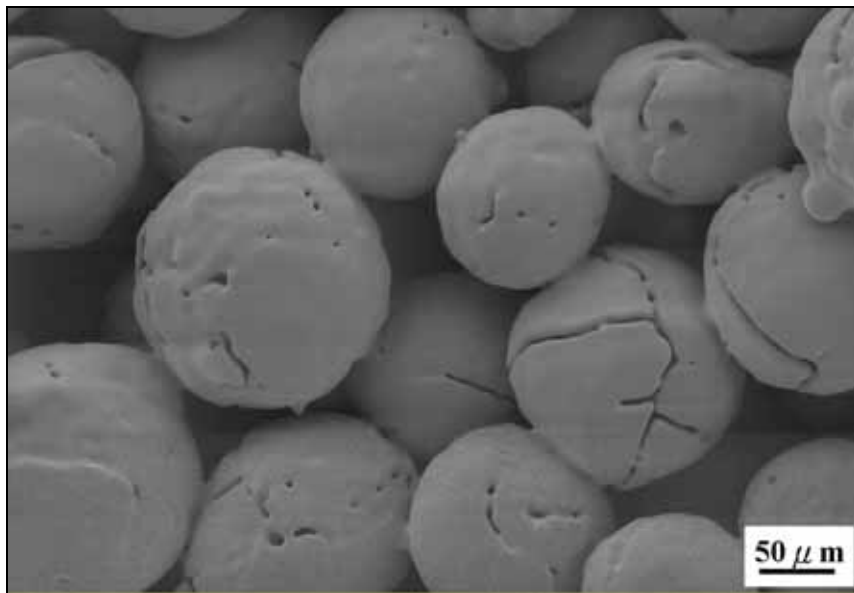
Sintering Atmosphere	Sintered Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	Weight Loss (wt%)	Oxygen Content (wt%)
100 %H ₂	6.11	68.2	0.21	0.006
10 %H ₂ +90 %N ₂	6.08	67.9	0.19	0.007
100 % N ₂	6.12	68.3	0.26	0.005
Vacuum (10 ⁻² torr)	6.09	68.0	0.24	0.005

接著，在表 2-11 中發現粗銅粉在純氫氣與含有 10%氫氣之氮氫混合氣下燒結後之真密度(True Density)分別為 8.43 與 8.48 g/cm³，皆小於粗銅粉本身的真密度(8.55 g/cm³)，而在純氮氣與真空氣氛燒結後之真密度則高於 8.55 g/cm³。而在細銅粉方面，在四種不同的氣氛中燒結，其真密度皆介於 8.77 與 8.81 g/cm³之間，高於細銅粉本身的真密度(8.75 g/cm³)。比較粗銅粉之真密度與燒結密度，確認在燒結過程中試片有發生膨脹現象。

粗銅粉在氫氣中燒結後之真密度為 8.43 g/cm³ 低於粗銅粉之真密度(8.55 g/cm³)，由此密度的變化可以算出燒結體體積膨脹約 1.4 %。但在相同氣氛下之燒結密度為 4.98 g/cm³，低於粗銅粉之敲擊密度(5.55 g/cm³)，由此兩者密度之變化可知燒結體的體積增加 11.4 %。綜合兩者之結果發現，體積膨脹量竟不相符，此意味著燒結體的膨脹現象除了由內部孔洞之氣體受熱膨脹外，應該還有其他原因。



(a)



(b)

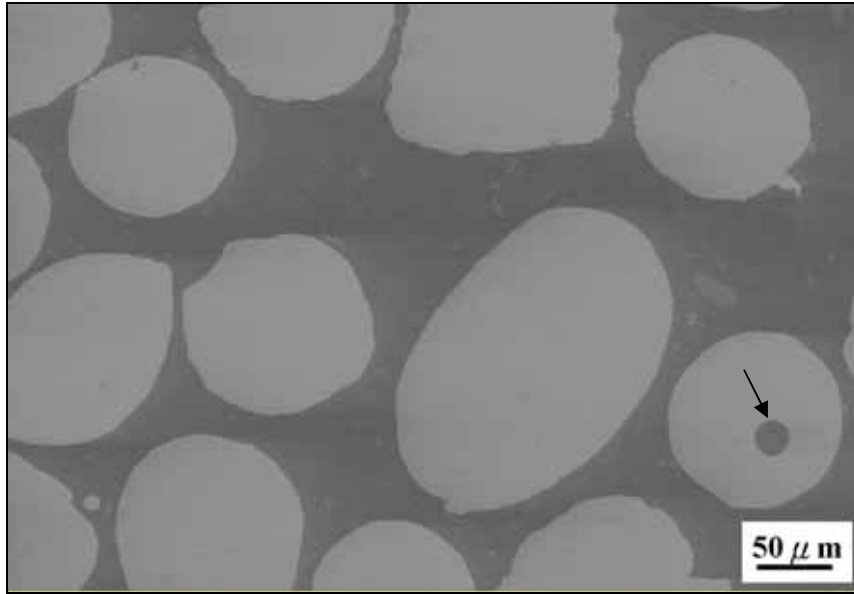
圖 2-27 純氫氣氣氛下於 1050 燒結 1 小時後之表面形貌(a)細球形粉，(b)粗球形粉

表 2-11 粗球形銅粉(83A)與細球形銅粉(153A)在不同氣氛中燒結後之真密度與氮含量

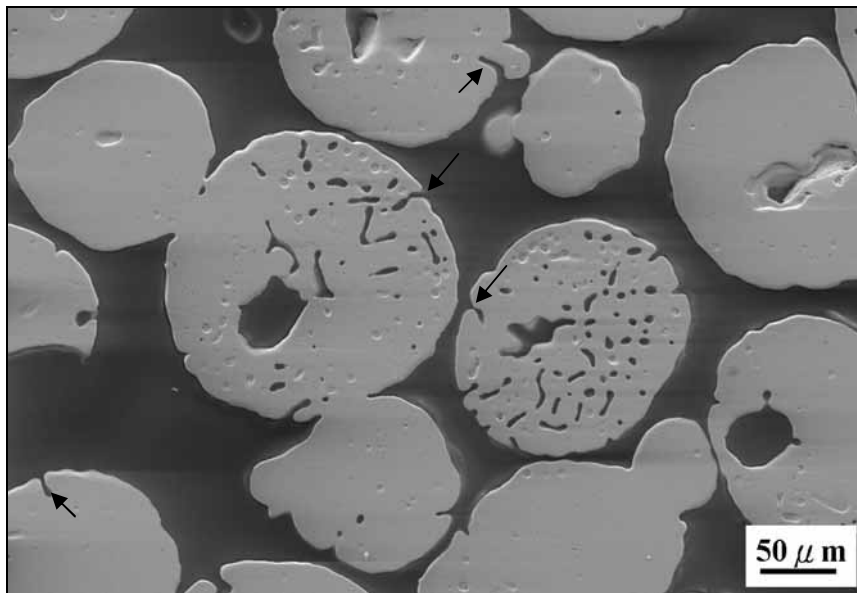
Sintering Atmosphere	True Density (g/cm ³)		Nitrogen Content (wt%)	
	Coarse	Fine	Coarse	Fine
100 %H ₂	8.43	8.79	0.005	0.004
10 %H ₂ +90 %N ₂	8.48	8.77	0.004	0.003
100 %N ₂	8.71	8.81	0.006	0.005
Vacuum (10 ⁻² torr)	8.70	8.78	0.002	0.002

觀察金相試片之橫截面，發現在粗銅粉之原始粉末的橫截面中有少數粉末會出現大孔洞，如圖 2-28(a)所示。但是粗銅粉經由 1050 °C 於氫氣中燒結 1 小時後之燒結體，其橫截面中粉末內部除了出現原有的大孔洞外，也同時出現許多的細小孔洞以及有些裂縫由粉末表面延伸至粉末內部(箭頭所示)，如圖 2-28(b)所示。在細銅粉方面，沒有孔洞出現於粉末橫截面上，如圖 2-29(a)所示，而經純氫氣氛下燒結後之燒結體，也沒有出現細小孔洞或裂縫，如圖 2-29(b)所示。

當燒結氣氛由 100 % 氫氣改成含有 10 % 氫氣之氮氫混合氣氛時，對於粗銅粉來說，其燒結體的橫截面中出現少數的細小孔洞，且仍有裂縫由粉末表面延伸至粉末內部，如圖 2-30 中箭頭所示，但均已較在純氫氣中燒結者有所改善。由此推測粗銅粉在氫氣氛中燒結時所產生之許多細小的孔洞，或裂縫由粉末表面延伸至粉末內部之現象皆是導致燒結體膨脹的主因，此膨脹現在應與氣氛中的氫含量有關係。因此，改用純氮氣當作燒結氣氛，圖 2-31 中顯示其燒結體的橫截面上沒有任何細小孔洞或裂縫出現，此表示粗銅粉燒結時的膨脹確實與燒結氣氛中所含之氫含量有密切相關。

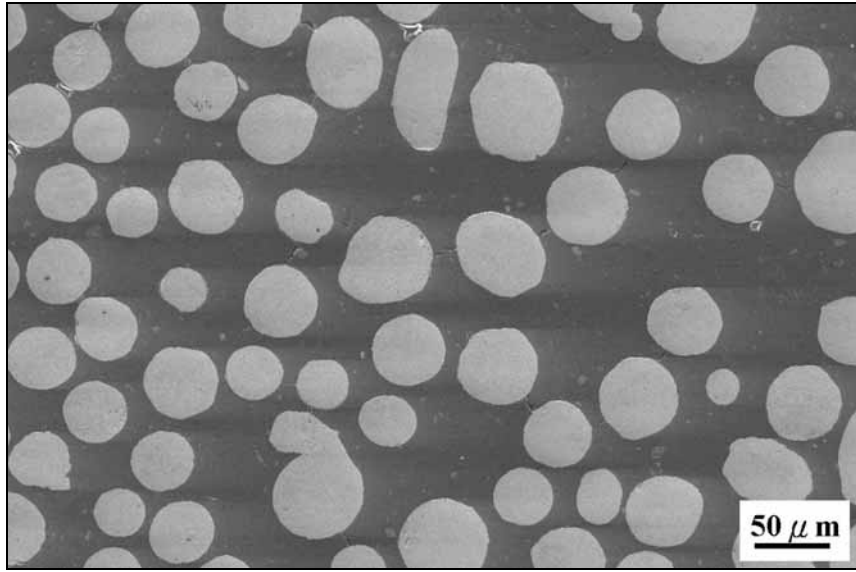


(a)

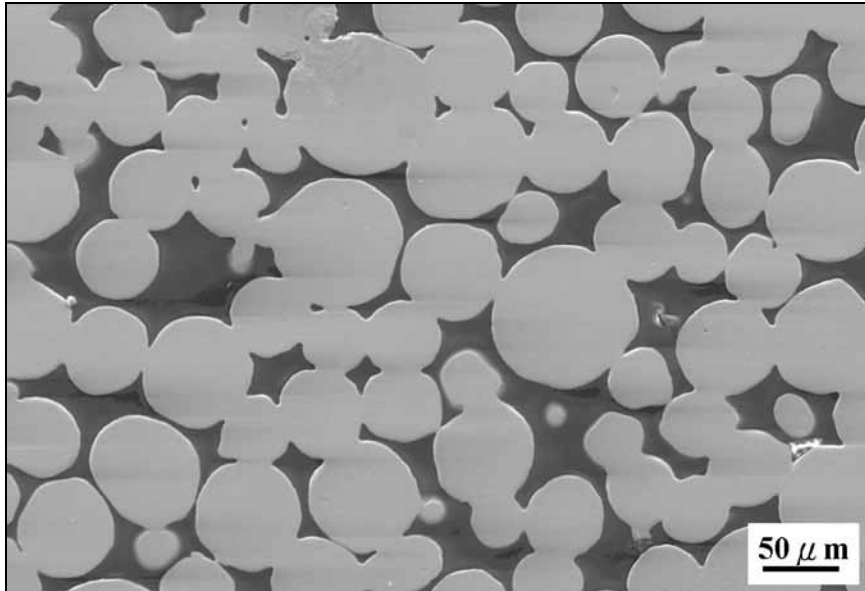


(b)

圖 2-28 粗球形銅粉剖面圖 (a)原始粉，(b)純氫氣氛下於 1050 燒結 1 小時後

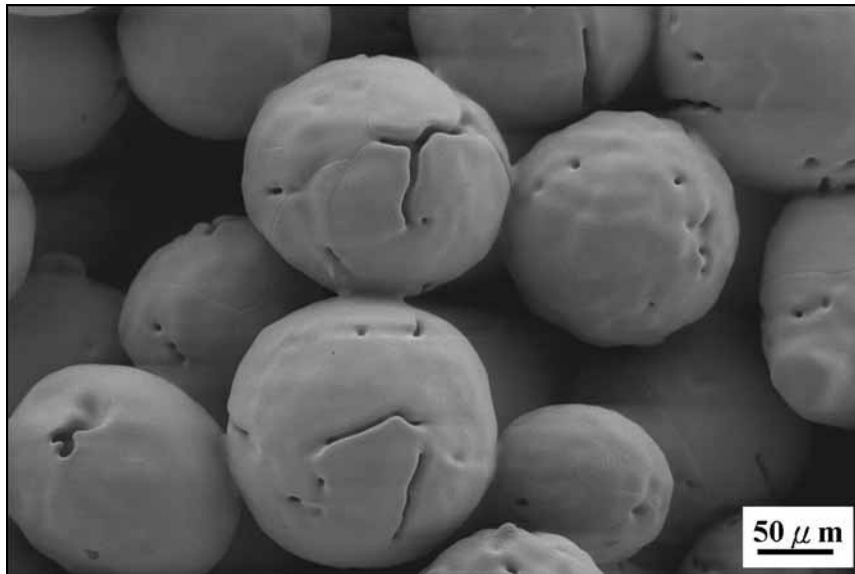


(a)

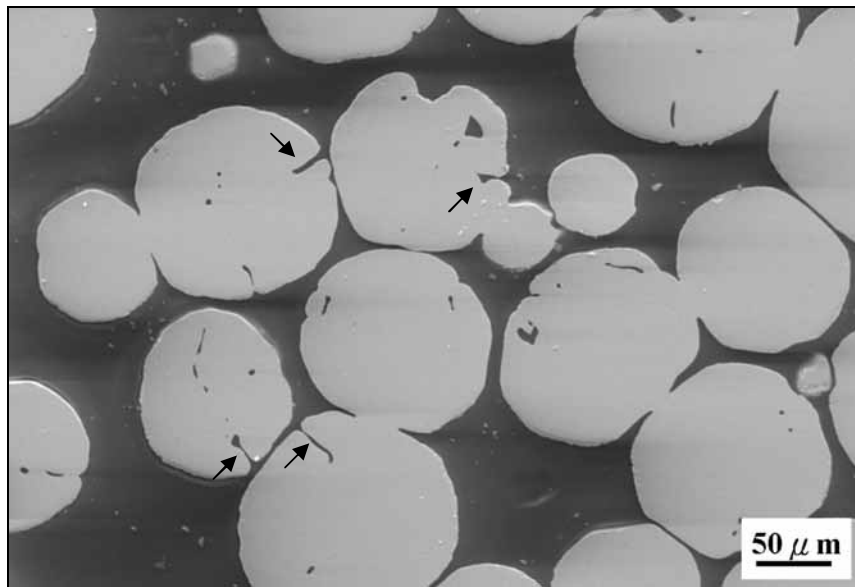


(b)

圖 2-29 細球形銅粉剖面圖 (a)原始粉，(b)純氫氣氛下於 1050 °C 燒結 1 小時後

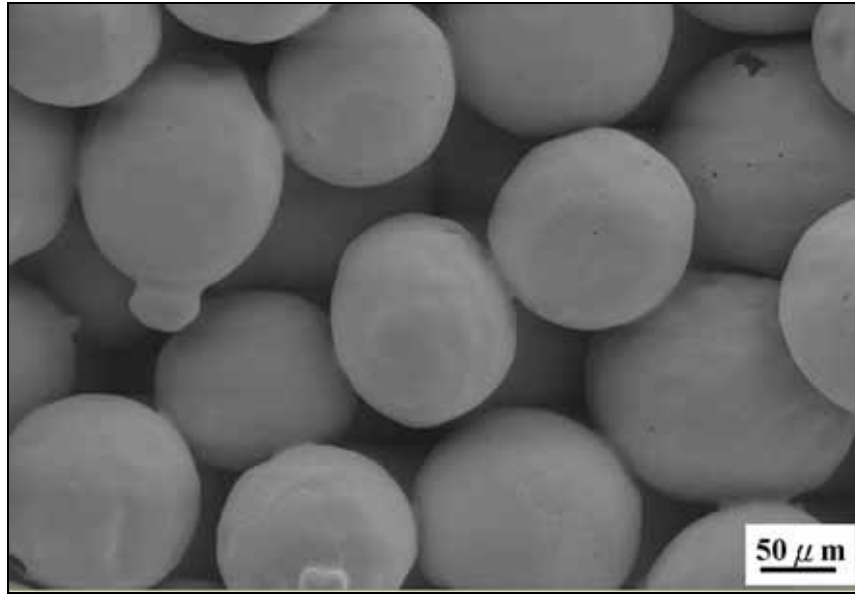


(a)

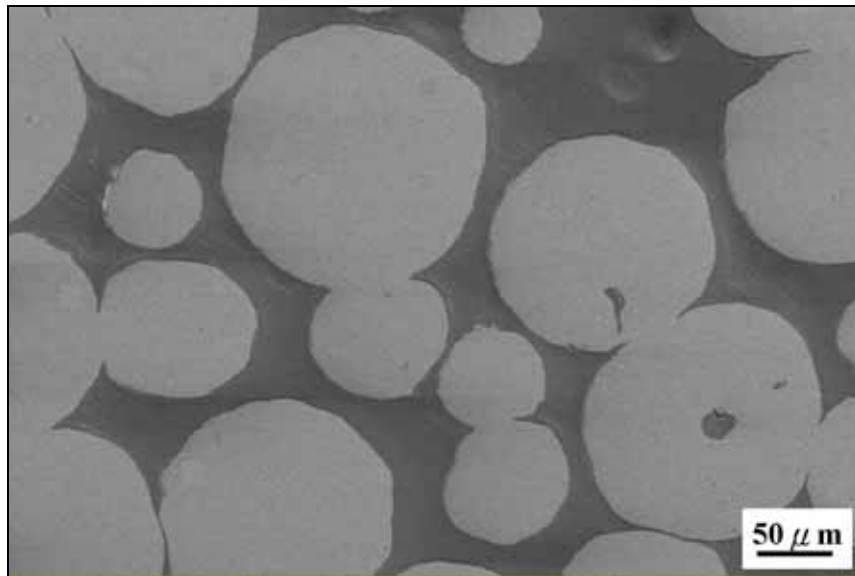


(b)

圖 2-30 混合氣氛(10H₂+90N₂)燒結後之粗球形粉(a)表面形貌，(b)剖面圖



(a)

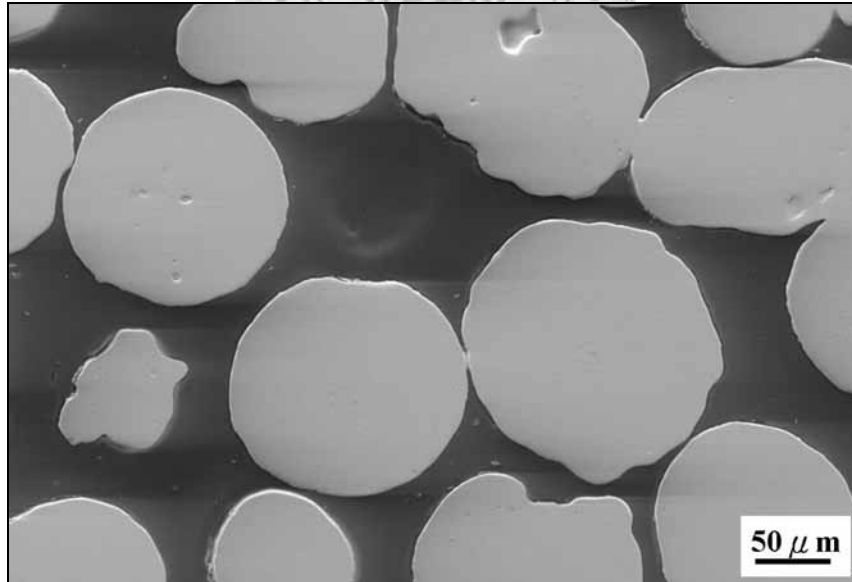
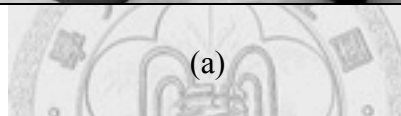
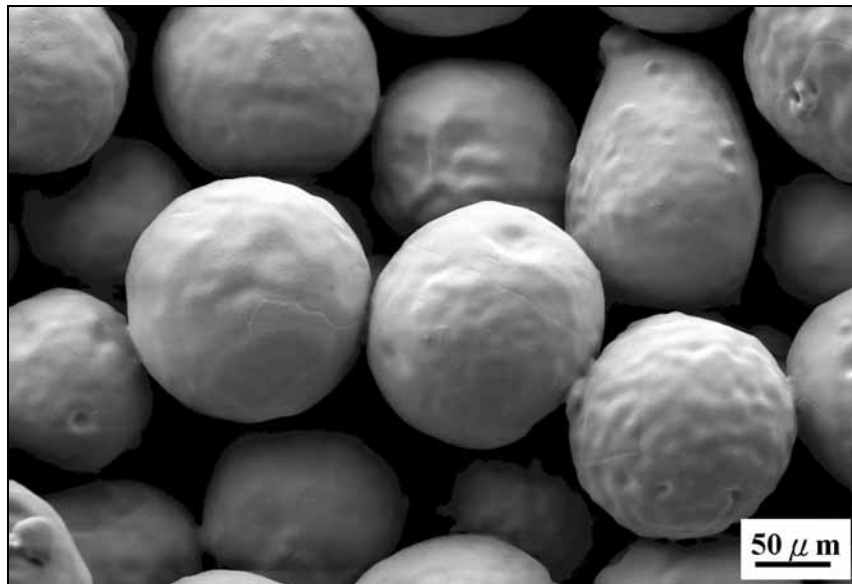


(b)

圖 2-31 純氮氣燒結後之粗球形粉(a)表面形貌，(b)剖面圖

除了含有氫氣的氣氛可以還原銅粉表面的氧化層之外，真空氣氛也有相同的效果。因此，本實驗也使用真空度約為 10^{-2} torr 的真空氣氛，作為銅粉鬆裝燒結時的燒結氣氛。當粗銅粉鬆裝燒結後，其粗銅粉燒結體的橫截面也沒有出現細小的孔洞或有裂縫由粉末表面延伸至粉末內部，如圖 2-32 所示。由此可更加確認粗銅粉在氮氣氣氛下鬆裝燒結後所發生之膨脹現象，是由於粉末本身內部會在燒

結過程中產生許多細小的孔洞以及有裂縫由粉末表面延伸至粉末內部而導致，但奇怪的是細銅粉經由氫氣氣氛下燒結卻沒有此種現象發生。



(b)

圖 2-32 真空氣氛(10^{-2} torr)燒結後之粗球形粉(a)表面形貌，(b)剖面圖

從表 2-8 的粉末基本特性中，發現兩種銅粉除了粒徑相差甚大之外，其兩者之氧含量也相差約 2.4 倍之多，所以推測是製作粗銅粉時所用的原料為氧含量較高之銅廢料，而過高的氧含量容易造成燒結時的膨脹現象。此外，在粉末橫截面則發現粗銅粉的粉末內部有孔洞，所以說孔洞內氣體在高溫時可能會劇烈膨脹而導致試片發生膨脹現象。

前人研究指出，在金屬粉末胚體燒結時發生膨脹與氫脆現象，其主要原因有兩種，第一是因為乾壓成形時將空氣封閉在孔洞中，而在高溫燒結時空氣無法逸出所以發生氣體體積劇烈膨脹[27,33,34]。第二則是當銅棒或銅粉胚體在氫氣中於高溫持溫或燒結時，由於氫氣的分子極小所以容易進入銅棒表面或粉末中，接著與銅棒或粉末表面的氧化層發生反應而生成水蒸氣，因為水蒸氣的體積遠大於氫分子的體積，而不易從原本進入的孔道逸出，再加上水蒸氣的平衡壓力會隨著溫度增加而增加，而造成試片出現膨脹現象，更嚴重時會產生破裂現象，此又稱為氫脆現象[33,35-41]。由此可知，乾壓成形之胚體含有高氧含量或高生胚密度均容易在燒結時發生膨脹現象[27,42]。

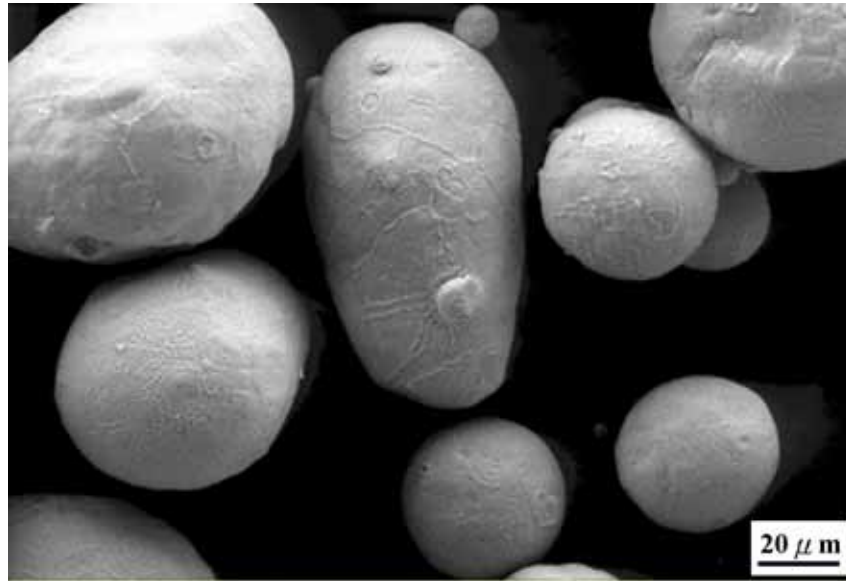
另外，Nakahara [43]指出在印刷電路板之電鍍銅層也會出現氫脆現象，主要是因含有高壓的氫氣氣泡(直徑約 0.2 μm)出現在晶界上無法逸出，而在文中也提出解決方法，就是將此電鍍銅層在 150 °C 作低溫退火約 24 小時，讓氫氣氣泡順利逸出。

在本實驗中所用之燒結製程為鬆裝燒結，所以不會因為生胚密度過高而造成膨脹，因此在本實驗所觀察到之膨脹現象應與高氧含量造成氫脆之現象相似。由於粗銅粉之氧含量較高，燒結體的橫截面中每個粉末內將出現許多細小之孔洞，這些細孔乃是氫氣擴散進入銅粉內部與銅粉本身的氧與銅粉發生反應形成之水蒸氣無法逸出所造成，而當水蒸氣的壓力大於粉末本身所能承受之壓力時，粉末即會發生破裂，亦即是燒結體的橫截面中粉末表面至內部所出現的裂縫。

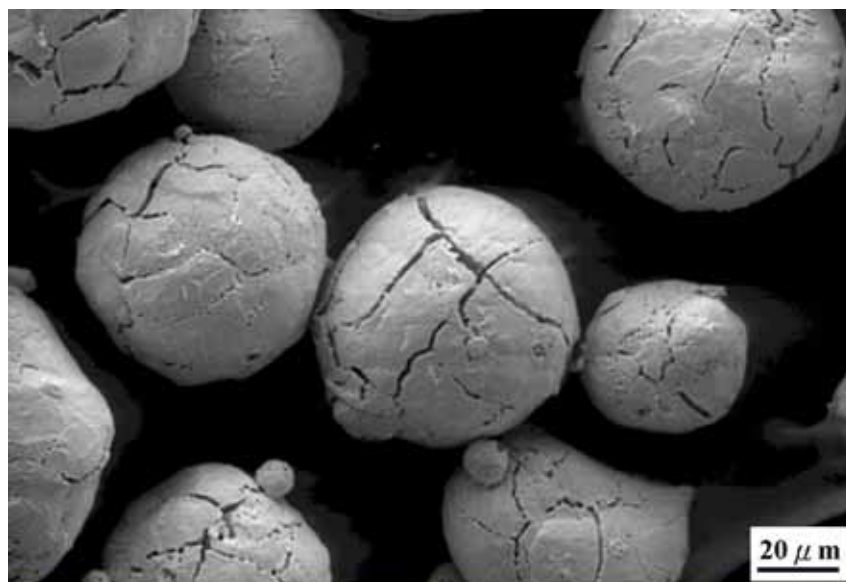
而細銅粉之氧含量較低，所以試片燒結後並無出現膨脹現象，但也有可能因為細粉之比表面積較大所以燒結驅動力較大，而造成收縮量較大。當收縮量超過

膨脹量時，胚體最後之尺寸會收縮，相對地會提高燒結密度。為了釐清粉末粒度之影響，以確定氧含量才是主要原因，我們也將細銅粉在 200 °C 的空氣中氧化約一小時，以增加其氧含量，接著在 400 °C 的氫氣氣氛中還原一小時，發現其粉末的表面確實發生氫脆現象而生成許多裂縫，如圖 2-33 所示。此證實氧含量是造成銅粉燒結時膨脹之主因。此結果與 Hayashi 等人的研究結果相同，此研究所用之銅粉的平均粒徑為 0.05 μm 或是 5-11 μm，低生胚密度的所有胚體在含有氫氣氣氛中燒結後會有大量的收縮，但可惜其燒結後相對密度最高只能達到 93 % 至 96 % 之間，其原因乃是燒結時形成獨立孔洞，孔洞內部所含之水蒸氣無法逸出，當高溫時孔洞內水蒸氣的體積會劇烈增加而對胚體形成高壓，所以阻礙燒結緻密化[27, 44]。

為了解決此問題，不僅可以利用真空燒結法減少水蒸氣的生成而有效提高銅粉胚體之燒結密度[45]，也可以利用添加鉻粉、鐵粉或是硬脂酸鋰來分別幫助銅粉胚體的燒結密度提高至 97 % 理論密度以上，其原因為鉻原子、鐵原子與鋰原子的活性高，容易與氧原子結合形成氧化物，使得銅粉固溶之含氧量降低，因而與氫氣反應所生成之水蒸氣總量也相對減少，並且所生成的氧化物會在燒結初期阻礙燒結緻密化，導致粉末間孔洞的收縮速度較慢，不致形成封閉孔，而使生成之水蒸氣有足夠的時間擴散至粉末表面並由孔洞逸出至試片表面[27,42,46]。



(a)



(b)

圖 2-33 (a)細球形粉在空氣中 200 °C 氧化 1 小時之表面形貌，(b) 將空氣中 200 °C 氧化 1 小時後之細球形粉在 400 °C 以氫氣還原一小時之表面形貌

2-3-3-2 熱膨脹儀(Dilatometer)分析

由上述的結果顯示粗銅粉在氫氣氣氛下鬆裝燒結時會產生膨脹現象，造成燒

結密度低於其敲擊密度，但是無法確認此現象是在何時發生，所以利用熱膨脹儀來觀察在燒結過程中粉末胚體尺寸對於溫度之變化，進而希望藉由改變燒結參數來改善氫脆現象。從圖 2-34 中的曲線顯示，粗銅粉在溫度低於 400 °C 時其膨脹的主因為銅粉受熱而膨脹，而隨著溫度超過 450 °C 時其膨脹的斜率大幅增加，在溫度達到 860 °C 時出現最大膨脹量約 20 %。此表示在高溫中氫氣已經與粉末本身所含的氧發生反應而生成水蒸氣，所以隨著溫度升高其孔洞中的水蒸氣之壓力也會隨之大幅增加，此壓力會阻礙燒結緻密化。直到溫度超過 860 °C 時收縮現象才發生，其可能原因應該是孔洞內水蒸氣的壓力過大而造成粉末破裂，使得水蒸氣逸出，而造成阻礙燒結的因素消失，所以粗銅粉才開始有燒結收縮的現象。

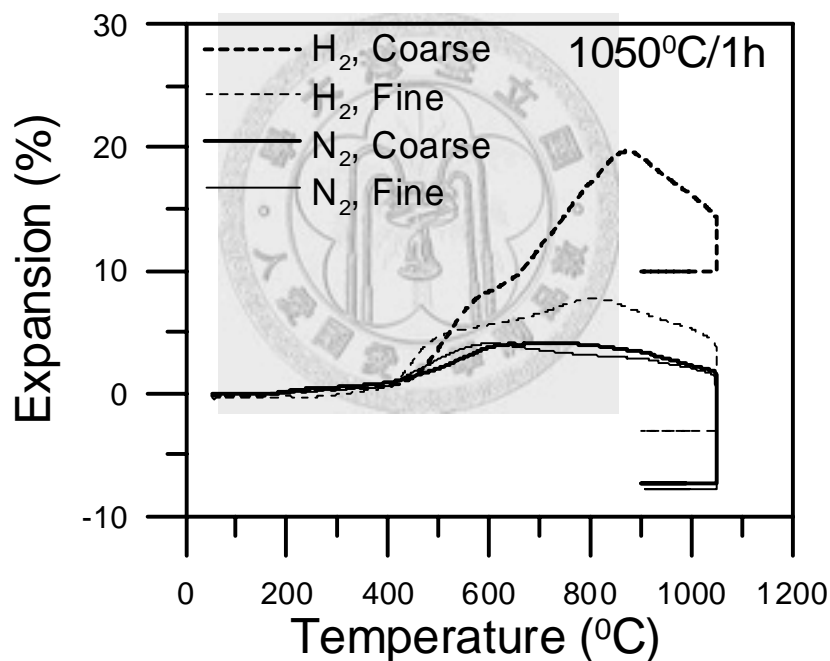


圖 2-34 在氫氣與氮氣氣氛下升溫至 1050 °C 燒結 1 小時後，粗球形與細球形銅粉之尺寸變化情形

隨著溫度越高其收縮量越大，但由於之前氫脆所造成的膨脹量過大，導致最後粗銅粉的燒結體尺寸並無收縮反而是膨脹，而膨脹率約為 11 %。由此結果可推知，當銅粉氧含量過高時，可以降低升溫速率也就是增加升溫時間，來幫助水

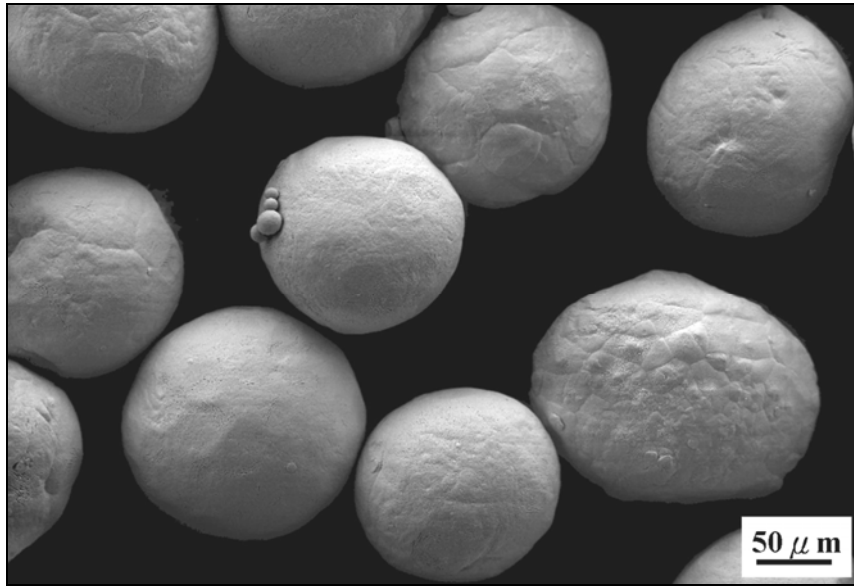
蒸氣在孔隙仍然互通時之擴散而減少殘留在粉末內部之量，以減少膨脹的程度。

接著，在圖 2-34 中觀察粗銅粉在氫氣下燒結之尺寸變化，當溫度超過 450 °C 後，試片的膨脹斜率即增加，升溫至 700 °C 左右時出現最大膨脹量，但只有約 4 % 遠小於在氫氣下所產生之最大膨脹量，而此膨脹量最後被粉末燒結緻密化所抵銷，所以最後試片是收縮而非膨脹。

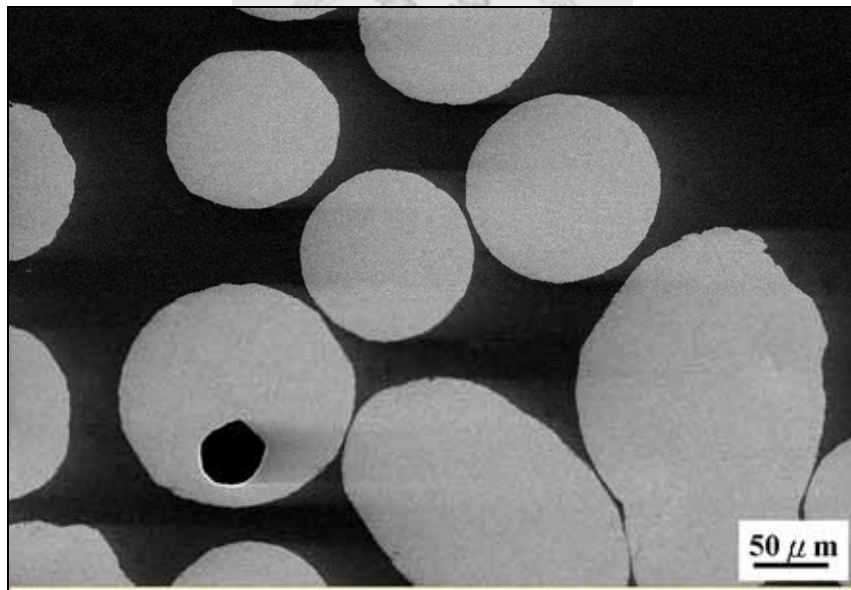
而細銅粉在氫氣下燒結時，膨脹斜率增加的溫度從 450 °C 降至 400 °C，如圖 2-34 所示，此原因可能是氫氣擴散進入銅粉之距離較近。而此曲線表示細銅粉在氫氣氣氛下仍會生成水蒸氣，而造成體積膨脹，可是最大膨脹量大約為粗銅粉在氫氣下的三分之一，此乃因細銅粉有較低的氧含量(0.193 wt%)，以及細粉的燒結驅動力大因而可抵銷膨脹效應，所以在 1050 °C 燒結 1 小時後其試片並無膨脹反而是收縮。當改用氫氣燒結氣氛，在升溫時膨脹仍是會發生，但是最大膨脹量只有 4 %，此膨脹量最後被粉末燒結緻密化所抵銷，所以最後試片是收縮而非膨脹，而且其收縮量與粗銅粉在氫氣下燒結時極為接近。

2-3-3-3 顯微結構之分析

為了解釋熱膨脹儀的曲線，本實驗利用掃描式電子顯微鏡分別觀察粗銅粉在 400°C、450°C、860°C 以及 1050°C 燒結後之試片表面，發現在 400°C 時粉末表面依舊光滑如同原始粉末，如圖 2-35(a)與圖 2-3 所示。從圖 2-35(b)可知粉末內部並無出現小孔洞，只有與原始粉末一樣的大孔洞。當溫度提升至 450°C 時粉末表面有裂縫出現，此裂縫由粉末表面延伸到粉末內部，如圖 2-36(a)與(b)所示，此結果與熱膨脹儀曲線相符合。而溫度提高至 860°C 時粉末表面出現許多小孔洞且裂縫寬度比 450°C 時大，如圖 2-37(a)與(b)所示，此表示膨脹情形更加嚴重。此外，大部分的孔洞與裂縫都出現在晶界上，如圖 2-38(a)所示，這是因為氫氣由晶界擴散進入銅粉內部比由基體擴散來得容易，所以大部分的水蒸氣都會在晶界上形成，如果這些水蒸氣來不及逸出即會產生孔洞或裂縫。



(a)

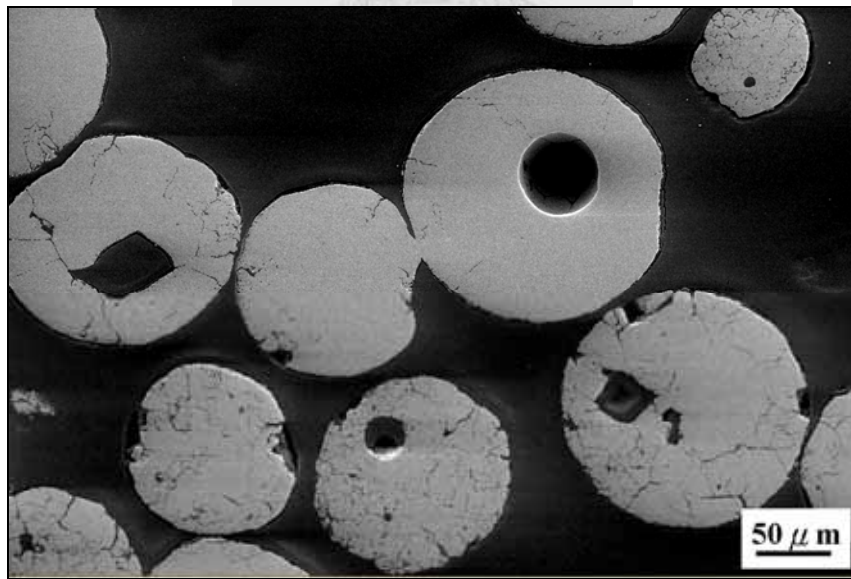


(b)

圖 2-35 粗銅粉在氫氣氣氛中升溫至 400 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖

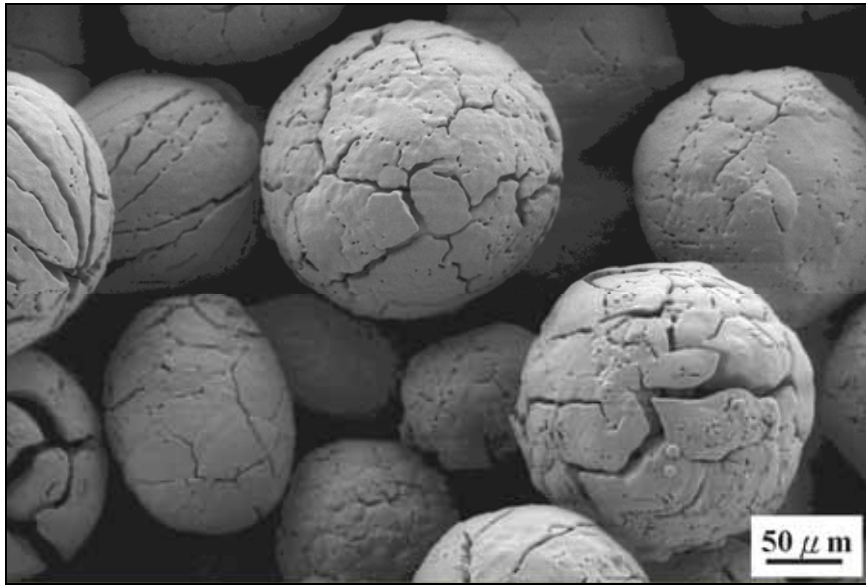


(a)

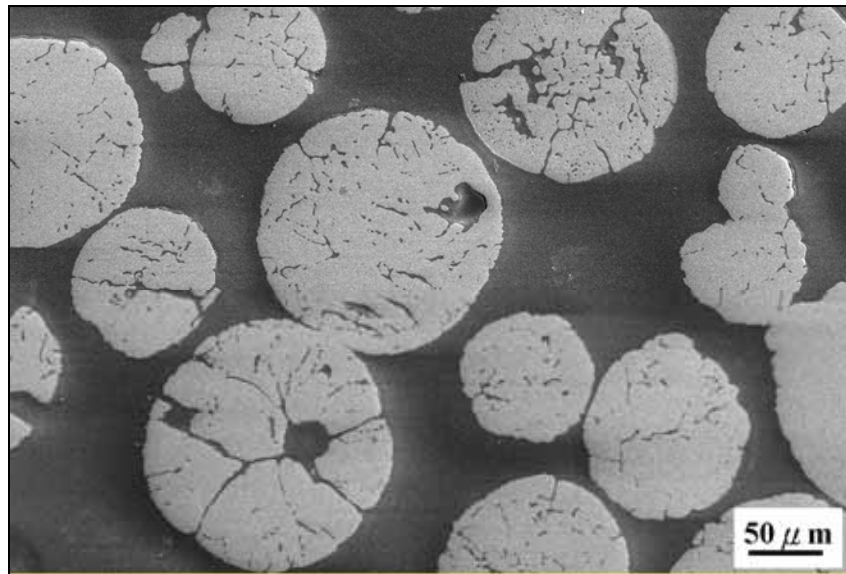


(b)

圖 2-36 粗銅粉在氫氣氣氛中升溫至 450 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖

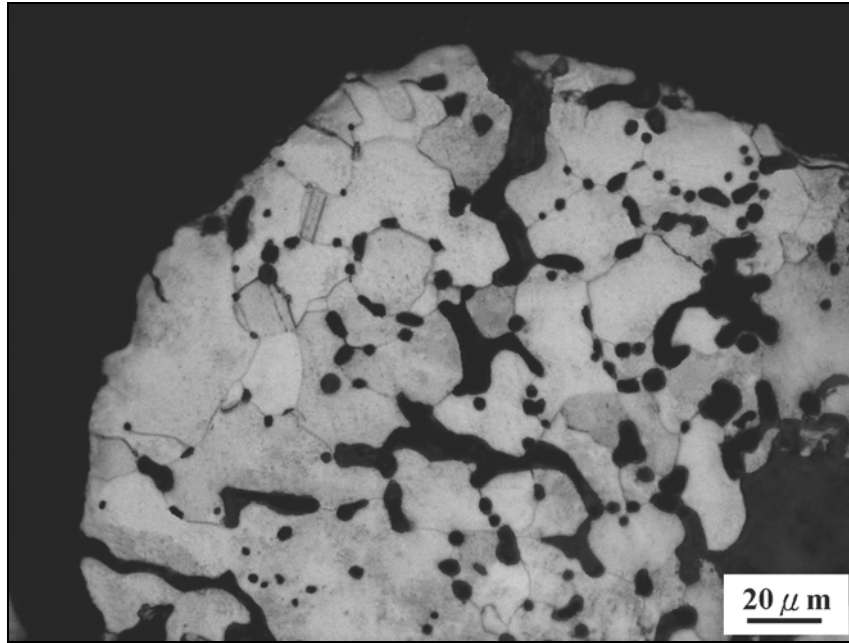


(a)

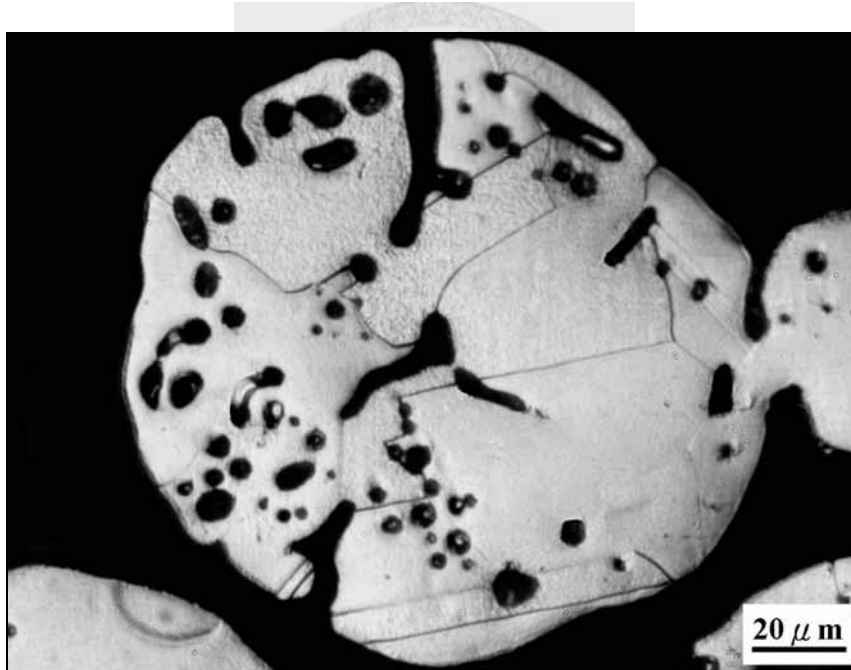


(b)

圖 2-37 粗銅粉在氫氣氣氛中升溫至 860 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖



(a)



(b)

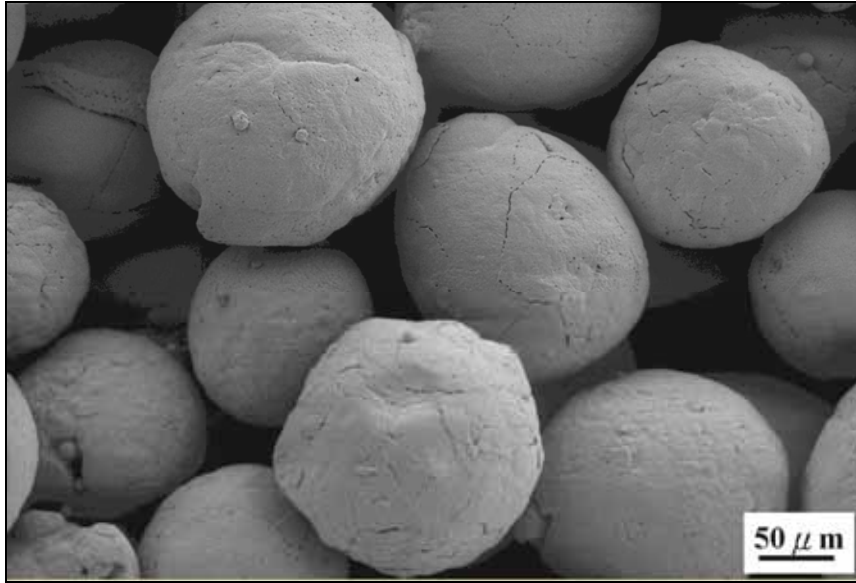
圖 2-38 粗銅粉在氫氣氣氛下升溫至不同燒結溫度之顯微組織(a)860 °C，(b)1050 °C

最後經過 1050 °C 燒結 1 小時後，粉末表面的裂縫數目不僅減少而且裂縫寬度也變小，是因為這些裂縫的尖端的曲率半徑很小，且裂縫造成粉末的表面積增

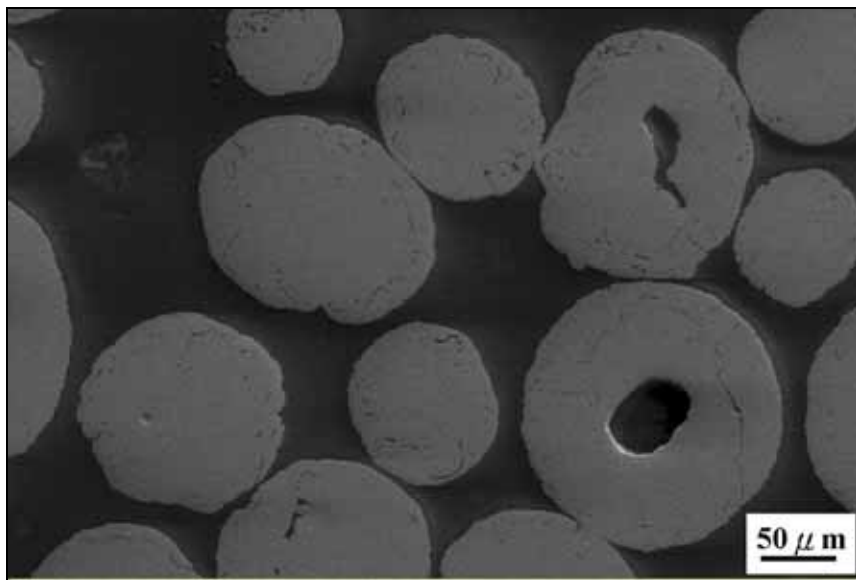
加，所以提高燒結時的驅動力，令這些裂縫在高溫時重新癒合在一起，如圖 2-27(b) 所示。而從 2-28(b)圖可知，許多裂縫因表面重新癒合的速度較快而在內部形成封閉的細長型孔洞。這些細長型的孔洞大部分都保留在晶界上，只有極少數才會存在晶粒之中，如圖 2-38(b)所示，而且在粉末之間也出現頸部(Neck)現象，此表示燒結緻密化已經開始。

另外，粗銅粉在氫氣氣氛下燒結至 700 °C 時出現最大的膨脹量，由圖 2-39(a) 與(b)可知，此膨脹量是因為粉末表面出現一些細小的裂縫所造成，而且這些裂縫從粉末表面延伸到粉末內部，與在氫氣下燒結時相同。

細銅粉在氫氣氣氛下則是在 800 °C 時出現最大膨脹量，從圖 2-40(a)與(b)可以發現此溫度的粉末表面也出現許多小孔洞與裂縫，而且裂縫從粉末表面延伸到粉末內部，所以可以證實細銅粉在氫氣下燒結也會生成水蒸氣，而造成粉末體積膨脹且破裂，只是低氧含量所生成的水蒸氣量也相對較少，因此燒結後試片並未膨脹。改在氮氣氣氛下時細銅粉的最大膨脹量是發生在 600 °C 時，粉末表面出現少數的裂縫，這些裂縫的寬度比氫氣氣氛下之最大膨脹量所造成的裂縫寬度窄，如圖 2-41 所示，此情形與粗銅粉在氮氣氣氛下燒結時相同。

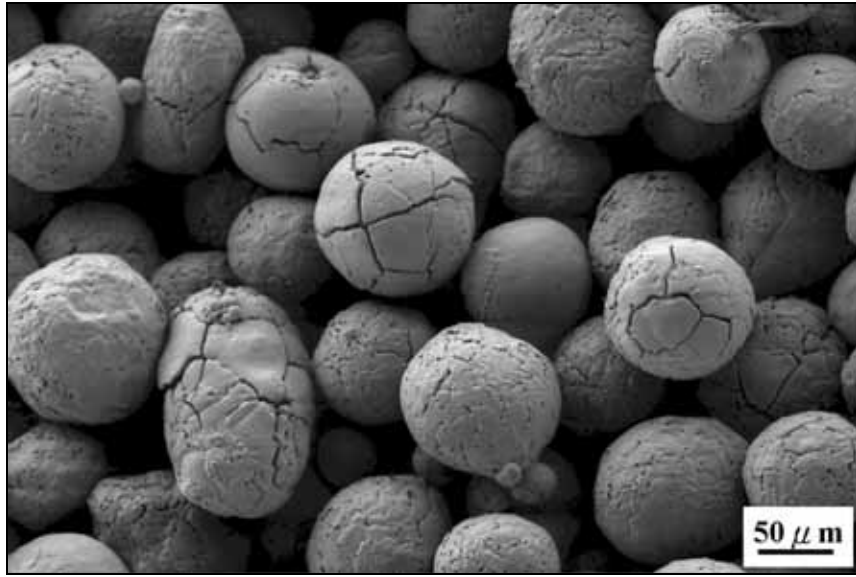


(a)

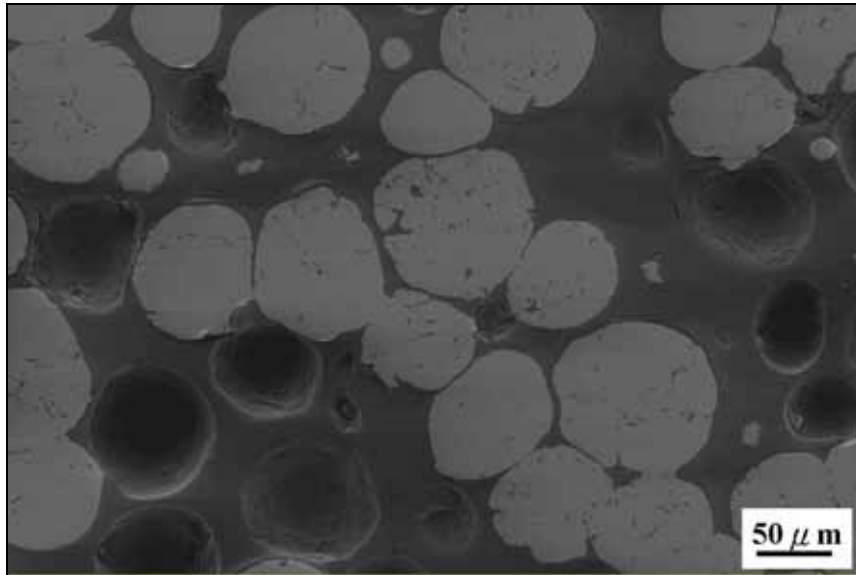


(b)

圖 2-39 粗銅粉在氮氣氣氛中升溫至 700 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖

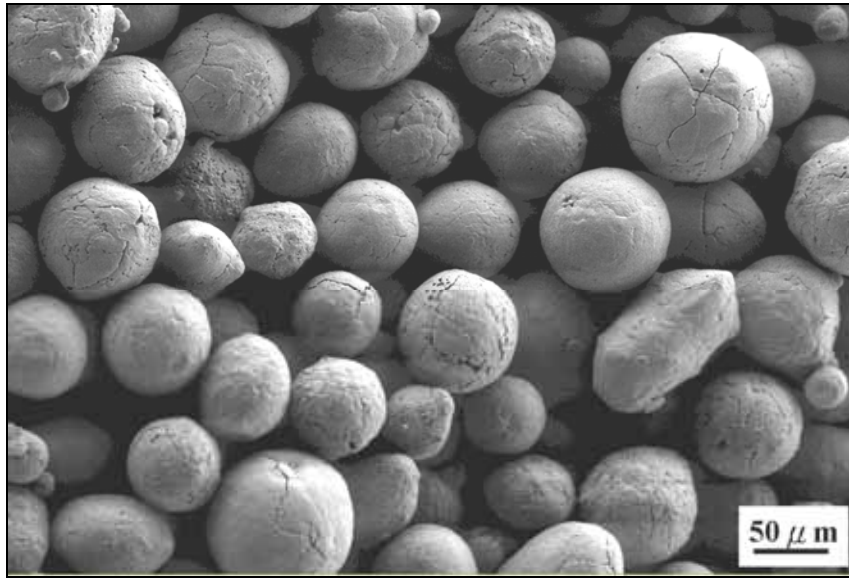


(a)

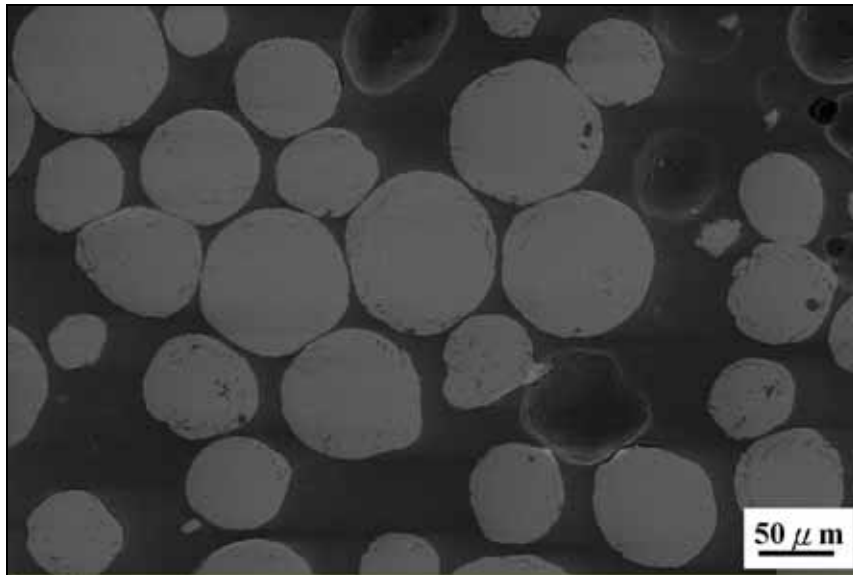


(b)

圖 2-40 細銅粉在氫氣氣氛中升溫至 800 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖



(a)



(b)

圖 2-41 細銅粉在氮氣氛中升溫至 600 °C 後的(a)表面形貌，(b)剖面圖

2-3-3-4 燒結氣氛對銅粉本身氧含量之影響

由於氫氣、氮氫混合氣(10 %H₂+90 %N₂)以及真空氣氛皆為還原氣氛，而有助於將銅粉表面之氧化層還原而降低其氧含量，如表 2-8、表 2-9 與表 2-10 所示。而由表 2-8 與表 2-9 比較粗銅粉與細銅粉在不同的燒結氣氛燒結後其氧含量之變

化，發現氫氣、氮氫混合氣(10 %H₂+90 %N₂)、真空氣氛(10⁻² torr)以及氮氣皆可有效地將氧含量降低到 0.01 wt%以下。

2-3-3-5 銅粉氫脆效應之防範

由本實驗結果發現，當銅粉的氧含量高達 0.47 wt%時，即使在氫氣含量較少的氮氫混合氣(10 %H₂+90 %N₂)氣氛下，高溫燒結時仍會發生膨脹現象，然而當銅粉的氧含量低於 0.20 wt%時，即使在純氫氣氣氛下高溫燒結雖然會有些許膨脹，但最後試片會因燒結緻密化而收縮不會發生膨脹現象。此 0.20 wt%可作為工業界生產或使用銅粉者之參考。



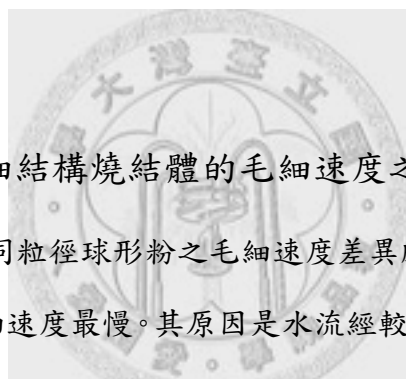
2-4 討論

2-4-1 比較不同粒度分佈在相同的粉末形狀下對毛細結構燒結體的散熱性能之影響

一般而言，粉末粒度分佈較窄時敲擊密度較低，所以燒結密度也會較低，相對地孔隙率較高，能造成較大的滲透率而改善熱導管的散熱性能[11,30,47]。在本研究中，因為粗球形粉與中球形粉的蒸發端溫度相近，且無乾估現象發生，所以選取細球形粉來檢測上述的理論。因為細球形粉的平均粒徑為 65.4 μm ，與粒度分佈在-200~+230 mesh (63~75 μm)亦即平均粒徑為 66.1 μm 的篩分粉(A粉)極為接近，所以可比較粒度分佈寬窄對散熱性能之影響。從圖 2-10 與圖 2-12 可以發現粒度分佈較窄的 A 粉蒸發端溫度較低，約 100 $^{\circ}\text{C}$ ，而粒度分佈較寬的細粉(153A)之蒸發端溫度為 119 $^{\circ}\text{C}$ 。另外，在水位高度方面，由圖 2-11 及圖 2-12 可知粒度分佈較窄的高度為 130 mm，而粒度分佈較寬的高度為 125 mm。此結果顯示粒度分佈窄較適合應用於熱導管方面，與前人的研究相符。可是其原因並非是因前人所述粒度分佈窄的敲擊密度低，所以燒結密度低，滲透率較大，相反的如表 2-4 與表 2-5 所示，粒度分佈較窄的 A 粉其敲擊密度(6.16 g/cm^3)比 153A 細粉(5.62 g/cm^3)高，所以與理論有所違背。而其真正原因是在 A 粉粉末本身的氧含量較高，約 0.169 %，而細粉(153A)的氧含量僅為 0.106 %，所以在氫氣氣氛下高溫燒結時前者的膨脹量較大，造成燒結密度較低，所以 A 粉之燒結密度僅 5.12 g/cm^3 ，而粒度分佈較寬之細粉(153A)的燒結密度為 5.48 g/cm^3 ，使 A 粉試片中水的通過率提高，散熱性能改善。此外，在製作粉末燒結式熱導管時銅粉若發生氫脆現象會造成芯棒不易拔除，所以銅粉的氧含量也是評估是否可應用於熱導管的因素之一。

2-4-2 比較不同形狀在相同粒度分佈下對毛細結構燒結體的散熱性能之影響

比較圖 2-12 與圖 2-19 中相同粒徑區間內球形粉與不規則粉的蒸發端溫度，發現在功率 50W 時不規則狀粉的溫度略低，而當功率增加為 60W 時此情況更為明顯，但在粒度大於 120 mesh(125 μm)時，兩種粉末的溫度相差不大。接著比較圖 2-13 與圖 2-20 中相同區間內球形粉與不規則粉的水位高度，發現在功率 60 W 而粒度分佈大於 120 mesh(125 μm)時，球形粉的水位高度遠高於不規則粉，即使兩者的蒸發端溫度相差不大。此表示球形粉在粒度分佈大於 120 mesh(125 μm)時有較佳的散熱性能，而不規則粉則是在粒度小於 120 mesh(125 μm)時有較佳的散熱性能。



2-4-3 粉末特性對毛細結構燒結體的毛細速度之影響

在圖 2-16 中三種不同粒徑球形粉之毛細速度差異頗大，並發現細球形粉的毛細壓力最大但是其毛細速度最慢。其原因是水流經較小孔洞時所遭受到的阻力較大，所以水在粗球形粉試片中達到相同高度時所需的時間最少。水在燒結多孔體內之流動類似在毛細管中之流動，由前人的研究[15,48]可知，當水流經多孔體時可視為流經平行排列許多圓柱狀的毛細管，而水通過後之流量如公式 2-9，對時間微分後，如下所示

$$\frac{dV}{dt} = \varepsilon \frac{r^2 dP}{8 \eta \ell} \quad (2-22)$$

dV 是水在單位時間(dt)內流經 N 個相同毛細管長度 (ℓ) 的體積，而此毛細管的半徑為 r ，水的黏度為 η ， dP 則是驅動水流經孔道時扣除重力後之有效壓力，其方程式為

$$dP = 6\lambda\gamma_{lv} \cos\theta \left(\frac{1-\varepsilon}{D\varepsilon} \right) - \rho gh \quad (2-23)$$

此 D 為粉末直徑， g 為重力加速度， h 為毛細壓力所爬升之高度。而水流過 N 個毛細管長度 (ℓ) 的體積可以 $dV = N \pi r^2 d\ell = \varepsilon d\ell$ 來表示，接著將公式 2-23 代入公式 2-22，如下所示

$$\frac{d\ell}{dt} = \left(\frac{r^2}{8 \eta \ell} \right) \left[\frac{6\lambda\gamma_{lv} \cos \theta (1-\varepsilon)}{D\varepsilon} - \rho gh \right] \quad (2-24)$$

若將長度 (ℓ) 改換成高度(h)，此時可得 dh/dt ，也就是毛細速度，如下所示

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{r^2}{8 \eta h} \right) \left[\frac{6\lambda\gamma_{lv} \cos \theta (1-\varepsilon)}{D\varepsilon} - \rho gh \right] \quad (2-25)$$

因為在燒結多孔體內的孔道並非如毛細管一樣的直，所以利用彎曲度 (Tortuosity) 係數(τ)來代表，而一般彎曲度之值介於 $\sqrt{2}$ 與 7 之間[7, 9,19,20]，因此將彎曲度代入公式 2-25 可得公式 2-26，如下所示

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{r^2}{8 \tau \eta h} \right) \left[\frac{6\lambda\gamma_{lv} \cos \theta (1-\varepsilon)}{D\varepsilon} - \rho gh \right] \quad (2-26)$$

由於孔洞半徑(r)會隨著粉末粒徑(D)的增加而增加，所以毛細速度會隨著粒徑增加而增加，但隨著水位高度與接觸角增加而減少。然而，最重要的仍是計算毛細速度時所探討的孔徑，孔徑的測量方法有許多種，例如定量金相法[48,49]、水銀測孔儀[48]、毛細高度[10,11]與水力半徑(Hydraulic radius)[21]等。而水力半徑由公式 2-10 可求得下式

$$R = \frac{\varepsilon}{S(1-\varepsilon)} = \frac{r}{2} = \frac{\varepsilon D}{6\lambda(1-\varepsilon)} \quad (2-27)$$

λ 為粉末形狀因子，當 $\lambda=1$ 時為球形粉。若使用公式 2-26、公式 2-27 與彎曲度係數之值為 $\sqrt{2}$ ，可分別計算出粗球形粉、中球形粉與細球形粉的理论曲線，如圖 2-42 所示，並將實驗數據代入圖中發現兩者相符合。

另外，在不同形狀方面，因為不規則粉的粉末形狀因子 $\lambda \neq 1$ ，所以公式 2-26 可轉換為公式 2-28，如下所示

$$\frac{dh}{dt} = \left(\frac{R^2}{2\tau\eta h} \right) \left[\frac{6\lambda\gamma_{lv}\cos\theta(1-\varepsilon)}{D\varepsilon} - \rho gh \right] \quad (2-28)$$

此時若代入 $\tau = \sqrt{2}$ 、 $\lambda=1$ 與 $\lambda=2$ 可畫出兩條理論曲線，當 $\lambda=1$ 時表示此粉末形狀為最規則的球形，而 λ 值越高代表粉末形狀越複雜。接著將細球形粉、樹枝狀粉及不規則狀粉其毛細速度的實驗數據代入比較，如圖 2-43 所示。由此圖發現只有細球形粉之毛細速度的數據與 $\lambda=1$ 時之理論曲線相符合。而樹枝狀粉與細不規則狀粉因粉末形狀較不規則，所以孔洞形狀也會較不規則且粉末表面較為粗糙，如圖 2-25 所示，所以兩者的形狀因子(λ)之值較大。因此，由圖 2-43 發現樹枝狀的毛細速度值略低於 $\lambda=2$ 的理論曲線，而細不規則狀粉的毛細速度則略高於 $\lambda=2$ 的理論曲線，亦即三種粉之 λ 均介於 1 與 2 之間，此結果也符合形狀越複雜者其毛細速度越低之預測。



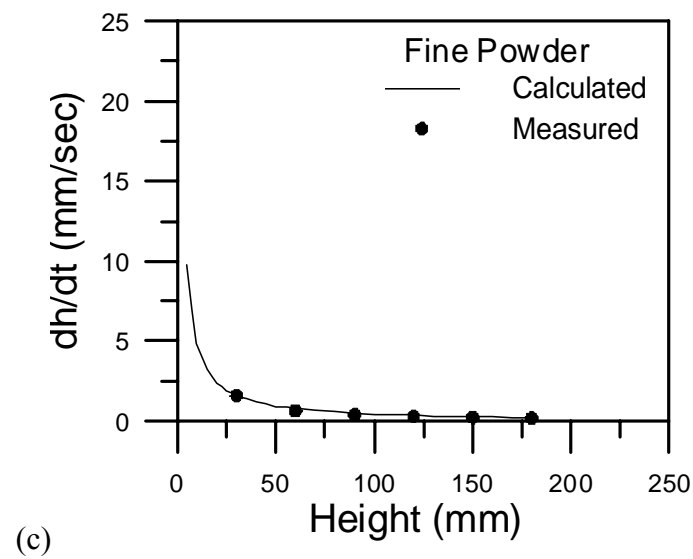
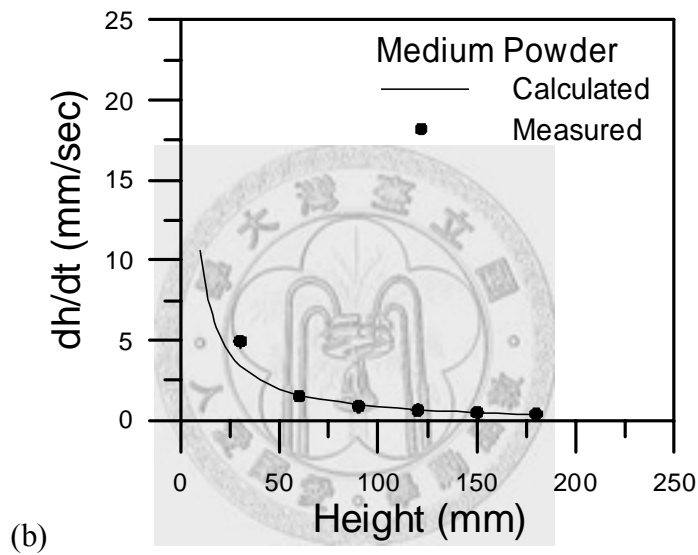
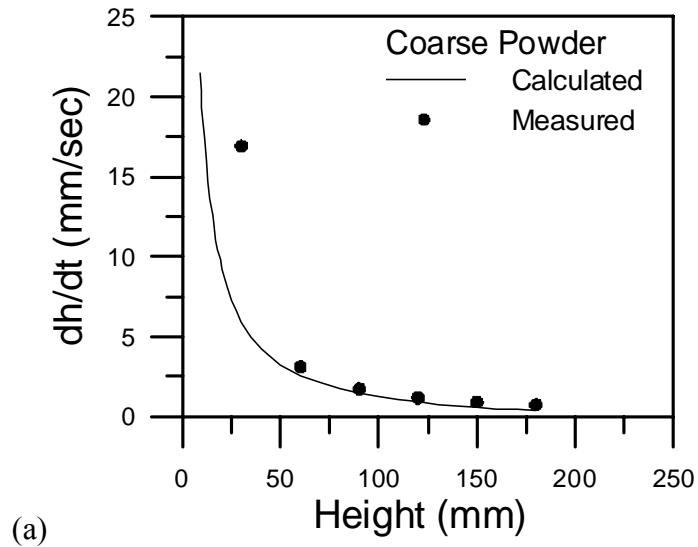
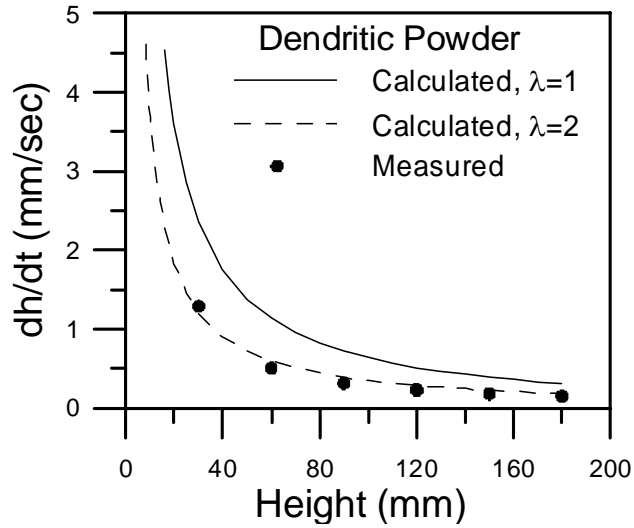
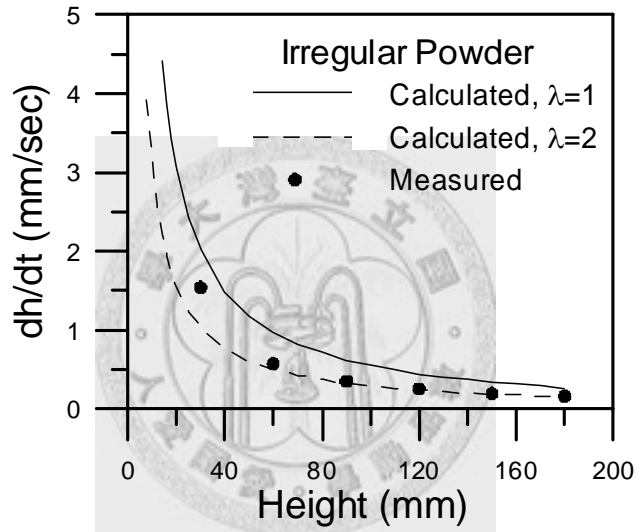


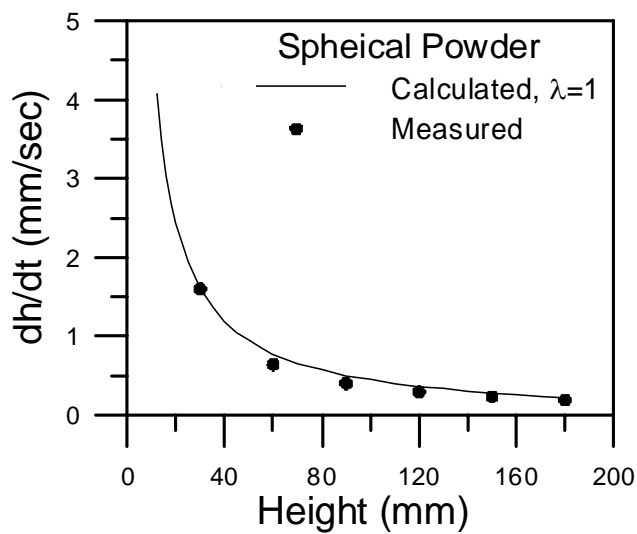
圖 2-42 使用三種不同粒徑之球形粉之平板試片，在不同高度時的毛細速度，分別為(a)粗球形粉(b)中球形粉(c)細球形粉



(a)



(b)



(c)

圖 2-43 使用三種不同形狀銅粉的平板試片，在不同高度時的毛細速度，分別為(a)樹枝狀粉，(b)細不規則狀粉與(c)細球形粉

2-4-4 銅粉燒結膨脹之機制

目前被提出的銅粉燒結時產生膨脹現象之機制有下列三種：第一為乾壓成形時生胚密度過高，造成封閉孔洞形成，而孔洞內的空氣在高溫膨脹而導致試片膨脹。第二為在製程中形成氫氣氣泡而造成試片膨脹。第三是在孔洞內形成水蒸氣無法逸出而導致膨脹。

在本研究中發現的銅粉燒結膨脹並非第一種，因為本研究的銅粉燒結體並非利用乾壓成形法，而是鬆裝燒結，所以其燒結前的密度很低與本身的敲擊密度相似，不致於將空氣封閉在封閉孔內。圖 2-34 的熱膨脹分析曲線以及圖 2-39(a) 與 2-41(a)之金相可知，粗銅粉或細銅粉在氫氣氣氛下燒結時也會產生膨脹，此乃是銅粉粉末內部孔洞原本所含有之氣體受熱膨脹而造成，這是本研究中銅粉燒結膨脹的機制之一，但並非最主要的，因為在氫氣氣氛下膨脹量並不大，而燒結的驅動力足以抵銷膨脹量，所以試片燒結後的密度皆高於敲擊密度。

接著，為了確認銅粉燒結時的膨脹是否來自於氫氣氣泡的形成，所以將粗銅粉的燒結體在 150 °C 下退火 24 小時，此方法為 Nakahara 所提出可以解決氫氣氣泡所產生的膨脹[42]。結果顯示退火前與後之真密度皆為 8.43 g/cm³，表示並無氫氣逸出，所以製程中形成氫氣氣泡也並非是造成膨脹的主因。

因此，最有可能的膨脹原因是在含有氫氣的燒結氣氛下與銅粉本身所含的氧發生反應形成水蒸氣，而水蒸氣來不及逸出造成在獨立孔洞中以及晶界上膨脹，當膨脹量小時會令粉末發生塑性變形，但當膨脹量大時則粉末會發生破裂。從圖 2-44 可知粗銅粉在不同溫度階段的真密度，圖中顯示真密度在 900 °C 以前隨著溫度上升而下降，但下降的程度不大，而換算成試片線性尺寸改變量也相當小，但此與圖 2-34 中的熱膨脹曲線比較差異極大。此意味著氣體在獨立孔洞的膨脹所造成的塑性變形並無法解釋銅粉燒結時的膨脹。反而，升溫時發生的粉末表面破裂如圖 2-27(b)、2-30(a)、2-33(b)、2-36(a)、2-37(a)與 2-40(a)所示，才是

本研究中銅粉燒結時發生膨脹現象的主因。

粗銅粉一般應用於熱導管中，是由於其高滲透率與高毛細速度的特性[35]，但是其燒結後的收縮量較少，因為要補償燒結時所發生的膨脹。考慮之前的密度、顯微結構、氧含量以及熱膨脹曲線等數據，發現粗銅粉應用於熱導管時，氧含量必須越低以避免燒結後體積膨脹而導致芯棒無法抽出，而且也可以解決在加工熱導管使之彎曲或扁平化時發生的燒結體破裂或與銅管分離之問題。此外，當使用含有氫氣的氣氛燒結時，氫氣含量也必須減少以降低膨脹現象。另外一種解決銅粉燒結膨脹的方法，即添加容易與氧反應的元素，如鉻[46]，先將銅粉本身的氧形成穩定氧化物，以減少可生成的水蒸氣量，且此氧化物在高溫的氫氣下不會還原。

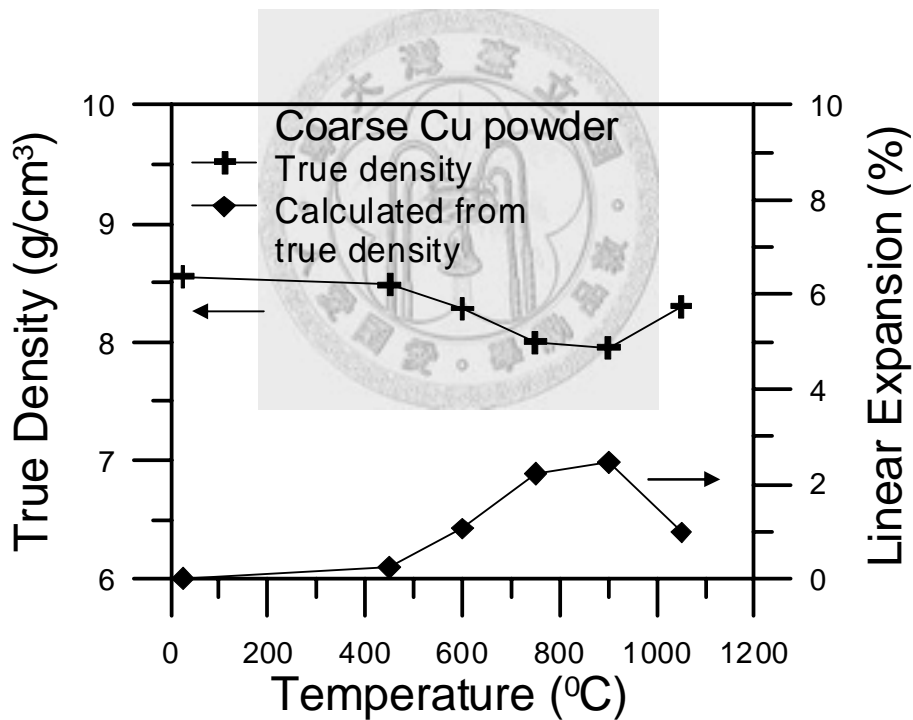


圖 2-44 粗銅粉在不同燒結溫度的真密度變化以及換算後之線性膨脹率

2-5 結論

1. 比較粗球形粉、中球形粉與細球形粉的散熱性能時，發現因為粗球形粉有最大的孔隙率、平均孔徑、滲透率與毛細速度，所以其散熱性能優於中球形粉與細球形粉。
2. 利用球形粉比較粉末粒度分佈寬與窄對散熱之影響，本實驗發現粒度分佈較窄的雖然有較高的敲擊密度，但是燒結後由於氫脆效應所造成試片有膨脹現象反而導致燒結密度較低，孔隙度較高，因而具有較佳的散熱性能。
3. 不同形狀之銅粉(細球形粉、細不規則狀粉與樹枝狀粉)經過鬆裝成形與燒結後，細球形粉顯示有最大的滲透率、最快的毛細速度與最佳的散熱性能，而樹枝狀粉的散熱性能最差。
4. 比較球形粉與不規則粉在所有不同之粒度區間時，發現最佳的散熱性能為不規則粉之粒度分佈介於 120 mesh 與 140 mesh 之間。但是在相同粒度區間相互比較時，球形粉在粒度分佈大於 120 mesh (125 μm)時會比不規則粉有較佳的散熱性能，而不規則粉則是在粒度分佈小於 120 mesh (125 μm)時會比球形粉有較佳的散熱性能。
5. 本研究發現銅粉擁有下列特性時粉末燒結式熱導管會有較佳的散熱性能：a. 氧含量低，b. 平均粒徑大，c. 粒度分佈窄，d. 粉末形狀趨近球形。
6. 在本研究中提出以毛細速度取代滲透率或毛細壓力來評估粉末特性對散熱性能之影響，主要的原因是毛細速度可以直接反應熱導管中水的供給速度，並且由實驗證明毛細速度與散熱性能息息相關，所以此方法是目前評估銅粉是否適用於熱導管方面的最佳檢測方法。
7. 本研究推導出之毛細速度公式，應用於形狀最規則之球形粉時，發現實驗數據與之完全符合，而應用於形狀較不規則之樹枝狀粉與不規則粉時，發現實驗數據符合其形狀因子 λ 介於 1 與 2 之間，而且樹枝狀粉之 λ 值高於不規則粉，此與形狀越不規則其 λ 值越高完全符合。

8. 由實驗數據與 Kozney-Carman 方程式可以推得形狀因子的數值，細球形粉、細不規則狀粉與樹枝狀粉的形狀因子數值分別為 250、1445 與 3108。理論上球形粉堆疊後之形狀因子應為 180，此數值與細球形粉不同，主要是因為燒結後的粉末並非成球形。
9. 球形銅粉在含有氫氣氣氛下高溫燒結時所產生的膨脹現象，主因是粉末本身的氧與氫分子發生反應而生成水蒸氣，由於氫分子容易從粉末本身的孔隙擴散進入粉末內部，但生成水蒸氣後其體積遠大於氫分子，所以不易擴散至粉末表面，故容易堆積在粉末內部而對粉末產生一個正壓力，而此壓力會隨著溫度升高而增加，當粉末內部之水蒸氣的平衡壓力超過銅粉所能負荷時，則會造成銅粉破裂，而導致燒結後密度反而降低。
10. 球形銅粉在氫氣氣氛下高溫燒結時也會產生的膨脹現象，主要是因粉末內部孔洞所含的氣體受熱膨脹，而造成粉末破裂，可是其膨脹量不多，所以銅粉的燒結驅動力可以抵銷此膨脹量，並且讓裂縫重新癒合進而提高燒結後密度。
11. 由本實驗結果發現，當銅粉的氧含量高達 0.47 wt% 時，即使在氫氣含量較少的氮氫混合氣(10 %H₂+90 %N₂)氣氛下，作高溫燒結仍會發生膨脹現象，然而當銅粉的氧含量低於 0.20 wt% 時，即使在純氫氣氣氛下高溫燒結，其收縮量大於本身因氫脆效應而產生的膨脹量，所以燒結後不會產生膨脹現象。

第三章 銅-氧化鋁複合粉之化學置換法製程及散佈強化特性

3-1 文獻回顧

自從 1949 年 Irmann [50] 成功地將氧化鋁均勻散佈於鋁中而產生散佈強化之效果，自此散佈強化之技術在 1950~1960 年代被廣泛開發並應用於其他金屬基材，其中包括銅、鎳、鈷、鐵、銀、金、鉑與鉛等，而其所利用之散佈強化相則不外乎為氧化物、碳化物與氮化物等[51]。

散佈強化銅(Oxide Dispersion Strengthened Copper, ODS Cu)是利用添加少量的細小金屬氧化物顆粒均勻散佈在銅基材中，而使其不管在室溫或高於再結晶溫度都能擁有高導電性、高熱傳導性、高硬度、高強度、優良的抗腐蝕性與成形性。

由於傳統鑄造方式並不適用於製作散佈強化的產品，其散佈強化相容易因比重之差異在基材中產生偏析，所以目前多以粉末冶金法來製作散佈強化材料，在商業方面已可大量生產之散佈強化的金屬有銅、鋁、銀、鉑與鎳基合金等[51]，本章將著重在氧化鋁於銅基地中之散佈強化效果、製程及材料。

3-1-1 散佈強化銅之製作方法

早期製作散佈強化銅的方法有最簡單的機械混合法(Mechanical Mixing)及較複雜的共析出法(Coprecipitation)以及硝酸鹽溶解法 (Melting of Nitrates) [51]，如圖 3-1 所示[52]，由於其拉伸強度不佳，所以後來為了提高拉伸強度而開發出內部氧化法 (Internal Oxidation)，其拉伸強度遠高於早期的三種方法 [52]。目前除了內部氧化法外，還有熱化學法 (Thermo-Chemical Process)、機械合金法 (Mechanical Alloying) 與機械合金加上內部氧化法 (Mechanical Alloying + Internal Oxidation) 等。以下為內部氧化法、熱化學法、機械合金法及機械合金法加上內部氧化法這四種主要方法之介紹。

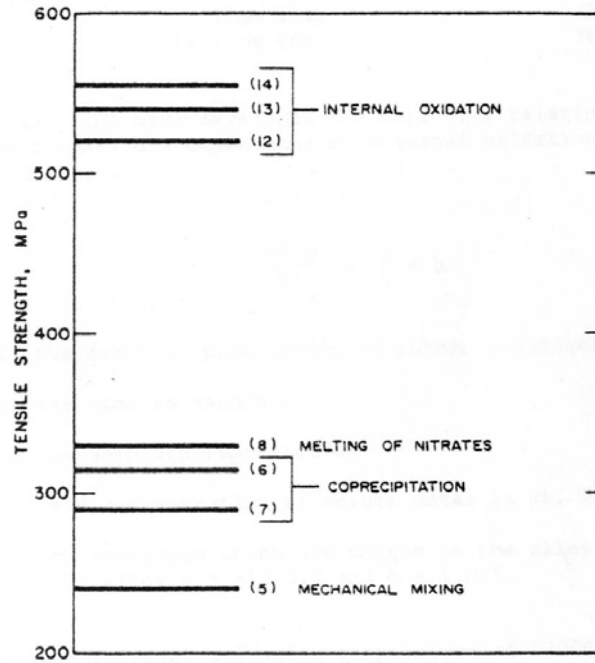


圖 3-1 不同製程方法所得之散佈強化銅的拉伸強度比較[52]

3-1-1-1 內部氧化法

內部氧化法為目前商業化之散佈強化銅的主要製作方式，最早由 Grant 所提出[53]，主要是利用在含有氧氣的氣氛中，將合金粉末內之溶質元素完全氧化，而此溶質元素可包含矽、鋁、鎂或鈣等，但此氧氣含量常不足以造成基材氧化，此方法的缺點在於必須要非常精準地控制氣氛中的氧含量。因此，Nadkarni 及 Klar[54]建議利用粒徑小於 300 μm 之銅鋁合金粉，其鋁含量比例介於 0.01 wt%~5 wt%之間，再與氧化亞銅粉依照最後所需的鋁含量均勻混合，然後在惰性氣氛下加熱至 954 $^{\circ}\text{C}$ 並持溫約 0.5 小時，讓氧化亞銅還原時所釋放出的氧與銅鋁合金粉末中的鋁發生氧化反應而生成氧化鋁，之後在 815 $^{\circ}\text{C}$ 的氫氣環境下進行還原反應，將多餘的氧化亞銅還原成銅，最後經由熱加工做出所需的形狀並使氧化鋁顆粒均勻分佈在銅的基材中。

內部氧化法的主要特色是利用氧原子擴散進入合金且生成氧化物，在內部氧化初期氧原子主要沿著粉末表面與晶界擴散，所以氧化物會沿著合金晶界形成。

接著氧原子以體擴散的形式進入銅的晶格內，並與基材內部的鋁原子形成氧化鋁 [53,55,56,57]。

Cu-Al 合金發生內部氧化必須滿足下列的條件：

- a. 形成氧化鋁的標準自由能比形成氧化亞銅的標準自由能低許多且為負值。
- b. 氧在銅基材中可以擴散且其固容量不會很小。
- c. 在氧化的初期氧可以順利擴散進入合金。
- d. 合金中鋁的濃度需很低以防止由內部氧化變成外部氧化。
- e. 氧在銅基地的擴散係數比鋁在銅基之擴散係數大的很多。

假如環境的氧分壓低於氧化亞銅的分解壓力時內部氧化就會發生而產生氧化鋁 [55]。

然而內部氧化溫度與氧化時間會因為 Cu-Al 合金粉之粒度、氧化劑種類或氧化劑添加比例等不同而有所差異。此外，不同的氣氛也會對內部氧化時間有所影響，例如在氫氣氣氛下，Cu-Al 合金粉混合 Cu_2O 粉形成奈米級的氧化鋁時，其最佳的內部氧化溫度為 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 持溫 0.5 小時 [58]。而在高真空下 (低於 10^{-6} torr)，Cu-Al 合金粉與 Cu_2O 粉混合後其最佳的內部氧化溫度為 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 持溫 1 小時，從擠製後的散佈強化銅中發現有大小約 10 nm 左右的氧化鋁均勻分佈在約 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的銅晶粒內 [59]。也有文獻提出內部氧化溫度只需要在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 即有氧化鋁生成，而不需要達到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ [55]。

為了將 Cu-Al 合金粉中的鋁充分的氧化，氧化劑 (Cu_2O) 之粉末添加量須比由化學計量所計算出的量多出約 30% [59]。此說法也符合另一文獻 [55] 之發現，由於 Cu-Al 合金粉末中的不純物將會消耗一些氧，加上很難精準控制氧化亞銅的分解會在內部氧化結束前完成，所以必須添加比理論值還多的氧化亞銅粉末在 Cu-Al 合金粉末中。因為添加氧化劑時需要考慮其最後氧化鋁含量，所以不易估計氧化劑所需添加量，因此有文獻 [60] 提出另一種內部氧化法，其方法為先選取平均粒徑為 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的 Cu-0.6 wt%Al 粉，在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 的空氣中氧化 1 小時，接著在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的氫氣下還原 1 小時，最後做擠出成形前先在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 氫氣中預熱 1 小時，

如此也可得到散佈強化銅。

為了縮短內部氧化時間，至今又有兩種方法被提出[56,57]：第一種方法是減少銅鋁合金粉表面的氧化層，以降低氧原子擴散之阻礙，其方式為以氣噴霧法製作銅鋁合金粉時先在噴霧腔體內充填氫氣當作保護氣氛，噴粉時的氣體也改為氫氣，之後粉末收集時捨棄在水中收集而改採用乾式收集，這些條件都是為了減少合金粉末表面發生氧化的機會[56]；第二種方法則是先將銅鋁合金粉與氧化劑均勻混合再藉由外在壓力形成緊密的胚體，可以增加鋁與氧化劑的接觸面積且同時縮短氧原子擴散的路徑，而有效提高氧化速率[57]。

3-1-1-2 熱化學法

利用熱化學法來製作 Cu-Al₂O₃ 複合粉，其方法如下：首先配製含有 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 與 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 的水溶液，利用噴霧乾燥法得到初始粉末，接著在 400 °C 空氣中熱處理 3 小時來移除水分與易揮發之成分並將鹽類分解，然後又在 550 °C ~ 1030 °C 空氣中持溫 2 小時來形成氧化鋁顆粒，最後將氧化銅在 150 °C 或 200 °C 的氫氣下還原半小時至 1 小時，而最佳之條件為在 850 °C 空氣中持溫半小時來形成氧化鋁顆粒後，在 200 °C 的氫氣下還原 1 小時，可形成奈米級的 γ -Al₂O₃ 與純銅之複合粉，而此法所製得 Cu-Al₂O₃ 複合粉的平均粒徑約為 25 nm[61]。另外，也可以直接將噴霧乾燥後之粉末直接在 900 °C 之空氣中氧化 1 小時，同時去除水分與分解鹽類，之後在 400 °C 之氫氣下還原 1 小時，即可形成 α -Al₂O₃ 與純銅之複合粉，其平均粒徑約在 20-50 nm 左右[62]，再將此法製得之複合粉粉經乾壓成形、燒結與熱擠出成形後即可得到散佈強化銅。

此外，Jena 等人[63]則是利用另外兩種方法製造 Cu-Al₂O₃ 複合物，第一種為經由鍛燒 CuO-Al(NO₃)₃ 使 Al(NO₃)₃ 分解成 Al₂O₃，接著以氫氣還原與燒結。第二種為將 CuO 與 Al(NO₃)₃ 形成泥漿狀溶液經由氨水而水解 Al(NO₃)₃，接著經過過濾、鍛燒、還原與燒結。以第一種方法可以得到較均勻之奈米級氧化鋁顆粒的

Cu-Al₂O₃ 之複合物[63]。

3-1-1-3 機械合金法

機械合金法為高能量球磨製程，其方法是讓粉末在磨球與磨球間、磨球與旋轉棒間以及磨球與磨壁間受到撞擊，而造成巨大的塑性變形。因為金屬粉末具有較大的塑性變形能力，所以粉末會先被撞擊成扁平狀，而比較硬脆的介金屬或氧化物則會直接被擊碎。由於金屬粉末經過不斷的撞擊時會發生冷焊現象，而使粉末成為片狀結構，隨著球磨時間增加其層數會增加，此時若粉末加工硬化的效果越嚴重，則會造成粉末斷裂，此粉末經由重複的變形、冷焊與破裂等過程，最後會形成合金化之粉末，甚至是非晶質之材料，如圖 3-2 所示[64]。此方法目前已經成功地將散佈強化之鎳、鐵與鋁等合金商業化[65]，而且也可應用於無法以內部氧化法製作散佈強化的材料[66]，但此方法的缺點與其他機械方法所製得的粉末一樣，就是容易有污染的問題。

目前機械合金法製作散佈強化銅主要可以細分成兩種，一為將 Cu-Al 預合金粉與氧化劑粉末(Cu₂O 或 CuO)在惰性氣氛下利用氧化鋁球或不銹鋼球作球磨製程，由於鋁的活性大，容易與氧化劑中的氧反應生成氧化鋁[67,68]。另一為直接在空氣中球磨 Cu-Al 預合金粉，在過程中 Cu-Al 預合金粉之鋁會與空氣中的氧先發生反應形成細小的奈米氧化鋁顆粒[69]。利用上述兩種機械合金法所得之合金粉末仍須經過單向熱壓或擠出成形，才能讓散佈強化顆粒發揮釘住晶界(Grain Boundary Pining)的效應，使得其晶粒尺寸極細而具有強化效果[65,66,67,69]。

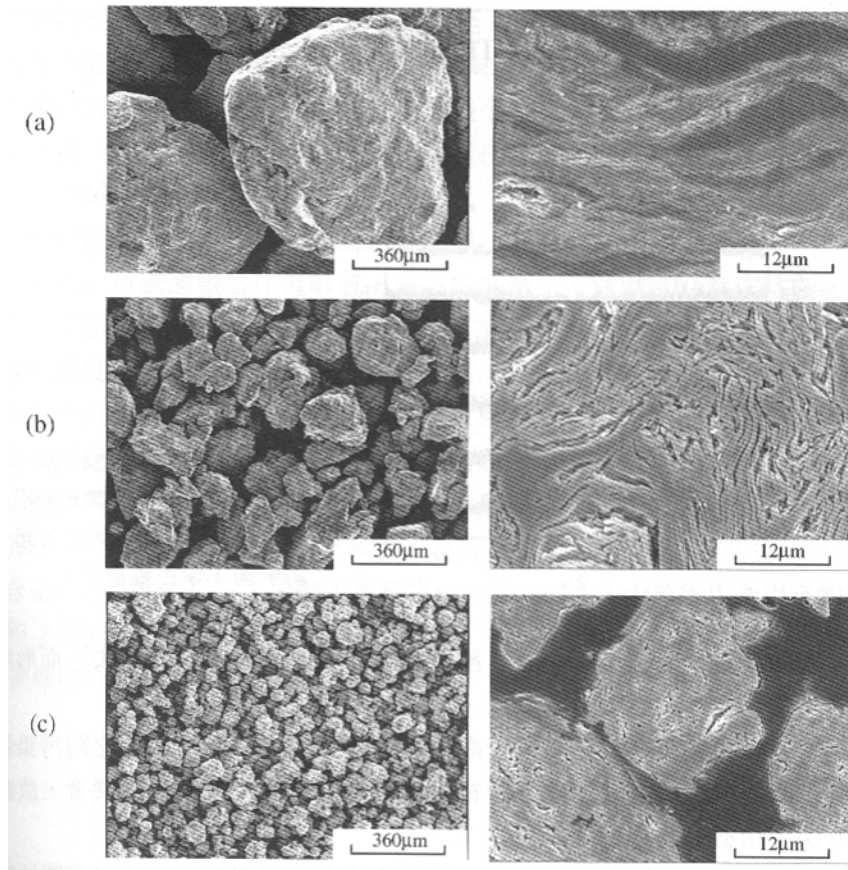


圖 3-2 機械合金法成粉機構：(a)粒徑原為 $< 150 \mu\text{m}$ 之各元素粉產生冷焊，顆粒變粗，內部為片狀結構(b)因加工硬化變脆，顆粒變小，層狀結構變薄且不規則(c)連續之冷焊、脆裂後，形成細顆粒之合金粉，層狀組織消失[64]

此外有文獻[70]提出利用反應球磨法可成功地將 CuO 粉或 Cu_2O 粉與鋁粉合成 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 奈米複合物，其 Al_2O_3 粒度尺寸皆約 20 nm 。但是由於鋁的活性極大，容易發生自蔓性燃燒反應(Self-Propagating Combustion Reaction) [71]，所以藉由甲苯當作球磨介質來抑制自蔓性燃燒反應並轉換為漸進式(Progressive)反應，也可形成奈米級的銅與氧化鋁[70]。

3-1-1-4 機械合金法加上內部氧化法

機械合金法也可與內部氧化法結合，需注意的是機械合金法須為內部氧化法

之前步驟，主要為了確保粉末能達到所要之粒度且均勻混合，但球磨中應避免反應發生[65,72,73]。例如 Liang 等人[74]建議將粉末經由機械活化處理來大幅縮短內部氧化之時間，其方式為先將純銅粉與純鋁粉利用高能球磨法製作出 Cu-0.8 wt%Al 合金粉末，再將此粉末與氧化亞銅粉球磨成複合粉。接著將此粉末經乾壓成形後在真空爐中進行內部氧化與燒結，其真空度條件為 $0.2\sim 0.8\times 10^{-2}$ Pa ($1.5\sim 6.0\times 10^{-5}$ torr)，而溫度為 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 且持溫 1 小時，然後在真空爐中自然冷卻。因為經由內部氧化所以在銅基材中可觀察到平均粒徑約 $0.5\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ 之球形的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顆粒。

3-1-2 氯化銅蝕刻廢液回收再生銅鋁複合粉

印刷電路板(Printed Circuit Board, PCB)製造業隨著電子工業的發展，目前在台灣佔有舉足輕重的地位。由於印刷電路板製程複雜，使用多種化學藥劑及特殊原料，因此排放之廢液污染物質種類繁多，並含有高濃度之銅、鉛及鎳等重金屬。其中之蝕刻製程產生大量氯化銅蝕刻廢液，在2000年時全國總產量已達到每月約480萬公升，若能有效利用回收技術進行資源回收，除了可以降低對環境的衝擊，也可以提昇產業之競爭力[76]。

3-1-2-1 氯化銅蝕刻廢液回收方式

氯化銅蝕刻廢液主要回收方法有擴散透析法、噴霧燒焙法、硫酸置換法及金屬置換法，如下所示[76]：

(1) 擴散透析法

利用選擇性薄膜將氯化銅蝕刻廢液中之銅離子去除，再添加鹽酸及雙氧水後，此溶液可再回到蝕刻製程使用。

(2) 噴霧燒焙法

由加壓噴嘴以霧狀方式將氯化銅蝕刻廢液噴出，分散於溫度為 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之燒焙

爐中，以分解形成CuO微粒與HCl氣體，而由集塵設備收集CuO微粒，HCl氣體則經由水洗塔吸收而回收成再生鹽酸，其濃度約在16 %~18 %之間。

(3) 硫酸置換法

將硫酸加入氯化銅蝕刻廢液中進行反應，再利用真空蒸餾裝置將反應後之酸液蒸餾，即可回收濃度約22~32 %之鹽酸，此外在真空蒸餾罐底可回收CuSO₄·5H₂O結晶。

(4) 金屬置換法

利用一般工業界加工剩下之廢鋁片與氯化銅蝕刻廢液中之銅離子進行化學反應，鋁片由元素態氧化反應成離子態，而銅離子反應生成銅粉，再經過濾、固液分離的步驟，即可得銅粉及氯化鋁溶液，此法也稱為化學置換法。置換出的銅粉可進一步製成銅製品，而氯化鋁溶液可作為聚氯化鋁(Poly Aluminum Chlorine, PAC)混凝劑之原料。另外，若是選擇鐵與氯化銅蝕刻廢液中之銅離子進行置換反應，也可得到銅粉以及氯化亞鐵溶液，接著將氯化亞鐵進一步氯化則可形成氯化鐵。

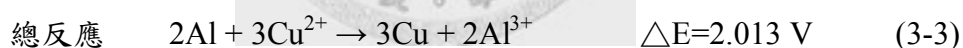
以上四種回收方法之特性整理如表 3-1 所示，由表中發現，對於氯化銅蝕刻廢液處理方面，金屬置換法具有反應快速、能量消耗低、二次污染低及製程簡單等優點，且可回收銅粉及化學混凝藥劑如聚氯化鋁及氯化鐵等產品，此製程雖然需要額外添加犧牲金屬，如鐵或鋁等，但可採取添加廢鐵或廢鋁以減少成本，故一般國內回收氯化銅蝕刻廢液之廠家，多以金屬置換法進行回收[76]。此方法將在下一節中作詳細之說明。

表3-1 不同回收方法與其特性[76]

回收方法	特性
擴散透析法	為一種分離濃縮法，其製程成本及設備操作費用頗高，可回收銅及再生蝕刻液。
噴霧燒焙法	製程複雜，且製程成本及設備操作費用高，可回收CuO及HCl。
硫酸置換法	可回收硫酸銅及HCl，但須添加大量的硫酸，且不易控制。
金屬置換法 (化學置換法)	製程簡單，反應快、能量消耗低、二次污染低，但必須消耗犧牲金屬，可回收銅粉及混凝藥劑。

3-1-2-2 金屬置換法之原理

所謂的金屬置換法簡單來說是一種氧化還原反應，此反應利用電正性金屬作為犧牲金屬，將具有電負性的金屬離子還原置換出來，其驅動力為兩種金屬氧化還原半反應之電位差。以純鋁當犧牲金屬放入氯化銅蝕刻液的反應式如下所示：



由於氯化銅蝕刻溶液中還有其他成分的存在，除上列之置換主反應外，可能存在其他氧化還原的副反應，如表3-2所示。而Mackinnon及Ingraham[77]在硫酸銅溶液中以鋁罐置換出銅時，發現需要消耗過量的鋁，此乃因溶液中酸的存在引起下列的反應。



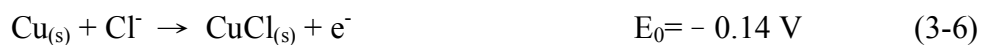
表3-2 銅鋁系統置換反應中可能發生之反應[76]

銅-鋁系統	
主反應	$2Al + 3Cu^{2+} \rightarrow 3Cu + 2Al^{3+}$
H ⁺ 之副反應	$2Al + 6H^+ \rightarrow 3H_2 + 2Al^{3+}$
Cl ⁻ 之錯合反應	$Cu^+ + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2^-$
沈澱反應	$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_{2(s)}$
	$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_{3(s)}$
	$Cu^+ + Cl^- \rightarrow CuCl_{(s)}$

除了鋁與氫離子反應外，由於氯化銅蝕刻廢液含有高濃度銅離子與氯離子，所以需進一步瞭解高濃度銅離子與氯離子所造成之影響。而一般之銅離子形態有Cu⁺及Cu²⁺兩種，但以Cu²⁺為銅離子主要型態，因為Cu⁺的還原能力比Cu²⁺強，所以Cu⁺本身會發生自身氧化還原反應，因此無法存在水溶液中，如下所示。



另外，Cu⁺也可能以複合離子或沈澱物存在，當遇到含有氯離子的溶液中，Cu⁺可以與氯離子形成氯化亞銅(CuCl)，其反應如3-6、3-7與3-8式所示，產品為一白色固體。若溶液中氯離子濃度較高時，則氯化亞銅會進一步形成複合離子CuCl₂⁻ (Dichlorocuprate)，為深褐色，此時在溶液中銅之離子態可能有+1及+2兩種，而當所有Cu²⁺還原後，溶液將呈現無色，若將此無色溶液稀釋以降低氯離子濃度，則會再次形成白色氯化亞銅沈澱。



一般金屬置換法回收溶液中有銅離子，而常見犧牲金屬為鐵或鋁[77-83]。在銅-鐵系統中，Ku與Chen[83]使用人工配置之含銅溶液，其初始銅離子濃度約100 mg/L，並在室溫下且pH值在2~4範圍內時，加入鐵粉約1~2.5 g/L來進行反應，當反應20分鐘後，可以置換出80%以上的銅離子。另一方面，Djokic[79]也利用人工配置，來探討銅-鋁系統之置換反應，首先將pH值控制為13.5，而鋁金屬之總表面積為112 cm²，經過置換反應30分鐘後，銅離子置換出的比例可達85 %。此外，Donmez等人[78]研究指出，在CuSO₄/Al 的系統中，初始銅離子濃度為0.01 M，然後在溫度30 與轉速550 rpm之條件下，發生置換反應40分鐘，置換出的銅離子比例可達95 %以上。

由於文獻上大多以人工配置溶液進行實驗，較少探討實際廢水的情形，而Stefanowicz 等人[81]針對實際蝕刻廢水，以鐵當作犧牲金屬，其實驗參數有初始濃度、犧牲金屬量、迴流量及攪拌程度等，結果發現在初始銅離子濃度 14~43 g/L 以及足夠的鐵金屬下，如有進行攪拌或迴流則可增加反應速率而縮短反應時間，此時銅的置換率要達到 90 %以上所需的反應時間只需約 10 分鐘。但在沒有攪拌或迴流情況下其置換反應較慢，所以需要延長反應時間，此時銅離子的置換率也可達 90 %以上。

3-1-3 散佈強化之機制

氧化鋁顆粒對於軟金屬基材有散佈強化之效果，此乃由於差排遇到無法剪切 (Shear) 過的散佈顆粒 (Dispersoid Particle) 而產生降伏強度增加之現象，此乃因藉由細小顆粒的均勻散佈可減少韌性損失並抵抗初始裂縫形成和次臨界裂縫成長 [84]，其模式如下列公式所示：

$$Y.S. = \sqrt{\frac{GbG^*}{2\lambda C}} \quad (3-10)$$

而 Y.S. 為降伏強度 (Yield Strength)，G 為基材之剪力模數 (Shear Modulus)，b 為差排的柏格向量 (Burgers Vector)，G* 為散佈顆粒的剪力模數，λ 為散佈顆粒間的距

離，而 C 為常數[52]。由此公式可知若要提高降伏強度則需要縮短散佈顆粒間的距離，又根據 Nadkarni 此距離“ λ ”可由下列方程式所算出

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi}{3f}} \times r \quad (3-11)$$

f 是散佈顆粒的體積分率，r 為散佈顆粒之平均半徑[52]。由此公式可知，當散佈顆粒之半徑變小或體積分率增加，皆可縮短散佈顆粒間的距離而提高其降伏強度。

但有另一種情況也可以縮短氧化物顆粒間之距離，也就是差排無法剪切過散佈強化顆粒時會繞過顆粒而留下差排環，此差排與氧化鋁顆粒交互作用，被稱為 Orowan 強化機制，此機制也可說明在擠出後散佈強化銅之降伏強度的變化[59]。

此外，還有 Zwilsky 及 Grant[85]提出使用較細粒徑的含鋁之銅粉時可讓較多量的氧化物均勻分佈，此乃因較細的銅粉有較大之比表面積，可以增加反應面積來讓鋁與氧產生較多量的細氧化鋁顆粒，因此也可成功地造成氧化物顆粒之間距減短，而有利於提升強度特性。若氧化鋁之添加量超過最佳含量時會產生氧化鋁團聚現象，而造成強度與延性都大幅下降[58,85]。而最佳氧化物的粒徑則與金屬粒徑大小與粒徑分佈有緊密關係，因為氧化物需在金屬基材中有良好的分散，所以氧化物粒徑必須遠小於金屬粒徑。如 Ni-Al₂O₃ 系統中氧化物的粒徑約為金屬粒徑的 1/30~1/50[85]。

綜合上述之機制，對散佈強化顆粒而言，除了本身之熔點與彈性係數都要高之外，與基材間的固溶度與擴散速率都要低，還有生成熱必須為負值。因為高熔點的氧化物在高溫時才不易發生反應。而彈性係數高則會有較高的剪力模數，也就是差排移動時遇到無法剪切之能障較高，還有與基材之固溶度低時散佈強化顆粒不易在高溫固溶進入基地而消失，而擴散速率低則不易發生粗化現象，且本身的生成熱為負值時表示容易生成且穩定存在[84]。

3-1-4 散佈強化銅之特性

3-1-4-1 導電性質

在材料的導電性方面，除了銀以外，銅為導電度最高之材料，而影響導電度的因素有許多，如密度、雜質元素、晶粒尺寸、孔洞形狀以及溫度等。在密度方面，由於粉末冶金的工作並非完全緻密化，所以導電度會隨密度增加而上升，如圖 3-3 所示[86]。

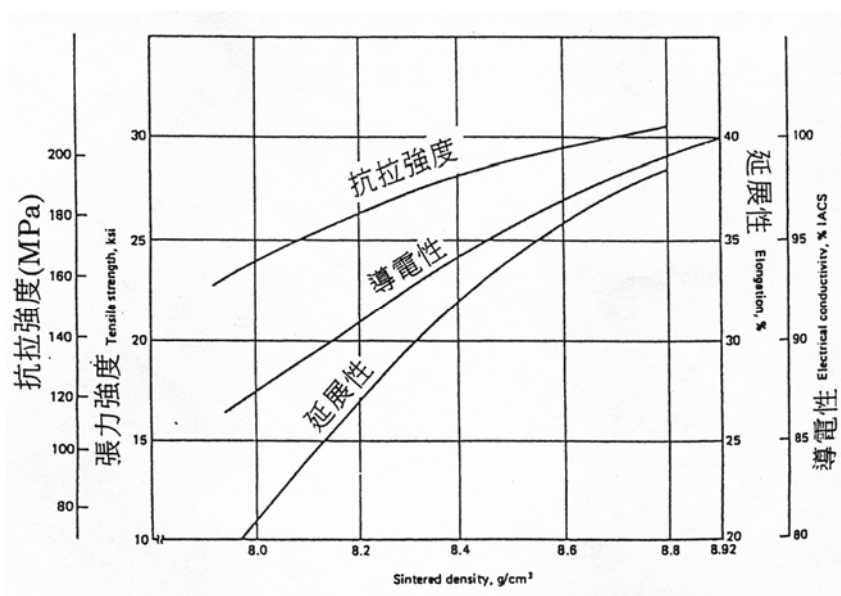


圖 3-3 燒結密度對銅之導電度的影響[86]

利用內部氧化法或機械合金法將 Cu-Al 預合金粉中之鋁氧化成氧化鋁顆粒時，若在銅基材中有殘留的鋁含量未被氧化，此結果與其他固溶雜質一樣，由於固溶進去的元素會在基地內形成內應力而干擾電子的遷移，所以造成銅基材之導電度下降，如圖 3-4 所示[87]，此將導致比理論計算出的導電度還要低[65,69,87,88,89]。此外氧化鋁顆粒之大小與氧化鋁顆粒之間距都對導電度有極大的關係，其原因在於銅基材中的氧化鋁顆粒數量增加，代表著顆粒與基材間所形成的界面數也會增加，而這些界面被認為是造成額外電子散射的來源，所以導致導電度之下降[69]。一般而言，當增加銅粉內的鋁含量時，氧化鋁的體積分率也

隨之增加且氧化鋁顆粒之間距隨之減少，但導電度卻會隨之大幅度下降，如表 3-3 所示[59,90]。因此有文獻指出當體積分率少於 5%時較容易維持高導電度之特性[65]。

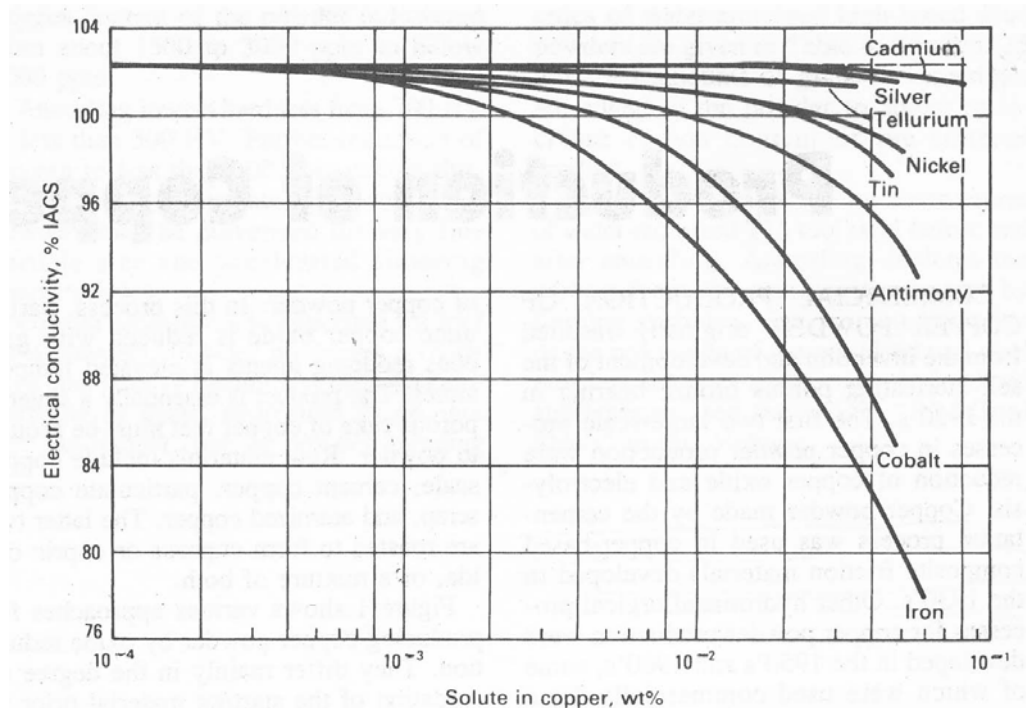


圖 3-4 固溶雜質對銅之導電度的影響[87]

此外，利用內部氧化法製作散佈強化銅時，內部氧化時間對導電度也有所影響，如內部氧化時間在 1 小時內，其導電度隨著時間增加而提高，但是若時間超過 1 小時後其導電度則只有微量之增加，如圖 3-5 所示[74]。此現象也是因為增加氧化時間時殘留在基地內之固溶鋁逐漸減少，此有助於導電度之增加。此外，燒結頸部持續成長也有助於提高其緻密度，因此也可增加導電度[74]。

另外，利用機械合金法將 Cu-Al 預合金粉末氧化時也有類似的情形，當球磨時間越長，其導電度會有所增加，此可能也來自於固溶鋁之含量減少的緣故，如 Cu-2.5 wt%Al 預合金粉經由球磨 20 小時後再經過熱壓燒結，其導電度為 70 % IACS，而未球磨之粉經熱壓燒結後，其導電度卻為 23 % IACS，如表 3-4 所示[69]。

表 3-3 Glidcop®之散佈強化銅的特性[90]

GlidCop®代號	---	AL-15	AL-25	AL-60
UNS 合金代號	C10200	C15715	C15725	C15760
鋁含量 (Wt%)	0	0.15	0.25	0.60
氧化鋁含量 (Wt%)	0	0.28	0.46	1.12
氧化鋁含量 (Vol%)	0	0.64	1.06	2.51
導電率 (%IACS)	101	92	87	78
熱傳導率 (W/m · K)	391	365	344	322
熱膨脹係數 (10^{-6} m/m · K)	17.7	16.6	16.6	16.6
硬度(HRB)[11]	---	56.8	67.9	82.6
硬度(HB)*	---	90.8	106.9	136.0
強度(MPa) [11]	---	388	477	558
延性(%) [11]	---	26	24	19

*由硬度對照表換算所得

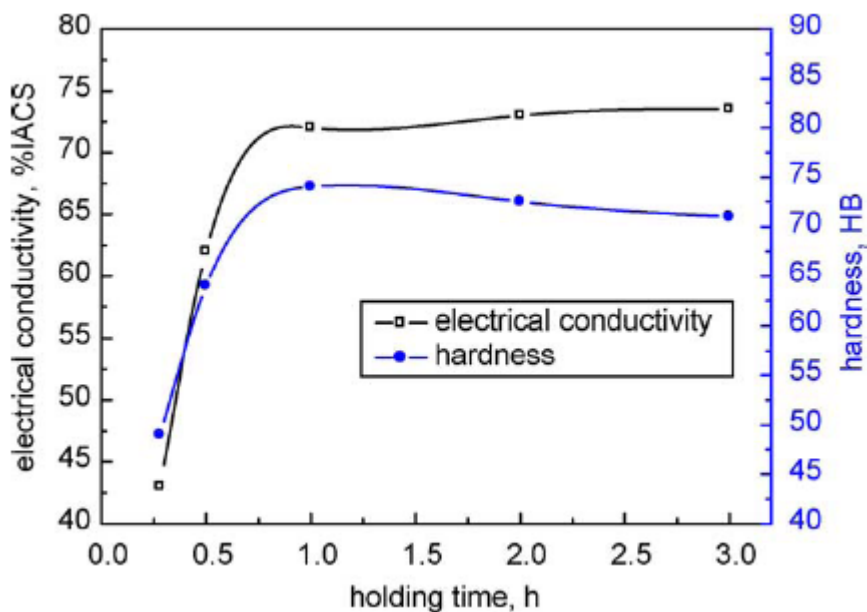


圖 3-5 氧化時間對導電度與硬度之影響[74]

表 3-4 不同球磨時間對導電度之影響[69]

The effect of milling time on electrical conductivity of compacts

Compact	Electrical conductivity, IACS (%)		
	0 ^a h	5 h	20 h
Cu-5 wt.% Al ₂ O ₃	60	87	88
Cu-2.5 wt.% Al	23	68	70

^a Compacts processed from as-received and non-milled powders.

3-1-4-2 機械性質

3-1-4-2-1 硬度

在硬度方面，因為有氧化鋁顆粒在散佈強化銅中，所以在室溫的硬度高於純銅，而且在高溫時的硬度也不會大幅下降，如表 3-5 所示，Cu-1.64 vol%Al₂O₃ 在 27 °C 時其硬度為 147 HB，當溫度提升至 700 °C 時其硬度降低為 137 HB，而當溫度再提升至 900 °C 時，其硬度再些微下降至 136 HB[55]。而 Naser 等人[66] 也發現 Cu-3 vol%Al₂O₃ 在 25°C 時其硬度為 220 HV (209 HB)，若在 300°C 熱處理後時其硬度則下降至 210 HV (200 HB)，相差極小，但若是純銅的話，在 300 °C 熱處理後其硬度值會由 25 °C 時的 115 HV (109 HB) 大幅下降至 36 HV (34 HB)，如表 3-6 所示。

表 3-5 Cu-1.64 vol%Al₂O₃ 硬度與退火溫度之關係[55]

Density (g/cm ³)	8.79
Conductivity (%IACS)	87
Tensile Strength (MPa)	487
Hardness (HB) (As-annealed)	
27°C	147 (87 HRB)
300°C	141 (85 HRB)
500°C	139 (84 HRB)
700°C	137 (83 HRB)
900°C	136 (82 HRB)

表 3-6 Cu-3 vol%Al₂O₃ 退火溫度對硬度之影響[66]

Load :10g	Temperature (°C)			
	25	300	600	900
Pure Cu (HV)	115	36	32	20
Cu, 3 vol% n-alumina* (HV)	220	210	120	100
Cu, 10 vol% n-alumina* (HV)	225	215	155	105

* n-alumina means the nano-alumina

另外，由硬度對退火溫度的變化曲線之斜率轉折點可知 Cu-0.5 vol%Al₂O₃ 之軟化溫度約為 800 °C，如圖 3-6 所示[88]。但是對於 Glidcop® 之 AL-15 (Cu-0.64 vol%Al₂O₃) 暴露在 850 °C 達 2000 小時後其硬度值仍不變，此乃因為穩定氧化物顆粒會影響差排移動而有釘住晶粒之效應[65]。故當氧化物的體積分率越高時其軟化溫度會隨之越高，也就是在高溫的硬度仍易維持。

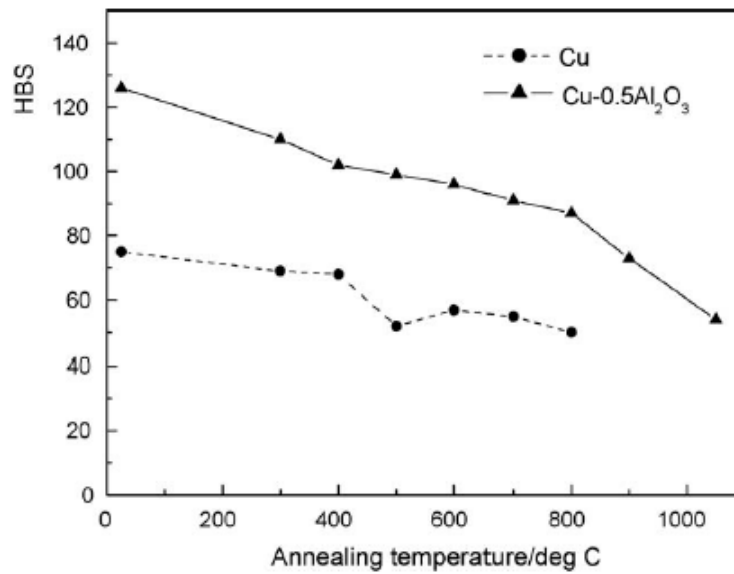


圖 3-6 硬度與退火溫度的關係[88]

由此可知利用內部氧化法得到之奈米級氧化鋁有助於提升硬度，但 Liang 等人[74]提出當內部氧化時間在 1 小時內，其硬度隨著時間增加而提高，但是當時間超過 1 小時後其硬度會隨時間增加而降低，如圖 3-5 所示，發生此現象的原因是因氧化鋁顆粒大小會隨著氧化時間或溫度增加而稍微增加[55]。

然而在機械合金法方面，如圖 3-7 所示，Cu-2.5 wt%Al(Cu-9.85 vol% Al₂O₃) 預合金粉之燒結體的微硬度大幅提高是發生在粉末球磨 5 小時之內，而球磨時間超過 5 小時後其微硬度會隨球磨時間增加而稍微增加，但其幅度很小。此外，Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃) 預合金粉之燒結體比 Cu-5 wt%Al₂O₃ (Cu-18.33 vol% Al₂O₃)混合粉之燒結體在相同的球磨時間下具有較高之微硬度，是由於 Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃)經球磨後產生奈米級的氧化鋁顆粒，而奈米級氧化物會有較佳的強化效果[69]。

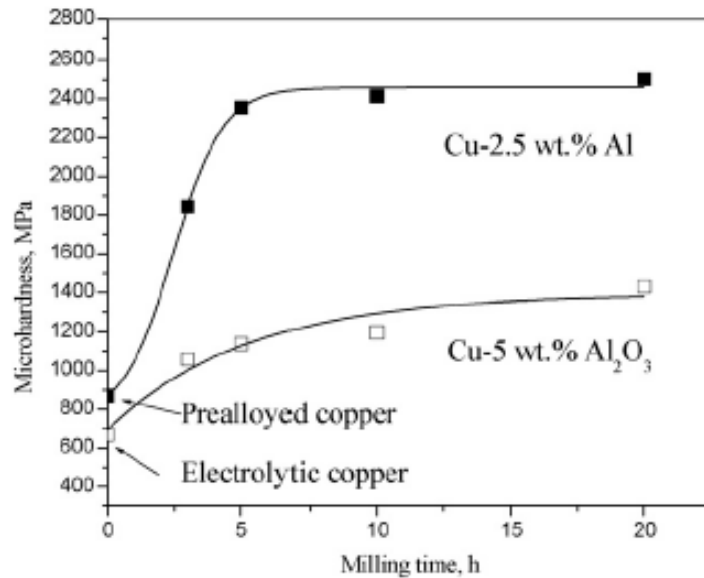


圖 3-7 球磨時間對微硬度之關係[69]

3-1-4-2-2 強度

在強度方面，如圖 3-8 所示，Samal[91]曾比較過散佈強化銅與無氧銅在高溫時的降伏強度變化，發現無氧銅在超過 200 °C 後其降伏強度大幅下降，但是散佈強化銅卻不會，此乃因為利用內部氧化法所產生奈米級的氧化鋁顆粒可硬化金屬基材。

而 Tian 等人[88]的研究也指出相同的情形，當溫度為 600 °C 時 Cu-0.5 vol%Al₂O₃ 之降伏強度為 169 MPa，而拉伸強度為 172 MPa，但純 Cu 在此溫度其降伏強度卻下降至約 50 MPa，而拉伸強度也同時下降為 51 MPa，如圖 3-9 所示。此外，Lee 等人[59]發現當氧化鋁體積分率超過 0.77 vol%時，即使在高溫其降伏強度、拉伸強度與硬度幾乎不會大幅下降。此複合物之強化機制除了來自於 Orowan 強化外，還有氧化鋁顆粒也會阻礙次晶界之移動而防止再結晶之成核，以及氧化鋁在高溫穩定性極佳所致[59,88]。而當散佈強化銅之氧化鋁體積分率小於 2.12 vol%時，降伏強度與拉伸強度會隨著氧化鋁的體積分率增加而增加[59]。

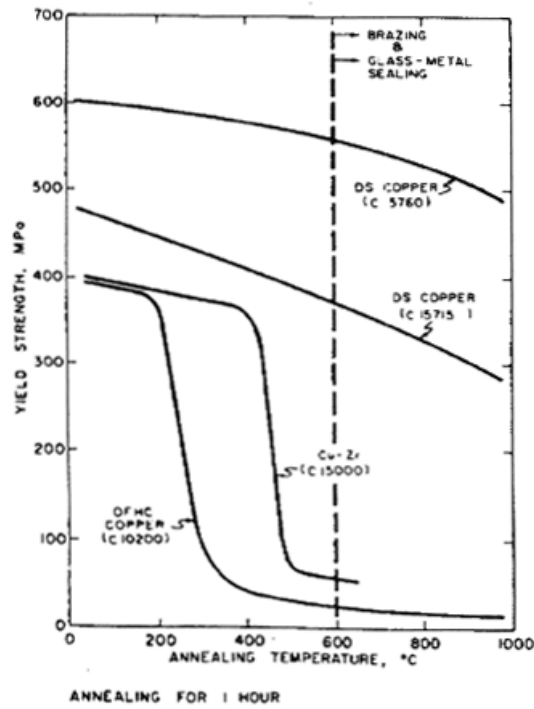


圖 3-8 散佈強化銅(DS COPPER)與無氧銅(OFHC COPPER)之降伏強度(Yield Strength)隨溫度之變化[91]

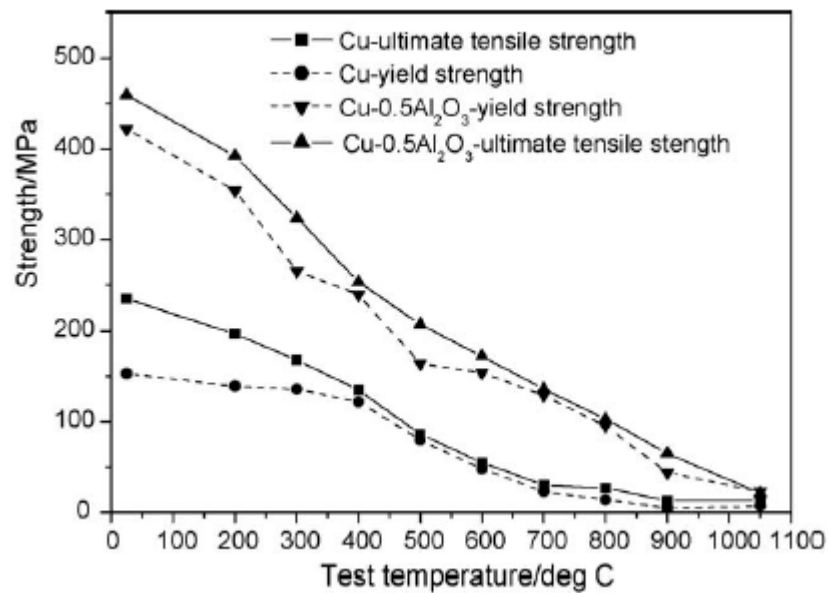


圖 3-9 強度與測試溫度之關係[88]

對於抗潛變強度(Creep-Rupture Strength)與室溫的降伏強度，這兩種性質皆會隨著氧化物顆粒變小而增加，且隨著氧化物含量增加而增加，如在銅-氧化鋁系統中當氧化鋁體積分率由 0 %增加至 3.5 %時，其抗潛變強度與室溫的降伏強度皆隨之增加[87]。但若氧化物含量太多反而會造成強度的下降，如在銅-氧化矽系統中，當氧化矽體積分率由 0 %增加至 2.1 %時，其抗潛變強度與室溫的降伏強度皆隨之增加，但達到 12 vol%時其抗潛變強度大幅下降，此乃因擠出試片中的氧化物分佈不均勻且密度並未達到完全緻密所造成[87]。

3-1-5 散佈強化銅之應用

最近三十年，最普遍的散佈強化銅的產品為 SCM 公司所開發的 GlidCop®，其規格有三種依型號分別為 AL-15、AL-25 與 AL-60，而 UNS(Unified Numbering System for Metals and Alloys)合金的代號為 C15715、C15725 與 C15760，此種複合物有良好的導電度、導熱性與強度，如表 3-3 所示[90]與圖 3-10 所示[51]。

散佈強化銅以良好的導電性、導熱性與高溫強度等性質，已被廣泛應用在引線(Lead Wire)、整流器(Commutator)、繼電器銅片(Relay Blade)、連接器(Connector)、電極阻抗焊接(Resistance Welding Electrode)、引擎的電刷(Electricity Brushes of Motors)、摩擦煞車零件(Frictional Brake Parts)與積體電路封裝材料(Integrated Circuit Sealing Materials)、點銲(Spot Welding)材料與電極材料等[51,52,58,59,91]。

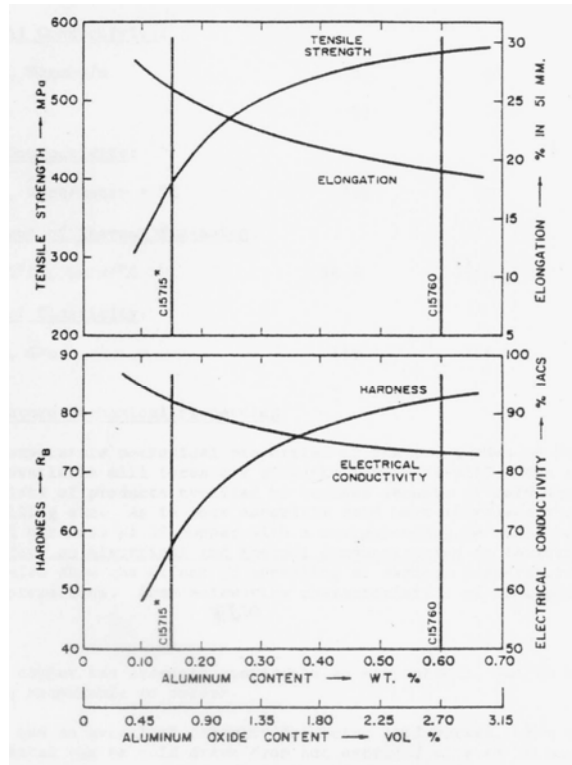


圖 3-10 散佈強化銅之拉伸強度、伸長率、硬度與導電率[51]



3-2 實驗方法

3-2-1 金屬置換法開發銅鋁複合粉

本實驗目的主要是探討工業界的氯化銅廢液經由金屬置換法後所得的銅鋁複合粉是否可應用於粉末冶金產業。實驗設計分成三部分，第一部分是在實驗室內利用金屬置換法製作雜質元素含量較低的銅鋁複合粉，經由除氯、乾燥、氧化、還原等製程，將溶液中的銅粉轉變成銅-氧化鋁的複合粉；第二部分則是使用一般業界生產聚氯化鋁(PAC)之副產品，亦即銅鋁複合粉，其中除了雜質元素含量較高外，其鋁與氯的含量也較高，此粉末由啟慶公司所提供，經由除氯、乾燥、氧化、還原與球磨等步驟，希望可製作出適合粉末冶金或射出成形用粉末之形狀與粒度大小之銅-氧化鋁複合粉；第三部分則以前述的研究結果為基礎，選取不同氧化鋁含量之銅-氧化鋁複合粉，經由乾壓成形與燒結，比較其密度、硬度與導電度等性質，找出最佳的氧化鋁含量。綜合三部分本實驗之流程如圖 3-11 所示。

本階段所使用的原料分別為氯化銅溶液與純鋁薄片，氯化銅溶液的來源有兩種，第一種為本實驗室所配製的氯化銅溶液，稱為自製氯化銅溶液組，其本身的雜質元素含量較低有利於製作雜質元素含量較低的銅鋁複合粉，此溶液中之 Cu^{2+} 濃度為 1.57 mol/L (100 g/L) 而 HCl 濃度為 2.87 mol/L (10 wt%)，此 HCl 濃度的換算如表 3-7 所示。另一種為啟慶公司所提供的氯化銅廢液，稱為氯化銅廢液組，其 Cu^{2+} 濃度經感應耦合電漿原子發射光譜儀(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES)測得約 1.67 mol/L (106 g/L)，其方法是利用高頻電磁感應產生高溫氫氣電漿，使導入電漿中的樣品溶液受熱而產生一系列之分解原子化/離子化以及激發等反應，被激發的待測元素之原子/離子所發射出的光譜線，經由光譜儀的分光及偵測，進行元素之定量分析。而 HCl 濃度乃利用酸鹼滴定法確認其濃度約 4.53 mol/L (15.36 wt%)。而所使用的純鋁薄片的純度為 99.5%，厚度為 0.2 mm，裁剪成長與寬各為 20 mm。

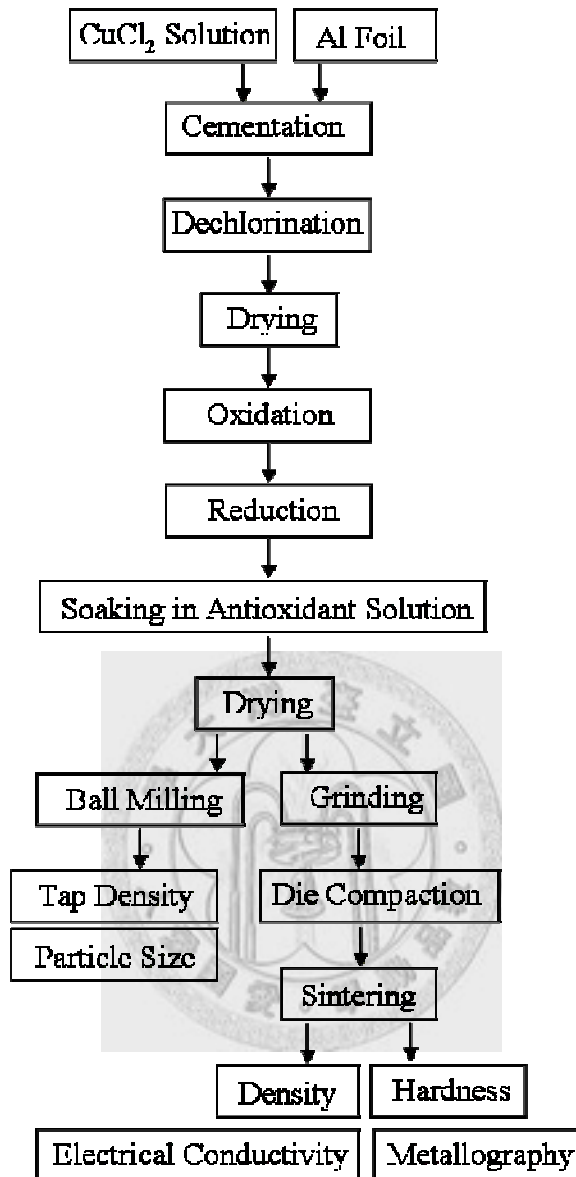


圖 3-11 化學置換法開發銅鋁複合粉之實驗流程圖

由於氯化銅廢液的鹽酸含量過高(15.36 wt%)會造成化學置換時 H 離子與鋁片之反應過於激烈，並發出高熱量與氫氣，而造成銅的置換率較低，所以額外添加去離子水來稀釋其鹽酸的含量，同時也降低氯化銅廢液中的銅離子濃度，如表 3-8 所示。而實驗室所配置的氯化銅溶液其銅離子的濃度略高於稀釋後氯化銅廢液之銅離子濃度，此乃是為了方便計算置換銅的比例，如表 3-9 所示。由於 H 離子會與鋁片反應，所以 H 離子越高所消耗的純鋁薄片的量就越多，會造成金屬

置換法成本的增加。

首先將氯化銅溶液或稀釋後之氯化銅廢液倒入燒杯，並將燒杯放入恆溫槽中，其水溫控制在 30 °C，接著將純鋁薄片分批加入氯化銅溶液中，以避免初始反應太過激烈，造成氯化銅溶液之溫度急遽上升，而導致銅之置換率下降。因為後期的化學置換反應會越來越慢，所以需要適時的利用玻璃棒攪拌，等到純鋁薄片添加完畢後，將恆溫槽之溫度提高至 70 °C，令所有添加的純鋁薄片能在較短的時間內反應完成。

表 3-7 鹽酸(HCl)的濃度換算表

HCl 濃度 (kg/kg)	密度 (g/cm ³)	濃度 (mol/L)
10%	1.048	2.87
20%	1.098	6.02
30%	1.149	9.45
32%	1.159	10.17
34%	1.169	10.90
36%	1.179	11.64
38%	1.189	12.39

表 3-8 啟慶氯化銅廢液之銅離子濃度與氫離子濃度

	ml	Cu ²⁺ (mol/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ⁺ (mol/L)	Total Cu (g) Contained
CuCl ₂ waste solution	40.3	1.668	106	4.53	4.27
Tap water	50.0	0	0	---	0
Diluted solution	90.3	0.744	47.3	2.02	4.27

表 3-9 實驗室自製氯化銅溶液之銅離子與氫離子濃度

	ml	Cu ²⁺ (mol/L)	Cu ²⁺ (g/L)	H ⁺ (mol/L)	Total Cu (g) Contained
CuCl ₂ + 10wt% HCl	100	0.787	50	2.87	5.00

3-2-1-1 除氯製程

除氯製程之目的是為了減少銅鋁複合粉中因金屬置換所殘留的氯離子至 100 ppm 以下，但前提是必須仍能維持其鋁離子含量。本研究嘗試以低壓過濾法與水洗滌法兩種來降低粉末中之氯離子含量，如圖 3-12 與圖 3-13 所示。低壓過濾法是先將金屬置換反應完畢的銅鋁複合粉與聚氯化鋁液體同時倒入過濾漏斗，利用幫浦將布式漏斗(Buchner Funnel)內抽成真空狀態而讓液體穿過濾紙從過濾漏斗流下，接著倒入固定之水量，此水量有 100 ml 與 500 ml 兩種，分別使用在自製氯化銅溶液組與氯化銅廢液組。等待所有的液體都經過漏斗後再將濾紙上的銅鋁複合粉放入烘箱在約 100 °C 的空氣中乾燥。

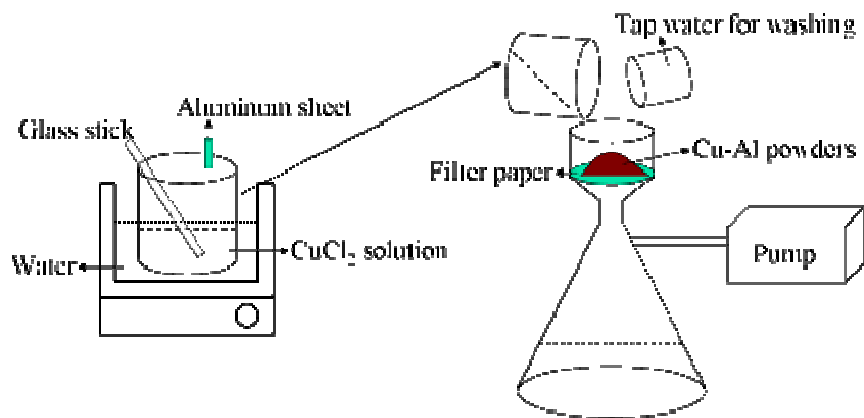


圖 3-12 布式漏斗除氯裝置示意圖

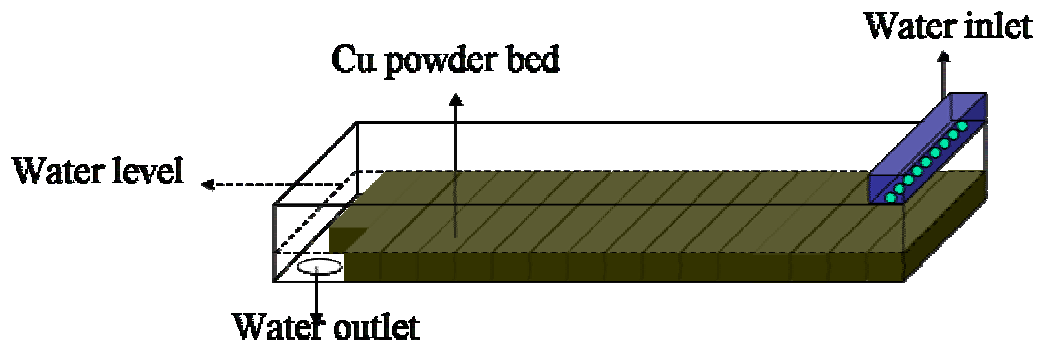


圖 3-13 消除氯離子含量之洗滌裝置

而水洗滌法則是將實驗室自行製作出的粉末與溶液，倒入壓克力容器內，其長寬高分別為 260 mm x 95 mm x 25 mm，並將粉末鋪平，如圖 3-13 所示，其粉末深度為 8 mm，而溶液之氯含量經由計算約 97000 ppm，水流入的流量為 35 ml/min.。由於實驗室所製作的銅鋁複合粉，每批之量不足一百克，因此不足以觀察水之流量及水洗時間與氯離子含量的關係。因為啟慶公司所提供之複合粉量較多，其氯含量約 615 ppm，所以每次可以固定使用 1 公斤，倒入大的壓克力容器內，其容器尺寸為 300 mm x 200 mm x 50 mm，而平鋪之粉末深度為 10 mm，水流入之流速則為 50 ml/min.，且水面略高於粉末的表面，經過不同的時間，分別取樣測量其氯離子含量，以找出所需之最佳流量及時間，並評估此方法的成本效益。

3-2-1-2 乾燥製程

將經過除氯製程的粉末放入烘箱中，其溫度介於室溫到 200 °C，而氣氛則有空氣與真空兩種，觀察乾燥所需的時間並比較乾燥後之氧含量。

3-2-1-3 氧化製程

先將銅鋁複合粉平鋪於氧化鋁坩鍋內，其粉末深度為 20 mm，再送入管狀爐

中於空氣氣氛下加熱至不同的溫度以進行氧化反應，讓粉末中之鋁轉變成氧化鋁，當溫度過低時鋁可能無法完全轉變成氧化鋁，然而當溫度過高時銅之氧化情形會越嚴重就越不易在後續製程中被還原，而且容易發生燒結結塊的現象，所以氧化溫度過低或過高皆不宜，因此需要找出最佳之氧化條件。而本實驗所採用之溫度範圍為 700 °C 至 900 °C，而若有輕微粉末結塊現象時則利用球磨法將其分散。

3-2-1-4 還原製程

將氧化後的粉末平鋪於氧化鋁坩鍋中約 10 mm 的厚度，在低於 300 °C 以下之溫度於氫氣中還原，並找出最佳的還原溫度與時間，讓粉末之氧含量低於 0.3 wt%，且不會發生粉末燒結成塊狀的現象。

3-2-1-5 抗氧化處理

先配製抗氧化劑，其成分配比為 0.5 g 的 Irgamet 39 (Irgamet 39, Ciba Specialty Chemicals Inc., Switzerland) 與 99.5 g 的濃度為 95 % 的酒精(Ethanol)共 100 g，再將還原過的銅粉浸泡在抗氧化劑溶液中約 5 分鐘，接著將多餘的抗氧化劑溶液倒出，最後利用機械幫浦抽真空將殘留在銅粉中的酒精完全揮發，即完成抗氧化處理。

3-2-2 球磨製程

在本製程中選用直徑為 3 mm 的不銹鋼球來與粉末進行乾式球磨，先將粉末與不銹鋼球以 1 : 3.3 之重量比例裝入 PE 罐中，然後將 PE 罐置入三度空間混合機(Turbula mixer)，如圖 3-14 所示，固定其轉速為 96 rpm，並利用旋轉造成 PE 罐內的粉末與不銹鋼球產生球磨效果，而使粉末粒徑變小並改變粉末形狀。

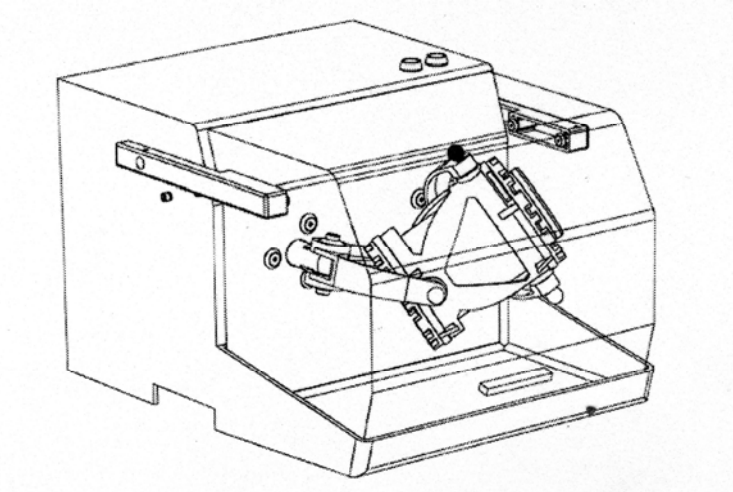


圖 3-14 三度空間混合機(Turbula mixer)之示意圖

3-2-3 粉末特性分析

3-2-3-1 鋁離子定量分析

鋁離子定量分析是使用感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)測得，樣品製作是以 6 ml 的 30 %硝酸將 1g 之複合粉完全溶解成液體狀，由於儀器所承受之硝酸濃度須低於 10 %，所以再加入 14 ml 之去離子水將樣品溶液的硝酸濃度由 30 %稀釋至 9 %，而樣品溶液的總體積為 20 ml，此時之 Cu^{2+} 濃度仍太高容易造成儀器管線阻塞，故再以濃度 9 %之硝酸溶液將 Cu^{2+} 濃度稀釋，最終之溶液的體積為 100 ml。

3-2-3-2 雜質元素定量分析

微量雜質元素的定量分析也是使用感應耦合電漿原子發射光譜儀(ICP-OES)，其方法如同如 3-2-3-1 節，但是在樣品準備方面則有些許不同。

樣品製作是將 0.1~0.5 g 的試片先與 20 ml 的王水發生反應，等待反應逐漸趨緩時再將溫度升高至 90 °C 左右，沸騰約兩小時讓試片完全溶解成液體狀，再降至室溫並加入去離子水使全部的水溶液的體積為 100 ml。

3-2-3-3 氯離子定量分析

由於離子層析法可以測出溶液中陰離子元素之含量，所以適用於氯離子定量分析，其方法乃將水溶液中待測陰離子流經一系列陰離子層析管柱，因不同陰離子與強鹼性陰離子交換樹脂間之親和力不同而被分離，分離後再流經一高容量陽離子交換樹脂抑制裝置。經轉換後之待測陰離子再流經電導度偵測器，即可依其滯留時間及波峰面積、高度或感應強度測出其定性及定量值。

而樣品製作則是將經由除氯過程後之粉末加入去離子水，利用攪拌棒均勻攪拌約 15 分鐘，其轉速為 250 rpm。接著靜置約 12 小時，等待粉末完全沈澱後，抽取澄清部分之水溶液並委託台灣電力公司量測氯離子含量。

3-2-3-4 碳與氧含量分析

本實驗中材料內部含有之碳含量乃以 Horiba 公司所製作之碳硫分析儀測試，主要是用來分析材料內部所含有之碳含量，操作方式乃是先將試片放入氧化鋁坩鍋中，並同時加入適當含量的助燃劑(鎢錫鐵粉)，接著將氧化鋁坩鍋放進碳硫分析儀中，利用高週波加熱方式，將氧化鋁坩鍋中的試片完全燃燒成一氧化碳或二氧化碳，再以紅外線偵測出其含量，如圖 3-15 所示。而氧含量分析則參考 2-2-7 小節。

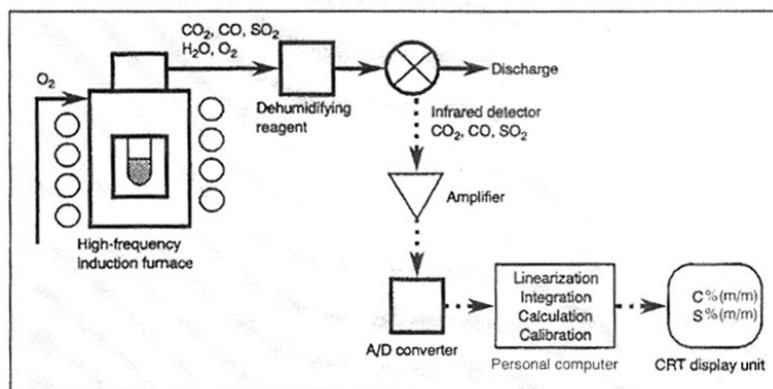


圖 3-15 碳硫分析儀之原理

3-2-3-5 粉末粒度分析

粉末粒度分析方法同 2-2-9 小節。

3-2-3-6 敲擊密度

敲擊密度方法同 2-2-8 小節。

3-2-3-7 氧化物結構分析

利用 X-ray 繞射儀可分析粉末與燒結體中氧化物結構的變化，操作電壓和電流分別為 45 KV 和 40 mA，掃瞄速率為 $7^\circ/\text{min}$ ，掃瞄角度在 20° 至 100° 之間，而所用之 X-ray 靶材為銅靶($K\alpha$ Line，波長 0.1542 nm)。

3-2-4 粉末冶金試片製作

3-2-4-1 原料

本實驗中主要的原料為金屬置換法所得之銅鋁複合粉與作為對照用之銅粉 (A635)，此銅粉一般應用於射出成形領域，其形狀外觀與粉末特性，如圖 3-16 與表 3-10 所示。

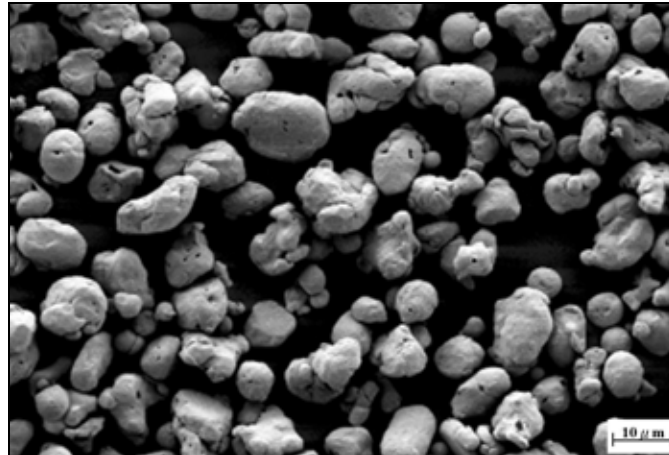


圖 3-16 近球形銅粉(A635)的外觀

表 3-10 銅粉的粉末特性

Characteristics	
Supplier	ACuPowder
Designation	A635
Shape	Nearly Spherical
Particle Size (μm) (Laser Light Scattering Method)	
D ₁₀	7.4
D ₅₀	13.5
D ₉₀	25.9
Apparent Density (g/cm^3)	
	3.68
Tap Density (g/cm^3)	
	4.22
Oxygen Content (%)	
	0.217

3-2-4-2 成形方式

本實驗中成形方式為乾壓成形，其方法請參考 2-2-1-2 小節。為了模擬 MIM 製程中粉末之燒結行為，所以生胚密度控制在理論密度的 62.5%~63.0%之間，此時所需之壓力約在 80 MPa~187 MPa 之間，而試片的外觀為圓盤狀，其直徑為

13.2 mm，厚度則在 6.3~6.5 mm 之間。

3-2-5 燒結製程

在本實驗中燒結製程是將乾壓成形後的試片放入管狀爐中，將爐溫由室溫以每分鐘 10 °C 的速率升溫至 1050 °C，接著燒結 1 小時，之後試片在爐內自然冷卻，如圖 3-17 所示，而所用氣氛為氫氣。

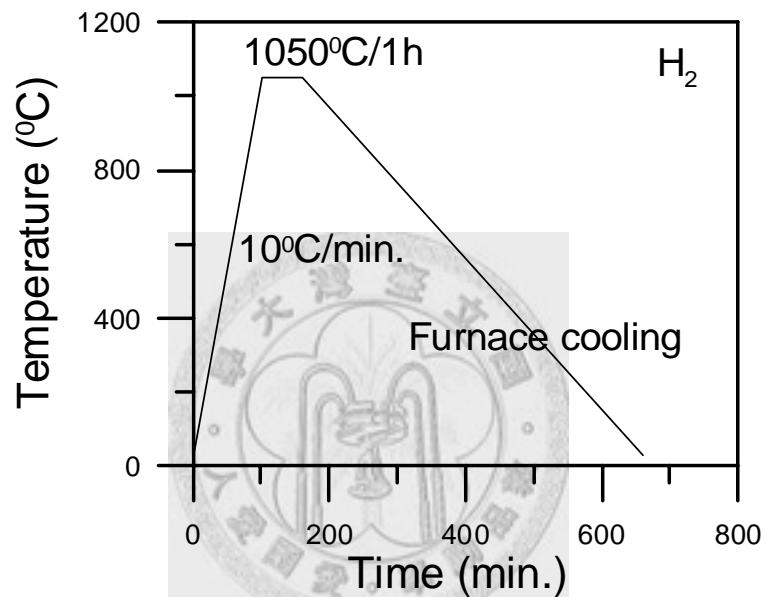


圖 3-17 不含潤滑劑之粉末冶金試片的燒結曲線

3-2-6 試片分析

3-2-6-1 燒結密度測試

燒結密度測試方法同 2-2-2 小節。

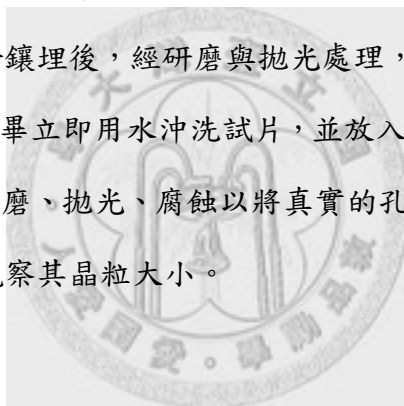
3-2-6-2 硬度測試

本實驗乃將燒結後的試片，利用洛式(Rockwell)硬度機與勃氏(Brinell)硬度機來測量。由於一般測量軟質金屬為洛式硬度之 HRB 規範，但若試片更軟時則改

用 HRH 之規範，此 HRH 規範以固定的荷重約 60 kg 將直徑為 1/8 吋的淬硬鋼球壓入試片表面，經由儀器自動計算出其硬度值。此外，本實驗也使用勃氏硬度(HB)來測量燒結後試片的硬度，其方法為以固定的荷重約 500 kg 將直徑為 10 mm 的淬硬鋼球壓入試片表面，保持約 30 秒後再將荷重移除，由表面之球形壓痕的大小來換算其硬度值。

3-2-6-3 金相實驗

由於粉末冶金的金相試片比一般的鑄鍛件難製作，主要是因孔洞會在研磨的過程中常被塑性變形的金屬所填滿，且孔隙周圍易被磨成圓角，導致孔隙大小失真，加上銅的材質又極軟，此情形會更加嚴重。因此依照正常金相製作程序，先將燒結後之試片以電木粉鑲埋後，經研磨與拋光處理，再以稀硝酸(9 %HNO₃)為腐蝕液腐蝕試片，腐蝕完畢立即用水沖洗試片，並放入酒精中以超音波加以振盪後烘乾，再將試片重複研磨、拋光、腐蝕以將真實的孔洞顯露出來，然後在光學顯微鏡或電子顯微鏡下觀察其晶粒大小。



3-2-6-4 導電率測試

本實驗使用金屬導電率測定儀(Electrical Conductivity Measurement, Sigmascope SMP-10, Fischer, Germany)測量其導電率，測試前先以標準試片(99~101 %IACS)校正，並確認探針與試片成垂直接觸面，而試片得先經過研磨拋光處理。

3-2-6-5 燒結行為之分析

銅粉燒結行為之分析方法同 2-2-10 小節。

3-2-7 實驗儀器

以下為所有主要測試儀器之廠牌、型號及生產地

1. 感應耦合電漿原子放射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Optima 2000 DV, Perkin Elmer Inc., Norwalk, Connecticut, USA)
2. 離子層析儀 (Ion Chromatography, ICS 2000, Dionex Corp., Sunnyvale, California, USA)
3. 氧氮分析儀 (Oxygen/ Nitrogen Analyzer, LECO TC-136, LECO Co., St. Joseph, Michigan, USA)
4. 雷射粒徑分析儀 (LS Particle Size Analyzer, LS-230, Coulter Co., Hialeah, Florida, USA)
5. 洛式硬度計 (Hardness Test Machine, ARK-600, Mitutoyo Co., Tokyo, Japan)
6. 勃氏硬度計 (Hardness Test Machine, B03, Imai Seiki Inc., Tokyo, Japan)
7. 光學顯微鏡 (Optical Microscope, Nikon Microphot-FXA Microscope, Nikon Inc., Tokyo, Japan.)
8. 電子顯微鏡 (Field Emission SEM, LEO 1530, LEO Electron Microscopy Co., Cambridge, England)
9. 金屬導電率測定儀 (Electrical Conductivity Measurement, Sigmascope SMP-10, Fischer, Germany)
10. 三度空間混合機 (Shaker Mixer, Turbula Type T2C, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel, Switzerland)
11. X-ray 繞射儀 (X-ray Powder Diffractometry, XRD, X' Pert PRO, PANalytical, Almelo, Netherlands)
12. 碳硫分析儀 (Carbon/Sulfur Analyzer, EMIA-220V, Horiba, Kyoto, Japan)
13. 熱膨脹儀 (TMA, SETSYS TMA 16/18, SETRAM Co., Caluire, France)

3-3 結果與討論

3-3-1 金屬置換法開發銅鋁複合粉

3-3-1-1 金屬置換法

由圖 3-18 可知銅鋁複合粉之鋁含量會隨純鋁薄片的添加量增加而增加，不管是在氯化銅廢液組或是自製氯化銅溶液組中都是相同的趨勢。但是在相同的鋁片添加量時，兩組置換出之銅鋁複合粉的鋁含量卻不同，此乃因兩組以低壓過濾法降低氯離子含量時所使用的清洗水量不同所致。在自製氯化銅溶液組除氯時使用的清洗水量為 500 ml，而在氯化銅廢液組除氯時使用的清洗水量則為 100 ml。由此可知低壓過濾法的清洗水量越多容易造成鋁含量越低。而在氯化銅廢液中添加 1.67 g 的鋁片時，其銅鋁複合粉幾乎沒有鋁含量，此原因為氯化銅廢液之 H 離子也會與鋁片發生反應而產生氫氣，而鋁離子在過濾步驟隨水而流失，所以其鋁含量近似於零。因此，在金屬置換時須添加比化學計量算出來還要多的鋁片，反應生成的銅鋁複合粉才有殘留鋁含量出現。

將表 3-8 中所述廢液中的 40.3 ml 之 H 離子濃度考慮進去時，由表 3-11 可以換算出廢液中 H 離子會消耗約 1.64 g 的鋁片，所以加上置換銅離子所需要的 1.21 g 之鋁片才可將廢液中的銅離子完全析出，故總共需要 2.85 g 的鋁片才能將廢液中的銅離子完全析出。由表 3-12 可知當鋁片重量低於 2.85 g 時其析出的銅重量少於化學計量所得之完全析出的重量，而當鋁片重量超過 2.85 g 時其析出的重量卻高於化學計量所得之完全析出的重量(4.27 g)，此可能是氯化銅廢液含有其他雜質所造成，如附錄所示，故乃改用自行配置之氯化銅溶液來評估。

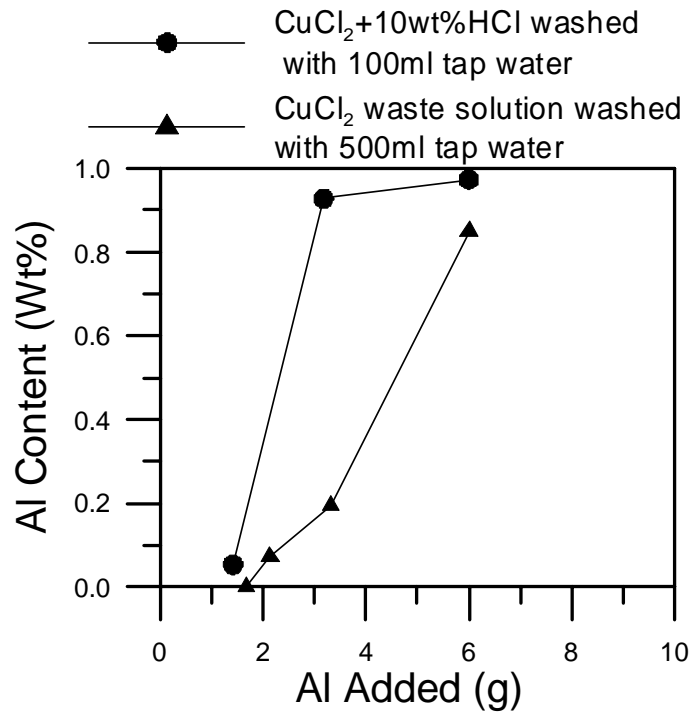


圖 3-18 析出之銅鋁複合粉的鋁含量與化學置換時之純鋁薄片重量的關係(利用低壓過濾法所得)

表 3-11 氯化銅廢液中的 H 離子濃度與所消耗之鋁片重量

	Density (g/cm ³)	M (mol/L)	H ⁺ mole for 40.3ml	Al (g)
15.36wt% HCl	1.075	4.53	0.1826	1.64

表 3-12 在氯化銅廢液中鋁片的添加量與析出銅鋁複合粉之關係

	Calculation	Experiment		
Al Sheet (g)	2.85	1.67	2.14	3.32
Precipitated Cu (g)	4.27	2.94	4.07	4.97

此外，由反應後溶液的外觀也可確認溶液中的銅離子是否完全析出，如圖 3-19 所示，當鋁片添加量不足以將 90.3 ml 溶液中的銅離子完全析出時，其溶液顏色為混濁的淡紅色，應是由於析出的銅所造成，隨著鋁片量增加其顏色轉變為混濁的淺白色，此時應是生成氯化亞銅所造成，而當添加量足夠時其溶液顏色會

轉為澄清透明。

自行配置之氯化銅溶液中的 H 離子濃度為 2.87 M，如表 3-9 所示，所以 100 ml 溶液中約 0.287 mole 的氫離子將與 2.58 g 之鋁片反應，而銅離子則需 1.42 g 之鋁片反應之，故所消耗的鋁片總重量為 4.00 g。而由表 3-13 可知當鋁片的重量超過 4.00 g 其析出的重量為 5.09 g，此值與銅離子完全析出後的理論重量(5.00 g)相近。

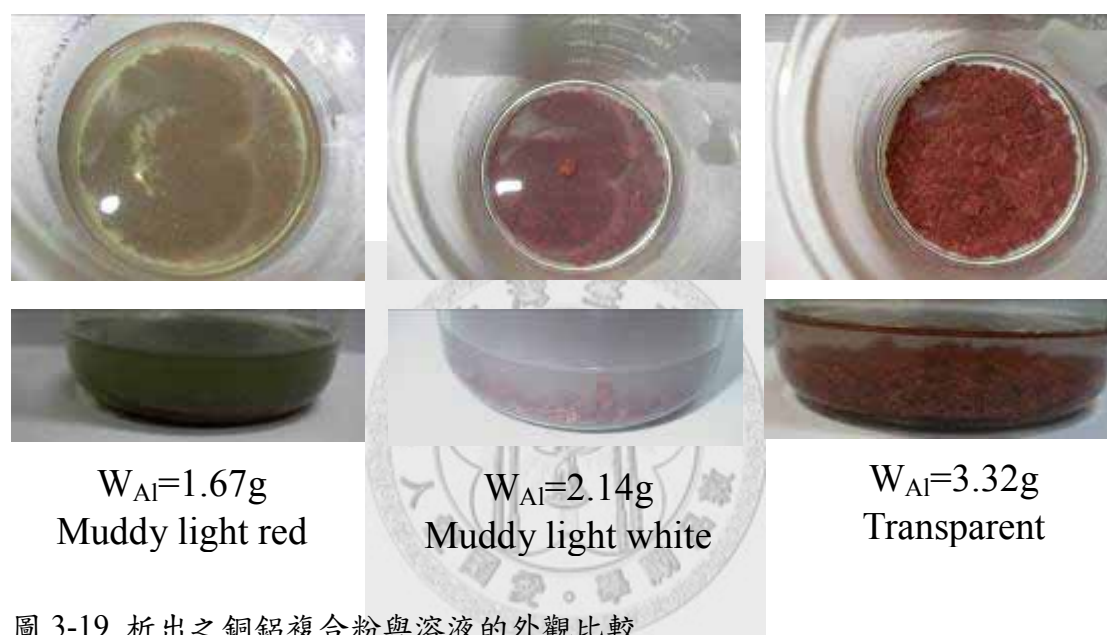


圖 3-19 析出之銅鋁複合粉與溶液的外觀比較

表 3-13 自製的氯化銅溶液中鋁片的添加量與析出銅鋁複合粉之關係

	Calculation	Experiment	
Al sheet (g)	4.00	1.42	6.00
Precipitated Cu (g)	5.00	3.37	5.09

而在後續的實驗中每次所需的銅鋁複合粉至少得超過 50 g，所以得同時增加自製氯化銅溶液的體積與純鋁薄片的重量，分別為 1200 ml 與 48 g，此時析出的銅之理論值約 60 g，但實驗時仍都加入過量之鋁片(70 g)，其目的是希望製作出較高的鋁含量，再利用除氯製程的方法來控制所需的鋁含量。而水洗的方法也由

低壓過濾法改為水槽式水洗法，如下節所述。

3-3-1-2 除氯製程

由於金屬置換法所得之銅鋁複合粉，在瀝乾時有許多殘留的聚氯化鋁的液體，所以導致氯含量過高，造成粉末乾燥後會呈綠色且團聚在一起而非成粉末顆粒狀，而且在後續的還原製程時容易揮發脫離銅鋁複合粉而形成氯氣，若在含氯氣氛中則生成氯化氫，因而對不銹鋼系或鎳基超合金系的還原爐會發生腐蝕作用，造成還原爐使用壽命之縮短而不利於工業界生產。

因此必須將金屬置換所得的銅鋁複合粉與聚氯化鋁液體先利用除氯製程中的水洗滌法來降低其氯含量，如圖 3-13 所示，其目標為將氯含量降至 100 ppm 以下。首先固定水的流量(35 ml/min.)，找出達到目標所需的水量並同時確認其鋁含量。由圖 3-20 可知，當經過 2 個小時約 4.2 升(35 ml/min.)的水洗後可有效的將氯含量由約 97000 ppm 大幅降低至 600 ppm，但仍未低於目標值，所以必須延長水洗之時間，而 4 個小時後，其氯含量已降為 100 ppm 以下，約 39.5 ppm 此時所需的水量約 8.4 升，而其鋁含量也從 2.9 wt%左右也下降至 0.2 wt%左右。由此可見此種除氯的方法不只可以有效降低氯含量也會同時降低鋁含量，因為鋁離子只是附著在析出的銅粉表面而形成銅鋁複合粉。

應用此種除氯製程於業界時需要考慮其再現性，所以亦比較了兩批用相同條件經金屬置換而得的銅鋁複合粉與聚氯化鋁溶液，在上述的流速下比較除氯製程後其氯含量與鋁含量是否有所差異。由表 3-14 發現，使用相同的水量可以得到極為接近的氯含量與鋁含量。

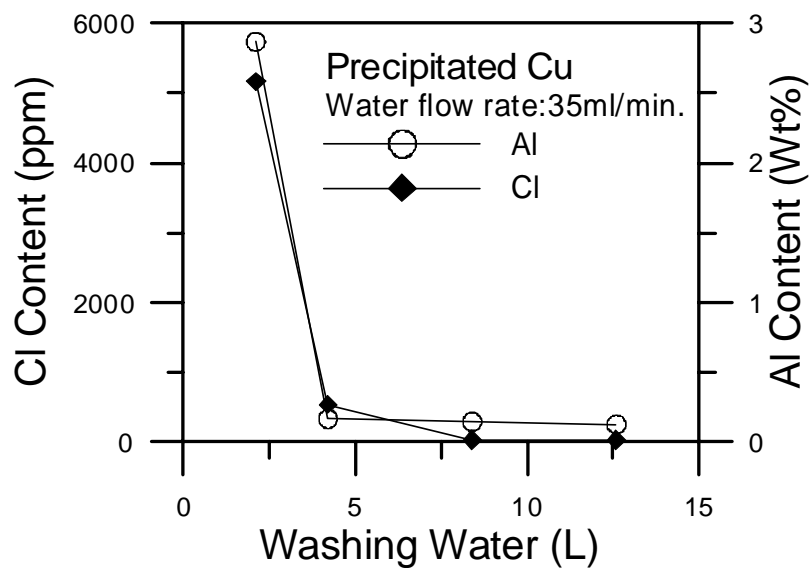


圖 3-20 水的流量對鋁與氯含量之影響

表 3-14 比較除氯製程的再現性現象

	1	2
Washing Water (L)	12.6	12.6
Aluminum content (wt%)	0.127	0.133
Chlorine content (ppm)	31.0	36.5

由於實驗室每次利用金屬置換所得的銅鋁複合粉之重量約不足 70 g，所以不易由其水量與粉末重量間的關係來推算在工業界應用時所需的成本，故使用啟慶公司所提供的化學置換所得之銅鋁複合粉，並以一公斤之量為基準來評估所需的水量。而本次實驗則改用大的壓克力容器，且水的流量改為 50 ml/min. 以方便計算。從圖 3-21 發現此複合粉的初始之氯含量比實驗室所製作的複合粉約低許多，亦即氯含量約 615 ppm，而鋁之含量約 0.35%，此乃因啟慶公司已經先用水處理過這些複合粉，但其使用的水量並不清楚，可是此並不影響本實驗的趨勢，所以當經過 24 小時的水洗後，其氯含量已經成功的減少至 100 ppm 以下，所需的水量為 72 升。由此推知，若要清洗一噸的銅鋁複合粉需要 72 立方米的水量。另外，在此圖中發現其鋁含量卻不會隨水之流量而減少，此結果與實驗室所製作的銅鋁

複合粉有所不同，推測應該是啟慶公司在處理這些複合粉時曾用高壓將其液體擠出而形成高緻密濾餅，使水不易進入而帶走鋁離子。

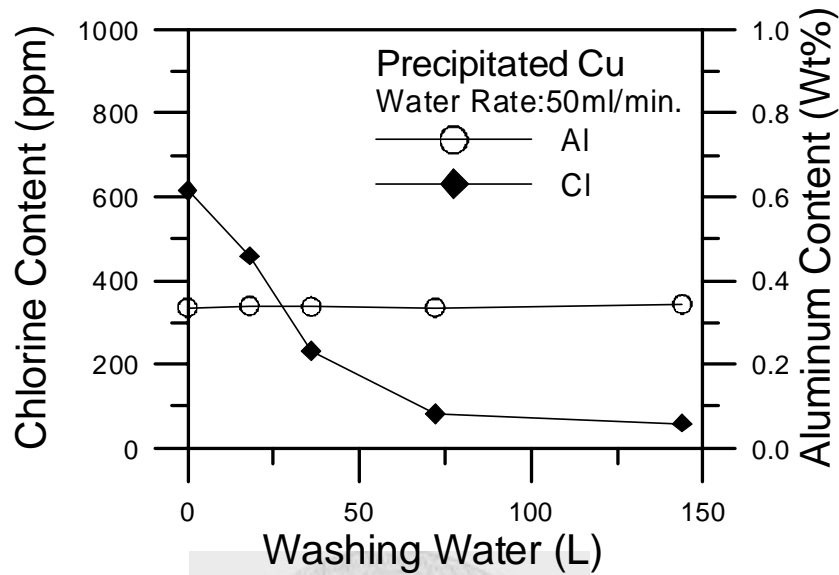


圖 3-21 水的流量對鋁與氯含量之影響

3-3-1-3 乾燥製程

將啟慶公司所提供的銅鋁複合粉經過不同條件之乾燥製程將其水分蒸發後留下粉末，其製程參數有氣氛、溫度與持溫時間，並以重量損失來確認粉末間的水都蒸發完畢，接著比較其氧含量以避免在乾燥製程中發生嚴重氧化現象。

首先選用在真空氣氛下以不同溫度來蒸發複合粉中的水分，如圖 3-22 所示，當溫度越高其所需的時間就越短，以時間效益來說所需的時間越短越有利於縮短生產時間而提高產能，所以選取 200 °C 為其最佳的溫度而其所需時間約為 2 小時。接著選用在空氣氣氛下，並在相同的溫度下發現其所需的時間比較長，約 2 小時 15 分鐘左右，如圖 3-23 所示。但在空氣中乾燥的銅鋁複合粉之氧化速度比在真空下來的快，所以由圖 3-24 可知乾燥氣氛為空氣時其氧含量比在真空氣氛下高出約 1 wt% 左右，但鋁含量卻極為相近，此表示不管在真空或空氣中乾燥都不會影響鋁含量。

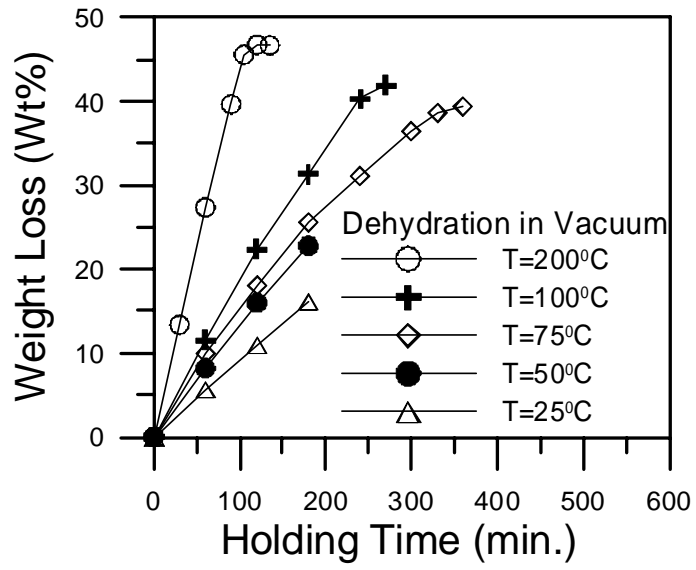


圖 3-22 在不同之乾燥溫度下重量損失與時間的關係

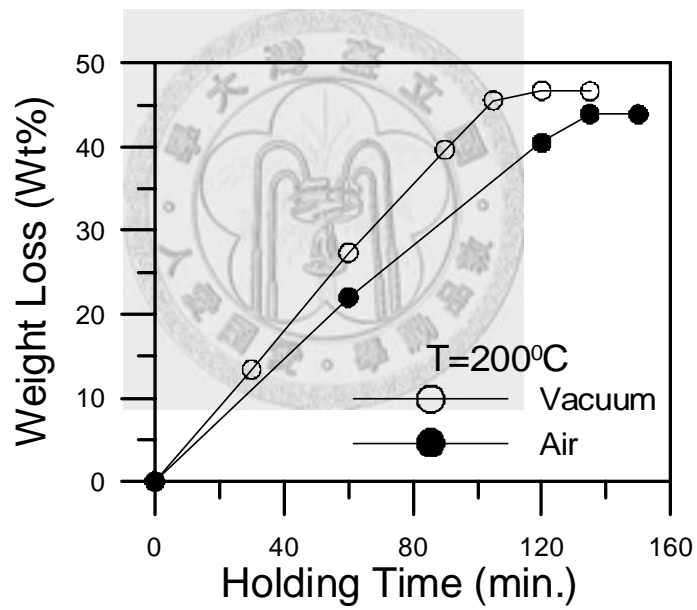


圖 3-23 在不同之乾燥氣氛下的重量損失與時間的關係

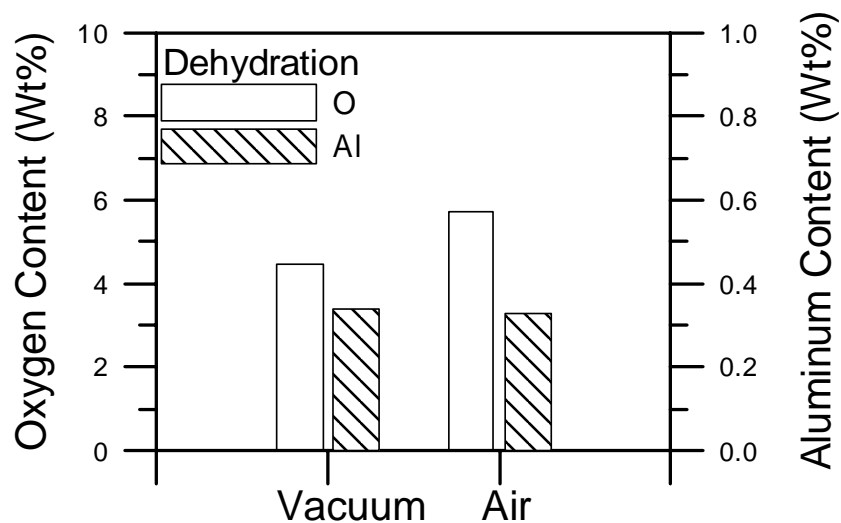


圖 3-24 不同氣氛下乾燥時其氧含量與鋁含量之比較

此外，由乾燥粉末顏色之變化可知兩種乾燥氣氛下所得之銅鋁複合粉皆有氧化現象，所以希望在還原氣氛下一方面利用銅之氧化層供給氧與殘留未氧化之鋁形成氧化鋁，另一方面則將多餘的銅氧化層還原成純銅，而形成 $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ 之複合粉。因此將此兩種氣氛下乾燥後之粉末直接在 300°C 下利用氫氣還原 1 小時，接著使用乾壓成形法製作成圓柱狀(Disc)試片後放入管狀爐中以氫氣燒結，其升溫速率為每分鐘 10°C ，加熱至 1050°C 後持溫 1 小時，最後將燒結後之相對密度與一般粉末冶金或射出成形(MIM)領域常使用的純銅粉(A635)來比較，觀察此兩種複合粉可否有較高之燒結後相對密度，其結果如圖 3-25 所示。在空氣下乾燥的銅鋁複合粉的燒結後相對密度比純銅粉(A635)來的高，此應該是其所含之鋁已經有部分形成氧化鋁，而造成相對密度之提升，但在真空乾燥中的複合粉之燒結後相對密度卻比純銅粉(A635)來的低，此原因可能是此粉所含之鋁因氧含量不足未能形成氧化鋁，而在升溫過程中固溶入銅中，所以其燒結後相對密度較低。

雖然在空氣乾燥處理後之銅鋁複合粉的相對密度比純銅粉高，但是並未達到 95%，所以應使用更高之溫度在空氣氣氛下將銅鋁複合粉作氧化處理，讓粉末所含之鋁能完全轉變成氧化鋁而有助於再提高其燒結後之相對密度。

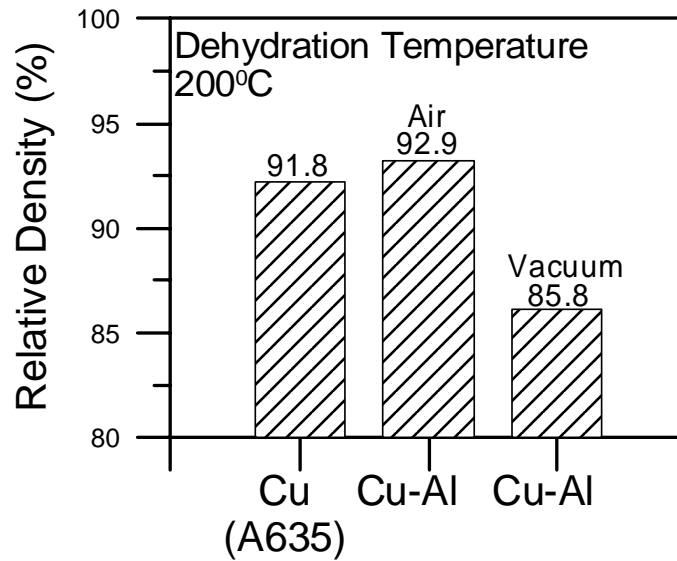


圖 3-25 不同乾燥氣氛下所得銅鋁複合粉經成形燒結後的相對密度

3-3-1-4 氧化製程對燒結密度與硬度之影響

為了讓銅鋁複合粉所含有的鋁完全轉變成氧化鋁，所以利用高溫來乾燥粉末且同時氧化，但發現將未經乾燥的粉末直接在 700 °C 下乾燥並氧化後，發現其粉末會燒結在一起，即使利用研鉢也很難將其研磨成粉末，可是將乾燥後的粉末在 700 °C 下氧化後只有輕微的燒結現象，利用研鉢即可將粉末分開，此表示在 200 °C 空氣中乾燥時可先在銅粉表面形成含氧化鋁之氧化層，而防止氧化銅或銅之燒結，故在銅鋁複合粉在氧化製程前仍須在 200 °C 的空氣下先做乾燥處理，以防止粉末嚴重燒結成塊狀。

在氧化製程中有溫度與時間兩個參數，首先選取三種不同的溫度分別為 700 °C、800 °C 與 900 °C，而固定其持溫時間為 2 小時，之後仍須在 300 °C 下以氫氣還原 1 小時讓氧化銅還原成銅，最後評估其對燒結試片相對密度的影響。

由圖 3-26 顯示經由 800 °C 氧化 2 小時的燒結後相對密度最高，而純銅粉 (A635) 燒結體的相對密度最低，兩者相差了 2.2 %。此最高相對密度也比 200 °C

乾燥，300 °C 還原之 Cu-Al₂O₃ 粉的燒結體相對密度(92.9 %，圖 3-25)高，所以可證明較高的溫度容易讓銅鋁複合粉中的鋁完全轉變成氧化鋁。可是當溫度達到 900 °C 時，其燒結體相對密度卻明顯的下降，甚至略低於只經過 200 °C 乾燥後 300 °C 還原之 Cu-Al₂O₃ 粉的燒結體相對密度(92.9 %，圖 3-25)，此可能是因為越高溫時銅之氧化越嚴重而目前選用之還原條件仍無法將所有的氧化銅還原成銅，而導燒結時氫氣會與氧化銅之氧發生反應形成水蒸氣，由於水蒸氣的分子量比氫氣大，所以若水蒸氣在試片的內部生成會不易逸出，而造成燒結時的膨脹，導致燒結後的相對密度降低，如 2-3-4 小節所述。因此，除了降低氧化溫度外，還有其他方法可以解決此問題，一為縮短氧化時間，另一為增加還原溫度或時間，或改變升溫速率使在未緻密化形成封閉孔之前，即已將所有固溶氧反應成水蒸氣並藉由孔道逸出，這些方法分別在後面的文章中會詳細討論其對燒結後相對密度的影響。

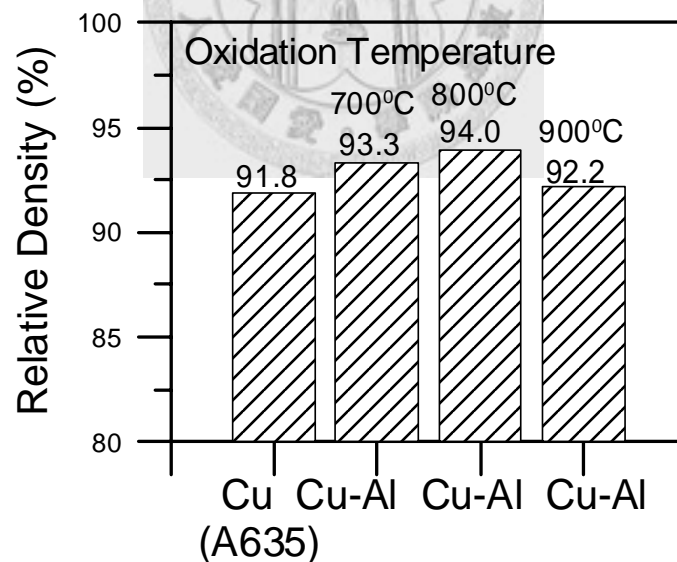


圖 3-26 不同氧化溫度與燒結體相對密度之關係

而由圖 3-27 發現，經過不同的氧化溫度再還原後之粉末，其燒結後之硬度皆高於純銅(A635) 燒結體的硬度(32.4 HB)，此乃因氧化鋁的散佈強化效果所造成。而比較不同氧化溫度時，發現三種試片之硬度相差極小，但仍以氧化溫度

700 °C 的硬度值略高於其他兩個氧化溫度。

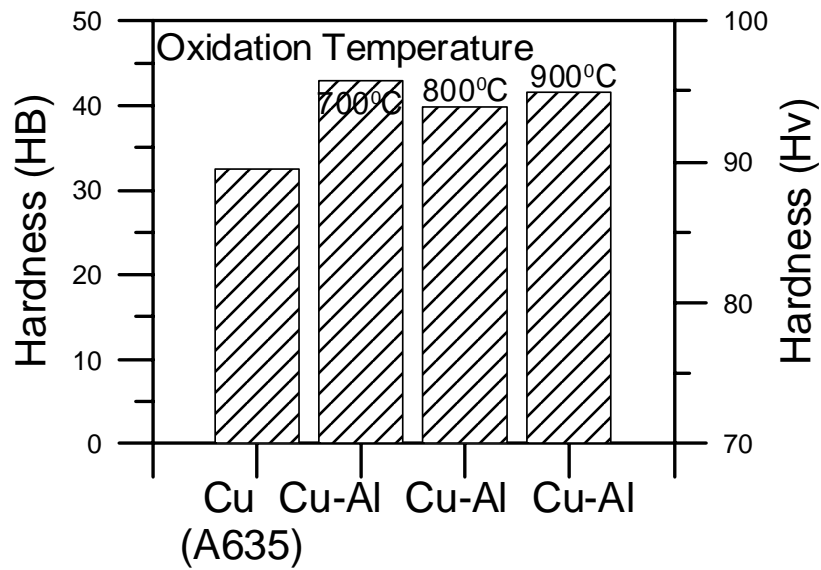


圖 3-27 不同氧化溫度與燒結體硬度之關係

接著在目前擁有最高相對密度之氧化溫度為 800 °C 下，選取不同的氧化時間分別為 1 小時、2 小時與 3 小時，觀察其燒結後之相對密度是否能再有所提升。其結果如圖 3-28 所示，氧化 1 小時的粉末燒結後的相對密度可達到 95 %，遠高於純銅粉(A635) 燒結體的相對密度(91.8 %)，隨著氧化時間的增加其相對密度即相對減少，其原因與之前在 900 °C 氧化之銅鋁複合粉相同。而從圖 3-29 發現三種不同氧化時間的硬度值皆極為相近，約為 40 HB，此乃因其密度差異不大，所以其硬度值相近，但純銅粉(A635)之燒結試片的硬度值為 32.4 HB，小於有氧化鋁散佈之燒結試片的硬度值。

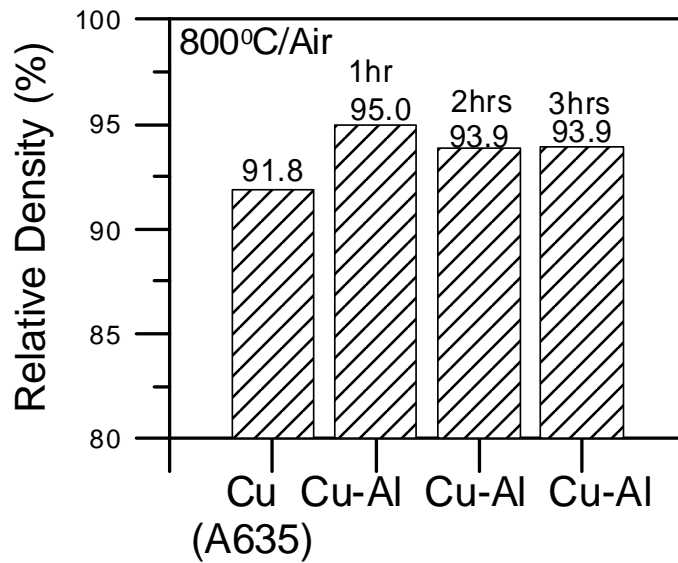


圖 3-28 不同氧化時間與燒結體相對密度之關係

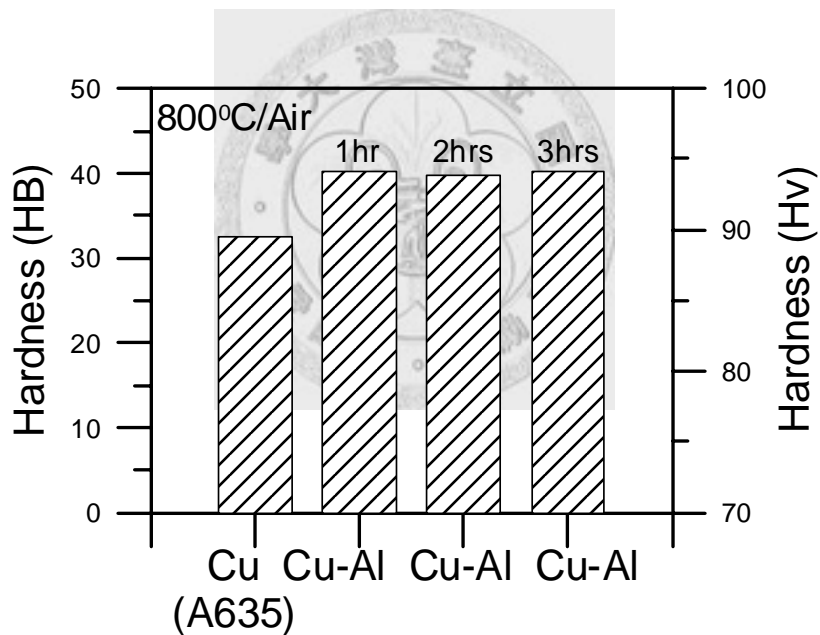


圖 3-29 不同氧化溫度與燒結體硬度之關係

3-3-1-5 還原製程對燒結密度與硬度之影響

由前面的結果可以推知若還原製程中無法將氧化處理後的氧化銅完全還原將導致燒結密度的降低，故可藉由提高還原溫度與增加還原時間來增加還原的效率。可是提高還原溫度較容易造成粉末燒結的現象，所以本實驗選擇增加還原時

間來提高燒結後之相對密度。

本實驗所選擇的氧化製程條件為 900 °C 氧化 2 小時後之銅鋁複合粉，還原時間分別為 1 小時及 2 小時，而還原溫度為 300 °C。圖 3-30 顯示當還原時間由 1 小時增加為 2 小時，可將燒結體之相對密度由 92.2 % 提高至 95.2 %，此值略高於銅鋁複合粉在 800 °C 下氧化 1 小時後再還原 1 小時的燒結體相對密度(95.0 %)，如圖 3-28 所示。而還原 2 小時之燒結體硬度值仍高於純銅粉(A635)燒結體之硬度，但卻沒有隨著其密度提升而有明顯的增加，如圖 3-31 所示。

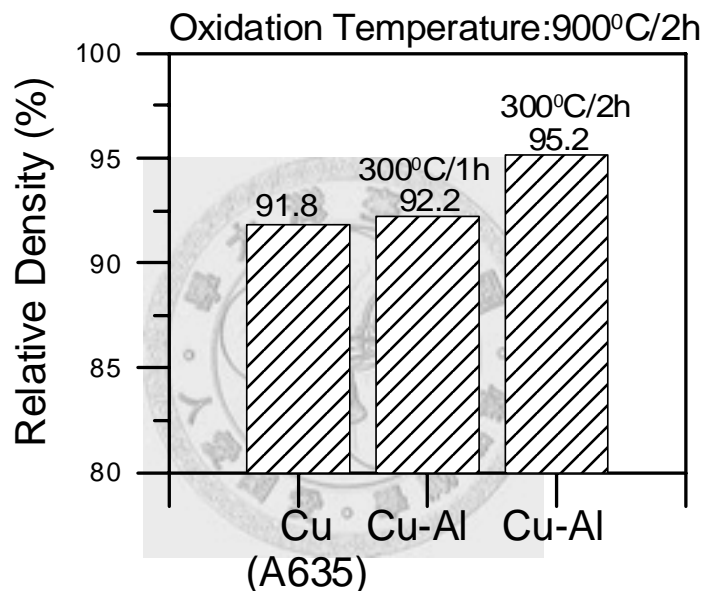


圖 3-30 不同還原時間與燒結體相對密度之關係

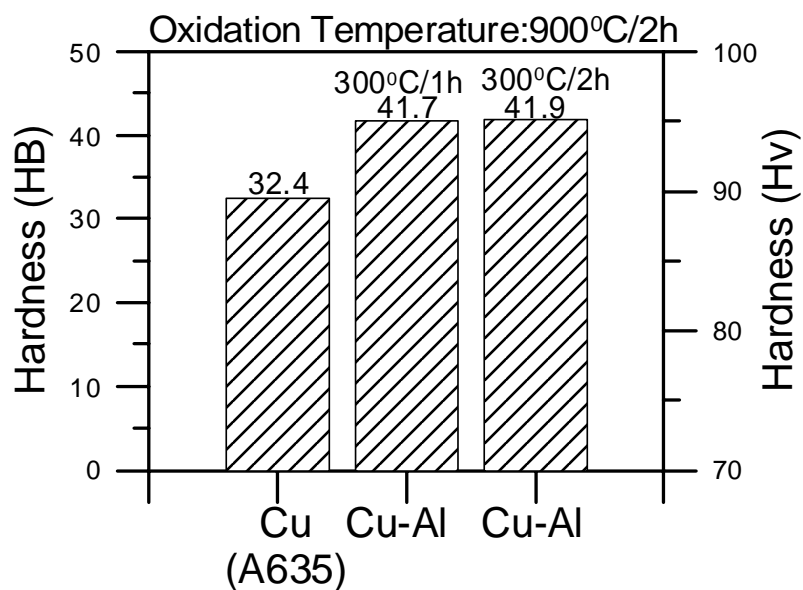


圖 3-31 不同還原時間與燒結體硬度之關係

由以上之結果可知在 800 °C 氧化 1 小時後再還原 1 小時或在 900 °C 氧化 2 小時後再還原 2 小時皆可得到相似的結果。

利用 XRD (X-ray Powder Diffractometry) 分析銅鋁複合粉經過氧化還原的製程後是否已有氧化鋁生成，結果發現在氧化過程後已經出現氧化銅的峰值，且銅之峰值已經消失，此代表所有的銅已經氧化成氧化銅，此外，並未發現有氧化鋁之峰值，但仍有鋁的峰值出現，意味著鋁並未完全氧化成氧化鋁，如圖 3-32(a) 所示。圖 3-32(b) 顯示銅鋁複合粉經過氧化還原後，只有銅的峰值出現，並未發現有氧化鋁或鋁之峰值，而氧化後仍有鋁的峰值，此表示鋁應該在還原過程中發生內部氧化而形成氧化鋁，可是由於氧化鋁含量低於 XRD 所能偵測之極限，所以才沒有出現氧化鋁的峰值。

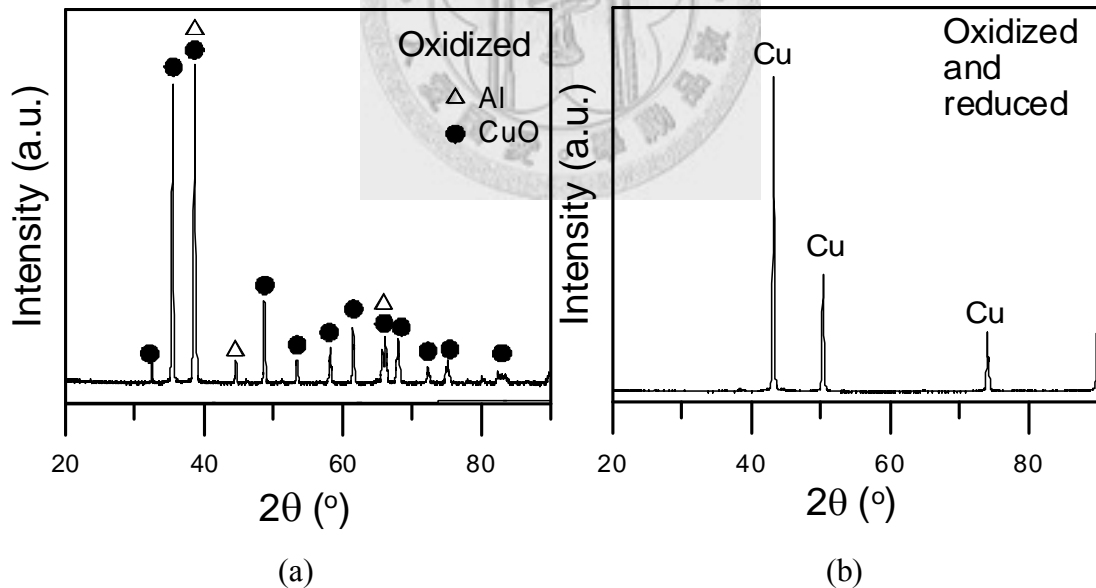


圖 3-32 XRD 分析(a)銅鋁複合粉經 800°C 氧化 1 小時(b) 銅鋁複合粉經 800°C 氧化 1 小時再還原 1 小時

3-3-1-6 燒結製程對燒結密度與硬度之影響

為了再提升燒結後之相對密度，而在燒結製程方面改用較慢的升溫速率與較久的持溫時間，使氧化銅與氫反應所產生之水氣能由相互連通知孔道逸出，其燒結曲線與原來的燒結曲線分別如圖 3-33 與圖 3-17 所示，期望有助於提升燒結後的相對密度。所選用之 Cu-0.31 wt%Al 複合粉先經過在 200 °C 下空氣乾燥、800 °C 下氧化 1 小時以及 300 °C 下還原 1 小時處理，再比較不同燒結曲線其燒結後之相對密度。由表 3-15 可知，較慢的升溫速率與較長的持溫時間會讓純銅粉(A635)的燒結後之相對密度由 91.8 % 提高至 94.6 %，但銅鋁複合粉的燒結後之相對密度卻沒有提升，反而由 95.0 % 下降至 94.0 %，此結果與預期不符，推測應該是由於晶界成長，因而造成晶界與孔洞容易分離，最後導致燒結密度較差。因此，應利用不同的鋁含量之銅鋁複合粉來比較其燒結後之相對密度，除了可以找出在此銅鋁複合粉中之最佳鋁含量之外，也希望可以將相對密度再繼續提高。

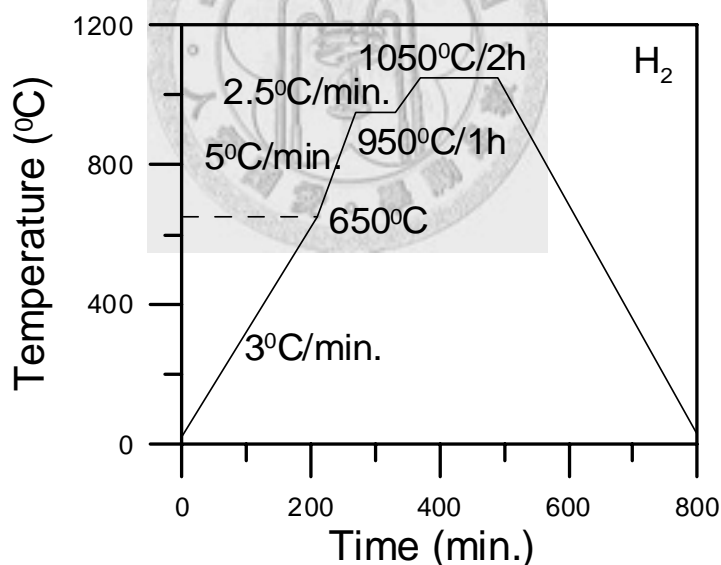


圖 3-33 慢速升溫長時間燒結之燒結曲線

表 3-15 慢速升溫長時間燒結下之相對密度與硬度

	Sintered Density (g/cm ³)	Relative Density (%)	Hardness (HB)
Cu (A635)	8.48	94.6	33.2
Cu-0.31Al	8.35	94.0	44.9

3-3-2 不同氧化鋁含量對散佈強化之影響

金屬置換製程中增加鋁片之添加量或在除氯製程中改變水洗的時間皆可改變銅鋁複合粉中的殘留鋁含量。本實驗原本以增加鋁片來提高殘留之鋁含量，但結果發現當增加少許的鋁片時並不會提高殘留的鋁含量，而增加些多點鋁片時其殘留鋁含量又增加過多。由此可知不易利用鋁片添加量來調整所需的殘留鋁含量，所以改為利用水洗時間的不同來控制殘留的鋁含量。將不同的水洗時間(3.5, 4, 6 及 8 小時)而得之銅鋁複合粉經由圖 3-34 的步驟，可以獲得不同鋁含量之銅鋁合金粉，分別為 0.506 wt%、0.263 wt%、0.108 wt%與 0.064 wt%，而其相對的氧化鋁體積分率與粉末之氧含量皆列在表 3-16 之中。

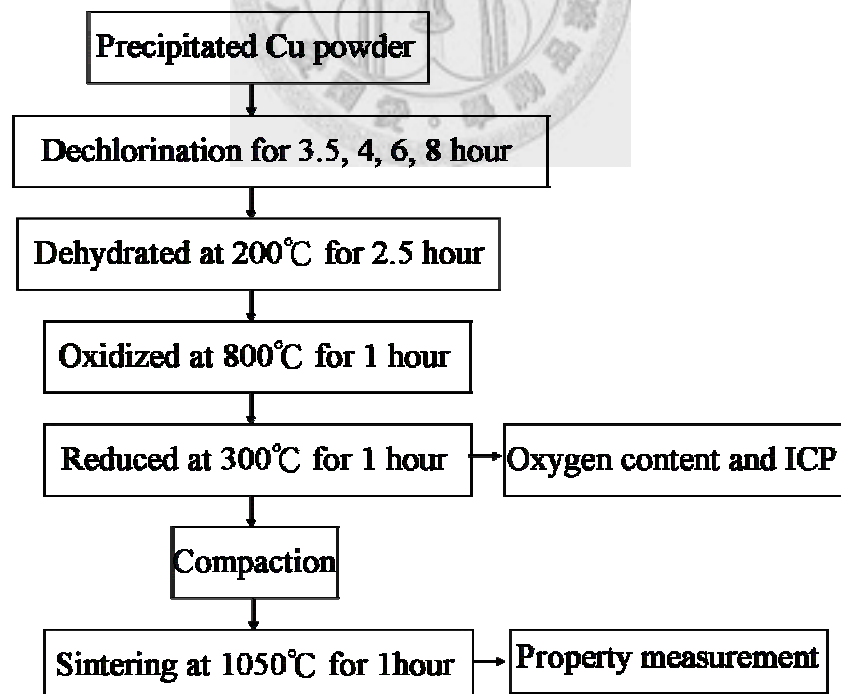


圖 3-34 不同鋁含量之銅鋁複合粉的流程圖

由表 3-16 中發現其測出的氧含量隨著鋁含量的增加而增加，此意味著有部分的氧含量應是由氧化鋁之氧所提供，所以將測得之氧總含量扣除氧化鋁之氧含量可以得到銅實際之氧含量。由此結果瞭解四種不同鋁含量的銅鋁複合粉經過還原製程後其 Cu 基地中的氧含量皆低於 0.3 wt%，並與純銅粉(A635)之氧含量 0.217 wt%極為接近，此可以避免在氫氣氣氛燒結時由於氧含量過高而造成燒結密度下降的情形。

表 3-16 不同鋁含量之銅鋁複合粉的氧含量

Washing Time (hour)	3.5	4.0	6.0	8.0
Oxygen Content in Cu* (wt%)	0.25	0.23	0.26	0.25
Total Oxygen Content (wt%)	0.70	0.47	0.36	0.31
Alumina Content (wt%)	0.952	0.496	0.204	0.121
Alumina Content (vol%)	2.121	1.111	0.457	0.272
Aluminum Content (wt%)	0.506	0.263	0.108	0.064

*將測得之全部氧含量扣除氧化鋁所含之氧含量而得，此為銅實際的氧含量。

接著比較此四種銅鋁複合粉燒結後之相對密度，如圖 3-35 所示，當鋁含量為 0.108 wt% (0.457 vol%Al₂O₃)時其相對密度高達 99%，遠高於其他含量之相對密度，但只有在鋁含量為 0.506 wt% (2.121 vol%Al₂O₃)時其相對密度低於 95%，甚至略低於純銅粉(A635)之相對密度(91.8%)，其原因應該是氧化鋁的體積分率過量反而會阻礙銅粉間的燒結。可是當鋁含量低於 0.108 wt% (0.457 vol%Al₂O₃)時其相對密度隨鋁含量的減少而降低，此乃因氧化鋁的體積分率太少所造成。因此，可以瞭解鋁含量為 0.108 wt% (0.457 vol%Al₂O₃)時燒結體之相對密度最高，而其硬度應該也有所提升。

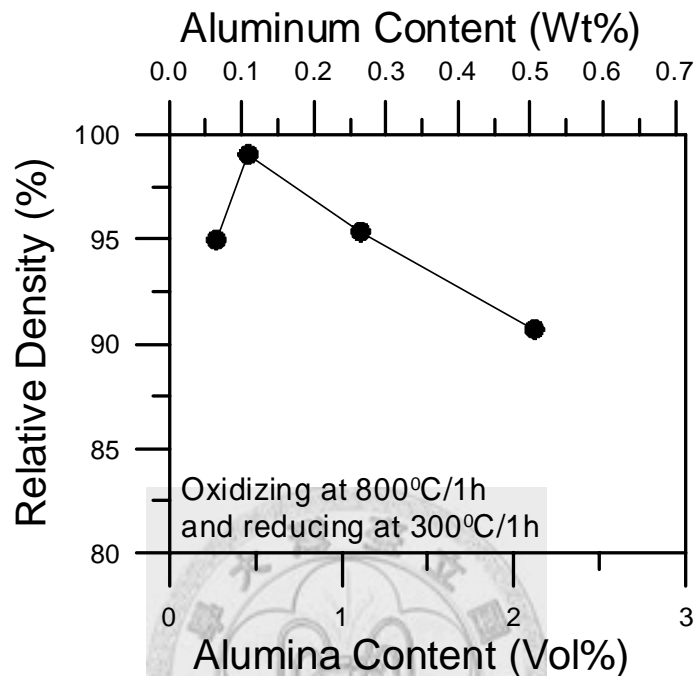


圖 3-35 不同鋁含量燒結體之相對密度

從圖 3-36 之硬度測試結果發現此四種的試片的硬度都高於純銅粉(A635)試片的硬度值(32.4 HB, 48.5 HRH)，但其最高值並非出現在最高相對密度的鋁含量，反而是有隨著鋁含量增加而增加的趨勢，但當鋁含量超過 0.263 wt% (1.111 vol%Al₂O₃)時燒結體之硬度值卻不再增加。此乃因隨著氧化鋁含量增加可以降低氧化鋁顆粒間的距離而提升硬度，可是當氧化鋁含量過多會阻礙燒結緻密化，降低燒結密度而導致其硬度下降。由圖 3-35 與 3-36 之比較，可發現氧化鋁可以同時提高燒結體之密度與硬度，在密度方面以鋁含量為 0.108 wt%(0.457 vol%Al₂O₃)最佳，而硬度方面則以鋁含量為 0.263 wt% (1.111 vol%Al₂O₃)最高。

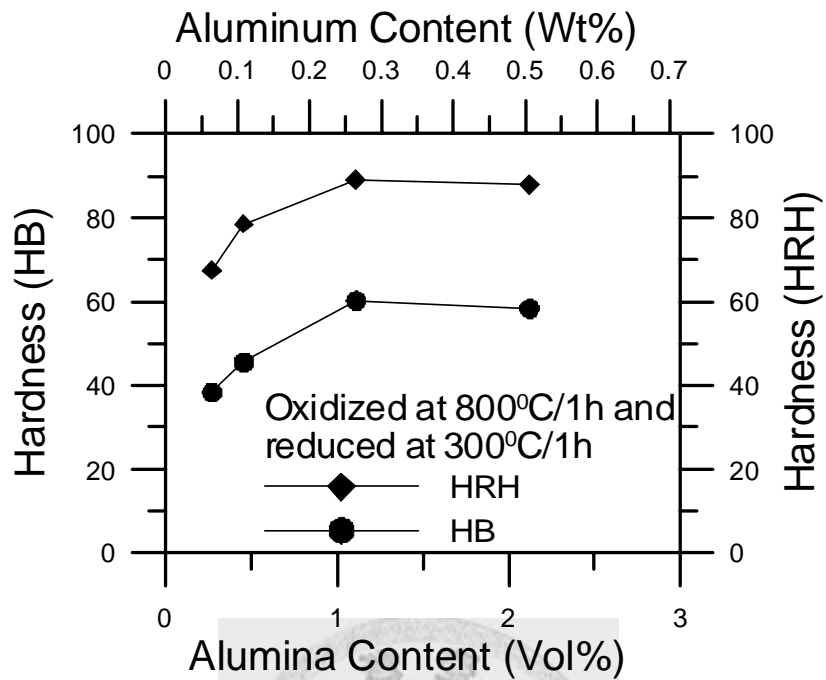


圖 3-36 在 800°C 氧化 1 小時然後在 300°C 還原 1 小時之試片燒結後其不同鋁含量試片之硬度

由於硬度的增加主要是來自於晶粒尺寸的減少，此可由試片的金相證實，如圖 3-37 所示，純銅粉(A635)的晶粒遠大於銅鋁複合粉的晶粒，然而銅鋁複合粉卻很明顯的有兩種大小差異甚大的晶粒尺寸，此可能是因氧化鋁並非均勻的分佈於銅粉中，此可能是複合粉的粒度分佈太廣，也就是粗細粒徑相差甚大所導致。為了解決粒度分佈太廣的問題，將使用球磨製程來改善，而在此小節中並不討論。

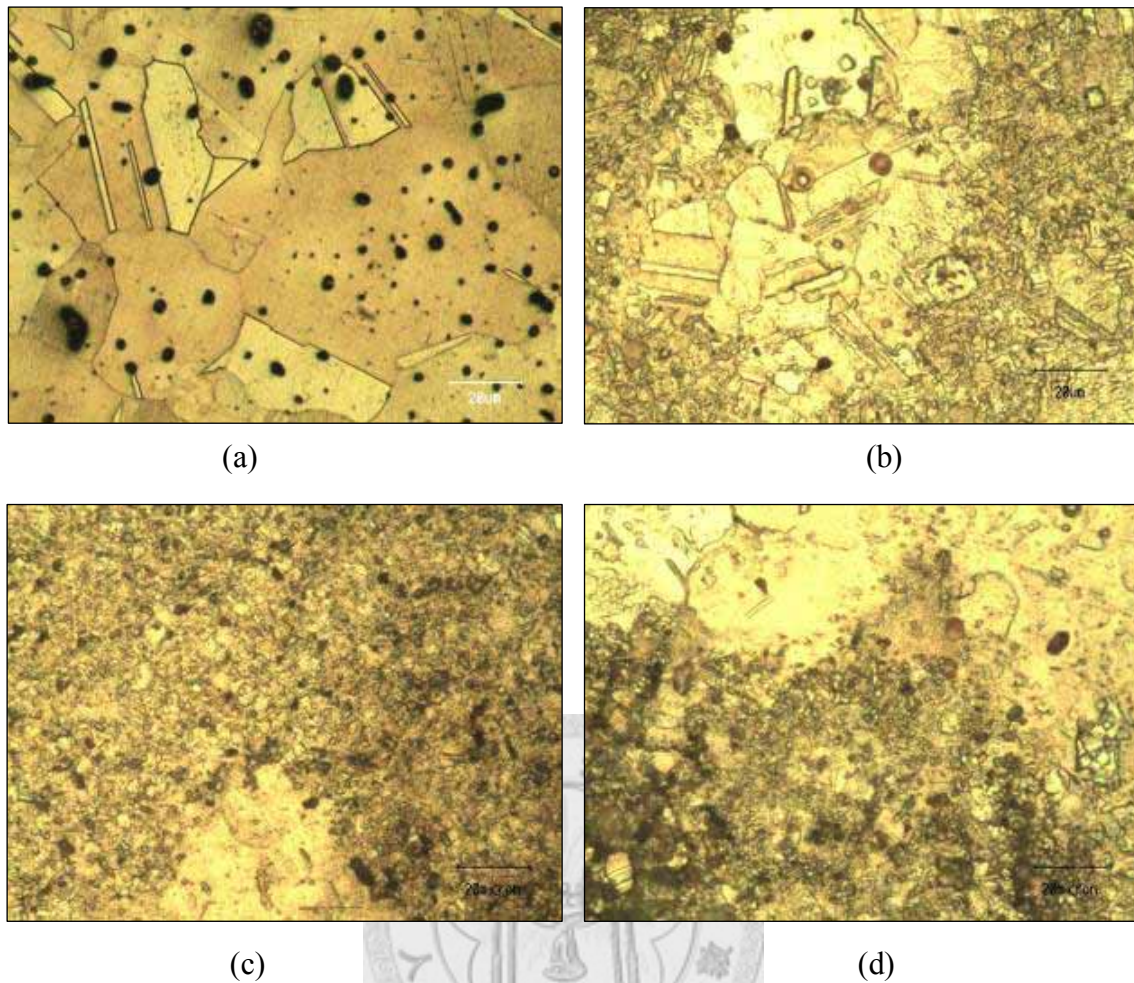


圖 3-37 不同鋁含量試片之晶粒大小(a)純銅粉(A635)，(b) Cu-0.272 vol% Al₂O₃，
(c) Cu-0.457 vol% Al₂O₃，(d) Cu-1.111 vol% Al₂O₃

因為氧化鋁的導電性不佳，所以一般銅粉中含有氧化鋁時其比例越高會造成其導電率越低。另外，在氧化過程中若有微量之鋁仍固溶在銅基地中未被完全氧化成氧化鋁，容易造成導電度將大幅下降，此下降之幅度遠比氧化鋁所造成者大，所以一般含鋁量越高時氧化鋁含量越高，而基地內之固溶鋁含量也較容易升高，故導電度會下降，如圖 3-38 所示。而純銅粉(A635)燒結體的導電度卻為 82.5 %IACS，仍比鋁含量不超過 0.263 wt% (1.111 vol% Al₂O₃)時燒結體的導電率低，此表示利用金屬置換法所得到之銅鋁複合粉中的銅純度高於純銅粉(A635)，因為此 A635 純銅粉可能是利用水噴霧法製得，所以其純度較低。

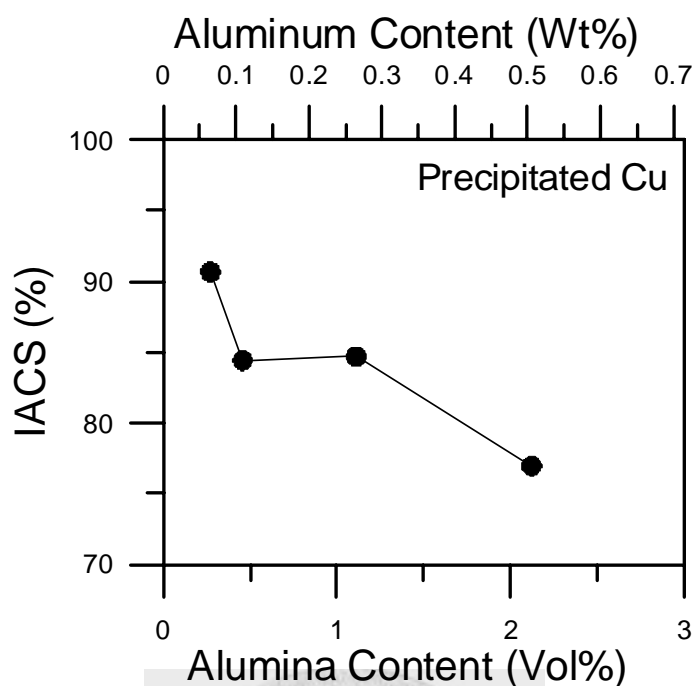


圖 3-38 不同鋁含量燒結體之導電率

由於鋁的活性比銅高，所以在本實驗中都認為鋁會先形成氧化鋁，但目前並沒有直接的證據。因此將銅鋁複合粉燒結後之試片，先浸泡在液態氮中約十分鐘，等試片的溫度與液態氮一樣待材質變脆後，再迅速取出並敲破試片，最後由電子顯微鏡來觀察試片的破斷面是否有氧化鋁的存在。由圖 3-39 發現在試片的破斷面中有少許的球形顆粒出現，其大小約在 200 nm 以內，再經由 EDX 的元素分析發現其組成為銅、鋁與氧等三種元素，由於 EDX 元素分析的電子束最小範圍為 2 μm ，遠大於此顆粒的粒徑，所以元素分析的結果會有基材銅之成分，故可以推斷此球形顆粒為氧化鋁，如圖 3-40 所示。此分析可以證明銅鋁複合粉經由氧化、還原與燒結後會生成氧化鋁顆粒。

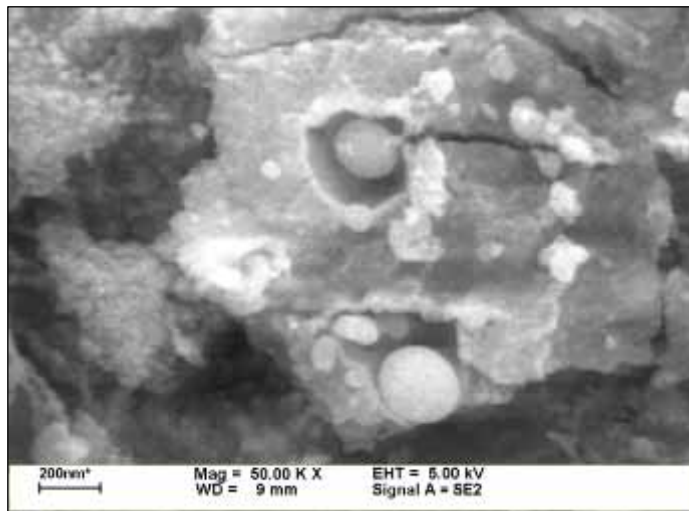


圖 3-39 Cu-1.111 vol%Al₂O₃ 複合粉之燒結後試片的破斷面

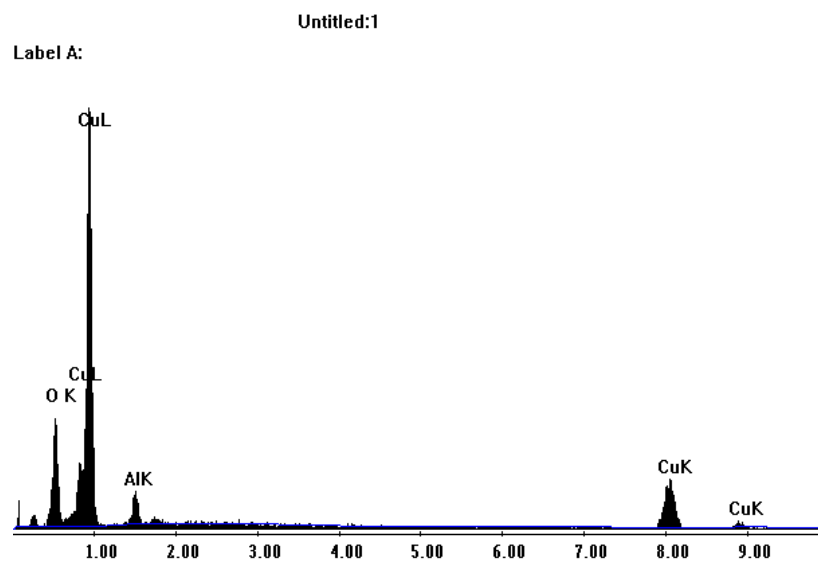


圖 3-40 Cu-1.111 vol%Al₂O₃ 複合粉燒結後，其所含顆粒之 EDX 之元素分析

3-3-3 球磨製程

球磨製程的目的在減少銅鋁複合粉粒度大小的差異，也就是讓其粒度分佈變窄，使氧化鋁能在氧化製程中均勻地形成，並且希望可使銅鋁複合粉之形狀由不

規則變為近球形。

首先選取經過兩種不同製程之銅鋁合金粉來比較球磨製程對何種製程有較佳的效果，第一種為氧化製程，其條件為 800 °C 氧化 1 小時，另一種為氧化還原製程，其條件為 800 °C 氧化 1 小時後在 300 °C 還原 1 小時。一般可以由敲擊密度先粗略評估球磨是否有顯著之效果，其原因乃是當粉末粒徑越小或粉末形狀越不規則，則其敲擊密度會越低，反之則增加。從圖 3-41 可以發現此兩種粉末球磨前的敲擊密度也有所不同，表示其平均粒徑及形狀應該也有所不同。此外，由圖 3-41 可知氧化後之複合粉經過球磨 2 小時後有最高之敲擊密度，而氧化後再還原之複合粉則是在球磨 9 小時後才出現最高之敲擊密度，且稍高於氧化製程後再球磨 2 小時的最高敲擊密度。當球磨時間超過最高敲擊密度所需的時間時，其敲擊密度隨球磨時間增加而減少，此可能是平均粒徑變小或粉末形狀呈扁平狀所致。

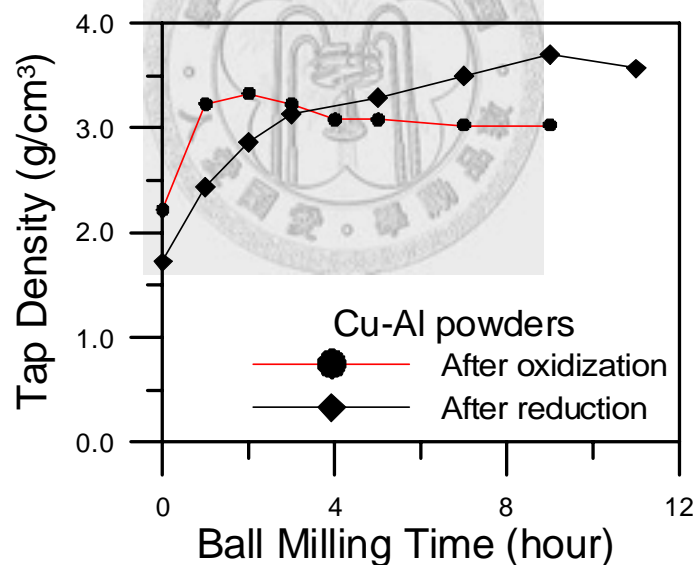


圖 3-41 氧化 1 小時後與氧化 1 小時後再還原 1 小時之製程的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經過不同球磨時間後之敲擊密度(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}} = 1:3.3$)

而由圖 3-42 可以證明兩種粉末未球磨前的平均粒徑相差約 10 μm ，當球磨時間在 3 小時內，氧化製程後之粉末粒徑較小而其敲擊密度卻較高，推測其原因

是氧化層之摩擦係數較低。此外，從圖 3-42 可以發現兩種粉的平均粒徑隨著球磨時間而減少，而且在相同球磨時間內氧化後之複合粉的平均粒徑都較小，此乃因氧化後之複合粉在還原時會有些微燒結的現象，所以其平均粒徑較大且形狀較不規則。而利用球磨製程確實除了可以將粉末的粒度變細，但其形狀也隨變得較圓，所以還原粉之敲擊密度可逐漸增加，此形狀之變化可由電子顯微鏡來觀察球磨前後之粉末形狀的變化，如圖 3-43 與圖 3-44 所示。在氧化後之銅鋁複合粉方面，球磨前的粉末除了粒徑大小相差甚大之外，其形狀為不規則狀且粉末表面極為粗糙，但經過球磨 2 小時後，其粒徑大小較為相近且形狀也較近球形，此外粉末表面較為平滑且有鋼球撞擊的痕跡。而當球磨至 9 小時後只有粒徑更細小，但形狀與表面並無更進一步的變化，如圖 3-43 所示。

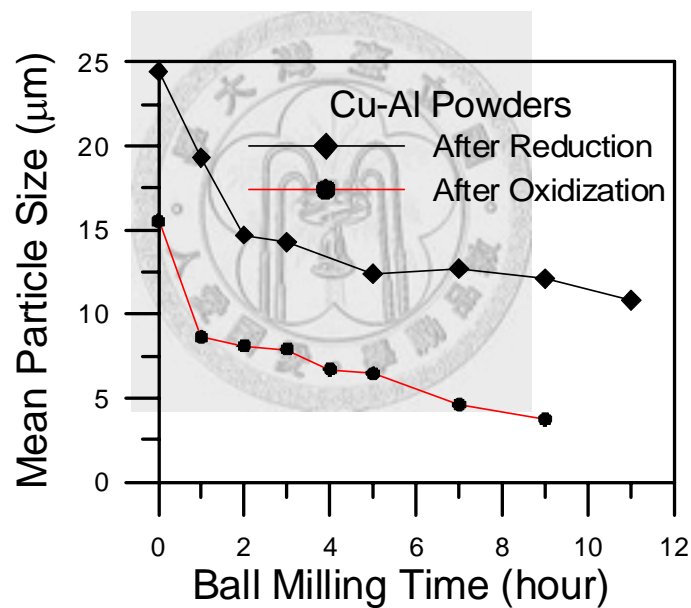
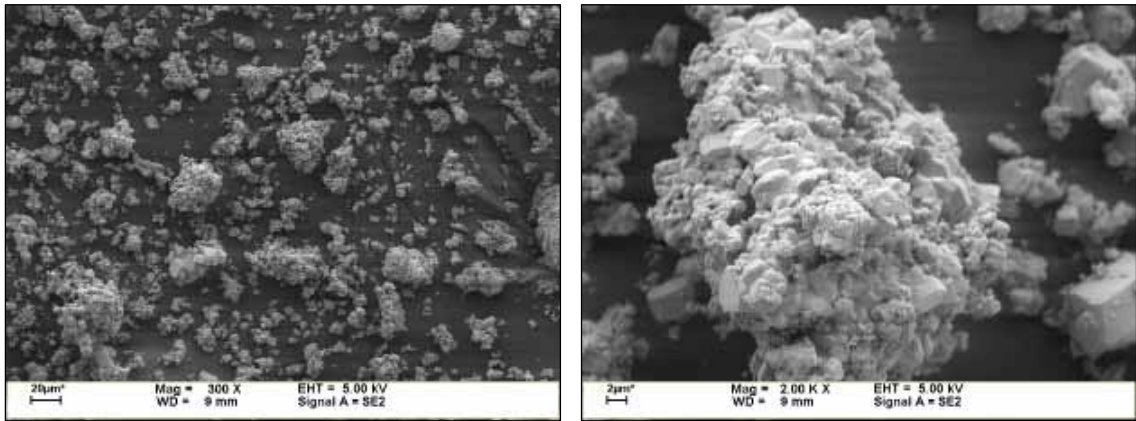
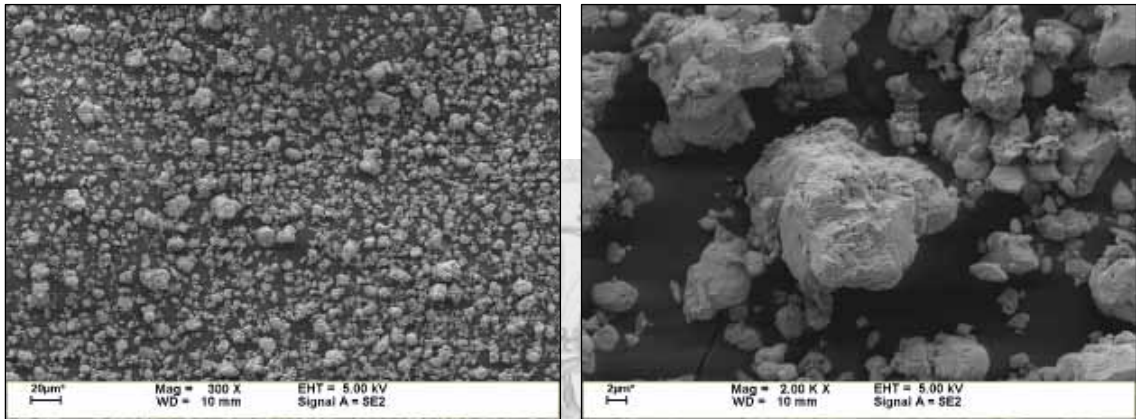


圖 3-42 氧化 1 小時後與氧化 1 小時後再還原 1 小時之製程的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經過不同球磨時間後之平均粒徑(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}} = 1:3.3$)

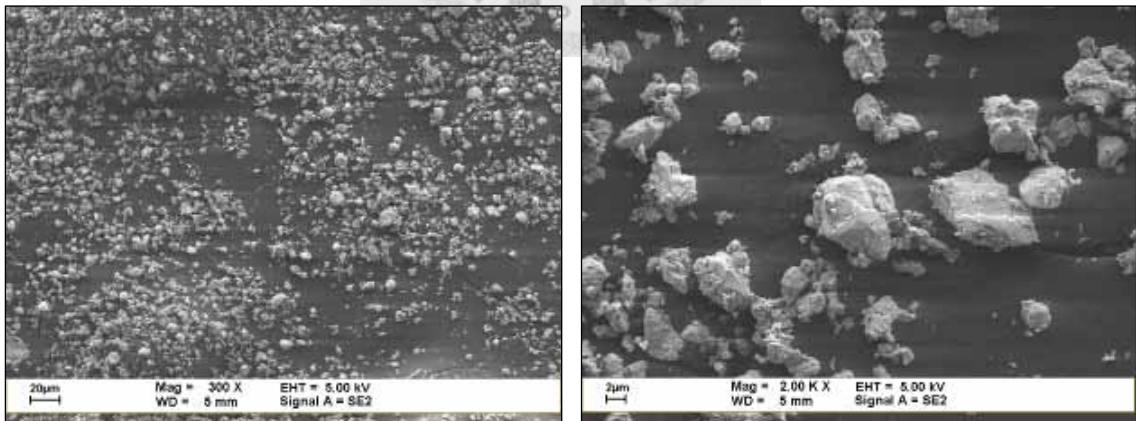
而在氧化 1 小時後再還原 1 小時之銅鋁複合粉方面，球磨前除了粒徑大小也相差甚大外，其粉末形狀為珊瑚狀且粉末表面有許多小孔洞，但經過球磨 1 小時後，只有粉末表面被鋼球撞擊後將小孔洞給填平而出現較光滑的平面。而球磨 9



(a)

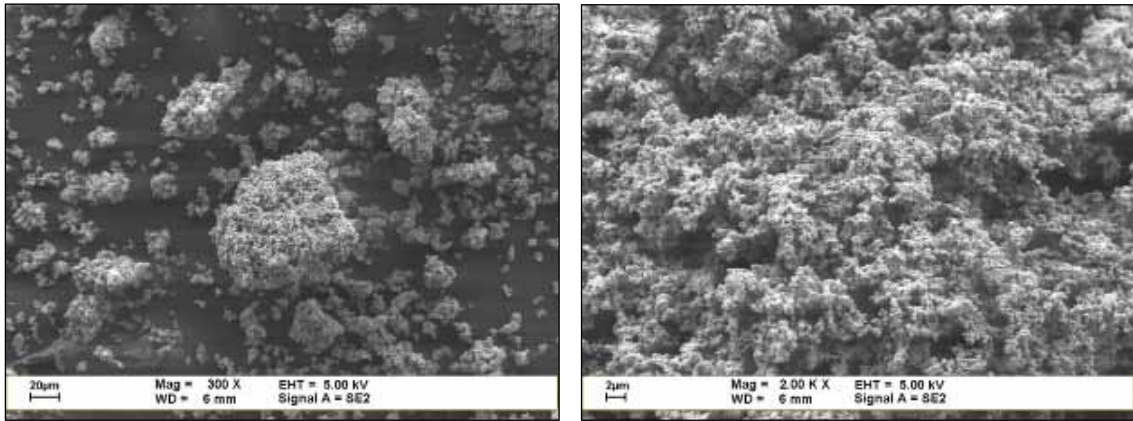


(b)

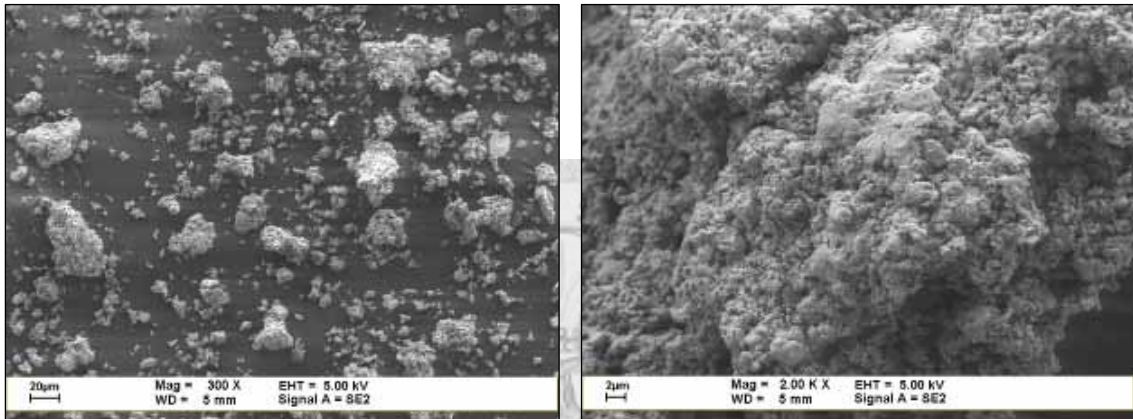


(c)

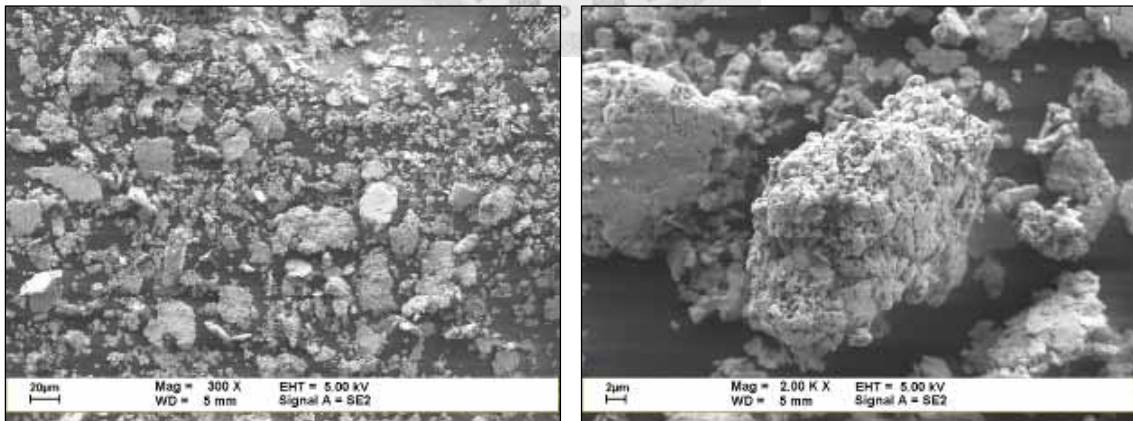
圖 3-43 在粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}} = 1:3.3$ 下將氧化 1 小時後的 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經不同球磨時間後之粉末形狀: (a)0 小時, (b)2 小時與(c)9 小時



(a)



(b)



(c)

圖 3-44 在粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}} = 1:3.3$ 下將氧化 1 小時後再還原 1 小時之 Cu-0.115 wt%Al 複合粉經不同球磨時間後之粉末形狀: (a)0 小時, (b)1 小時與(c)9 小時

小時後，雖然粉末表面更為平滑所以敲擊密度提高，但粉末形狀卻變為扁平狀，而粒度大小依舊相差甚大，如圖 3-44 所示。

由於氧化加上還原後之銅鋁複合粉有較高之敲擊密度，但其粉末形狀變為扁平狀，不利於粉末冶金或射出成形的應用，所以在球磨時嘗試添加少量的硬脂酸 (Stearic acid, SA) 當作球磨時的潤滑劑期能避免粉末變成扁平狀。由圖 3-45 發現，當添加 0.5 wt%SA(4.46 vol%SA)時，經過球磨 6 小時，其敲擊密度即可達到最高值約 4.25 g/cm^3 ，而添加 1.0 wt%SA(8.59 vol%SA)時仍需要球磨 9 小時後才會達到最高敲擊密度，此值與添加 0.5 wt%SA 之最高敲擊密度相同。但添加 1.5 wt%SA(12.40 vol%SA)時，其最高的敲擊密度卻只有 3.8 g/cm^3 左右，由此可知添加過多的 SA 可能因 SA 密度僅 0.96 g/cm^3 ，因此反而會降低其敲擊密度。

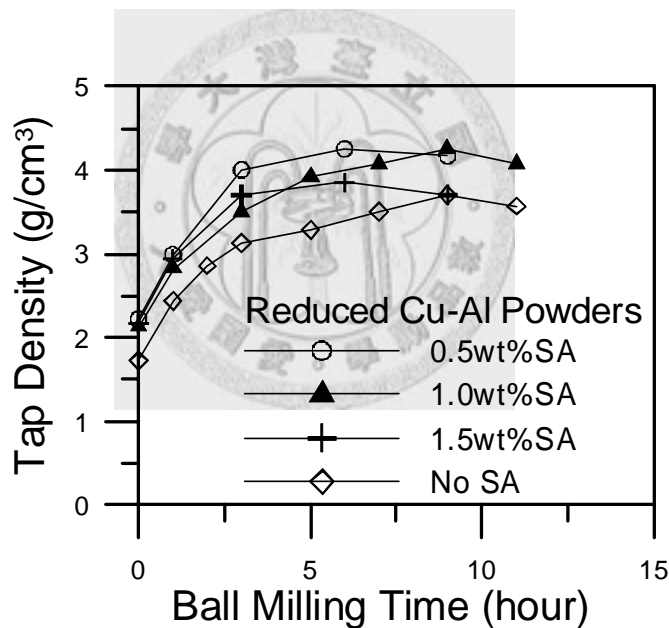


圖 3-45 添加不同含量的硬脂酸經過不同的球磨時間與敲擊密度的關係(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}}=1:3.3$)

接著比較添加 0.5 wt%SA 與 1.0 wt%SA 之最高敲擊密度時的平均粒徑，發現兩者的平均粒徑分別為 $9.51 \mu\text{m}$ 與 $11.61 \mu\text{m}$ ，皆小於未添加 SA 時最高敲擊密度之平均粒徑，如圖 3-46 所示，此表示添加 SA 有助於減少粉末間之冷焊而使粒徑細化。

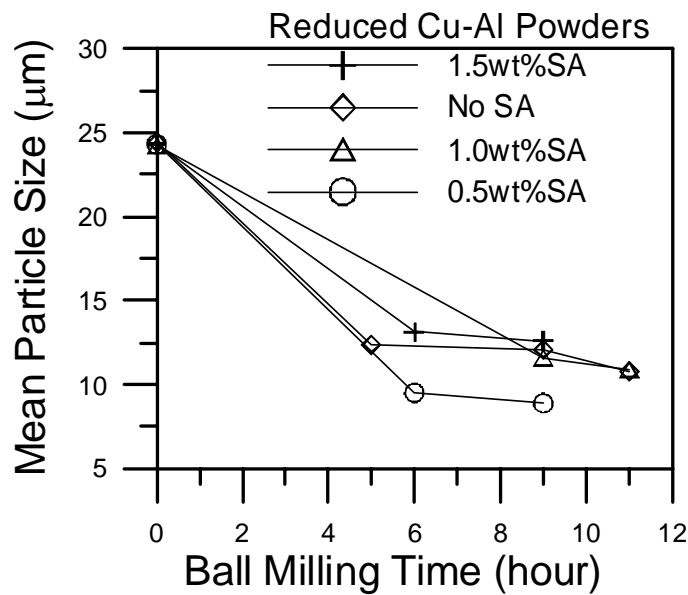
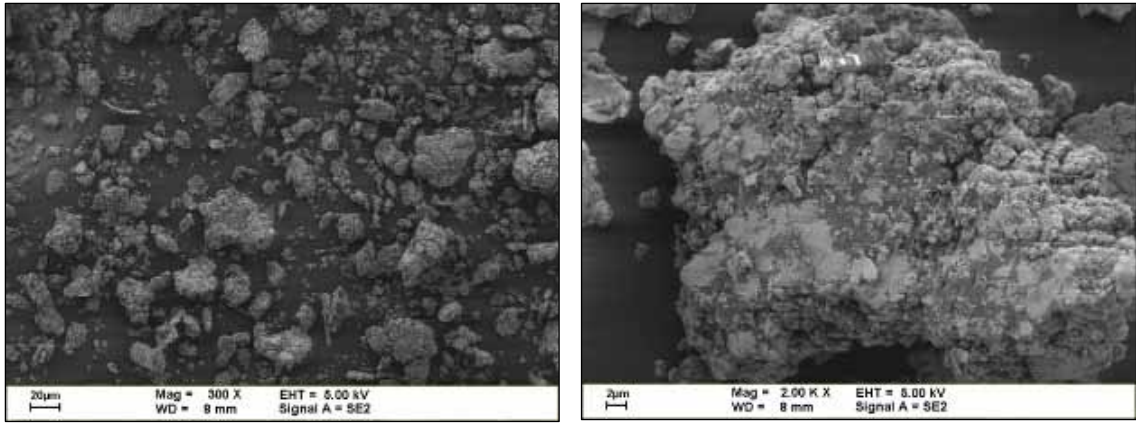


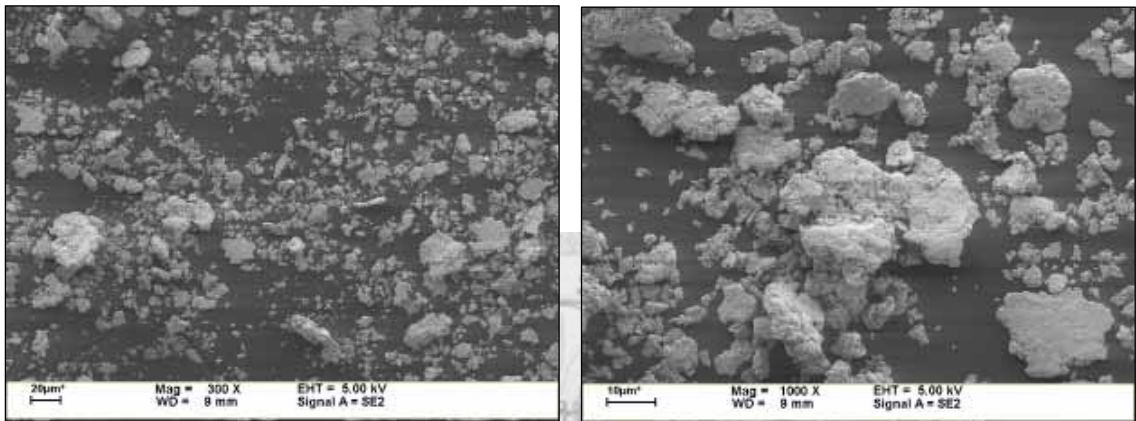
圖 3-46 添加不同含量的硬脂酸經過不同的球磨時間與平均粒徑的關係(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}} : W_{\text{ball}} = 1:3.3$)

在觀察其粉末形狀與粉末表面型態時，如圖 3-47 所示，可發現平均粒徑為 $9.51 \mu\text{m}$ 之粉末形狀為不規則狀且其表面有鋼球撞平之痕跡，但其粒徑大小仍相差甚大，而平均粒徑為 $11.61 \mu\text{m}$ 之粉末表面較為平滑但其形狀也是為扁平狀且粒徑大小也是相差極大。

另外，將添加 $0.5 \text{ wt}\% \text{ SA}$ 經過球磨 6 小時後之粉末與球磨前的 $\text{Cu-0.115 wt}\% \text{ Al}$ 複合粉利用乾壓成形與燒結製程來比較其燒結後之相對密度，如圖 3-48 所示。其結果顯示添加 $0.5 \text{ wt}\% \text{ SA}$ 經過球磨 6 小時後之粉末的相對密度只略高於球磨前之銅鋁複合粉，並沒有明顯的提高燒結後之相對密度，其原因可能是球磨時所添加的 SA 在燒結時會裂解而與氫氣反應形成 CH_4 之氣體，因為升溫速度過快而不易逸出所以容易有膨脹之現象發生，因此才抵消掉粒徑較小時應該有較高的燒結密度之情形。另一個可能的原因是大顆粒粉末中其實均是細小之原始粉輕微燒結而成，而原始粉之粒度差異不大。



(a)



(b)

圖 3-47 不同 SA 添加量經過不同的球磨時間後複合粉的形狀變化: (a)添加 0.5 wt%SA 經過球磨 6 小時與(b)添加 1.0 wt%SA 經過球磨 9 小時

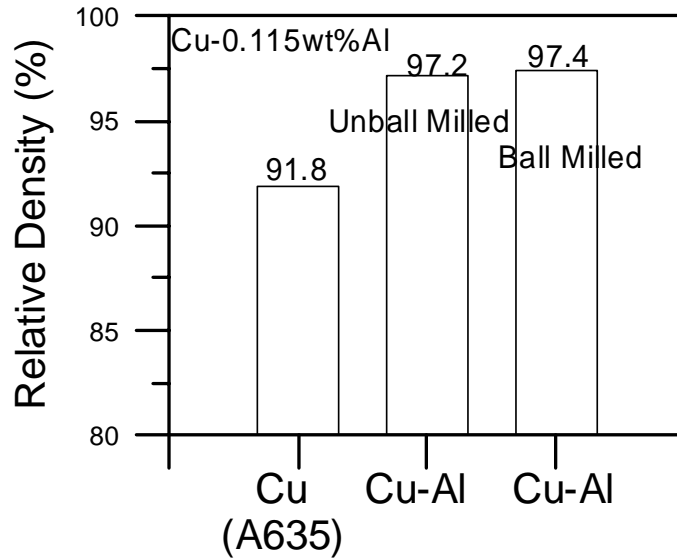


圖 3-48 球磨與未球磨粉燒結後之相對密度

由上述的結果可知，雖然整體上添加 SA 後其最高敲擊密度都可提高，有助於混煉射出，可是在最高敲擊密度時若能避免出現扁平狀之粉末則仍以添加 0.5 wt%SA 為最佳之條件，但其粒度分佈仍比純銅粉(A635)之粒度分佈寬，如圖 3-49 所示。而當兩者平均粒徑相差太多時其粒度分佈不容易比較，所以可利用 d_{90} 除以 d_{50} 之值來比較兩者粒度分佈之寬窄，如純銅粉(A635)之值為 1.92 小於添加 0.5 wt%SA 之值(2.75)，與圖 3-49 相符合。而 d_{90} 代表粒度分佈在 90 vol%時的粒徑與 d_{50} 表示平均粒徑。

因為還原後之銅鋁複合粉的延性較佳，所以當球磨時間過久後容易產生扁平狀，為了解決此問題因而改用氧化後之複合粉，並選用兩種不同的氧化條件之銅鋁複合粉，分別為 900 °C 氧化 5 小時與 700 °C 氧化 1 小時，此目的在於比較氧化嚴重程度是否有助於縮小其粒度分佈。此外，為了減少球磨時間而將粉末與鋼球的重量比由 1/3.3 降低為 1/10，也就是提高鋼球的重量。

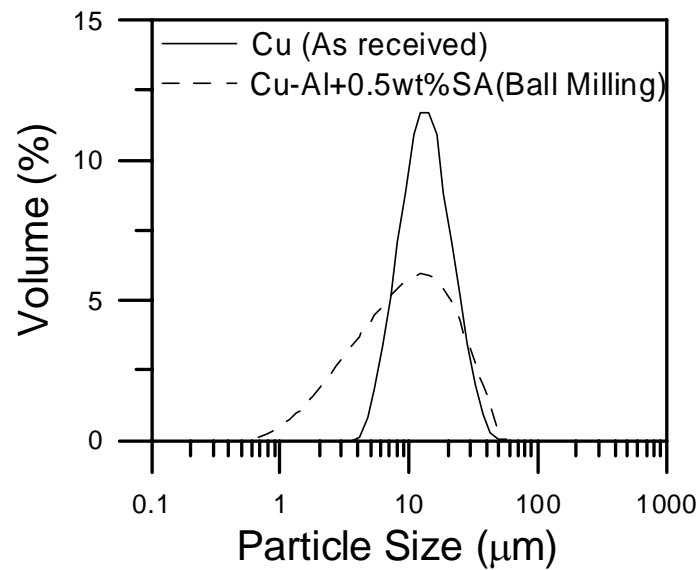


圖 3-49 純銅粉(A635)原始粉與氧化 1 小時後再還原 1 小時之銅鋁複合粉加入 0.5 wt%SA 經過球磨 6 小時後之粒度分佈曲線

其結果如圖 3-50 所示，當二種不同氧化條件之粉末在球磨 1 小時後都達到最高之敲擊密度，但可惜並未超過 4.0 g/cm^3 ，可能是因氧化後之粉本身的密度僅 6.30 g/cm^3 之故。而球磨 1 小時後 700°C 氧化與 900°C 氧化之平均粒徑大小分別為 $6.64 \mu\text{m}$ 與 $5.89 \mu\text{m}$ ，如圖 3-51 所示。但當球磨 10 小時後， 700°C 氧化之平均粒徑與 900°C 氧化之平均粒徑相近。

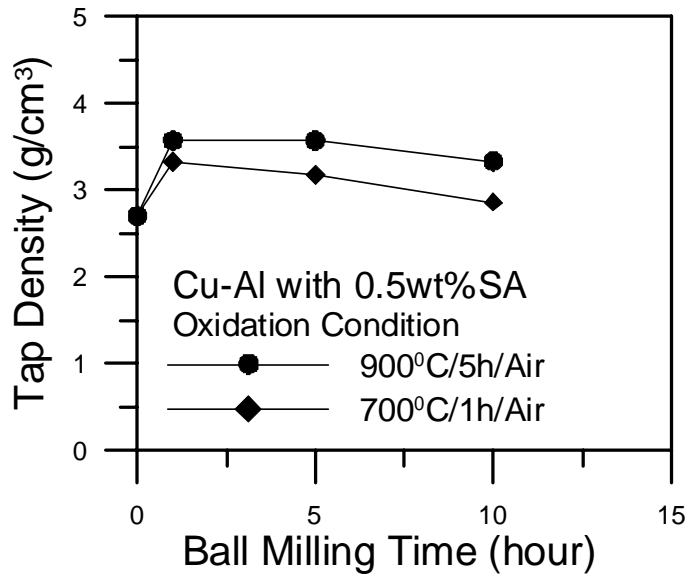


圖 3-50 不同氧化條件經過不同球磨時間的敲擊密度(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$)

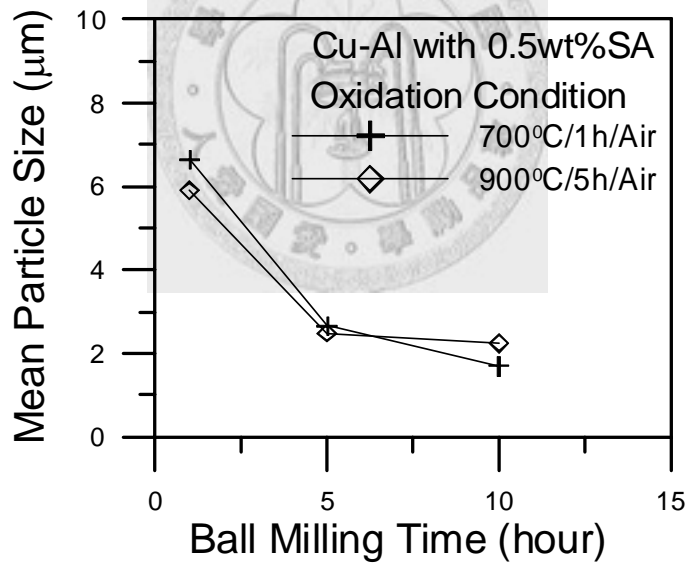


圖 3-51 不同氧化條件經過不同球磨時間的平均粒徑(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$)

另外，在粉末形狀方面，由圖 3-52 可發現在不同氧化條件下經過球磨 1 小時後其形狀皆為不規則狀而非扁平狀，且粉末的邊角已經被鋼球撞圓，但似乎其粒徑相差仍大。因此在粒度分佈方面，先利用 d_{90} 除以 d_{50} 之值來比較，如表 3-17

所示，當 700 °C 氧化之複合粉經球磨 1 小時後其值為 2.44，仍高於純銅粉(A635) 之值(1.92)。而當 900 °C 氧化之複合粉經球磨 1 小時後其值為 1.99 與純銅粉較為 接近，此表示氧化越嚴重對於縮小粒度分佈有所幫助。將此結果與圖 3-53 比較， 發現 900 °C 氧化之複合粉在球磨 1 小時後其粒度分佈確實比較小。

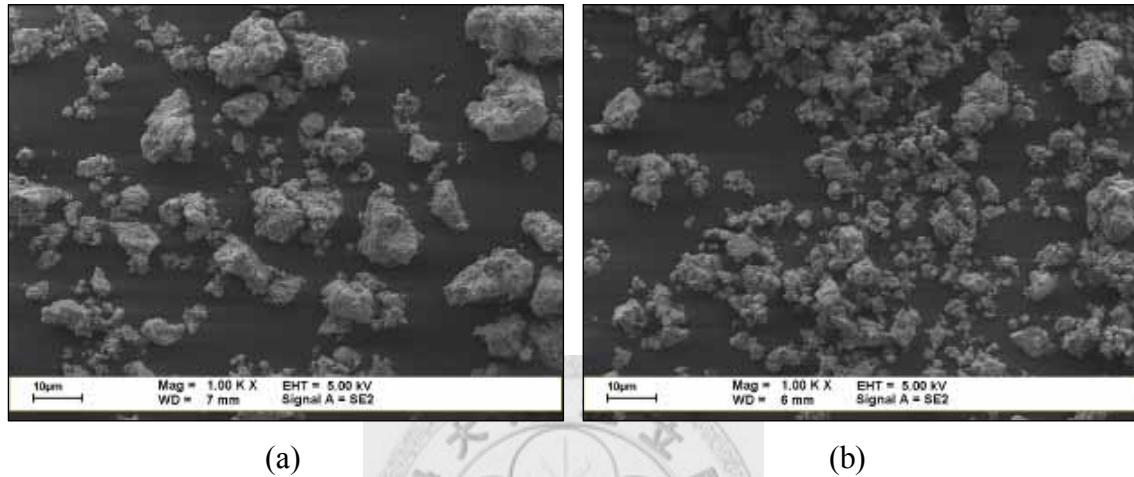


圖 3-52 不同氧化條件經過球磨 1 小時後之粉末形狀，其粉與球之重量比為 W_{powder}:W_{ball}=1:10，(a) 700 °C 氧化 1 小時與 (b) 900 °C 氧化 5 小時

表 3-17 不同氧化條件經過球磨 1 小時後其 d₉₀/ d₅₀ 之值

	d ₉₀	d ₅₀	d ₉₀ / d ₅₀
700°C/1h	16.23 μm	6.64 μm	2.44
900°C/5h	11.75 μm	5.89 μm	1.99

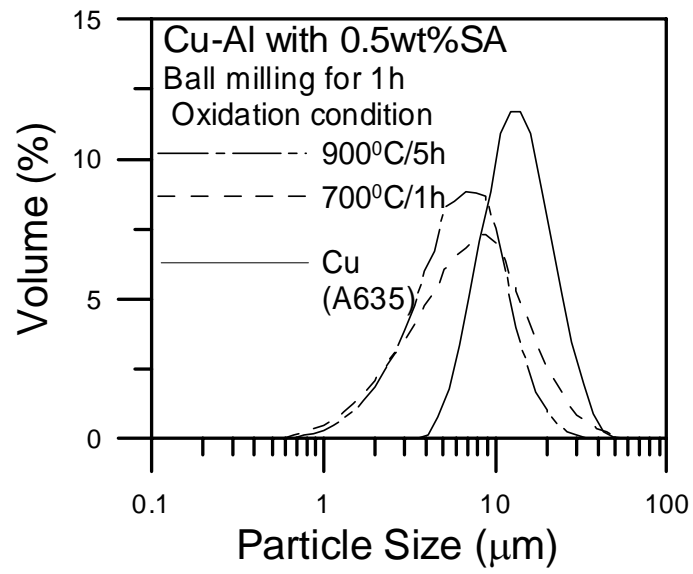
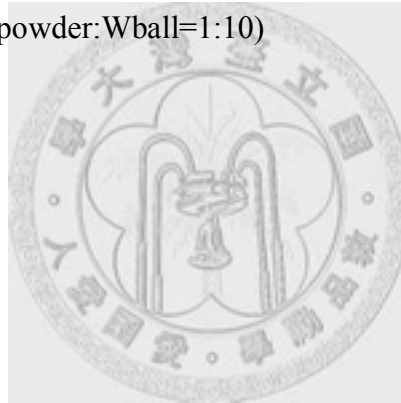


圖 3-53 不同氧化條件經過球磨 1 小時後之粒度分佈(粉與球之重量比為 $W_{\text{powder}}:W_{\text{ball}}=1:10$)



3-4 結論

本研究成功將氯化銅廢液中的銅離子利用鋁經由金屬置換法得到銅鋁複合粉並再經由類似內部氧化法製作出 Cu-Al₂O₃ 粉，此粉末可以提升銅粉的相對密度與硬度，所得到的結論如下：

1. 由於金屬置換法所得之銅鋁複合粉表面有含量極高的氯離子殘留而不利於粉末冶金或射出成形之應用，因此利用水洗滌法將金屬置換出之銅鋁複合粉中的氯含量由約 615 ppm 大幅降低至 100 ppm 以下，並且也可以控制所需的鋁含量。由此方法可以估算出清洗 1 噸之銅鋁複合粉時所需的水量為 72 立方米的水量，其參數乃是針對 1 公斤之銅鋁複合粉時其粉末深度為 10 mm，而水之流量為 50 ml/min.，所需的水洗時間為 24 小時，而水洗的總水量為 72 升。
2. 將銅鋁複合粉之鋁氧化成氧化鋁時，銅之氧含量不可超過 0.3 wt%，否則會降低燒結後之相對密度，所以除了氧化製程外還需要還原製程，此兩製程有密不可分之關係。由實驗結果可知在相同的鋁含量(0.122 wt%)下之最佳的氧化條件與還原條件分別為空氣中 900°C 氧化 2 小時與氫氣氣氛下 300°C 還原 2 小時，其燒結後的相對密度可提高至 95.2%，高於純銅(A635)燒結後之相對密度(91.8%)，所以可應用於氣密性較高之零件。
3. 比較不同鋁含量之銅鋁複合粉的燒結密度、硬度以及導電度等性質，發現鋁含量為 0.108 wt% (0.456 vol%Al₂O₃)時燒結體之相對密度高達 99.0 %，遠高於純銅(A635)燒結體之相對密度(91.8%)而硬度為 45.5 HB。而鋁含量為 0.263 wt% (1.111 vol%Al₂O₃)時燒結體之相對密度為 95.4 %，硬度為 60.2 HB，約為純銅(A635)燒結體之硬度值(32.4 HB)之兩倍。而在導電度方面會隨著氧化鋁含量增加而遞減，但上述兩種鋁含量燒結體之導電度皆為 84 %IACS 仍稍高於純銅(A635)燒結體之導電度(82.5 %IACS)。因此，綜合比較上述的特性可知最佳的鋁含量為 0.108 wt% (0.456 vol%Al₂O₃)，並且證實 Cu-Al₂O₃ 粉之

氧化鋁不僅有散佈強化的效果，也可以提高緻密化。

4. 因為金屬置換所得之銅鋁複合粉在經過氧化與還原製程後的粉末形狀為珊瑚狀，並不適用於粉末冶金或射出成形製程，所以利用球磨法將粉末形狀改變成不規則狀，首先將複合粉與 0.5 wt%SA 混合後，並放入直徑 3 mm 之不銹鋼球，其與粉末的重量比 3.3，經過球磨 6 小時後可得到之敲擊密度高達 4.25 g/cm^3 與應用於射出成形之純銅粉(A635)的敲擊密度(4.22 g/cm^3)相近。此外，平均粒徑也從 $24.3 \mu\text{m}$ 減少為 $9.5 \mu\text{m}$ ，與純銅粉(A635)之平均粒徑 $13.6 \mu\text{m}$ 較為相近，故更有利於應用粉末冶金或射出成形方面。
5. 由於複合粉之粒度分佈太廣，所以容易造成其燒結後之晶粒尺寸相差甚大，而大晶粒容易導致其硬度無法提高，故需將複合粉之粒度分佈變窄以提升其硬度。本研究使用球磨法將 900°C 空氣中氧化 5 小時後之複合粉與 0.5 wt%SA 混合，並將不銹鋼球與粉末的重量比由 3.3 增加為 10，經過球磨 1 小時後即可將粒度分佈由寬變窄，但其敲擊密度(3.57 g/cm^3)與平均粒徑為 ($5.89 \mu\text{m}$)皆小於純銅粉(A635)的敲擊密度(4.22 g/cm^3)與平均粒徑($13.6 \mu\text{m}$)。
6. 目前製作銅鋁複合粉之最佳參數可分成四個部分說明:第一部份為除氯製程方面，以水洗滌法經過 4 個小時即可將粉末之氯含量將低至 100 ppm 以下。第二部分為乾燥製程方面，則是在空氣中 200°C 下乾燥 2 小時 15 分鐘。第三部分為氧化與還原製程，其參數為 800°C 的空氣中氧化 1 小時與 300°C 氫氣中還原 1 小時。第四部分為球磨製程，在改變粉末之形狀與粒徑方面，以添加 0.5 wt%SA 與 800°C 氧化 1 小時後還原 1 小時後之銅鋁複合粉球磨 6 小時後最佳，但在粉末粒度分佈變窄方面則是以 900°C 氧化 5 小時之銅鋁複合粉加上 0.5 wt%SA 經過球磨 1 小時後最佳。

第四章添加含鋁潤滑劑製作銅-氧化鋁之製程及散佈強化特性

4-1 文獻回顧

前人研究顯示添加含有鈦或鋁原子之高分子當作骨架黏結劑或是以濕式混合法將氧化鈦與鐵粉混合，經過燒結後皆可提高鐵粉之燒結密度與強度[92, 93]。因此，本研究希望添加氧化鋁或含有不同金屬元素之潤滑劑來提高銅粉燒結密度與強度，而製程方面主要分為兩大部分，第一部分是利用粉末冶金法製作試片，第二部分則是利用射出成形法製作試片，並評估這些添加物是否有助於提高燒結密度與散佈強化效果。

4-1-1 氧化物對燒結密度與散佈強化之影響

粉末藉由燒結製程要達到高密度時，必須抑制晶粒成長，目前一般有兩種方式可抑制晶粒成長，分別為添加或析出第二相介在物，如氧化物，碳化物等。其抑制晶粒成長的機制為介在物會使晶界移動時受到阻力，抑制晶粒成長，而達到晶粒細化的目的，此稱為釘住效應(Pinning)。Zener[94]從力學的觀點提出的理論中描述了晶界移動所受之阻力(F)為

$$F = 2\pi r \gamma \sin \theta \cos \theta \quad (4-1)$$

r ：氧化物半徑， γ ：表面張力， θ ：與氧化物接觸處之晶界與其前進方向之夾角。由上式可知，當 $\theta=45^\circ$ 時其阻力之最大值為 $F_{\max} = \pi r \gamma$ 。假設單位體積為1時有 N 個氧化物，此時單位面積上會有 $2Nr$ 個顆粒產生此阻力，所以

$F_{\max} = 2Nr\pi r \gamma$ ，而在單位體積內的氧化物體積分率(f)則為 $\frac{4\pi r^3 N}{3}$ 。另外，晶界移動的驅動力為 $F_{\text{driving}} = \frac{2\gamma}{D}$ ， D 為其臨界最大晶粒尺寸，所以當移動驅動力與最大阻力相等時，即可得知影響臨界最大晶粒尺寸(D)之參數，如下所示

$$D = \frac{4r}{3f} \quad (4-2)$$

由上式可知當加入的氧化物體積分率越多或氧化物的粒徑越小時其晶粒尺寸會越小，而對晶界的移動有越大的阻力。此結論也符合 Ashby[95]在探討細小之氧化物顆粒對銅之晶界移動時會產生之牽引作用(Dragging)，由於氧化物出現在銅之晶界上時其能量比出現在晶粒內低，所以一般均以此方式存在，又此時若其自擴散速度快則氧化物可隨晶界移動且佔有晶界角落，當基材的所有晶界上都出現氧化物時，高溫燒結時基材之晶粒成長會很緩慢。

由此可知晶粒細化時因晶粒小所以晶界多，而有助於燒結時空孔(Vacancy)之移動，也就是孔洞中空孔或氣體可經由晶界排出，不會困在晶粒中形成獨立的孔隙，因而提升燒結密度，例如在 434L 不銹鋼加入 Al_2O_3 或 316L 不銹鋼添加 Y_2O_3 [96,97]，利用添加少量的氧化物不僅可提升燒結密度也能抑制晶粒成長而達到散佈強化的效果。但是也有學者提出相反的見解，他們認為添加氧化物會降低燒結密度，如 Brett[98]將氧化鋁或氧化鋯分別加入銅或鎳中，Lenel[99]則是將氧化矽加入銅中，皆發現當氧化物加入金屬中，會使得頸部成長緩慢，降低燒結速率與密度。另外，Ashby 等人[100]與 Lafer 等人[101]分別在散佈強化合金與複合材料中的燒結研究中也發現氧化物會抑制金屬粉末之燒結而降低燒結密度，其原因可能是添加過量的氧化物或是氧化物的粒徑太大所造成，因此氧化物的粒徑須小於 100 nm 才會有顯著地阻礙晶界成長之功能，而使燒結密度提高[102]。但是利用奈米級氧化物卻一直被認為無助於提升鐵粉之燒結密度，不過 Lu 與 Hwang[92]捨棄乾式混合法改用濕式混合法即可將奈米級的氧化鈦與羰基鐵粉混合均勻後乾燥，再經乾壓製程與燒結製程，如此即可順利地提升其燒結密度，而主要原因是濕式混合法可以將奈米級的氧化物均勻分佈在鐵粉的表面上，而不會團聚造成燒結密度的下降，此外還發現添加物之粒徑及添加量僅在一窄小範圍內才有效果。添加奈米級的氧化物有助於提升羰基鐵粉的燒結密度的另一原因為這些奈米級氧化物在燒結初期會阻礙鐵原子的擴散，使在高溫由 α 相燒結轉變成 γ 相燒結時其密度低、頸部小，因此還會阻礙其相變態時常發生之晶粒異常成長，因此幫助燒結緻密化[103, 104, 105]。

4-1-2 潤滑劑對燒結密度與散佈強化之影響

前人研究提出添加先驅物(Precursor)使晶粒細化的方法，如硬脂酸鋁(Aluminum Stearate)、硬脂酸鋰(Lithium Stearate)或硬脂酸鎂(Magnesium Stearate)等，這些先驅物經由燒結製程會產生細小的氧化鋁、氧化鋰或氧化鎂等殘留在基地中，而產生散佈強化的效果[46, 106, 107]。另外，在射出成形製程中，為了提高羰基鐵粉之射出零件燒結後的密度與強度，Lu 與 Hwang 以及饒瑞峰[93,108]利用含有鈦原子之高密度聚乙烯(High Density Polyethylene, HDPE)當作骨架黏結劑，在燒結製程時高密度聚乙烯會裂解而其中之觸媒鈦會形成氧化鈦而阻礙其晶粒成長，若燒結氣氛為氫氣時則有部分的氧化鈦(TiO_2)會被還原(TiO_{2-x})，而擴散進入基地中提升鐵原子之擴散速率，而此兩種原因皆會提高其燒結後之密度與強度。

4-1-3 金屬射出成形(Metal Injection Molding, MIM)之燒結緻密化

金屬射出成形主要是利用黏結劑與金屬粉末混煉成射料，藉由射出成形機將射料射出具有複雜形狀的生胚，之後再經過溶劑脫脂、熱脫脂以及高溫燒結，而得到最後的零件產品，其流程如圖 4-1 所示[109]。

此製程的優勢在於可將形狀複雜之零件一次成形，降低了二次加工的成本，且零件表面粗度佳，因此也可以應用於電子散熱元件上，製作出含有鰭片形狀的平板式熱導管[110]。以下茲就 MIM 製程步驟作一簡單之介紹。

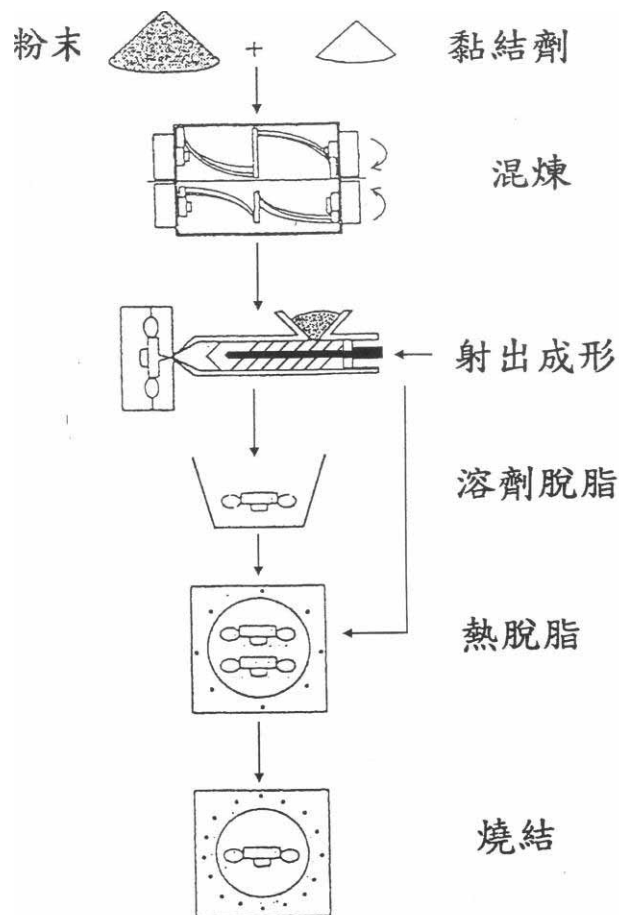


圖 4-1 MIM 製程之示意圖[109]。

4-1-3-1 粉末的選擇

粒徑小的粉末由於具有較大的表面積，可以增加粉末間的摩擦力，這有助於零件在脫脂過程中維持形狀的能力，此外，細粉在燒結時擁有較高的燒結驅動力，因而可以得到較高密度之零件[111]。此外，細粉所燒結之產品表面較細緻則為另一好處。但是若粉末粒徑太細時易提高射料之黏性，進而增加射出成形的難度且價格也較高。因此對於 MIM 製程而言，一般所使用的金屬粉末，其平均粒徑約為 1~20 μm 。

除了粒度的考量外，MIM 所用粉末的形狀對於射料在模具中的流動性影響甚巨，例如球形粉末由於具有高堆積密度，所做成之射料具有低流動黏度且燒結收縮量較小，因此常被應用在 MIM 製程中，但球形粉末間的摩擦力較小，使得

零件在脫脂過程中容易產生變形及崩塌的現象[112]。而形狀不規則之粉末的機械鎖合力較強，相對地在脫脂過程中較不易變形，因此一般常在球形粉末中添加不規則粉末[75]或採用非全球形[113]之粉末來解決此問題。

但 Wada 等人卻使用三種電解銅粉應用於射出成形製程，其粉末形狀為樹枝狀，其粉末特性如表 4-1 所示[114]。其研究結果顯示在相同之黏結劑含量（45 vol%）之下，C 粉末不適用於 MIM，原因即為 C 粉末的敲擊密度太低，射料流動性差，若要使其能夠射出，必須增加黏結劑之含量，但相對地因燒結時收縮率變大會影響到產品在燒結後之尺寸穩定性。前述的論文中亦提及粒徑也是引發缺陷之因素之一，因為 A 粉末之平均粒徑小於 B 粉末，相對有較大的表面積，而吸附在銅粉表面之黏結劑相對的增加，又由於粒徑小使得銅粉之間之孔道較小，因此在熱脫脂及燒結脫碳脫氧時，因銅件內外部碳氧脫除程度不同而導致內外燒結之收縮不同，而產生內應力使銅之射出工件產生裂紋起泡等缺陷，再加上氫氣氣氛容易與粉末之氧化層反應生成水蒸氣，水分子較大不易由小孔道揮發，因此導致密度降低，所以以 B 粉燒結後密度最佳。

表 4-1 電解銅粉之相關特性[114]

Cu Powder	Apparent Density (g/cm ³)	Tap Density (g/cm ³)	Specific Surface Area (cm ² /g)	Mean Particle Size (μm)	Sintered Density (g/cm ³)
A	2.14	4.16	2200	11.27	---*
B	3.86	4.87	1200	18.89	8.56
C	1.91	2.85	1600	26.83	---*

*:試片破裂無法測量

另外，Johnson 等人[115]曾比較使用不同的粒徑與形狀的銅粉是否會造成其射出成形工件的燒結密度以及熱傳性能有所差異，結果如圖 4-2 與圖 4-3 所示。其中不同之粉末形狀來自於不同的粉末製程，分別為 Oxide Reduction (OR)、Water Atomization (WA)、Gas Atomization (GA)與 Jet Milling (JM)等。圖 4-2 顯示

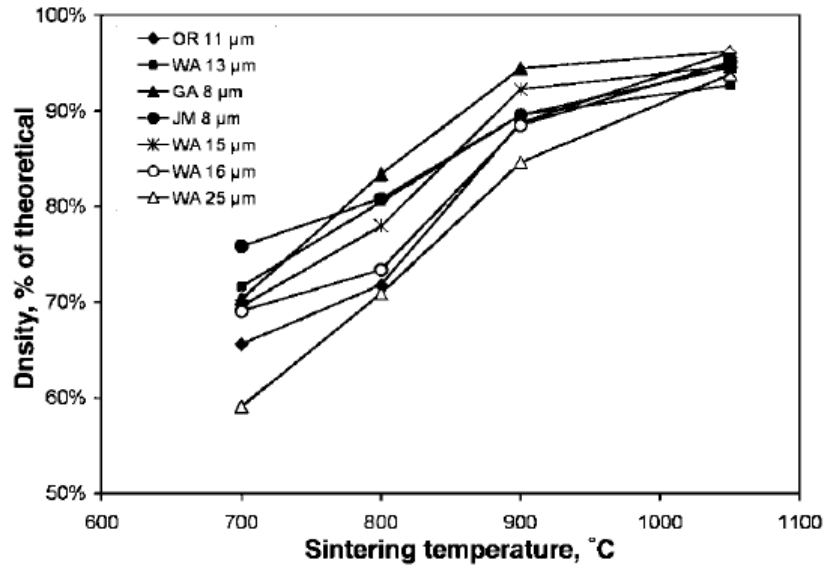


圖 4-2 不同粉末粒徑與形狀其燒結密度與燒結溫度之關係[115]

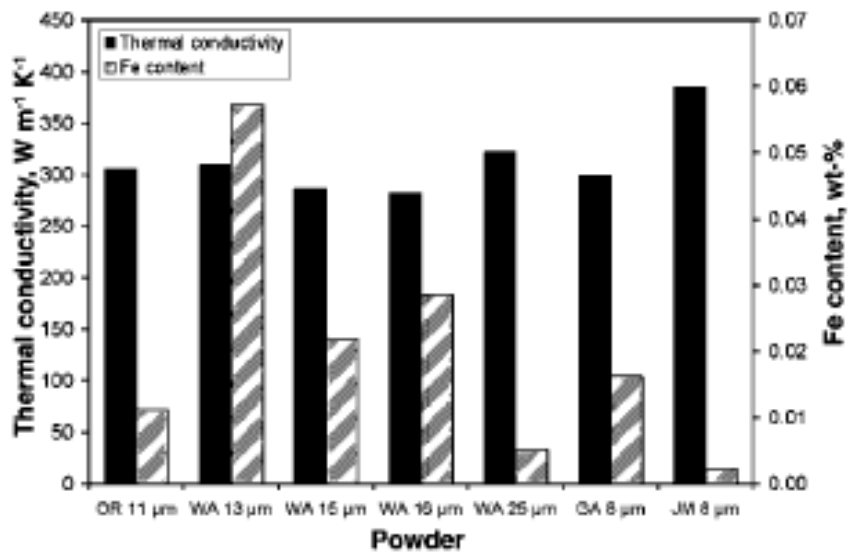


圖 4-3 不同粉末粒徑與形狀之銅粉在 1050°C 燒結 1 小時後之熱傳導性與鐵含量[115]

當燒結溫度高於 800°C 時，氣噴霧粉且粒徑為 8 μm 之銅粉(GA 8 μm)擁有最高之燒結密度。但圖 4-3 卻顯示在相同燒結溫度下其熱傳導性能並非最佳的，此可能因為其本身的雜質元素(鐵)含量較高的緣故。

4-1-3-2 黏結劑的選擇

由於射出成形之射料是由金屬粉末與黏結劑所組成，因此金屬粉末與黏結劑的性質均會對射料的性質有很大的影響，而均勻性與流動性則是一般衡量射料性質的主要指標。所謂均勻性則是指黏結劑除了可以完全的潤濕金屬粉末表面之外，還需與金屬粉末具有良好的結合力，使得射料能夠均勻的混合，藉以達到良好的生胚強度，而黏結劑與金屬粉末間的結合力也可藉由添加界面活性劑[116]及偶合劑[117]達到。因為此兩種高分子之兩端具有不同反應基的化合物，一端與無機物(金屬粉末)產生鍵結，而另一端則與高分子有機物接合，而提高粉末與黏結劑之鍵結強度，如此可以避免射料在射出時粉末與黏結劑分離，進而提高生胚強度。對於流動性而言，黏結劑在射出的溫度範圍需具有低黏度以利於流動，而在低溫時則需具備良好的強度來結合粉末和支撐胚體[118]等特性。在純銅之射出成形方面，陳柏源與楊智貴的研究[110,119]皆提及添加偶合劑有助於提高銅粉與黏結劑的結合力，且增進射料的流動性，避免散熱片之生胚在根部發生斷裂現象，但過量的偶合劑會造成銅試片在脫脂時不易完全燒除，而影響銅粉燒結而造成其燒結密度較低。

4-1-3-3 脫脂過程

射出成形製程中，脫脂過程是一個重要的步驟，因為大部分的缺陷皆在此階段發生，而且脫脂時必須將試片的黏結劑完全去除，以避免影響之後燒結的性質。目前工業界普遍採用兩段式脫脂法，即溶劑脫脂後再熱脫脂。而溶劑脫脂是將 MIM 零件直接浸入溶劑中，利用溶劑溶解出 MIM 零件中的可溶性的黏結劑，如石蠟(Paraffin Wax, PW)及硬脂酸(Stearic Acid, SA)。之後再藉由熱脫脂將骨架黏結劑(Backbone Binder)，如聚乙烯(Polyethylene, PE)或聚丙烯(Polypropylene, PP)等除去，由於溶劑脫脂完成後會在零件內部留下大量互相連通的孔洞，使得在後續的熱脫脂過程中，骨架黏結劑裂解出的氣體分子可以透過這些孔洞快速地逸

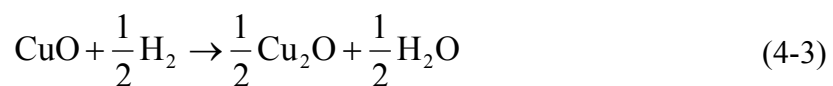
出，而大幅縮短脫脂過程的時間。而金屬射出成形之工件常出現之缺陷包含裂紋、起泡、變形、崩塌等，這些缺陷大多容易出現在熱脫脂過程，且大部分與黏結劑急速裂解有關，因此將升溫速率減緩即可解決此類的問題[109]。

4-1-3-4 燒結製程

燒結製程之關鍵參數有燒結溫度、持溫時間與升溫速率等，一般來說隨著燒結溫度或持溫時間的增加以及升溫速率之降低，燒結後密度會隨之增加。

燒結氣氛方面，一般銅粉是以真空、純氫氣或是裂解氫為主，主要的原因是高真空度或含有氫氣之氣氛可以將銅粉表面的氧化銅完全還原成銅，有助於提升燒結密度。但 Wada 等人[114]發現，對於純銅之射出成形試片，在脫脂完成後其燒結氣氛為氫氣時會在燒結過程中產生孔洞、起泡及裂紋等較為微小之缺陷，而足以影響整體之尺寸穩定性及產品良率[39, 115]，因此可知燒結氣氛對於銅金屬之射出成形試片的緻密化亦為不可忽視的因素。

而上述缺陷的生成原因主要與脫脂後生胚所含的氧含量及碳含量有著密切的關係[114]。因為當銅粉的氧含量過高時，在氫氣氣氛下燒結時會發生下列的反應，如 4-3 與 4-4 式所示，



此時形成之水蒸氣有些會留在封閉孔中，由於水分子較大所以較不易經由擴散釋出，因此在燒結時容易生成封閉孔洞時，這些水分子會阻礙緻密化之進行，如圖 4-4 所示[120]。此外，當生胚經過脫脂後其碳含量較高時，在氫氣氣氛下也會與碳發生反應生成氣體如甲烷，類似水分子一樣的原因而導致阻礙燒結緻密化。最嚴重的是當氧含量與碳含量都過高時特別容易造成裂紋及起泡的生成。

以上缺陷特別容易發生在粒徑小且不規則 (<10 μm) 之銅粉之燒結體當中，一方面由於粒徑小，所以黏結劑可以釋出之孔道也縮小造成氣體流動之阻礙，而

另一方面則是因為粒徑小表面積大，銅粉所吸附的黏結劑及氧化的程度相對的增加，因此造成生胚中碳含量與氧含量之增加，而使上述之缺陷較容易發生[114]。

除了粒徑小之銅粉容易發生缺陷外，銅粉在氫氣下燒結時，若升溫速率太快時會提早產生封閉性孔洞也容易造成水蒸氣殘留在孔洞內，殘留的水蒸氣體積會隨著溫度上升而膨脹，最後會導致試片表面產生氣泡並造成體積膨脹之現象[39]。此現象可藉由添加 Cr、Fe、Al 或其他可形成穩定的氧化物的元素來有效的移除銅粉上的氧含量[27,121]。

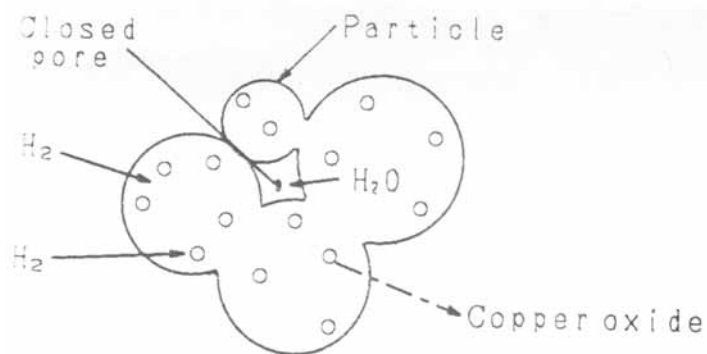


圖 4-4 氫氣擴散與氧化銅反應形成封閉孔示意圖[120]

另外，Ono 等人也發現在氫氣中 500°C 脫脂持溫時間太長也會對燒結緻密化有負面的影響，如圖 4-5 所示[120]。圖中 A、B、C 與 D 粉末分別為 30 μm 球形粉、21 μm 不規則粉、18 μm 不規則粉與 19 μm 片狀粉，如表 4-2 所示[120]。除了片狀粉其密度是隨著持溫時間增加以及球形粉不受影響外，其餘均隨著持溫時間增加而下降。另外，從射出試片在 H_2 中經 500°C 脫脂後之金相組織發現，在銅的晶粒中有許多封閉孔存在，而阻礙銅之緻密化，如圖 4-6 所示[120]。由上述可知燒結氣氛、升溫速率與持溫時間皆對緻密化有重要之影響。

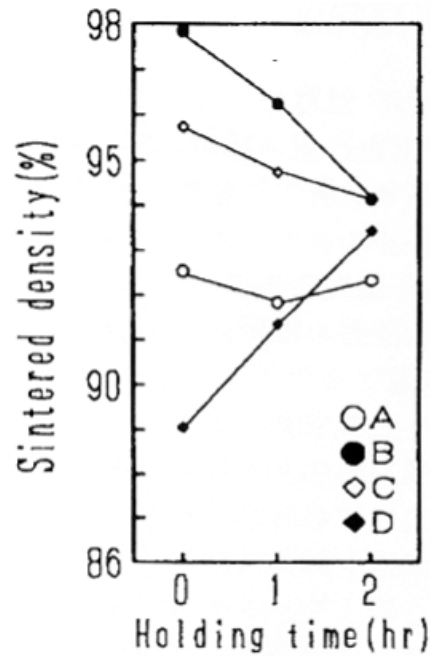


圖 4-5 氫氣中 500°C 脫脂持溫時間對在氫氣中 980°C 之燒結密度曲線圖 A、B、C、D 分別為 30µm 球形粉、21µm 不規則粉、18µm 不規則粉、19µm 片狀粉[120]

表 4-2 銅粉特性[120]

Powder	A	B	C	D
Fabrication process	G*	W*	W*	----
Particle shape	Spherical	Irregular	Irregular	Flakelike
Mean particle size (µm)	30.15	21.23	18.42	19.25
Specific surface area (m ² /cm ³)	0.238	0.388	0.415	0.455
Tap density (%)	57.7	47.6	48.3	32.7
Carbon (%)	<0.01	<0.01	0.17	0.38
Oxygen (%)	0.04	0.29	0.24	0.49

※) G: Gas atomization W: Water atomization

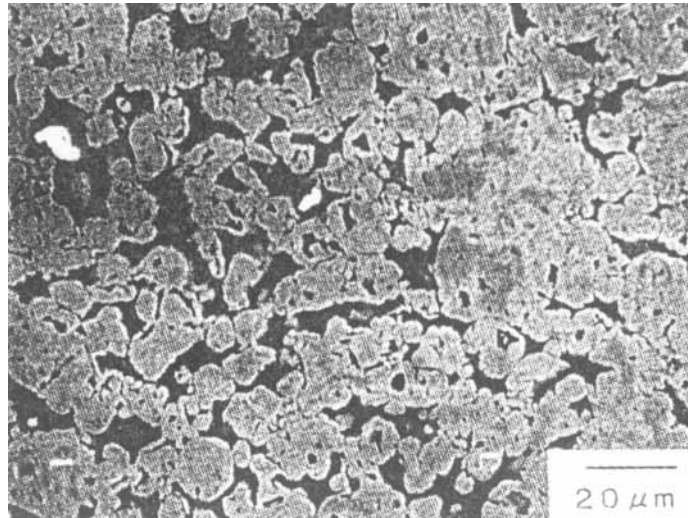


圖 4-6 不規則銅粉射出成形工件在氫氣中以 500°C 熱脫持溫 2 小時，再經 980°C 持溫燒結 2 小時之金相[120]



4-2 實驗方法

本實驗初期藉由濕式混合法，將氧化物與銅粉混合在一起，經由乾壓成形與燒結製程後，發現燒結密度較差，分析其原因為氧化物分散佈不均勻，有嚴重的團聚現象。因此，第二階段改用添加硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與硬脂酸鋰等高分子，經由熱脫脂後形成金屬氧化物殘留於基地中，抑制晶粒成長來提升銅粉的燒結密度，其實驗流程如圖 4-7 所示。

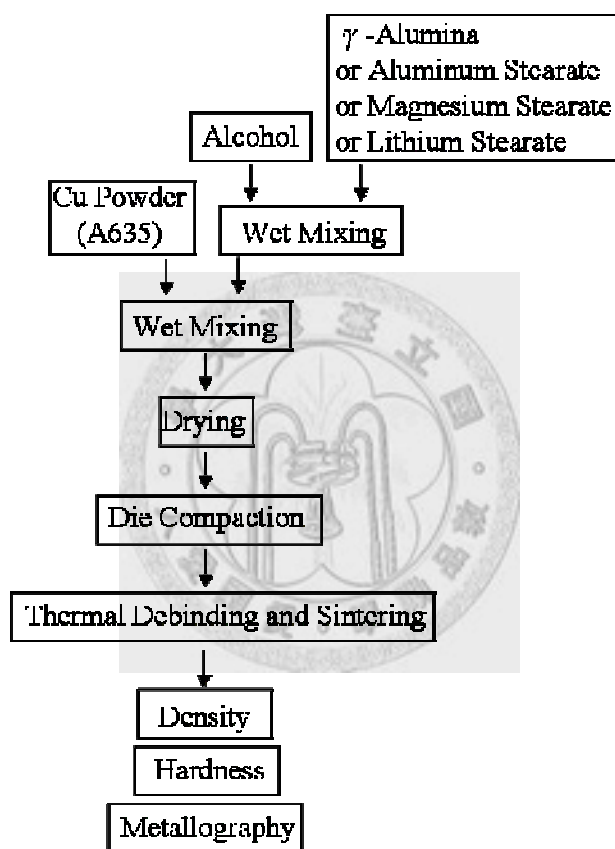


圖 4-7 添加細小氧化物及金屬基硬脂酸之實驗流程圖

4-2-1 試片製作

4-2-1-1 原料

本實驗中所使用之原料為銅粉(A635)，其形狀外觀與粉末特性，如圖 3-16 與表 3-10 所示。

4-2-1-2 濕式混合

濕式混合法的目的在將氧化鋁粉或潤滑劑均勻分散在銅粉中，以幫助散佈強化而增加燒結密度與硬度。首先將氧化鋁粉(平均粒徑為 0.295 μm)加入 95 %之酒精溶液中，然後在研鉢中輕微研磨以便將凝團打散，使其均勻分散於酒精中，再倒入銅粉(A635)均勻混合後，放入 80°C 的烘箱中將酒精蒸發，可得混合粉末。而硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與硬脂酸鋰也是利用相同的方法與銅粉混合，表 4-3 則顯示氧化鋁、硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與硬脂酸鋰的粉末特性。

表 4-3 粉末特性

Additive	γ -Alumina	Aluminum Stearate	Magnesium Stearate	Lithium Stearate
Supplier	Ceralox	Nacalai Tesque Inc.	Hayashi Pure Chemical Industries Ltd.	Nacalai Tesque Inc.
Designation	APA-0.2	---	---	---
Density (g/cm^3)	---	1.01	1.03	1.01
Molecular Weight	101.96	344.47	591.25	290.41

4-2-1-3 粉末冶金試片製作

本實驗中粉末冶金試片之成形方式為乾壓成形，其方法請參考 2-2-1-2 小節，而生胚密度則控制在理論密度的 73.0 %。

4-2-1-4 射出成形試片製作

MIM 製程的實驗流程如圖 4-8 所示，首先將銅粉與氧化物粉末在三度空間混合機內混合 4 小時，接著利用混煉機將此混合粉末與高分子捏合在一起，而選用之高分子乃是多元黏結劑系統。而混煉步驟首先將 Σ 形葉片混煉機加熱至 150°C 後，倒入銅粉預熱 5 分鐘，使粉末溫度均勻並去除粉體表面的水氣，接著再升溫至 170°C ，加入以聚乙烯(PE)為主之骨幹黏結劑混煉，使 PE 與聚乙烯之共聚物(Exxelor)能均勻分佈在金屬粉的周圍，60 分鐘後降溫至 150°C ，再加入石蠟(PW)持溫混煉約 10 分鐘，此時可觀察到射料呈現泥漿狀且具有流動性，再降溫至 135°C 加入硬脂酸(SA)後持溫 5 分鐘，接著射料在 105°C 下持溫混煉 60 分鐘，此時射料呈現麵團狀，最後降溫至 50°C 持續攪拌，射料藉由葉片打碎而成粉狀後，即可取出。

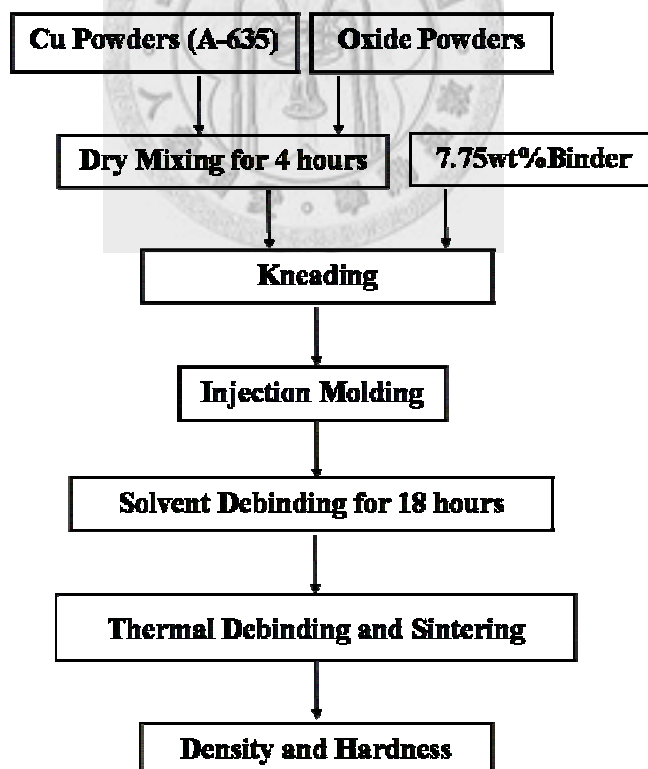


圖 4-8 銅粉射出成形(MIM)之流程圖

射料製作完後使用射出成形機製作出長板試片，本實驗中所用之射出成形機

為德國製 ARBURG ALLROUNDER 270C 400-100 型射出機，具有 40 噸的鎖模力，料管直徑為 20 mm，最大射出壓力為 250 MPa。其模具之相關尺寸如圖 4-9 所示，所製長板試片之長寬各為 100 mm 及 10 mm，其厚度為 4 mm。

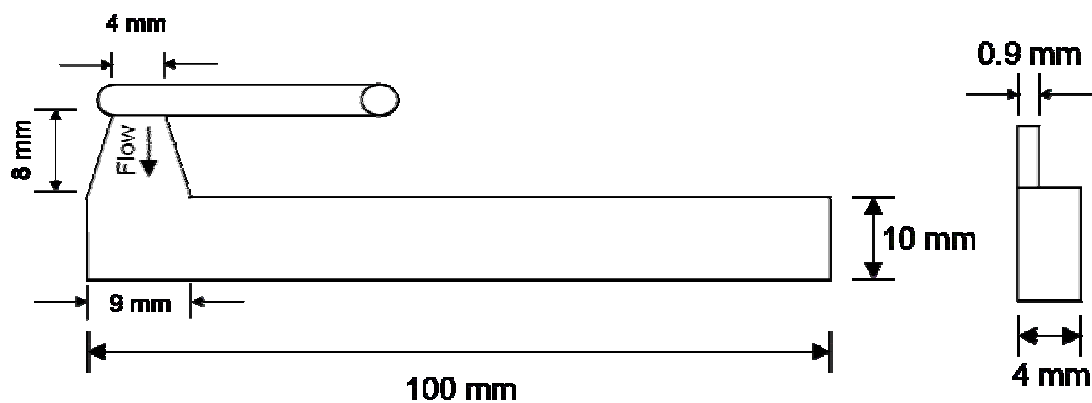


圖 4-9 長板模具尺寸規格

4-2-1-5 溶劑脫脂

射出成形試片所採用的脫脂方式為溶劑脫脂後再進行熱脫脂的兩階段式脫脂。溶劑脫脂時所使用之溶劑為正庚烷(n-Heptane, C_7H_{16})，其性質如表 4-4 所示。其方法是先將試片置於不銹鋼架上，然後直接將試片和架子浸入正庚烷溶劑中，並調整恆溫槽加熱至 $40^\circ C$ 。而溶劑脫脂率之計算方法為：

$$\text{溶劑脫脂率 (\%)} = \frac{W_g - W_s}{W_g \times 0.042} \times 100\% \quad (4-5)$$

式子中的 W_g 為生胚之重量， W_s 為生胚溶脫後之重量。

經過 18 小時後將試片與架子從正庚烷溶劑取出，放於室溫下置於抽風櫃一天後，再利用真空幫浦於室溫下抽 1~2 小時，以確保試片內溶劑完全揮發，而後即可取出分析，此時其溶劑脫脂率已經超過 96%，如圖 4-10 所示。

表 4-4 正庚烷之基本性質

Solvent	Heptane
Boiling Range (°C)	98-99
Specific Gravity (g/cm ³)	0.68
Water (%), max.	0.01
Free Acid (%), max.	0.01
Total Assay of Isomers (%), min.	99.8
Supplier	Alps Chem. Co. Ltd., Taipei

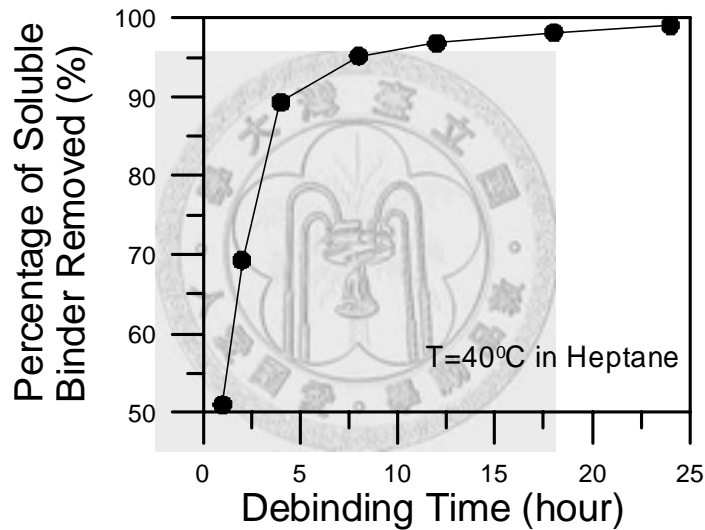


圖 4-10 Cu MIM 試片之溶劑脫脂率

4-2-1-6 熱脫脂與燒結製程

在本實驗中有兩種試片，分別為粉末冶金試片與射出成形試片，所以有兩種不同的熱脫脂與燒結曲線。對於粉末冶金試片而言，因為乾壓成形後試片中含有潤滑劑時，此潤滑劑必須在燒結製程前先燒除，以免阻礙燒結。由於在熱脫脂時潤滑劑會大量裂解成氣體，所以此階段的升溫速率不可太快，故以每分鐘 3 °C 的速率升溫至 650 °C。當熱脫脂完成後直接繼續升溫至 1050 °C 燒結 1 小時，燒結

階段的升溫速率則為每分鐘 5 °C。完成燒結後之試片在爐內自然冷卻，此熱脫脂與燒結製程之曲線如圖 4-11 所示。

然而對於射出成形試片而言，由於試片內也有高分子的黏結劑，所以熱脫脂時的升溫速率也是以每分鐘 3 °C 的速率升溫至 650 °C，接著以每分鐘 5 °C 的升溫速率升至 950 °C，之後持溫一小時，再以每分鐘 2.5 °C 的升溫速率加熱至 1050 °C 並持溫兩小時，最後試片在爐內自然冷卻，如圖 4-12 所示。

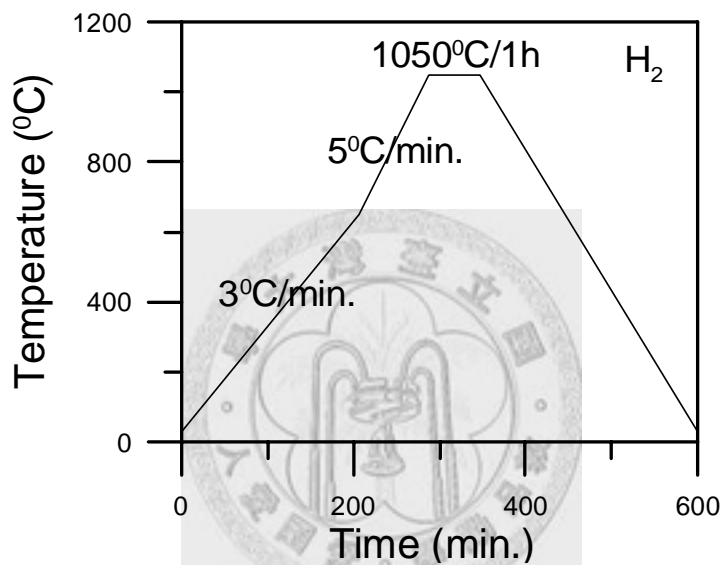


圖 4-11 含潤滑劑的粉末冶金試片熱脫脂與燒結之曲線

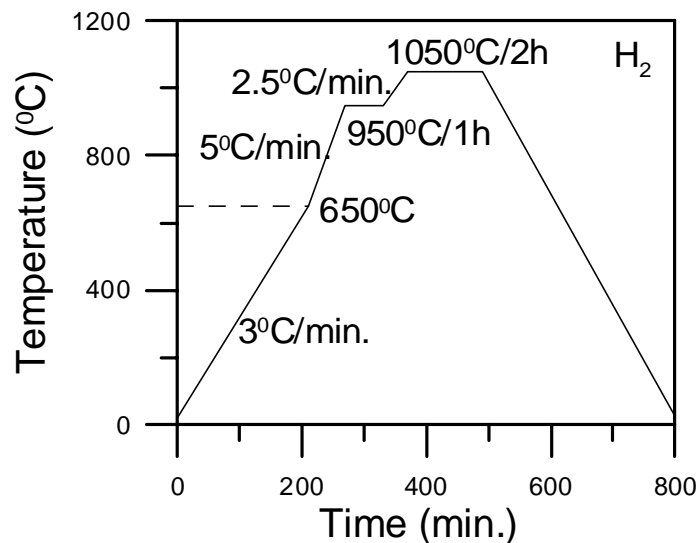


圖 4-12 射出成形(MIM)試片之燒結曲線

4-2-2 試片分析

4-2-2-1 燒結密度測試

燒結密度測試請參考 2-2-2 小節。

4-2-2-2 硬度測試

本實驗乃將燒結後的試片，利用維克氏(Vickers)硬度機來測量。使用時需先使試片表面平整，並使用標準試片校正，使用之荷重為 100gf。

4-2-2-3 金相實驗

金相實驗請參考 3-2-6-3 小節。



4-2-3 實驗儀器

以下為所有主要測試儀器之廠牌、型號及生產地

1. 維克氏硬度計 (Vickers Hardness, MVK-E2, Akashi Co., Tokyo, Japan)
2. 光學顯微鏡 (Optical Microscope, Nikon Microphot-FXA Microscope, Nikon Inc., Tokyo, Japan.)
3. 電子顯微鏡 (Field Emission SEM, LEO 1530, LEO Electron Microscopy Co., Cambridge, England)
4. 金屬導電率測定儀 (Electrical Conductivity Measurement, Sigmascope SMP-10, Fischer, Germany)
5. 三度空間混合機 (Shaker Mixer, Turbula Type T2C, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel, Switzerland)
6. 碳硫分析儀 (Carbon/Sulfur Analyzer, EMIA-220V, Horiba, Kyoto, Japan)

7. 氧氮分析儀 (Oxygen/ Nitrogen Analyzer, LECO TC-136, LECO Co. St. Joseph, Michigan, USA)



4-3 實驗結果

4-3-1 添加不同含量的細小氧化物對粉末冶金散佈強化之影響

本實驗初期藉由濕式混合法，將氧化物與銅粉混合在一起，經由乾壓成形與燒結製程後，希望藉由細小的氧化物能抑制晶粒成長來提升燒結密度以及硬度。第二階段改用添加硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與硬脂酸鋅等潤滑劑，希望藉由熱脫脂後形成金屬氧化物殘留於基地中而抑制晶粒成長。由於第二階段所添加先驅物之含量與經由熱脫脂後形成金屬氧化物的含量會有所不同，所以計算出熱脫脂後所產生氧化物之重量比與體積比以供參考，如表 4-5 所示。

表 4-5 添加物經過燒結後形成氧化物的重量百分比與體積百分比之轉換

	γ -Al ₂ O ₃	Al-St	Li-St	Mg-St
	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	MgO
wt%	(vol%/wt%)	(vol%/wt%)	(vol%/wt%)	(vol%/wt%)
0.1	0.225/0.100	0.033/0.015	0.023/0.005	0.017/0.007
0.3	0.675/0.300	0.100/0.045	0.069/0.015	0.051/0.021
0.5	1.121/0.500	0.168/0.074	0.115/0.026	0.086/0.034
1.0	2.229/1.000	0.336/0.149	0.231/0.052	0.172/0.069
1.5	3.323/1.500	0.506/0.225	0.347/0.078	0.259/0.104
2.0	4.403/2.000	0.677/0.301	0.465/0.105	0.347/0.139

* The density of Cu that was used for the calculation was 8.96 g/cm³.

The density of Al₂O₃ that was used for the calculation was 3.97 g/cm³.

The density of Li₂O that was used for the calculation was 2.01 g/cm³.

The density of MgO that was used for the calculation was 3.58 g/cm³.

4-3-1-1 添加氧化鋁對燒結密度之影響

由於添加氧化鋁粉後不易乾壓成形，所以將生胚密度由之前常用的 62.5 % 提高至 73 %，此時試片才無出現分層或是崩塌之現象，經過燒結後也無產生氣泡或龜裂之情形。從圖 4-13 可以發現，當氧化鋁含量增加其燒結後之相對密度會些微提升，當氧化鋁的含量達到 0.3 wt%，亦即 0.675 vol%，此時之體積分率恰好足以釘住晶界而提高燒結後之相對密度，然而體積分率少於 0.675 vol% 時則成效不佳，過多時則可能因氧化鋁容易聚集在一起或因氧化鋁粉阻礙了銅粉接觸點處頸部之成長及燒結，反而不利於緻密化。

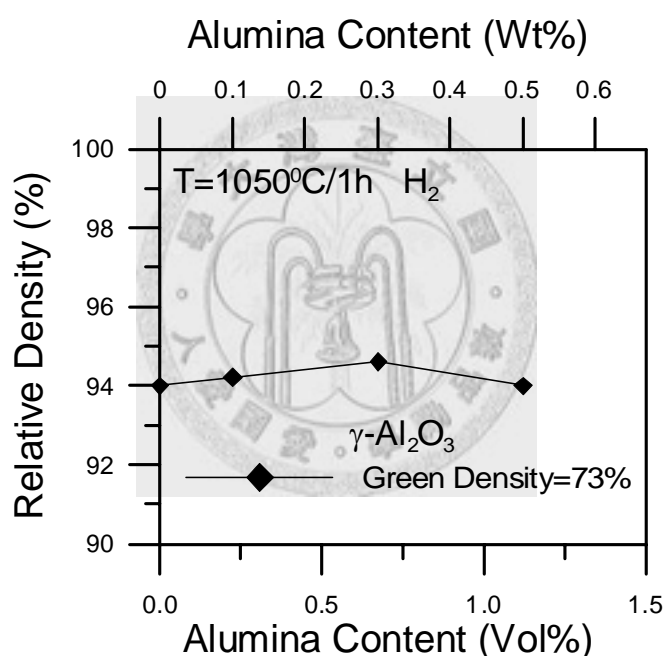


圖 4-13 添加不同含量氧化鋁在銅粉中，經由濕式混合法再乾壓成形與燒結後之相對密度，當氧化鋁之含量為 0.675 vol% 時最佳

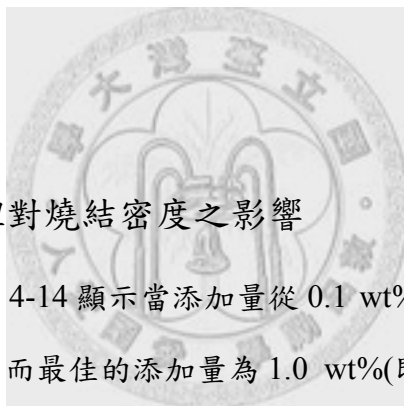
4-3-1-2 添加硬脂酸鋁對燒結密度之影響

雖然濕式混合法可以讓氧化鋁粉較均勻的分散在銅粉之中而稍微提高其燒結後之相對密度，但效果與預期有所差距，所以希望改以硬脂酸鋁取代氧化鋁

粉。在相同的製程下，比較不同添加量在燒結後之相對密度。從圖 4-14 中發現最佳的硬脂酸鋁添加量是介於 0.5 wt%與 1.0 wt%之間，其燒結後之相對密度可由 94.6%稍微提高至 95.5%，此添加量經熱脫脂與燒結後可以轉換成的氧化鋁含量為介於 0.168 vol%與 0.336 vol%之間，亦即介於 0.074 wt%與 0.149 wt%之間。當添加量超過 1.0 wt%時，燒結後相對密度將會隨添加量增加而遞減，其原因與添加氧化鋁粉時相同。

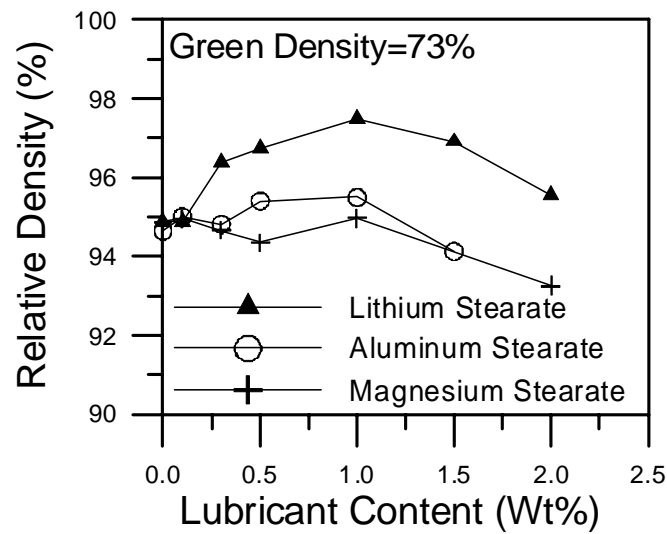
4-3-1-3 添加硬脂酸鎂對燒結密度之影響

將硬脂酸鋁改成硬脂酸鎂，比較不同的添加量是否有助於提升燒結後之相對密度。圖 4-14 顯示添加硬脂酸鎂經熱脫脂與燒結後而形成氧化鎂並無助於提升銅粉燒結後之相對密度。

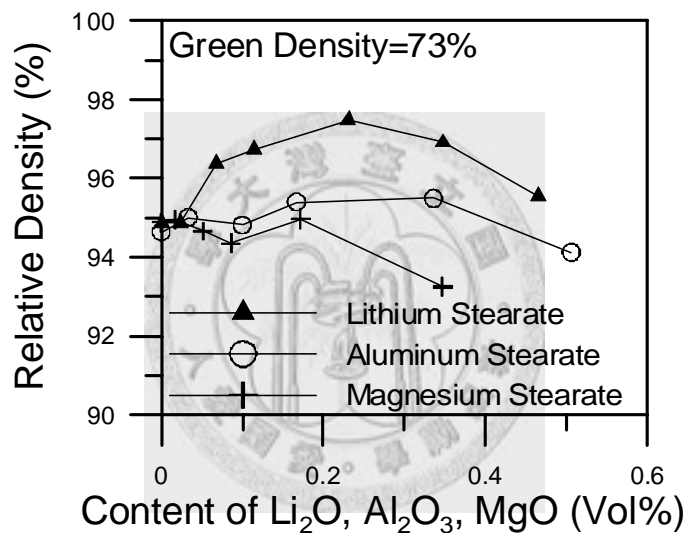


4-3-1-4 添加硬脂酸鋰對燒結密度之影響

在硬脂酸鋰方面，圖 4-14 顯示當添加量從 0.1 wt%至 2.0 wt%都有助於提高銅粉燒結後之相對密度，而最佳的添加量為 1.0 wt%(即 0.231 vol%)，此時之燒結後相對密度可由 94.6%提高至 97.5%，超越添加硬脂酸鋁時的最高燒結相對密度(95.5%)，由此可知添加硬脂酸鋰比添加硬脂酸鋁更能提升燒結後相對密度。當硬脂酸鋰添加量過多時，也會造成燒結後相對密度之下降，其原因與添加氧化鋁粉時相同。



(a)



(b)

圖 4-14 添加不同含量之硬脂酸鋰、硬脂酸鋁與硬脂酸鎂在銅粉中，經由濕式混合法再乾壓成形與燒結後之相對密度與(a)添加潤滑劑之重量百分比，(b)燒結後之氧化物的體積百分比之關係

4-3-2 添加不同含量的細小氧化物對射出成形散佈強化之影響

由上述可知，添加硬脂酸鋁與硬脂酸鋰皆有助於提升乾壓粉末冶金工件之相對密度，所以選用此兩種成分來改善射出成形工件燒結後之相對密度與硬度。首先選取添加量為 0.5 wt%，利用射出成形製作出長板試片，而燒結參數則是參考粉末冶金工件，如圖 4-11 所示。

4-3-2-1 添加細小氧化物對射出成形工件的燒結密度之影響

在圖 4-15 中發現添加硬脂酸鋁的燒結後相對密度竟略低於純銅，而添加硬脂酸鋰的也只略高於純銅，此結果與乾壓粉末冶金試片有所不同。此外，純銅之長板試片的相對密度只有 92.9%，低於乾壓成形試片之相對密度(94.6%)。因為散熱元件如平板式熱導管的氣密性要求極高，所以相對密度需要超過 95.0% 以上才不會有連通孔的存在，所以此乾壓成形試片之燒結曲線應該不適用於射出成形之試片，其原因應該是燒結時的升溫速率過快造成連通孔轉為封閉孔而導致殘留之黏結劑高分子無法完全從孔道被移除而殘留在試片中，此部分將於 4-3-3 小節中詳細探討。

經過幾次燒結曲線的調整，發現最有效提升燒結密度的燒結參數，如圖 4-12 所示，最大的差異是在 950°C 下持溫 1 小時，且由 950°C 至 1050°C 的升溫速率由每分鐘 5°C 減少至每分鐘 2.5°C，此目的在於減輕熱脫脂時所造成的膨脹現象，或是減輕銅粉本身的氧含量與氫氣發生反應而造成膨脹現象。此燒結曲線成功地將純銅之相對密度由 92.9% 提高至 95.0%，如圖 4-16 所示。

隨著純銅之燒結密度的改善，分別再將含有 0.5 wt% 硬脂酸鋁與 0.5 wt% 硬脂酸鋰的試片，改用射出成形的燒結曲線，其結果如圖 4-17 所示，添加硬脂酸鋰的試片燒結後相對密度稍高於純銅，但是添加硬脂酸鋁的則相反。由於在乾壓粉末冶金試片時的硬脂酸鋰的最佳添加量為 1.0 wt%，而硬脂酸鋁的最佳添加量在於 0.5 wt% 至 1.0 wt% 之間，所以再比較不同添加量找出最佳的相對密度。從圖 4-17 可知，硬脂酸鋰的最佳添加量為 0.5 wt%，此時可生成的氧化鋰含量為 0.115 vol% 而燒結後相對密度可達到 96.3%。但在添加硬脂酸鋁的部分，其相對密度皆低於純銅。此結果與粉末冶金試片有所差異，可能的原因為兩者的混合方式不同，射出成形的粉末是利用混煉機高剪力的混合，而粉末冶金的粉末則是濕式混合法混合。

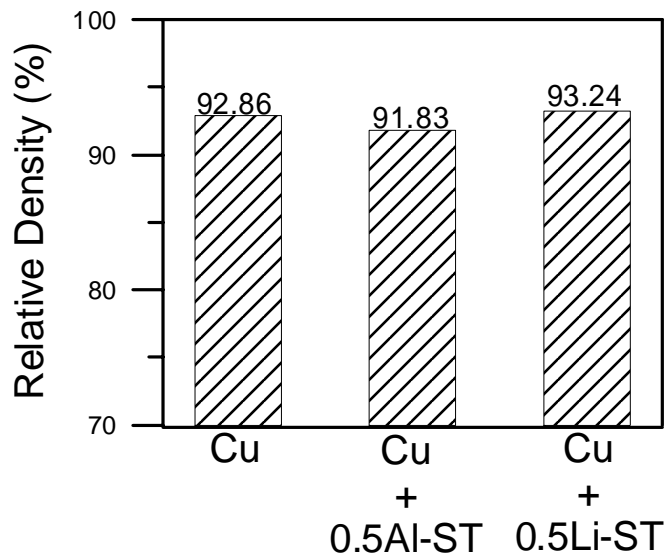


圖 4-15 比較純銅、添加 0.5 wt%之硬脂酸鋁與添加 0.5 wt%之硬脂酸鋰的射出成形平板試片燒結後之相對密度

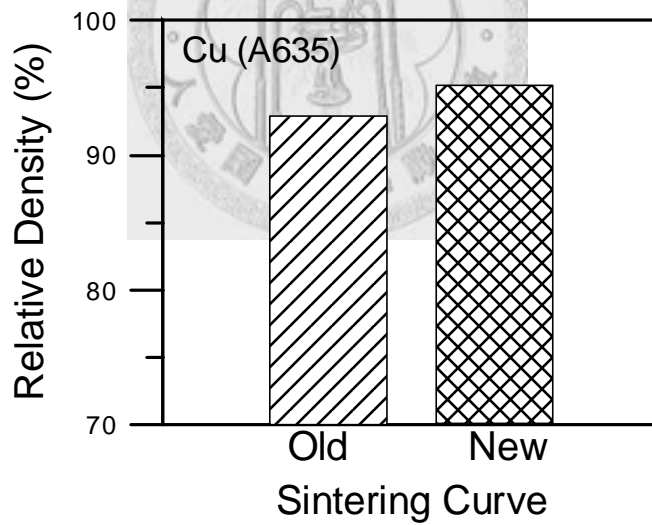
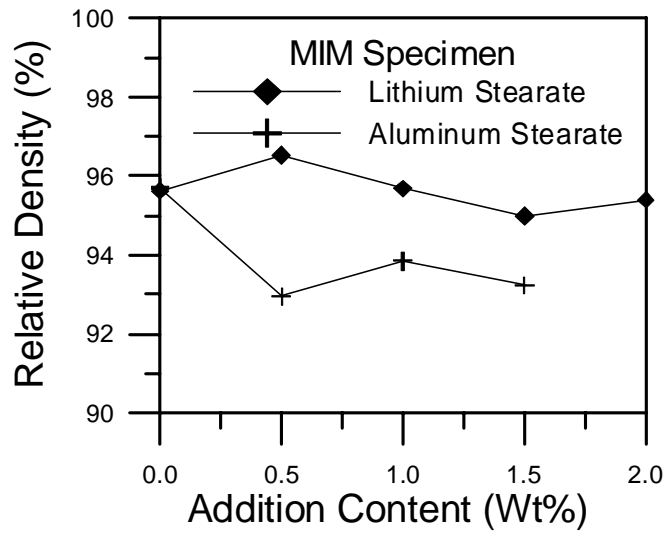
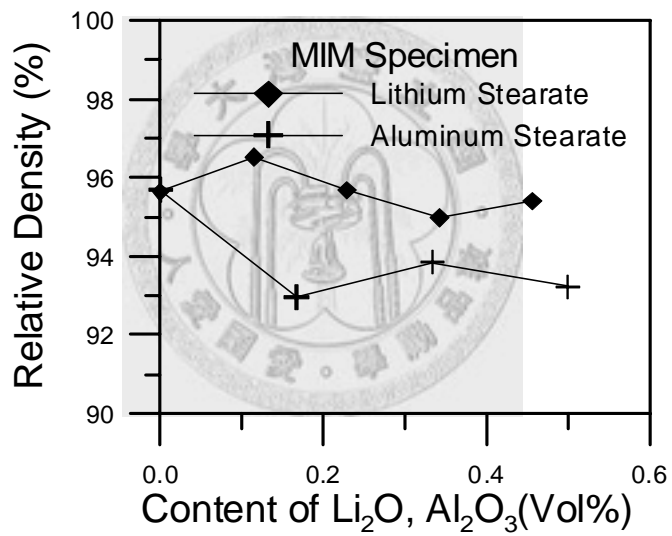


圖 4-16 射出成形試片以粉末冶金(Old Sintering Curve)用與射出成形(New Sintering Curve)用之兩種燒結曲線(包含熱脫脂部分)燒結後密度之差異



(a)



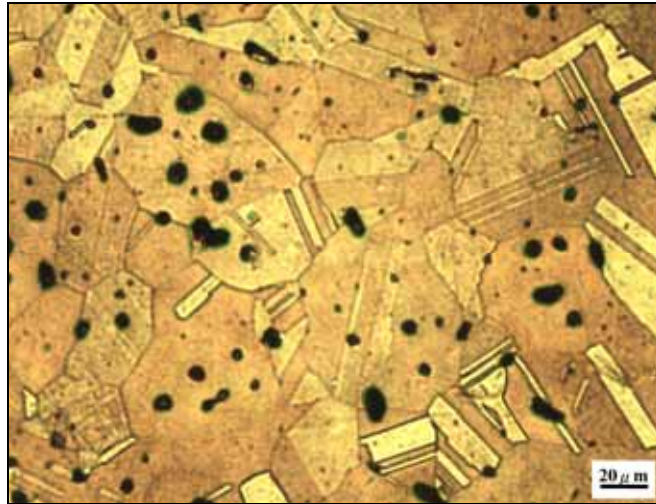
(b)

圖 4-17 添加不同含量的硬脂酸鋰與硬脂酸鋁之射出成形試片經過燒結後之相對密度(a)添加之重量百分比，(b)燒結後之氧化物的體積百分比

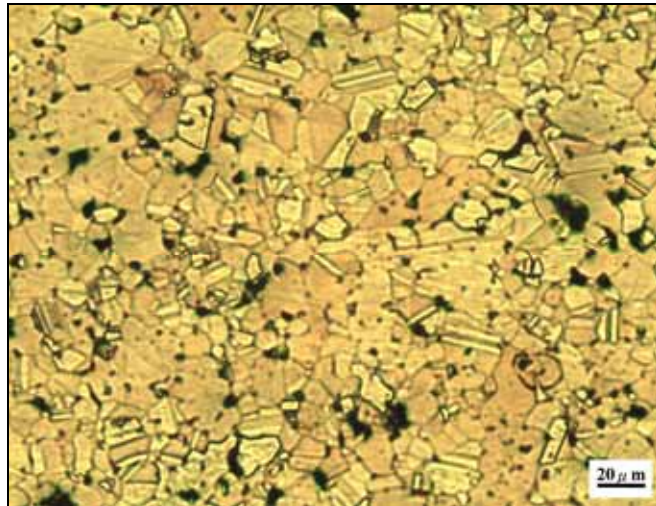
4-3-2-2 添加細小氧化物對射出成形工件的顯微組織與硬度之影響

圖 4-18 顯示三種射出成形試片燒結後的顯微結構，分別為純銅、添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋁與添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋰。從圖中可以發現添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋁的平均晶粒尺寸最小，此時此試片的氧化鋁含量為 0.168 vol%，但其相對密度卻未高於純銅，而相對密度最高的硬脂酸鋰之平均晶粒尺寸與純銅相似。因此，利用定量金相法[122]來測量此三種試片之晶粒尺寸，其結果如表 4-6 所示，添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋰即生成 0.115 vol% 氧化鋰之試片的平均晶粒尺寸為 56.3 μm 略小於純銅之 57.7 μm ，並無明顯的晶粒細化情況，但其相對密度卻稍高於純銅，其原因可能是氧化物在孔洞表面而造成延後孔洞封閉的時間[46,106]。為了觀察是否有氧化物在試片內生成，利用萬能拉伸試驗機將三種射出成形試片拉斷，觀察其破斷面，如圖 4-19 所示，發現只有在 0.5 wt% 硬脂酸鋰的破斷面中有氧化物，而含有 0.5 wt% 硬脂酸鋁的破斷面則毫無發現。

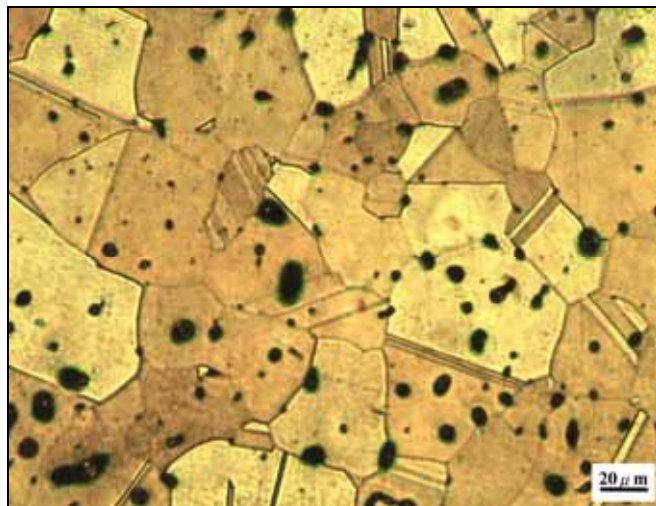
在硬度方面，比較三種試片的維克氏硬度，發現不管添加 0.5 wt% 硬脂酸鋁或硬脂酸鋰的硬度皆高於純銅，此結果顯示細小的氧化物散佈確實有提高硬度的效果，但可能因氧化物分散不均而造成其硬度並無大幅提升。



(a)



(b)



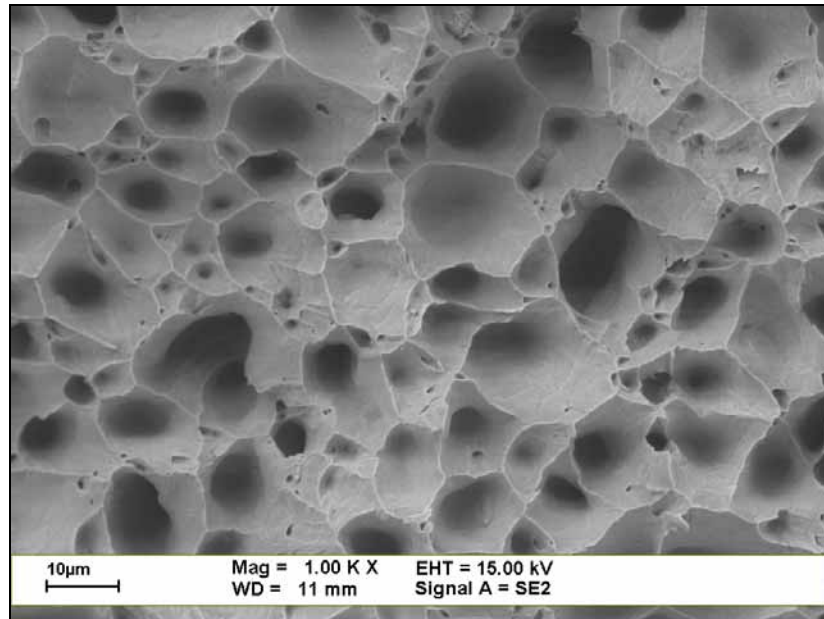
(c)

圖 4-18 射出成形試片經燒結後之顯微組織(a)純銅，(b) 含有 0.5 wt%硬脂酸鋁之銅，(c) 含有 0.5 wt%硬脂酸鋰之銅

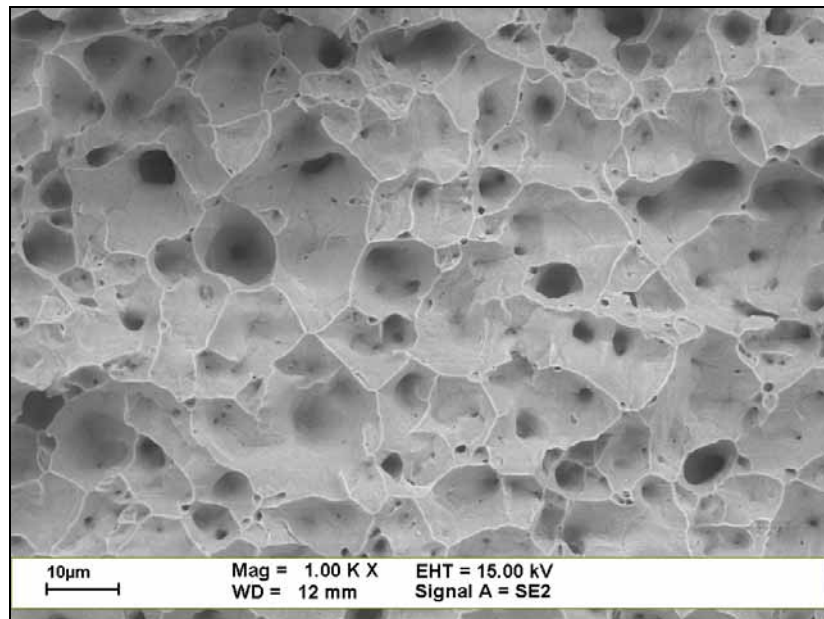
表 4-6 射出成形試片經燒結後之平均晶粒尺寸與硬度

	Cu	Cu+0.5Al-ST	Cu+0.5Li-ST
Average Grain Size (μm)	57.7	23.6	56.3
HV (Load:100g)	45.8	50.5	50.0
Standard Deviation	2.47	5.77	5.06
IACS%	61.6	76.7	74.3
Carbon Content (wt%)	0.022	0.022	0.023



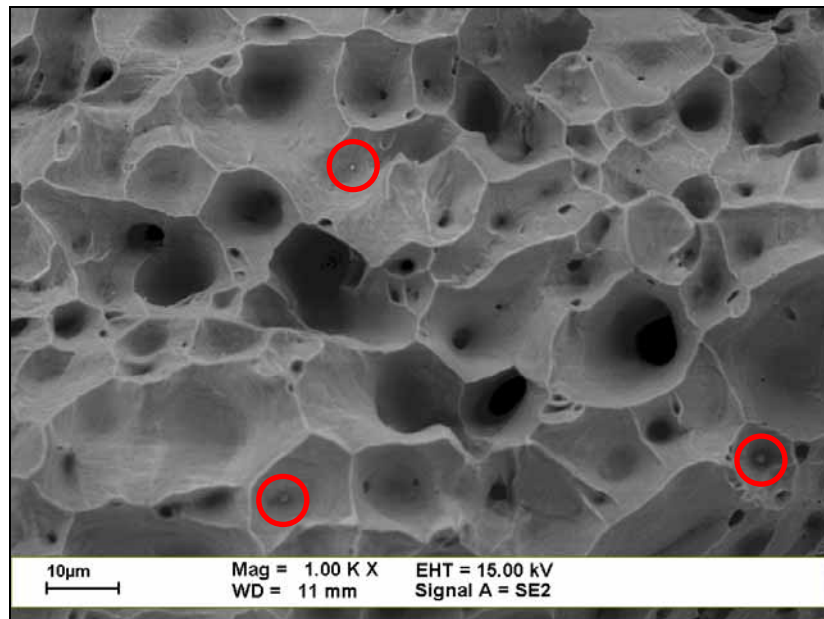


(a)



(b)

圖 4-19 燒結後射出成形試片的破斷面之顯微組織(a)純銅，(b) 含有 0.5 wt%硬脂酸鋁之銅，(C)含有 0.5 wt%硬脂酸鋰之銅，圈圈內為氧化鋰



(c)

(緒前頁)圖 4-19 燒結後射出成形試片的破斷面之顯微組織(a)純銅，(b)含有 0.5 wt%硬脂酸鋁之銅，(C)含有 0.5 wt%硬脂酸鋰之銅，圈圈內為氧化鋰

4-3-3 高分子之殘留碳含量對銅粉的燒結密度與導電度之影響

由 4-3-2-1 小節的結果，發現不同的燒結曲線會嚴重的影響燒結密度，所以

推測應該是試片中的高分子在燒結時無法完全被移除所致。為了證明此原因，因而設計以下的實驗。首先，選用一般乾壓粉末冶金領域常用的潤滑劑白蠟 (Acrawax)，並在銅粉中添加不同的比例經過三度空間混合機混合一小時後，經過乾壓成形得到相同的生胚密度 (5.39 g/cm^3)，在不同的熱脫脂速率(5°C/min .與 3°C/min .)與不同的燒結氣氛(氫氣與真空)，觀察其燒結密度的變化，其實驗流程如圖 4-20 所示。

4-3-3-1 熱脫脂速率對含有潤滑劑之銅粉的燒結密度與導電度之影響

在本實驗中採用二種不同之升溫速率，分別為每分鐘 5°C 與每分鐘 3°C ，其燒結曲線如圖 4-21 所示。

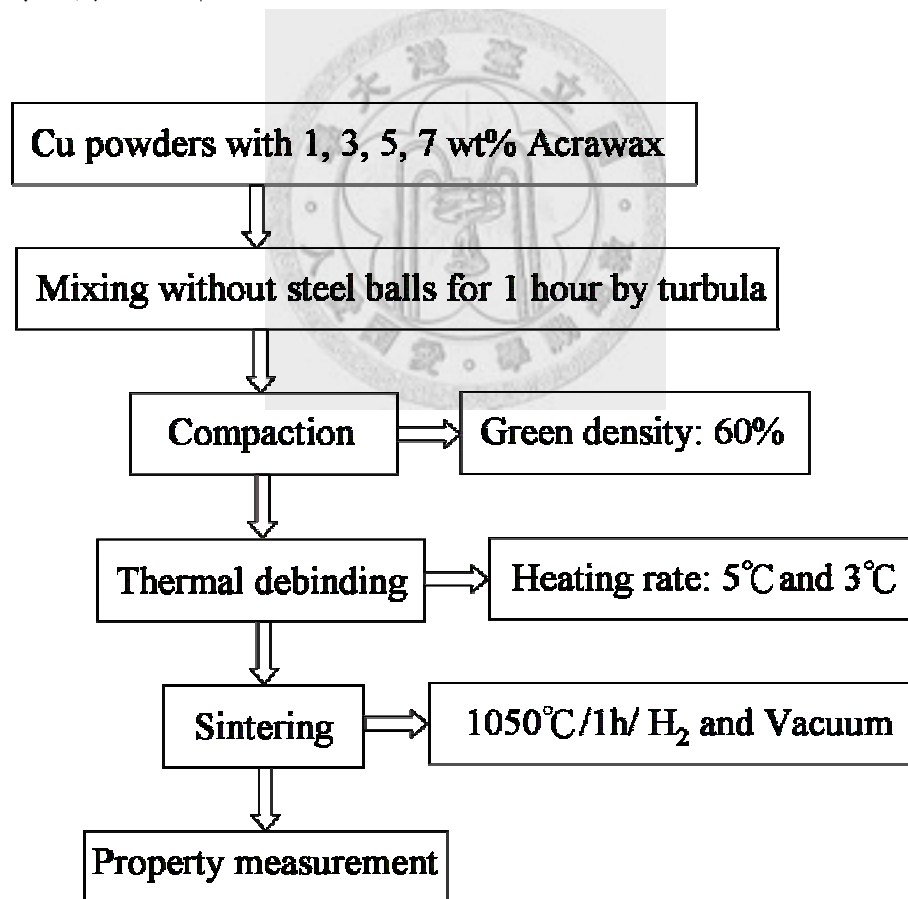


圖 4-20 實驗流程圖

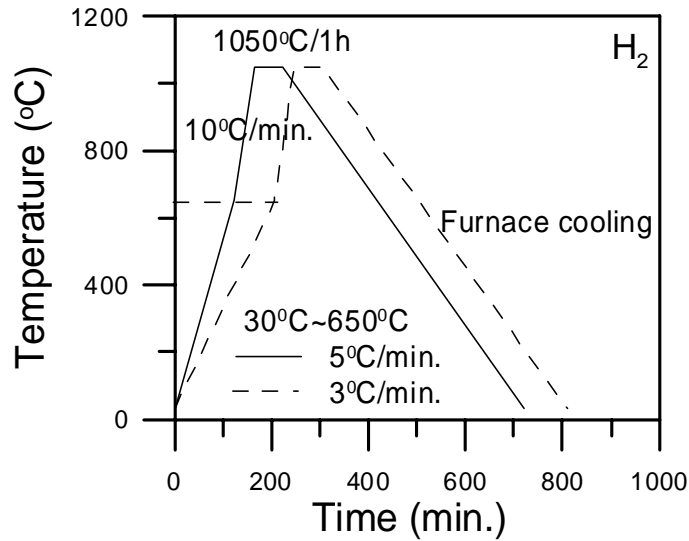


圖 4-21 不同熱脫脂速率之燒結曲線圖

實驗結果顯示較慢的熱脫脂速率會有較高之燒結密度，而當白蠟之添加量越多，不論在熱脫脂速率 5°C/min. 或 3°C/min.，其燒結後之相對密度越低，如圖 4-22 所示。另外，從圖 4-23 中發現，當白蠟之添加量越多，燒結後殘留之碳含量也越多，特別是當添加量超過 3 wt%，其殘留之碳含量會大幅增加。由此可知，當試片之殘留碳含量越多，越容易阻礙銅粉間之原子擴散，而導致燒結密度下降。

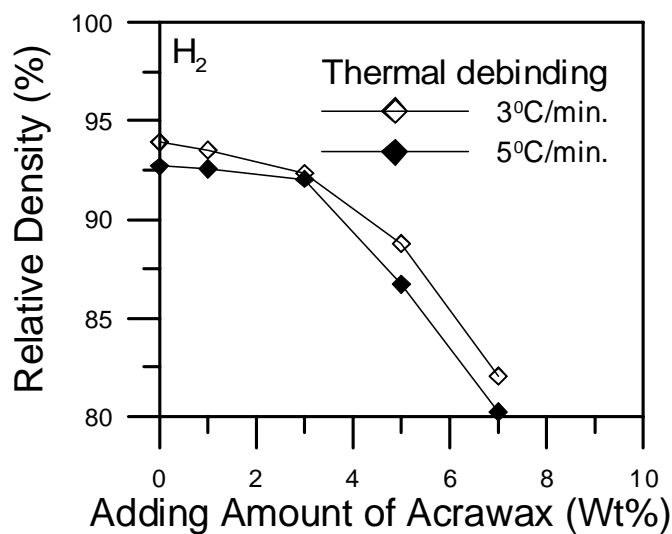


圖 4-22 不同潤滑劑含量在不同熱脫脂速率對燒結後相對密度之影響

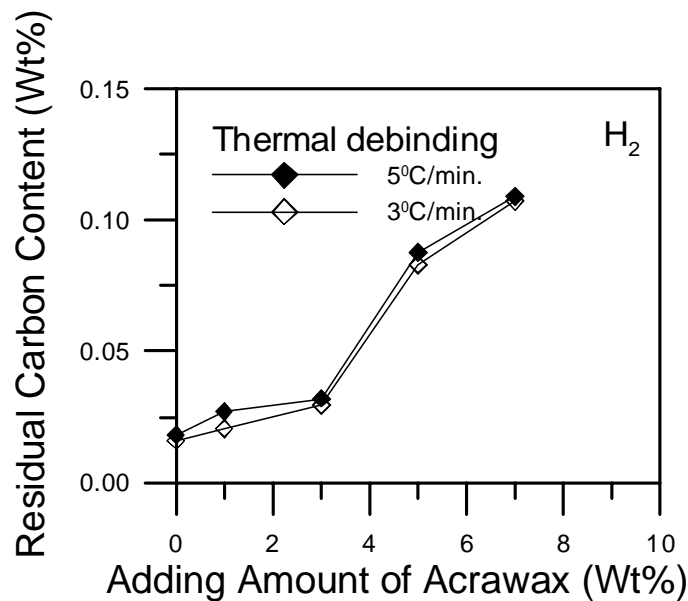


圖 4-23 不同潤滑劑含量在不同熱脫脂速率對燒結後殘留碳含量之影響

此外，由燒結後試片的表面發現，在熱脫脂速率為 5°C/min.時，白蠟之添加量超過 3 wt%，其燒結後之試片表面會出現起泡或是龜裂之現象，然而當熱脫脂速率降為 3°C/min.時，即使白蠟之添加量達到 7 wt%，燒結後之試片並未出現起泡或是龜裂之現象。此表示熱脫脂的升溫速率太快容易造成連通孔提早轉為封閉孔，而造成氫氣與白蠟分解之碳所形成的甲烷氣體無法迅速逸出，而被困在封閉孔中，受熱膨脹而造成試片膨脹，嚴重會導致試片破裂。另一原因為升溫速率太快，潤滑劑太多時，大量白蠟於短時間內分解，所產生之氣體分子太多無法及時逸出，因而在孔隙內造成過大之壓力導致胚體之破裂。

而在導電度方面，由於殘留碳含量越多其燒結後之相對密度越低，所以導電度也隨之越低，如圖 4-24 所示。當燒結後之相對密度為 93.9%時其導電度為 84.2 %IACS，然而純銅粉燒結後之相對密度為 93.6%時其導電度為 92.6%IACS，如圖 4-25 所示。由此可知，殘留碳含量不只會降低燒結後之相對密度，也會造成導電度下降。

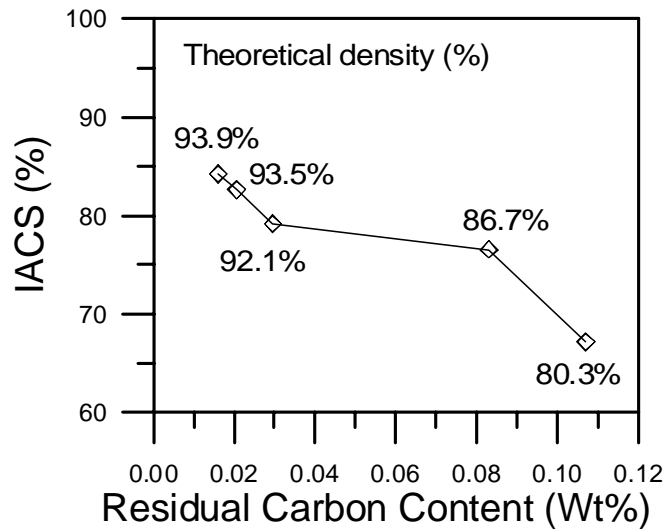


圖 4-24 熱脫脂速率為 3°C/min.時，殘留碳含量對導電度之影響

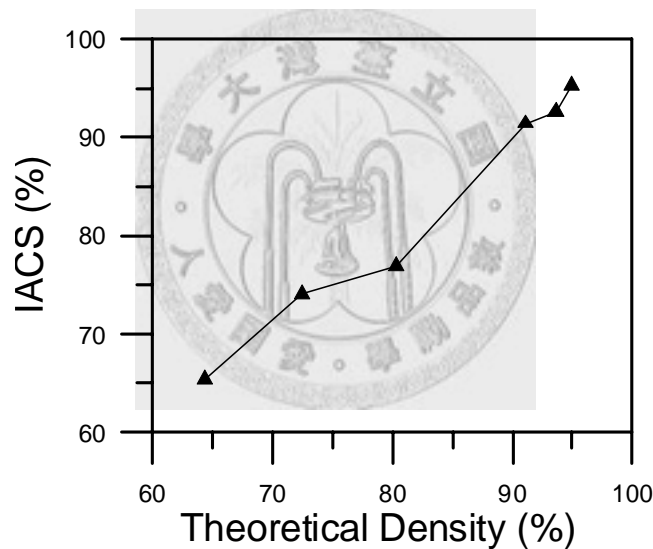


圖 4-25 純銅粉燒結密度對導電度之影響

4-3-3-2 燒結氣氛對含有潤滑劑之銅粉的燒結密度與導電度之影響

在本實驗中選取不同之燒結氣氛，分別為氫氣與真空(10^{-5} torr)，而熱脫脂升溫速率則固定為每分鐘 3°C，比較其燒結密度與導電度。由於此兩種燒結氣氛皆為還原氣氛，除了可將氧化銅還原外，也可將潤滑劑經高溫燒結後之碳脫除，故可以幫助銅粉之燒結。

從圖 4-26 可以發現在真空氣氛下的燒結密度都遠低於氫氣氣氛下，當白蠟

添加量為 3 wt% 時，燒結後之相對密度與生胚密度(60%)相近，而添加量超過 3 wt% 時，試片經過燒結後其銅粉並未燒結在一起，所以在真空氣氛(10^{-5} torr)之數據只有 1 wt% 與 3 wt%。另外，從圖 4-27 可知，在相同的白蠟添加量時，真空氣氛下之殘留碳含量皆遠高於氫氣氛下，由此可知氫氣氛的脫碳能力遠優於真空氣氛，而有助於幫助銅粉燒結。

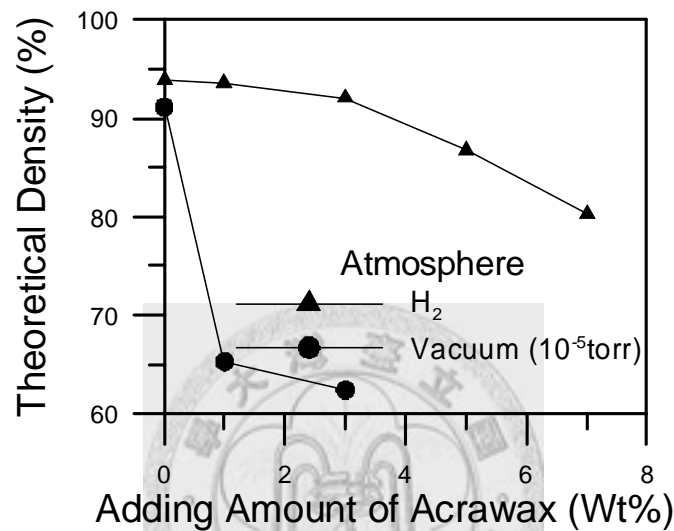


圖 4-26 不同潤滑劑含量在不同燒結氣氛下對燒結後相對密度之影響

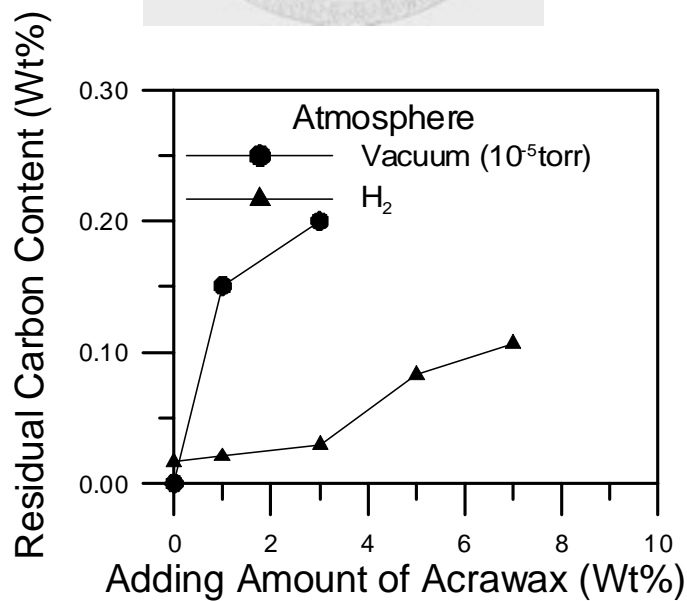


圖 4-27 不同潤滑劑含量在不同燒結氣氛下對燒結後殘留碳含量之影響

而在導電度方面因為燒結後之相對密度會隨著白蠟添加量增加而下降，所以導電度也隨相對密度下降而下降，如圖 4-28 所示。在圖中兩條曲線分別代表在不同燒結氣氛下燒結之結果，其各自的最高相對密度分別為約 92 % (真空氣氛) 與約 94 % (氫氣氣氛)，此兩個試片都是未添加白蠟，所以幾乎沒有殘留碳含量導致導電度降低。但是相對密度稍高者其導電度卻較差，此結果卻與圖 4-25 有所不同，意味著可能是另一個因素造成導電率降低，也就是試片燒結後之氧含量，因為當燒結後試片之氧含量越高，表示試片表面有一層氧化層或固溶氧較高，會造成導電度值較低。從圖 4-29 可知純銅試片在真空氣氛下燒結後之氧含量較低，所以其導電度值較高。因此，影響導電度的因素除了燒結密度外，還有殘留碳含量與氧含量。

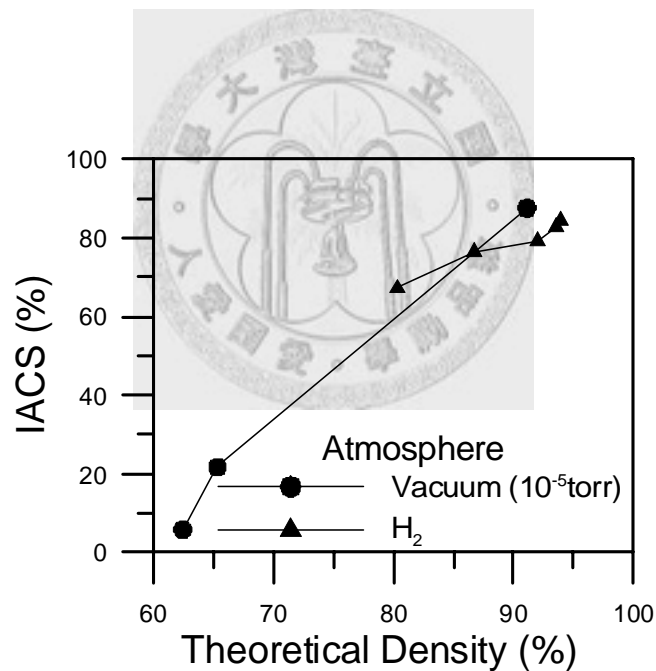


圖 4-28 不同潤滑劑含量經燒結後之相對密度對導電度之影響

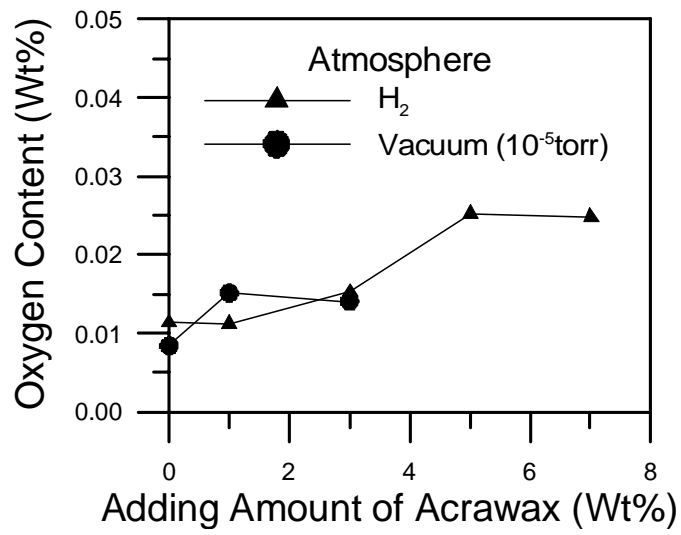


圖 4-29 不同白蠟添加量與燒結後氧含量之影響



4-4 討論

在乾壓粉末冶金試片中，除了硬脂酸鎂以外，氧化鋁粉、硬脂酸鋁與硬脂酸鋰的添加皆有助於提升燒結後之相對密度。在氧化鋁粉部分，最佳的添加量為 0.3 wt%(0.675 vol%)；硬脂酸鋁部分的最佳添加量則介於 0.5 wt%與 1.0 wt%之間，經過熱脫脂與燒結後可形成的氧化鋁含量介於 0.168 vol%與 0.336 vol%之間；硬脂酸鋰部分的最佳添加量為 1.0 wt%，熱脫脂與燒結後可形成之氧化鋰含量為 0.231 vol%。由此可知添加硬脂酸鋁或氧化鋁粉，燒結後都以會氧化鋁顆粒的型態存在於基地中，但是奇怪的是添加氧化鋁粉的最佳氧化鋁體積含量卻是添加硬脂酸鋁的最佳氧化鋁體積含量的兩倍。由 Zener 理論[94]可以知道，當體積分率越高時其晶粒尺寸會越小，應該更有助於提高燒結密度，可惜結果卻相反，所以其原因是氧化鋁粉的平均粒徑(0.295 μm)太大，抵消了體積分率之優勢。而前人研究[46, 106]中硬脂酸鋁經過燒結後會產生較細小的氧化鋁，所以有較佳散佈強化效果，而且可以提高其燒結密度。

另外，在陳信政的論文[123]內提到硬脂酸鋁在熱脫脂時會形成非晶質相，並有部分鋁生成，而 Hayashi 的研究[124]發現 Al 在高溫燒結時，容易與粉末之氧化層的氧發生反應形成氧化鋁，而減少氧化層的氧與氫氣發生反應生成之水蒸氣，而有助於減少留在孔洞內之水蒸氣，此亦可幫助提高燒結密度。由此可知添加硬脂酸鋁比氧化鋁粉更有助於提高燒結密度，此結論與本實驗的結果相同。

在硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與硬脂酸鋁中，硬脂酸鋰的提升密度效果最佳，應該是因為 Li 的活性最大，所以最容易生成氧化鋰，其次為 Mg 與 Al，可是硬脂酸鎂卻無提升密度之效果，此應該是硬脂酸鎂完全裂解的溫度為三者之中最低所造成，如圖 4-30 所示，因為高分子越早裂解完成就會越先形成氧化物，而在相同的燒結曲線下，其氧化物的粒徑就會越大，而越不容易阻礙晶界移動，所以無法提高燒結密度。

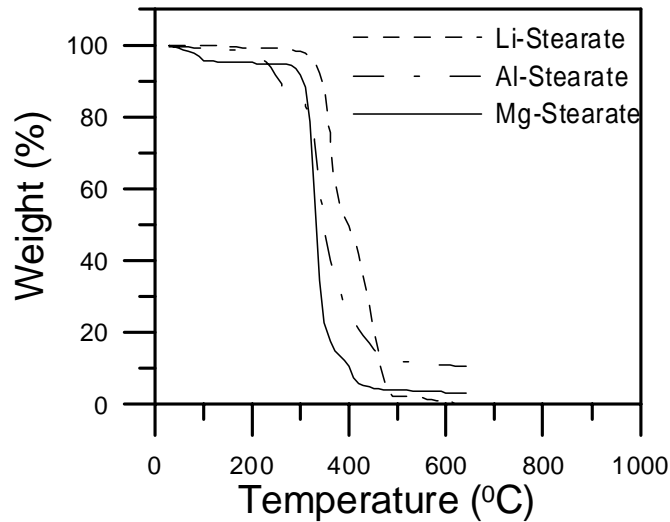


圖 4-30 硬脂酸鋰、硬脂酸鋁與硬脂酸鎂在氮氣中之熱重分析圖

在銅粉中添加不同含量潤滑劑(Acrawax)經乾壓燒結後，不管在氫氣氣氛或真空氣氛下，其燒結密度皆會隨添加量增加而降低，其原因是潤滑劑在高溫時會裂解而容易形成碳黑，雖然氫氣氣氛與真空氣氛中之殘留氣體皆仍可將碳黑反應掉，但是仍有部分碳黑殘留在銅粉表面而阻礙燒結緻密化，所以燒結後之碳含量會隨著添加量之增加而增加，如圖 4-26 所示。而導電度也會因為銅燒結體中的殘留碳含量之增加而降低。

4-5 結論

1. 以濕式混合法將銅粉(A635)分別與氧化鋁粉、硬脂酸鋁、硬脂酸鎂以及硬脂酸鋰等混合，經過乾壓成形、熱脫脂與燒結後提升燒結密度之效果，以硬脂酸鋰最佳，硬脂酸鋁次之，硬脂酸鎂最差，而氧化鋁粉應該是因分散不均與粒徑較大所以造成燒結密度只有些微提升。在此實驗中硬脂酸鋰、硬脂酸鋁、硬脂酸鎂與氧化鋁粉的最佳添加量分別為 1.0 wt%、0.5~1.0 wt%、1.0 wt% 與 0.3 wt%。
2. 在射出成形方面，只有硬脂酸鋰才有助於提高燒結密度，而其最佳添加量為 0.5 wt%，經過熱脫脂後剩下之氧化鋰的含量為 0.026 wt%(0.115 vol%)。
3. 在含有潤滑劑的乾壓成形試片中，較慢的熱脫脂速率會有較高的燒結後之相對密度，而且可以避免試片產生起泡或龜裂之現象。
4. 在相同的潤滑劑添加量下，試片在氫氣氣氛中燒結的殘留碳含量低於在真空氣氛(10^{-5} torr)下燒結。
5. 影響導電度的因素有燒結後之相對密度、殘留碳含量與氧含量。
6. 比較乾壓粉末冶金燒結曲線與射出成形燒結曲線，因為射出成形燒結曲線為兩段式燒結且同時降低在 950 °C 與 1050 °C 間的升溫速率，所以獲得較高燒結密度之銅試片，由此可知燒結曲線是提高燒結密度非常重要的參數。

第五章 以銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁之製程及散佈強化特性

5-1 文獻回顧

目前利用球磨製程來製作銅-氧化鋁複合粉大致可以分成兩種，一種是將銅粉與氧化鋁粉直接混合球磨而成，另一種是將銅鋁預合金粉經由高能量球磨法(機械合金法)製備而成。

5-1-1 球磨法製備銅-氧化鋁粉

目前最簡單的製作銅-氧化鋁複合粉的方法為直接將銅粉與氧化鋁粉混合後球磨，Hussain 與 Kit [125]發現利用高能量球磨法比低能量球磨法更容易提升 Cu-10 wt% Al₂O₃ (Cu-20.05 vol%Al₂O₃)混合粉燒結後之密度與硬度，但導電度方面卻反而較低，如圖 5-1 與 5-2 所示。因為高能量球磨法藉由重複的破裂與冷焊來造成銅粉與氧化鋁粉之粉末粒徑變小，所以可得到較高的燒結密度。而低能量球磨法卻不易造成粉末粒徑變小，所以其燒結密度較低。由於高能量球磨法也會造成銅基地的晶粒較小且氧化鋁強化顆粒分佈均勻，再加上其燒結密度較高，所以硬度也較高。而在導電度方面，由於晶界為電子散射中心，所以越多的晶界會造成導電度大幅下降，而且導電度也會隨著殘留應力或差排之增加而降低，故高能量球磨法(機械合金法)之燒結試片的導電度會下降[125, 126]。

另外，Guler 與 Evin [126]發現氧化鋁粉添加量為 4 wt%時有最佳之導電度，此實驗是利用行星式球磨機球磨混合再經過乾壓、燒結與鍛造所得之結果，而添加量多於或少於 4 wt%時，導電度都較低，如圖 5-3 所示。此外，添加氧化鋅粉以及氧化鈮粉於銅粉中也經行星式球磨機球磨混合後，也有相似的結果，如圖 5-3 所示。

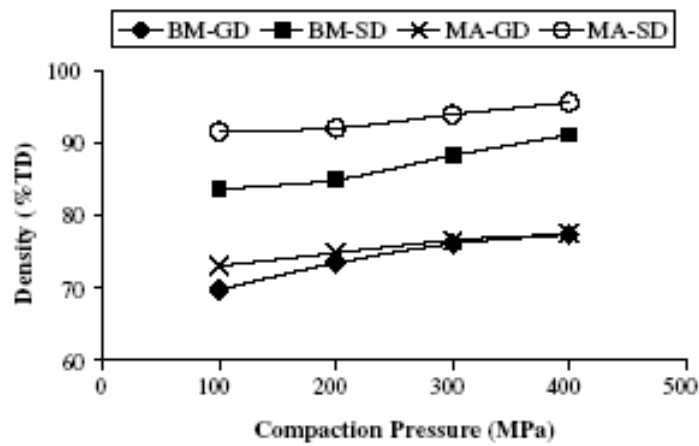


圖 5-1 成形壓力對燒結密度密度之影響，BM-GD 為低能量球磨之生胚密度，BM-SD 為低能量球磨之燒結密度，MA-GD 為高能量球磨之生胚密度，MA-SD 為高能量球磨之燒結密度[125]

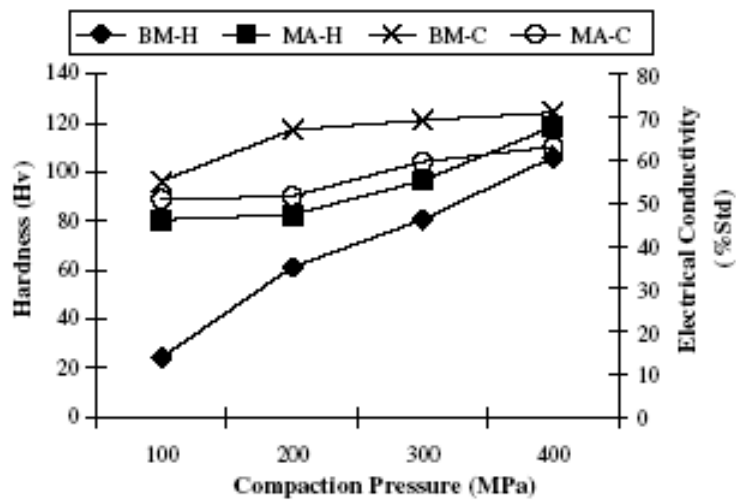


圖 5-2 成形壓力對燒結密度密度之影響，BM-H 為低能量球磨之硬度，MA-H 為高能量球磨之硬度，BM-C 為低能量球磨之導電度，MA-C 為高能量球磨之導電度[125]

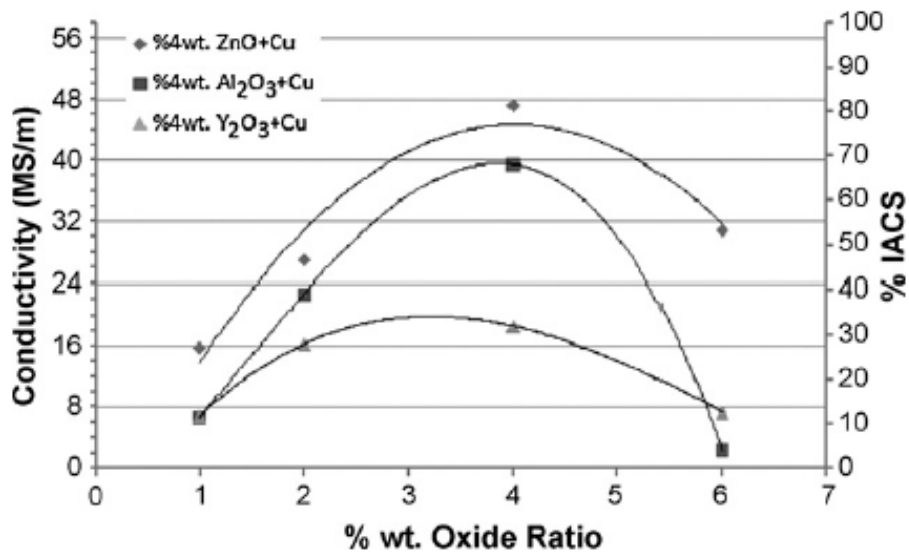


圖 5-3 氧化物添加量對導電度之影響[126]

然而 Rajkovic 等人[127]研究顯示電解銅粉與 3 wt% 氧化鋁粉經行星式球磨機球磨 5 小時後，再經過氫氣還原與熱壓成形，此試片的微硬度(Microhardness)可達到 1540 MPa，大約為電解銅粉經過相同製程後所測出之微硬度值(638 MPa)的 2.5 倍。但是將 Cu-3 wt% Al₂O₃ (Cu-6.52 vol% Al₂O₃)混合粉之熱壓試片放入 800°C 的氫氣氣氛中約 5 小時，其微硬度值會大幅下降至 549 MPa，此乃是球磨後之氧化鋁顆粒不夠細小以致不足以阻擋在 800°C 時晶界之移動。

亦有其他學者將銅粉與氧化鋁粉在高能量球磨時改用濕式法，並以丙酮當作溶劑，球磨後再經過乾壓成形與燒結製程。結果顯示燒結後試片的孔隙率會隨著添加之氧化鋁量增加而增加，也隨著成形壓力的減少而增加，但在硬度方面則隨著氧化鋁含量增加而增加，如圖 5-4 所示[128]。而觀察顯微組織時發現添加氧化鋁試片的晶粒尺寸皆小於純銅的晶粒尺寸，所以其硬度隨著氧化鋁含量增加是因晶粒細化之緣故[128]。此外，導電度方面則是隨著氧化鋁含量增加而減少，如圖 5-5 所示，且發現燒結溫度在 900°C 比 800°C 的導電度高，其原因是在 900°C 燒結後之晶粒尺寸較大，所以在 900°C 燒結後硬度值也較低 [126]。

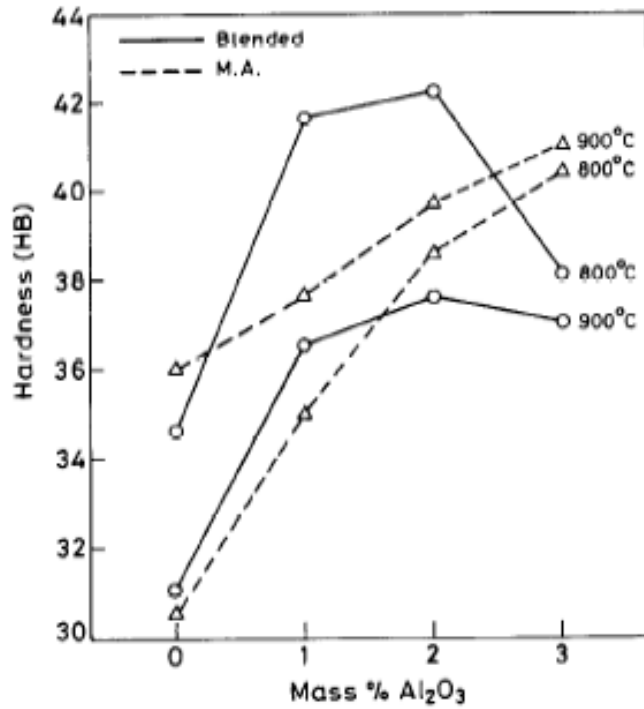


圖 5-4 氧化鋁添加量對硬度之影響，Blended 為乾式低能量球磨，MA 為濕式高能量球磨[128]

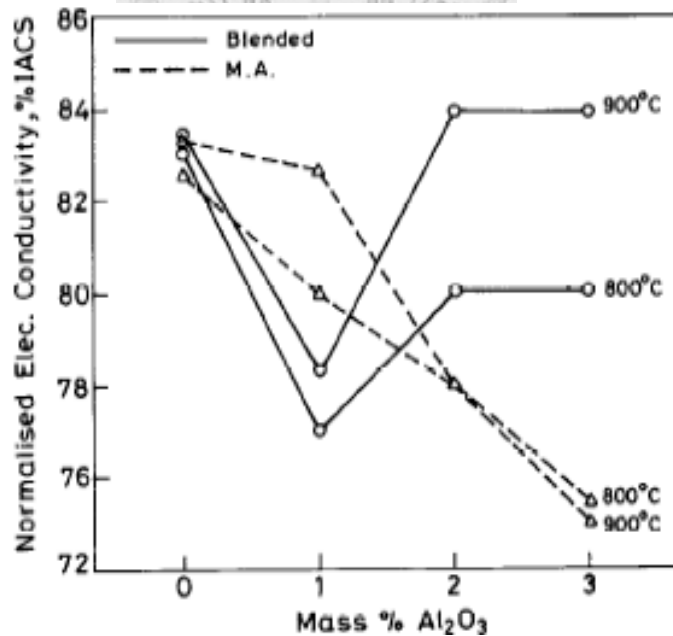
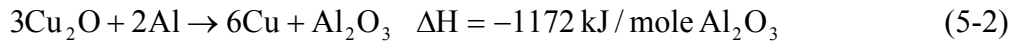
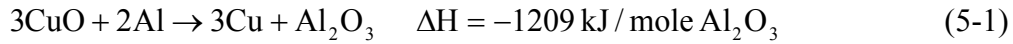


圖 5-5 氧化鋁添加量對導電度之影響，Blended 為乾式低能量球磨，MA 為濕式高能量球磨[128]

另外，Venugopal 等人[70]成功地利用反應球磨法將 CuO/Cu₂O 與 Al 合成為含有奈米級氧化鋁之 Cu-Al₂O₃ 複合粉，主要是將乾式球磨改為以甲苯為溶劑之濕式球磨，由於乾式球磨時 CuO/Cu₂O 與 Al 會產生大量的放熱反應，而其反應過程中的焓如下所示：



當球磨之溫度過高或反應速度太快時容易造成自發性燃燒反應，不僅會有危險也不適用於製作大量的粉末[70,129]。因此將乾式混合改為濕式混合，使得原本的自發性燃燒反應轉換成漸進式反應，可以成功地製備 Cu-Al₂O₃ 複合粉[70]。除此之外，也發現當添加過量的鋁與氧化銅作反應球磨時有助於增加反應速率，但是當添加過量的鋁於氧化亞銅中作反應球磨時反應速率卻無明顯的增加[70]。

Das 等人[129]認為在 CuO/Cu₂O 與 Al 反應球磨時利用機械合金法(高能量球磨法)可以持續地發生還原反應，而有助於使得 CuO/Cu₂O 還原成 Cu 的速度增快，此乃因粉末會反覆的破裂與冷焊而生成許多新的界面，而縮短原子擴散的距離。此外，機械合金法也會造成高缺陷密度，而加速原子有效的移動，因此提升還原反應速度。

由上述可知，高強度之 Cu-Al₂O₃ 複合材料，需要非常細小的氧化鋁均勻分佈在銅基地中，此氧化鋁顆粒的粒徑最好是在奈米級範圍內[129]。

5-1-2 以銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁之製程

Liang 等人[74]曾提出利用高能量球磨法(機械合金法)來改善製備銅-氧化鋁複合粉之內部氧化製程的缺點，其優點為可以大幅縮短內部氧化時間而降低製作之成本。其方法是先將 75 μm 銅粉與 100 μm 鋁粉利用高能量球磨法製作出 Cu-0.8 wt%Al (Cu-3.32 vol%Al₂O₃)之預合金粉末，再將此預合金粉末與 55 μm 之

氧化亞銅粉一起高能量球磨。接著將此粉末經乾壓成形後放入真空度為 $0.2\sim 0.8\times 10^{-2}$ Pa ($1.5\sim 6.0\times 10^{-5}$ torr)之真空爐中，並且升溫至 950°C 作內部氧化，最後在銅基材中可發現平均粒徑約 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之球形的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 顆粒[74]。除此之外，當內部氧化時間在 1 個小時內，硬度與導電度會隨著時間增加而提高，但是當時間超過 1 個小時，硬度反而隨時間增加而降低，導電度則仍些微增加。此現象是因為氧化時間增加會使晶粒成長的驅動力超過氧化鋁顆粒阻止晶界移動之能力，造成銅之晶粒成長導致硬度降低，相對地也有助於粉末頸部成長而提高燒結緻密性，進而提高導電度[74]。高能量球磨法之所以可以減少內部氧化時間的原因是粉末的粒徑由微米級磨細成奈米級，大幅提高粉末之間的有效接觸面積，加速內部氧化反應速度[74]。另外也發現增加升溫速率會明顯的提高試片之導電度與硬度，但升溫速率超過 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 則導電度與硬度都隨之增加而降低 [65]。

Liang 等人[73]也比較不同鋁含量之銅鋁預合金粉經過高能量球磨、乾壓成形與內部氧化後對於硬度與導電度之影響，結果發現當鋁含量為 0.8 wt% 有最高的硬度值(74 HB)，而導電度則為 75% IACS，如圖 5-6 所示。此外，從圖 5-6 中可知導電度會隨著鋁含量增加而減少。這是因為鋁在球磨過程中並未完全氧化成氧化鋁，所以仍須經過內部氧化過程才能將所有的鋁完全形成氧化鋁。

另外，Ying 與 Zhang[68]也成功地利用高能量球磨法(機械合金法)成功製作出 Cu-20 vol% Al_2O_3 之奈米材料，此方法與 Liang 等人[74]製作上不同之處是將氧化亞銅粉改為氧化銅粉，並且在氬氣氣氛下作球磨，以避免 Cu-Al 預合金粉之銅發生嚴重氧化，最後再將粉末經過乾壓成形再放入氬氣氣氛下在 900°C 燒結 4 小時。Cu/ Al_2O_3 金屬基複合物擁有銅的高導電性與高熱傳性以及氧化鋁之高強度、高溫穩定性與化學穩定性等特性，並且當氧化鋁顆粒越小時，此複合物會有越高之破裂韌性。從 X-ray 的繞射圖可知銅粉與鋁粉經過高能量球磨 2 小時後其鋁之峰值就消失，此現象意味著銅鋁預合金粉開始形成。再由 DSC 的數據可知，當高能量球磨 8 小時後放熱峰幾乎都消失，此表示所有的銅粉與鋁粉都已經完全

形成銅鋁預合金粉。當銅鋁預合金粉與氧化銅粉高能量球磨 4 小時，由 X-ray 繞射圖中的 Cu{111} 峰值之移位推知此時銅的晶格常數已經恢復至原來純銅的晶格常數值，而且氧化銅的峰值也消失了，所以推得氧化銅粉已經與銅鋁預合金粉發生反應而形成純銅與氧化鋁等兩相。但是卻無法從 X-ray 繞射圖中發現任何氧化鋁之峰值，只有銅之峰值出現，此可能是因為氧化鋁顆粒太小所導致。最後再將此粉末在 900°C 的氫氣中燒結 4 小時，可從 X-ray 繞射圖中發現氧化鋁的峰值出現，但其峰值很小與此粉末所含的 20 vol% Al₂O₃ 之比例不合，推測其原因應該是氧化鋁顆粒仍然太小且鑲埋在銅基材中而不易測得。

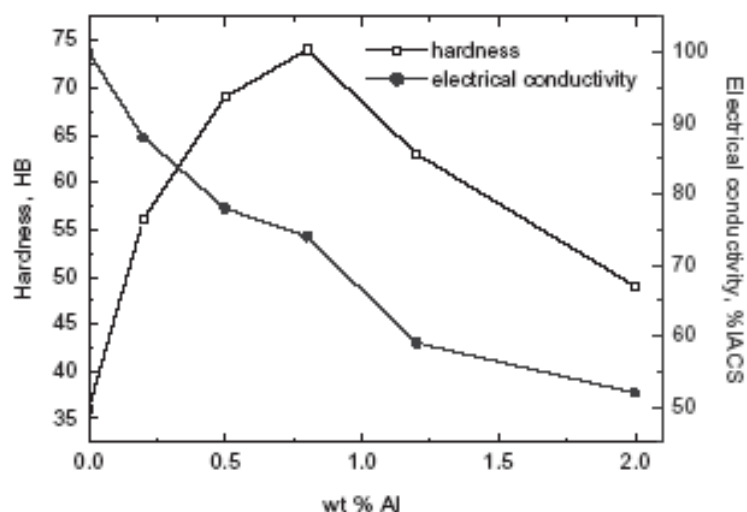


圖 5-6 不同鋁含量之銅鋁預合金粉對硬度與導電度之影響[73]

Rajkovic 等人[67]比較銅鋁混合粉與銅鋁預合金粉經高能量球磨後之差異，在 Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃) 預合金粉之平均粒徑為 30 μm 而 Cu-3 wt% Al₂O₃ (Cu-6.52 vol%Al₂O₃) 混合粉中銅粉與氧化鋁粉的平均粒徑分別為 30 μm 與 0.75 μm。接著將粉末在空氣下利用行星式球磨機球磨 20 小時，再放入 400°C 的氫氣中還原一小時，有助於將銅粉氧化的部分消除。最後將此兩種粉經過 800°C 的氫氣氣氛下熱壓一小時，其熱壓的壓力為 35 MPa。在相同球磨製程下，Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃) 預合金粉的熱壓後密度可達到理論密度的 95.5%，而

Cu-3 wt% Al₂O₃ (Cu-6.52 vol%Al₂O₃)混合粉的熱壓後密度則只有理論密度的 82.8%，此兩者的密度皆無法達到理論密度的 100%。

在微硬度測試方面，不管 Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃)預合金粉或是 Cu-3 wt% Al₂O₃ (Cu-6.52 vol%Al₂O₃)混合粉經熱壓後的微硬度皆隨著球磨時間增加而增加，兩者之最高微硬度皆發生在球磨時間介於 5 至 10 小時間，若再延長球磨時間所增加微硬度不多所以可以忽略，如圖 5-7 所示[67]。而微硬度增加的原因是細小的氧化鋁散佈在銅基地中形成晶粒細化[67]。儘管 Cu-1wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃)預合金粉最後生成的氧化鋁含量低於 Cu-3 wt%Al₂O₃ (Cu-6.52 vol%Al₂O₃)混合粉，但是在相同球磨時間下預合金粉熱壓後的微硬度皆高於混合粉，此乃因不同的氧化鋁粒徑以及不同的氧化鋁顆粒間距所造成[77]。另外，觀察熱壓後之顯微結構，發現在不同球磨時間下 Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃)預合金粉的晶粒皆小於 Cu-3 wt% Al₂O₃ (Cu-6.52 vol%Al₂O₃)混合粉，尤其是 Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃)預合金粉熱壓後試片可以發現氧化鋁顆粒均勻散佈在銅之基地中，而且大部分的氧化鋁之粒徑近似或小於 100 nm，由此可知在銅基地中奈米級的氧化鋁顆粒扮演著較佳的強化參數[67]。除此之外，也有前人研究發現在高能量球磨 Cu-Al 預合金粉時，鋁與空氣中的氧反應會形成奈米級的氧化鋁顆粒，其粒徑大部分都小於 100 nm[102,130]。

當將熱壓後之試片暴露在 800°C 的氫氣氣氛下 5 小時，Cu-1 wt%Al (Cu-4.13 vol%Al₂O₃)預合金粉的晶粒成長比例較小，這是因為奈米級氧化鋁顆粒比微米級的氧化鋁顆粒更有效率的阻礙晶粒成長，所以其微硬度值幾乎是純銅的兩倍。而導電度方面則有些提升，此乃是因為晶粒有所成長[67]。

Rajkovic 等人[69]又比較 Cu-5 wt%Al₂O₃ (Cu-10.62 vol% Al₂O₃)混合粉與 Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃)預合金銅粉經過相同的製程後。在微硬度方面，球磨後 Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃)預合金粉之熱壓試片高於電解銅粉之熱壓試片，兩者相差約 3.6 倍，而此增加微硬度也是由於細小的氧化鋁顆粒散佈而造成晶粒細化的緣故[69]。

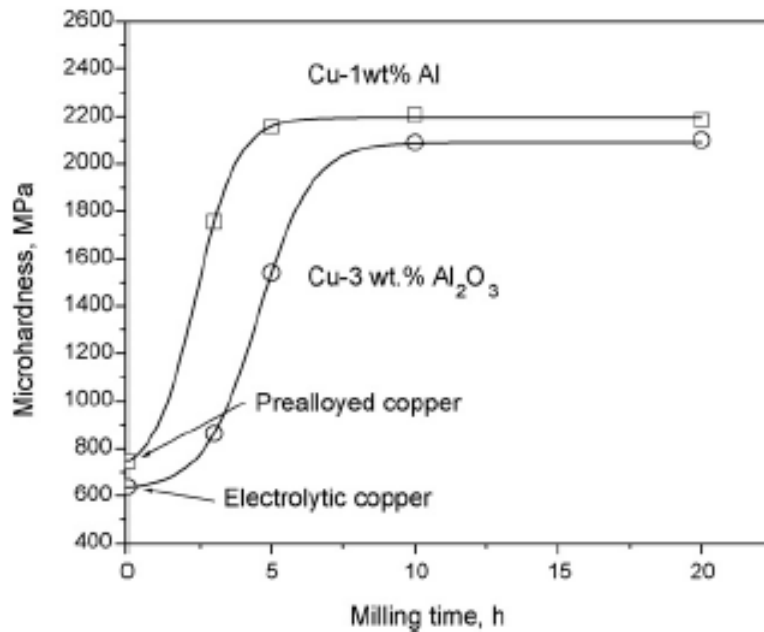


圖 5-7 不同球磨時間對於微硬度之影響[67]

不管 Cu-5 wt%Al₂O₃ (Cu-10.62 vol% Al₂O₃)混合粉與 Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃)預合金粉，熱壓後之微硬度隨著球磨時間的增加而增加，而最高的硬度皆發生在粉末球磨 5 小時，當球磨超過 5 小時其硬度會隨球磨時間而下降，如圖 3-5 所示[69]。此外，在導電度方面，Cu-5 wt%Al₂O₃ (Cu-10.62 vol% Al₂O₃)混合粉與 Cu-2.5 wt%Al (Cu-9.85 vol% Al₂O₃)預合金粉經由行星式球磨機球磨 20 小時後再經過熱壓後，其導電度分別為 88%與 70 %IACS，而未球磨粉經熱壓後之導電度分別為 60 %與 23 %IACS%，如表 3-2 所示[69]。由此可知粉末大小與粉末的間距都對導電度有極大的關係，因為當銅基材中的氧化鋁顆粒數量增加表示顆粒與基材間所形成的界面數也會增加，而這些界面被認為是造成額外電子散射的來源，所以導致導電度下降[69]，然而在銅基材中出現固溶鋁時也會造成導電度大幅降低[69]。

Das 等人[129]也提出將氧化銅粉與銅鋁預合金粉一起在空氣中乾式球磨 10 小時，可以逐漸形成奈米氧化鋁顆粒。但是以甲苯為溶劑使用濕式球磨時卻無此

效果，即使球磨速度由 300 rpm 增加至 500 rpm。然而將濕式球磨後之粉經過熱處理也會產生銅-奈米氧化鋁之複合粉。

綜合前述關於高能量球磨法製作銅-氧化鋁複合粉末的研究，依文中出現順序整理於表 5-1。由此表可知主要的球磨方式可分成乾式與濕式兩種，而所使用的原料則分成四類，分別為銅粉(Cu Powder)加上氧化鋁粉(Al_2O_3 Powder) [67,69,70,125,126,127,128]，銅粉(Cu Powder)/氧化銅粉(CuO Powder)/氧化亞銅粉(Cu_2O Powder)加上鋁粉(Al Powder)[68,70,73,129]、銅鋁預合金粉(Cu-Al Powder) [67,69,130]以及銅鋁預合金粉(Cu-Al Powder)加上氧化銅粉(CuO Powder)/氧化亞銅粉(Cu_2O Powder) [68,74,129]等。但在銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁複合粉之製程中主要使用銅鋁預合金粉，因為若將銅粉與鋁粉直接球磨形成銅鋁預合金粉時，會放出很大的熱量而使溫度與氧化還原反應速度提高，所以容易發生自燃反應，而 Cu-Al 預合金粉與氧化銅粉/氧化亞銅粉球磨時就不會發生自燃反應。

由上述可知，在銅-鋁母合金粉製作銅-氧化鋁之製程主要可分成兩種，第一種是在惰性氣氛下或以甲苯為球磨介質將 Cu-Al 預合金粉與氧化銅粉或氧化亞銅粉經由高能量球磨所製得，由於鋁的活性大，容易與氧化劑中的氧發生反應而生成氧化鋁[67,68,70,129]。第二種是直接空氣中高能量球磨 Cu-Al 預合金粉，此時 Cu-Al 預合金粉之鋁容易與空氣中的氧發生氧化反應[67,69,102,130]而形成細小的奈米氧化鋁顆粒[69]。上述兩種製程所製得之銅-氧化鋁複合粉末仍須經過單向熱壓或擠出成形等加工以達到最高密度及最佳的氧化鋁之分佈，如此才能形成散佈強化銅。

表 5-1 前人使用球磨法製作 Cu-Al₂O₃ 複合粉之比較

作者[參考文獻]	預合金粉/混合粉	濕混/乾混	球磨介質/氣氛	球磨後之製程	氧化鋁尺寸	密度/硬度/導電度
Hussain 與 Kit [125]	Cu 粉+10 wt% Al ₂ O ₃ 粉	---	---	乾壓成形與燒 結製程	---	94 % , 116 HV , 70 %IACS
Guler 與 Evin [126]	Cu 粉+4 wt% Al ₂ O ₃ 粉	乾混	氫氣	乾壓成形、燒結 製程與鍛造製 程	---	69 %IACS
Rajkovic 等人[127]	Cu 粉+3 wt% Al ₂ O ₃ 粉	乾混	空氣	氫氣還原與熱 壓成形	---	微硬度: 2440 MPa
Upadhyaya 與 Upadhyaya [128]	Cu 粉+0-3 wt% Al ₂ O ₃ 粉	濕混	丙酮	乾壓成形與燒 結製程	---	41 HB , 83 %IACS
Venugopal 等人[70]	CuO 粉+Al 粉	濕混	甲苯	---	---	---
	Cu ₂ O 粉+Al 粉	濕混	甲苯	---	---	---
	Cu 粉+20-35 wt% Al ₂ O ₃ 粉	濕混	甲苯	---	---	---

(續前頁) 表 5-1 前人使用球磨法製作 Cu-Al₂O₃ 複合粉之比較

作者[參考文獻]	預合金粉/混合粉	濕混/乾混	球磨介質/氣氛	球磨後之製程	氧化鋁尺寸	密度/硬度/導電度
Das 等人[129]	Cu 粉+ Al 粉=Cu-6.5wt%Al	濕混	甲苯	---	---	---
	CuO 粉+ Al 粉	濕混/乾混	甲苯/空氣	---	200-500 nm	---
	CuO 粉+ Cu-6.5wt%Al 粉	濕混/乾混	甲苯/空氣	---	10-30 nm	---
Liang 等人[74]	Cu-0.8 wt%Al 粉+Cu ₂ O 粉	---	---	乾壓成形與內 部氧化製程	0.5~0.8 μm	76 HB, 72 %IACS
Liang 等人[73]	Cu 粉+0.2-3.0 wt%Al 粉	---	---	乾壓成形與內	---	Cu-0.8 wt%Al 有最佳之硬度 (74 HB)與導電度(75 %IACS)
	Cu-Al 粉+Cu ₂ O 粉	---	---	部氧化製程		
Ying 與 Zhang[68]	Cu 粉+ Al 粉	乾混	氬氣	乾壓成形與燒	---	---
	Cu-Al 粉+CuO 粉	乾混	氬氣	結製程	<200 nm	---
Rajkovic 等人[67]	Cu-1 wt%Al 粉	乾混	空氣	還原製程與熱 壓製程	100 nm	95.5 %, 微硬度:2185 MPa , 37.1 %IACS
	Cu 粉+ 3 wt% Al ₂ O ₃ 粉	乾混	空氣		---	82.8 %, 微硬度:2100 MPa , 45.4 %IACS

(續前頁) 表 5-1 前人使用球磨法製作 Cu-Al₂O₃ 複合粉之比較

作者[參考文獻]	預合金粉/混合粉	濕混/乾混	球磨介質/氣氛	球磨後之製程	氧化鋁尺寸	密度/硬度/導電度
Rajkovic 等人[69]	Cu-2.5 wt%Al 粉	乾混	空氣	還原製程與熱	---	微硬度:2200 MPa, 70 %IACS
	Cu 粉+5 wt% Al ₂ O ₃ 粉	乾混	空氣	壓製程	---	微硬度:1050 MPa, 88 %IACS
Rajkovic 與 MitKov[130]	Cu-1.0-3.5 wt%Al 粉	乾混	空氣	還原製程與熱 壓製程	---	Cu-3.5 wt%Al 有最佳之微硬 度(3060 MPa)



5-2 實驗方法

本實驗的目的是利用高能量球磨法將銅鋁合金粉製作成銅-氧化鋁粉，期望能應用於傳統粉末冶金之乾壓、燒結製程，提高粉末冶金零件的燒結密度、硬度及強度。實驗設計分成兩部分，第一部份是使用高能量球磨法來製作成銅-氧化鋁粉，並且探討高能量球磨製程參數對粉末特性之影響。第二部分選取不同的氧化鋁含量之銅-氧化鋁粉，經由乾壓成形與燒結製程，比較燒結密度、硬度與導電度等性質，找出最佳的氧化鋁含量。上述兩部分之實驗流程如圖 5-8 所示。

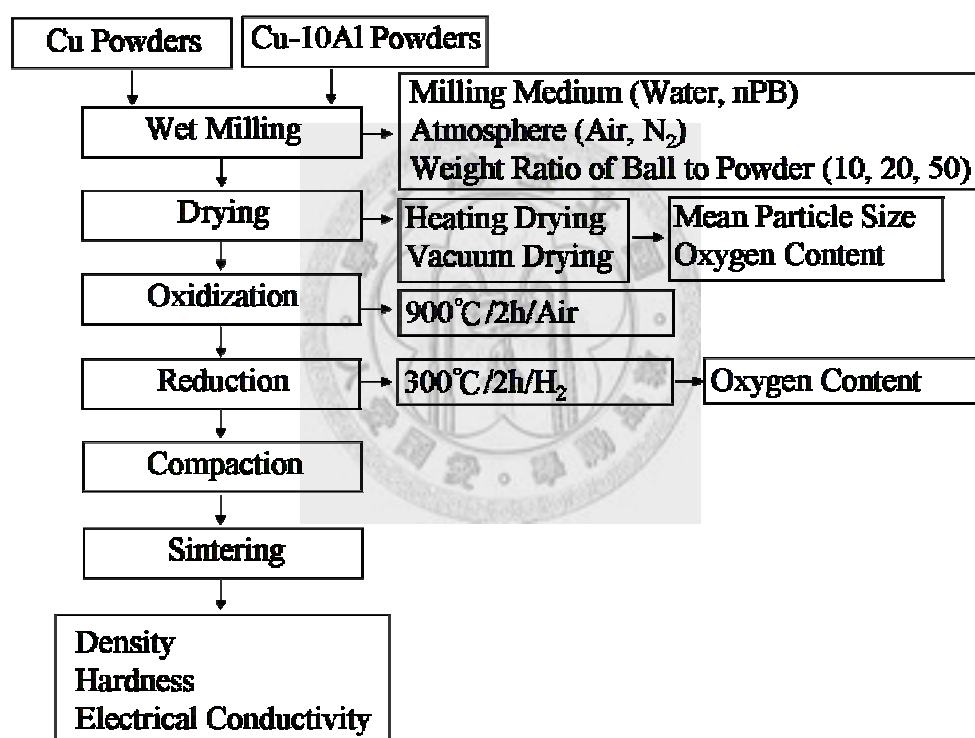


圖 5-8 銅-氧化鋁粉末製作流程圖

5-2-1 粉末製備-高能量球磨法

本實驗以高能量球磨機(Attritor)進行濕式研磨，如圖 5-9 所示，所使用的料桶與磨球之材質皆為氧化鋯，料桶容量為 250 ml，磨球直徑則為 2mm，而攪拌棒之軸心為不銹鋼材質但外層以鐵弗龍(Teflon)包覆，其橫向直徑 7 mm 的研磨棒

也為氧化鋁之材質。研磨時先添加入液體，再添加所需之粉末，設定之轉速為 500 rpm，然後調整磨球與粉末之重量比與球磨時間，來得到所需的粉末。

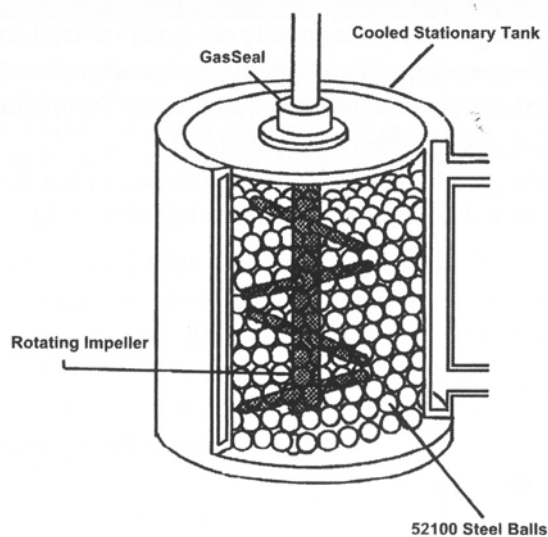


圖 5-9 高能量球磨機(Attritor)之示意圖[131]

5-2-2 粉末冶金試片製備

5-2-2-1 原料

本實驗中主要的原料有兩種，分別為銅粉(A635)與銅鋁合金粉(Cu-10Al)。銅粉的外觀與粉末特性在第三章中已經提過，如圖 3-16 與表 3-10 所示。而銅鋁合金粉的外觀、粉末特性與粉末成分分析，如圖 5-10 與表 5-2 所示。

5-2-2-2 成形方式

本實驗中之成形方式為乾壓成形，其方法請參考 3-2-4-2 小節。

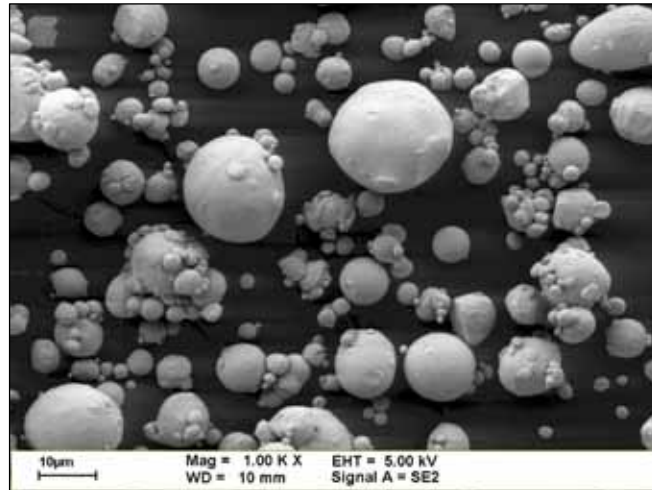


圖 5-10 銅鋁合金粉粉末外觀

表 5-2 銅鋁合金粉之粉末特性

Supplier	Osprey Sandvik
Designation	Cu10Al
Particle Size (Laser Light Scattering Method)	
D ₁₀ (μm)	6.8
D ₅₀ (μm)	11.8
D ₉₀ (μm)	20.3
Apparent Density (g/cm ³)	3.39
Tap Density (g/cm ³)	4.00
Oxygen Content (wt%)	0.057
Chemistry	
Al (wt%)	11.730
Fe (wt%)	0.053
Cr (wt%)	0.045
Ni (wt%)	0.022
B (wt%)	0.013
Cu (wt%)	Bal.

5-2-2-3 燒結製程

本實驗的燒結製程參數有兩種，第一種為請參考 3-2-5 小節，另一為銅粉之較佳燒結曲線，其燒結後之相對密度可達到 95%，主要是在發生氫脆的溫度之區間，改以較慢的升溫速率使水蒸氣得以逸出而減少氫脆現象的發生，所以在 400°C 與 950°C 之間的升溫速率由每分鐘 10°C 改為每分鐘 5°C，而在 400°C 以下仍採每分鐘 10°C 之升溫速率，燒結溫度設定在 950°C，並且持溫 3 小時，最後爐冷至室溫，如圖 5-11 所示。

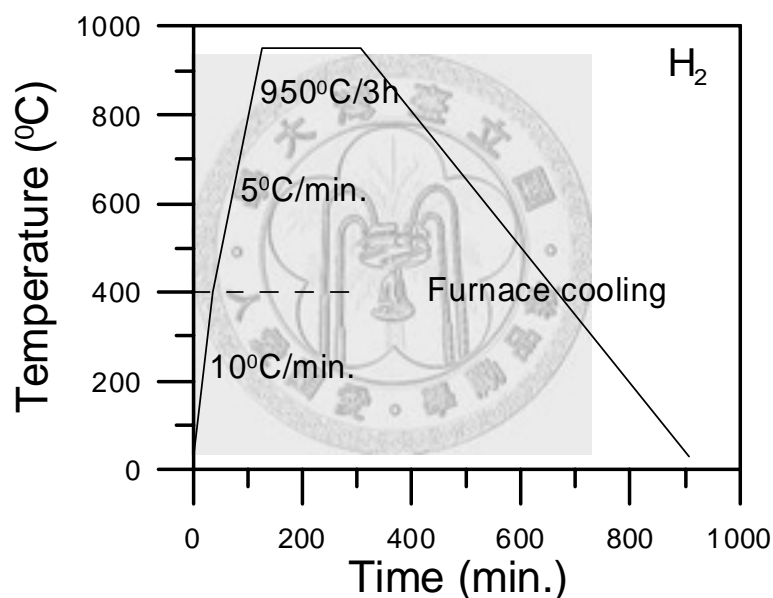


圖 5-11 燒結曲線

5-2-3 粉末特性分析

5-2-3-1 鋁離子定量分析

鋁離子定量分析請參考 3-2-3-1 小節。

5-2-3-2 雜質元素定量分析

雜質元素定量分析請參考 3-2-3-2 小節。

5-2-3-3 氧含量分析

氧含量分析請參考 2-2-7 小節。

5-2-3-4 粉末粒度分析

粉末粒度分析請參考 2-2-9 小節。

5-2-4 試片分析

5-2-4-1 燒結密度測試

燒結密度測試請參考 2-2-2 小節。

5-2-4-2 硬度測試

硬度測試請參考 3-2-6-2 小節。



5-2-4-3 金相實驗

金相實驗請參考 3-2-6-3 小節。

5-2-4-4 導電率測試

導電率測試請參考 3-2-6-4 小節。

5-2-5 實驗儀器

以下為所有主要測試儀器之廠牌、型號及生產地

1. 高能量球磨機 (01HD Lab Attritor, Union Process Inc., Akron, Ohio, USA)
2. 感應耦合電漿原子放射光譜儀 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, Optima 2000 DV, Perkin Elmer Inc., Norwalk, Connecticut, USA)
3. 雷射粒徑分析儀 (LS Particle Size Analyzer, LS-230, Coulter Co., Hialeah, Florida, USA)
4. 電子顯微鏡 (Field Emission SEM, LEO 1530, LEO Electron Microscopy Co., Cambridge, England)
5. 光學顯微鏡 (Optical Microscope, Nikon Microphot-FXA Microscope, Nikon Inc., Tokyo, Japan.)
6. 氧氮分析儀 (Oxygen/ Nitrogen Analyzer, LECO TC-136, LECO Co. St. Joseph, Michigan, USA)
7. 金屬導電率測定儀 (Electrical Conductivity Measurement, Sigmascope SMP-10, Fischer, Germany)
8. 洛式硬度計 (Hardness Test Machine, ARK-600, Mitutoyo Co., Tokyo, Japan)
9. X-ray 繞射儀 (X-ray Powder Diffractometry, XRD, X' Pert PRO, PANalytical, Almelo, Netherlands)
10. 三度空間混合機 (Shaker Mixer, Turbula Type T2C, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik, Basel, Switzerland)

5-3 實驗結果

5-3-1 銅-氧化鋁粉末製備

本實驗先針對高能量球磨法的製程參數，如球磨介質的含量、球磨介質的種類與保護氣氛對粉末的平均粒徑、粉末形狀與氧含量等特性之影響做較為深入的探討。

5-3-1-1 球磨介質的含量對粉末特性之影響

在本實驗中先使用純銅粉與銅鋁合金粉調配出 Cu-10 wt%Cu-10Al 的粉末，接著選用兩種球磨介質，分別為去離子水與正溴丙烷(n-Propyl Bromide, nPB)，首先以去離子水當作球磨介質，比較不同含量的去離子水對粉末平均粒徑之影響，並固定磨球與粉末之重量比為 20:1 以及球磨時間為 30 小時。結果顯示隨著球磨介質含量越高，球磨後粉末平均粒徑越大，如圖 5-12 所示。此乃因球磨介質含量越多表示粉末與磨球間碰撞機率越小，所以粉末表面加工硬化程度不足達到可以破裂的程度，平均粒徑反而比未球磨前大。

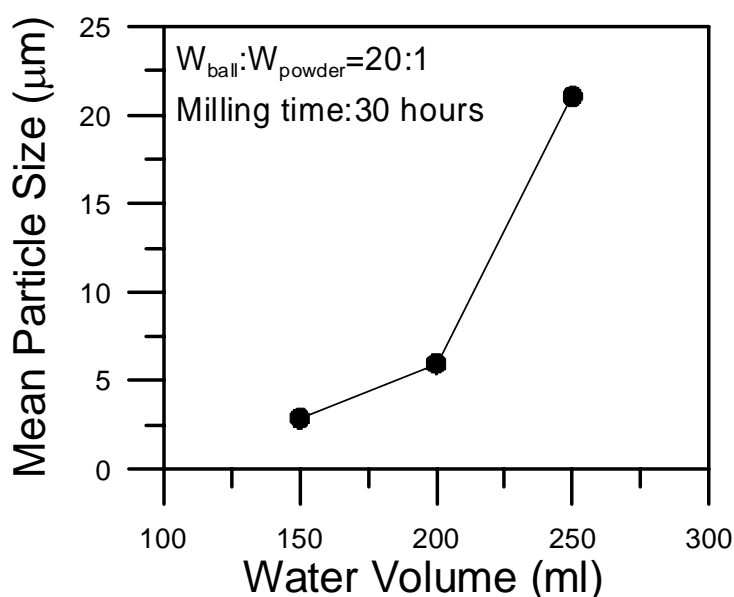
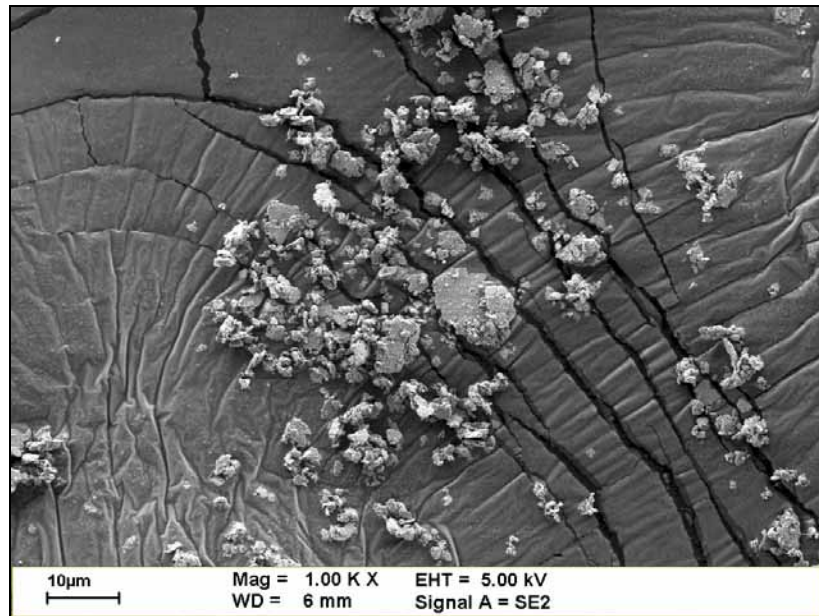
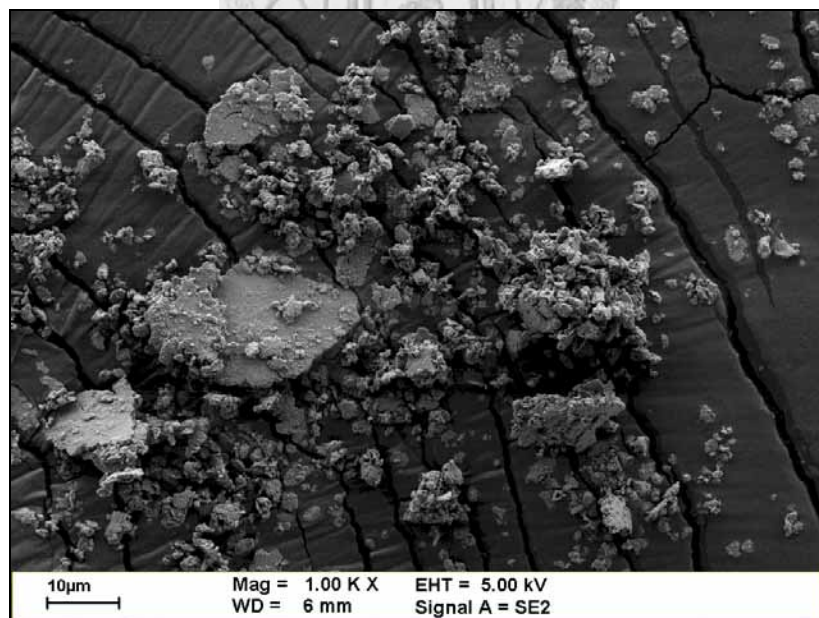


圖 5-12 不同含量的球磨介質對平均粒徑之影響

從球磨後之粉末外觀可以證實上述的說法，當球磨介質含量為 150 ml 時粉末形狀呈現不規則的顆粒狀，但仍有少許的扁平狀，而球磨介質含量增加至 250 ml 時粉末形狀則多為扁平狀，如圖 5-13 所示。

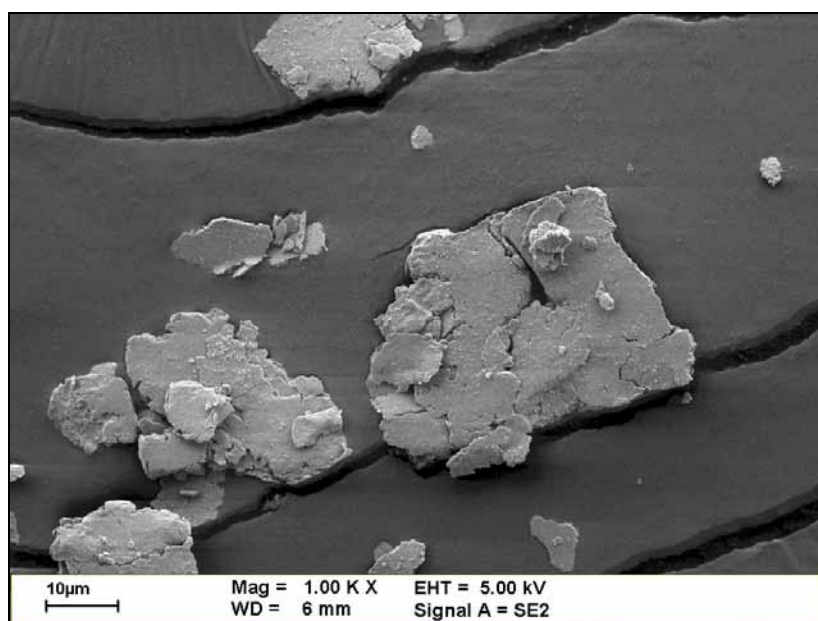


(a)



(b)

圖 5-13 不同球磨介質含量對粉末外觀之影響(a)150 ml，(b)200 ml，
(c)250 ml



(c)

(續前頁)圖 5-13 不同球磨介質含量對粉末外觀之影響(a)150 ml，
(b)200 ml，(c)250 ml

5-3-1-2 不同的球磨介質與氣氛對粉末特性之影響

比較去離子水與正溴丙烷兩種球磨介質分別在空氣與保護氣氛(氮氣)中對平均粒徑之影響，如圖 5-14 所示。在空氣下粉末分別在兩種球磨介質經高能量球磨，其平均粒徑都隨著球磨時間而減少。但在氮氣下粉末在兩種球磨介質經高能量球磨，平均粒徑都隨著球磨時間而增加。

藉由分析球磨後粉末的氧含量，發現在氮氣下經高能量球磨的粉末不管球磨介質為去離子水或是正溴丙烷，球磨 30 小時後氧含量仍都小於 2 wt%，而且不會隨著球磨時間增加而增加，如圖 5-15 所示。但若是在空氣下則氧含量會隨著球磨時間增加而增加，表示與空氣接觸越久越容易造成球磨中的粉末氧化，而且在去離子水中經高能量球磨的粉末的氧含量高於在正溴丙烷，此可能是因為去離子水本身的溶氧量提供氧讓球磨中的粉末發生氧化，所以乾燥後測得之氧含量較高。

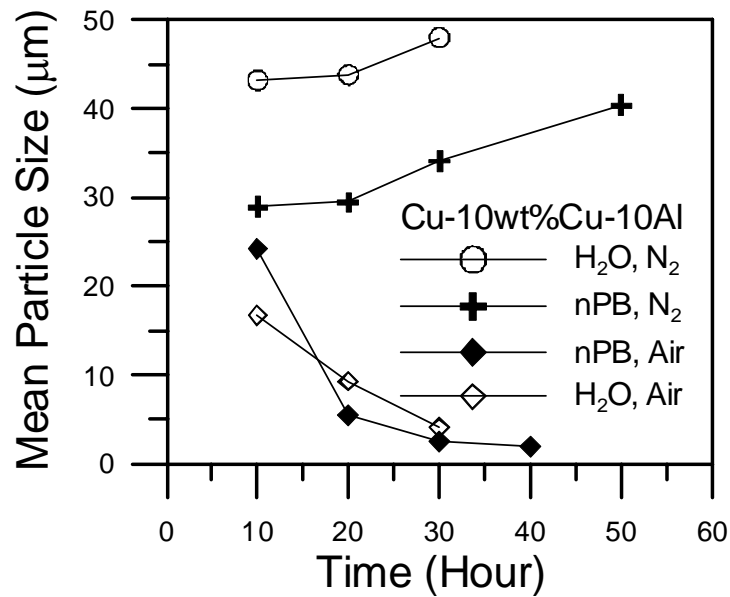


圖 5-14 不同球磨介質對粉末平均粒徑之影響

由以上的數據可知，當球磨的粉末氧含量很低時，銅的本身延性極佳而不易發生粉末破裂所以平均粒徑隨著球磨時間增加而增加。相反地，當球磨的粉末氧含量很高時，表示銅粉表面生成氧化層造成延性變差，所以容易使粉末破裂而細化。可是氧含量高時並不利於燒結製程，容易造成試片膨脹現象發生，而導致燒結後密度降低。因此希望球磨後之粉末氧含量能低於 5 wt% 以下，而粉末平均粒徑能與純銅粉(A635)相近，約 13.5 μm。

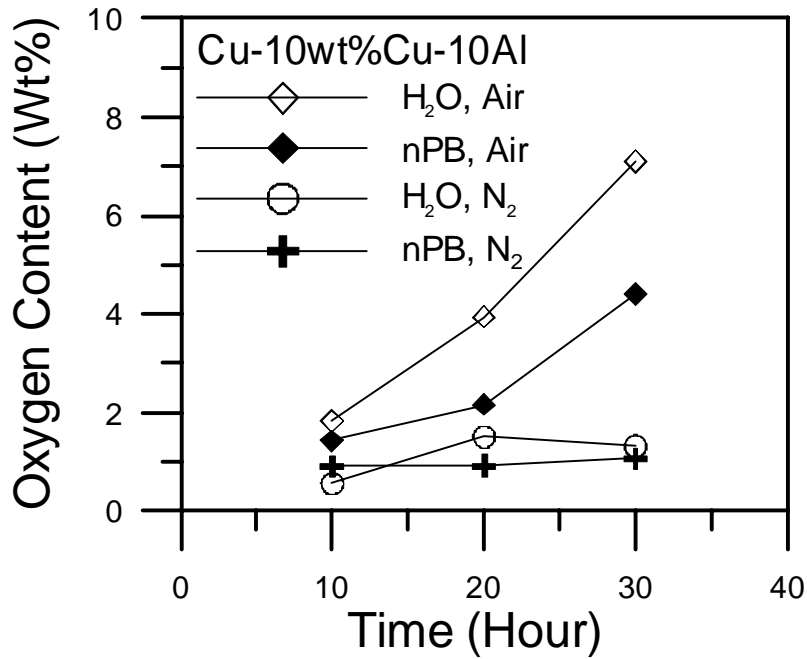


圖 5-15 不同球磨介質與保護氣氛對高能量球磨後粉末氧含量之影響

本實驗最後選擇正溴丙烷當作球磨介質並嘗試先在空氣下球磨 10 小時，再改用氮氣繼續球磨 20 小時，其目的是先讓粉末在空氣中增加氧含量，有助於粉末細化，然後改以氮氣保護來避免粉末的氧含量增加。圖 5-16 顯示平均粒徑隨著球磨時間增加而減少，而當球磨 30 小時後之平均粒徑約 9.3 μm ，介於在空氣與氮氣下球磨 30 小時後之平均粒徑，此值也與純銅粉之平均粒徑較為接近。由圖 5-17 可知球磨後粉末之氧含量隨著球磨時間增加而增加，即使球磨 30 小時後粉末的氧含量仍低於 4 wt%，遠小於在空氣下作高能量球磨，如圖 5-15 所示。

而球磨 30 小時後粉末的外觀為細小的扁平狀，並非顆粒狀，如圖 5-18 所示。但後續經過高溫氧化與低溫還原，仍有機會將粉末的形狀改變成顆粒狀。

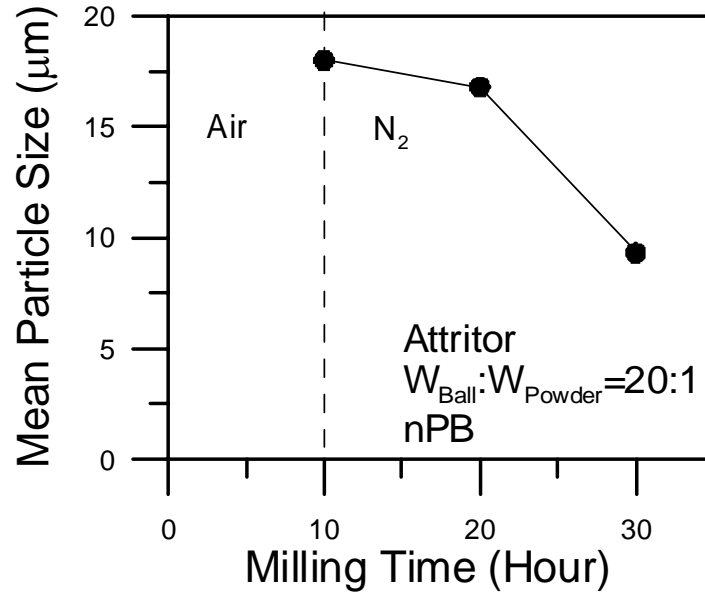


圖 5-16 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末浸入 nPB 中先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之平均粒徑變化

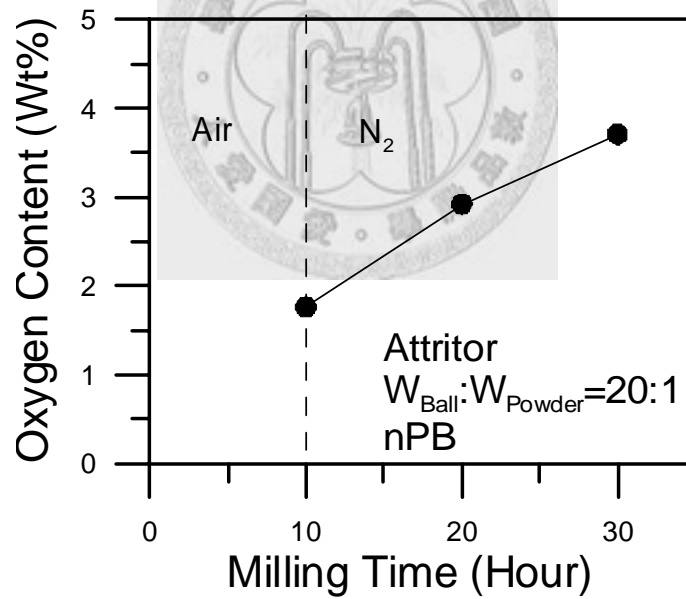


圖 5-17 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末浸入 nPB 中先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之氧含量變化

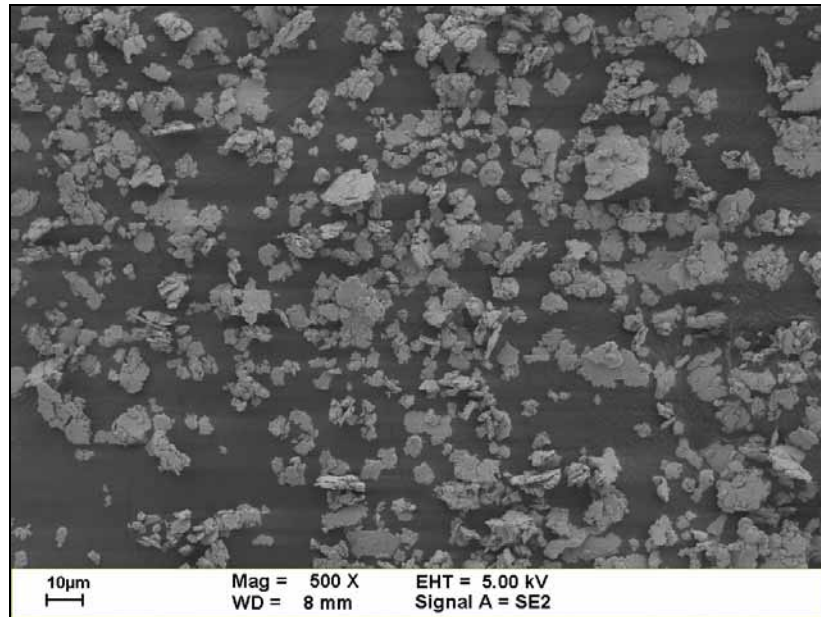


圖 5-18 Cu-10 wt%Cu-10Al 粉末先在空氣球磨 10 小時之後在氮氣球磨 20 小時之粉末外觀

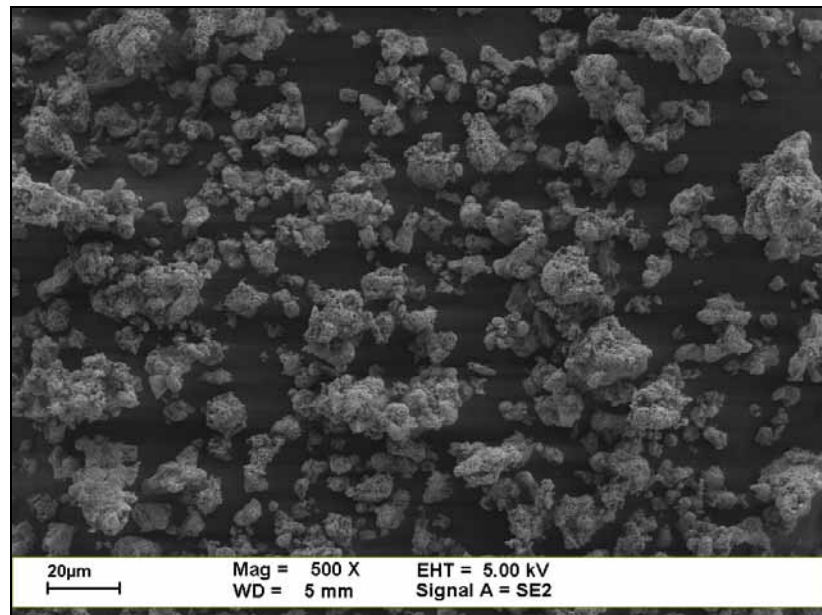
5-3-1-3 氧化與還原製程對粉末特性之影響

為了將粉末形狀由扁平狀改良成顆粒狀，並將金屬鋁氧化成氧化鋁，所以將乾燥後的粉末先以空氣在 900°C 中氧化 2 小時，再以氫氣在 300°C 中還原 2 小時。由於經氧化還原後會有粉末結塊的現象發生，所以利用三度空間混合機(Turbula)依球粉重量比為 3.3:1 的條件下球磨半小時，使原本的粉末結塊重新分散，如圖 5-19(a)，而且這些粉末的外觀已由扁平狀改變成顆粒狀。

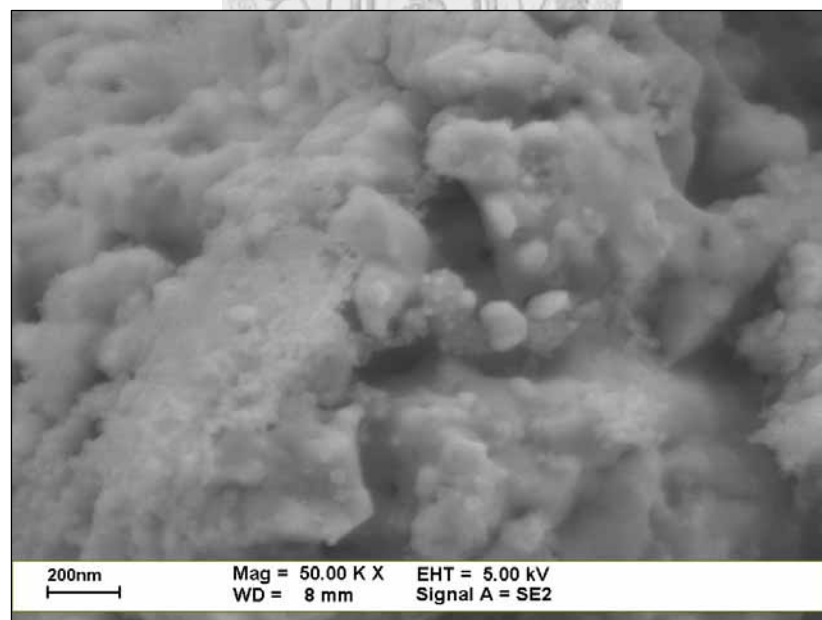
接著，利用 XRD 來確認粉末經過氧化還原後是否生成氧化鋁，但結果卻無發現任何氧化鋁或鋁之峰值出現，只有純銅的峰值出現，如圖 5-20 所示。此可能是因為氧化鋁含量或鋁含量皆低於所用 XRD 儀器可偵測之極限，所以才無發現氧化鋁或鋁之峰值。然而在高倍率的電子顯微鏡中發現粉末的表面由許多細小的凸起物所組成，並利用 EDX 分析其成分，發現有銅、鋁與氧三種，推測應該是有部分的氧化鋁生成，如圖 5-19(b)與(c)所示。

五種不同比例的銅鋁合金粉含量，經過氧化還原後需確認其氧含量，因為氧含量越低越可以避免燒結時發生氫脆現象。由表 5-3 可知，氧化還原後在銅中的

氧含量皆低於 0.3 wt%，所以不會因為生成大量水氣而阻礙燒結緻密化。但是 Cu-10 wt%Cu-10Al 的總氧含量卻低於氧化鋁所擁有的氧含量，此表示只有少量的鋁形成氧化鋁，容易造成燒結後之相對密度、硬度與導電度等大幅下降。



(a)

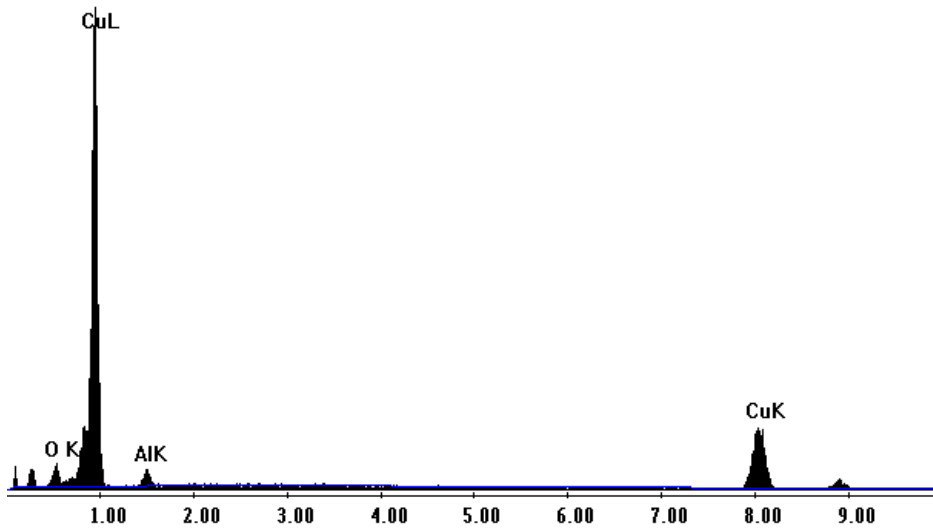


(b)

圖 5-19 Cu-10 wt%Cu-10Al 經高能量球磨、氧化與還原後(a)粉末外觀，(b)粉末表面型態，(c) 粉末表面之 EDX 分析

Untitled:1

Label A:



(c)

(續前頁)圖 5-19 Cu-10 wt%Cu-10Al 經高能量球磨、氧化與還原後(a)粉末外觀，(b)粉末表面型態，(c) 粉末表面之 EDX 分析

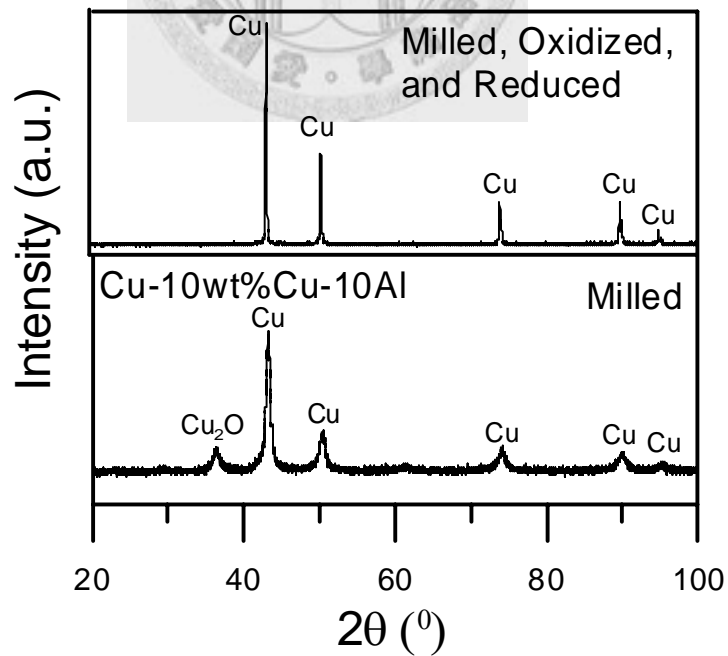


圖 5-20 Cu-10 wt%Cu-10Al 經高能量球磨、氧化與還原後之 XRD 分析

表 5-3 不同比例的銅鋁合金粉含量經高能量球磨、氧化與還原後之氧含量

Cu-10Al Content in Cu	1 wt%	2 wt%	3 wt%	5 wt%	10 wt%
Aluminum Content (wt%)	0.117	0.235	0.352	0.587	1.173
Alumina Content (wt%)	0.222	0.443	0.665	1.108	2.216
Alumina Content (vol%)	0.498	0.993	1.483	2.453	4.816
Total Oxygen Content (wt%)	0.1801	0.2644	0.3962	0.5202	0.5980
Oxygen Content in Cu* (wt%)	0.0857	0.0756	0.1129	0.0481	---
Oxygen Content in Al ₂ O ₃ (wt%)	0.0944	0.1888	0.2833	0.4721	0.9442

*將測得之全部氧含量扣除氧化鋁之氧含量而得，此為銅實際的氧含量

5-3-2 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片散佈強化之影響

利用上述的最佳高能量球磨製程參數，可以獲得氧含量低於4wt%以及平均粒徑與純銅粉相近的粉末，比較不同比例的銅鋁合金粉含量對粉末冶金試片散佈強化之影響，找出最佳的氧化鋁含量。本實驗中分別配置 Cu-1 wt%Cu-10Al、Cu-3 wt%Cu-10Al、Cu-5 wt%Cu-10Al 與 Cu-10 wt%Cu-10Al 等四種不同比例的銅鋁合金粉含量，選擇正溴丙烷當球磨介質，依球粉重量比為 20 作高能量球磨，而先在空氣下球磨 10 小時再改用氮氣下球磨 20 小時，最後以真空乾燥法去除正溴丙烷。

5-3-2-1 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片燒結後相對密度之影響

本實驗將粉末經過乾壓成形後，選用兩種不同的燒結曲線，如圖 3-17 與 5-11 所示，分別比較燒結後之相對密度、硬度與導電度。

當升溫速率較快且燒結溫度為 1050°C 時，燒結後之相對密度會隨著氧化鋁含量增加而遞減，如圖 5-21 所示。當 Al 含量在 0.587 wt%(2.453 vol% Al₂O₃)以

內時，燒結後之相對密度皆高於銅粉(A635)燒結體之相對密度(91.8%)，而當 Al 含量在 0.35 wt%(1.48 vol% Al₂O₃)以內時燒結密度更可以超過 95%。而在升溫速率較慢且燒結溫度為 950°C 時，燒結後之相對密度也隨著氧化鋁含量增加而遞減，但是銅粉燒結後之相對密度可達到 95%，而含有氧化鋁含量之相對密度則大幅下降，甚至低於相對密度 85%，如圖 5-21 所示。由此可知，適合銅粉緻密化的燒結曲線並不適合含有氧化鋁之銅粉燒結，推測應該是溫度太低之關係。

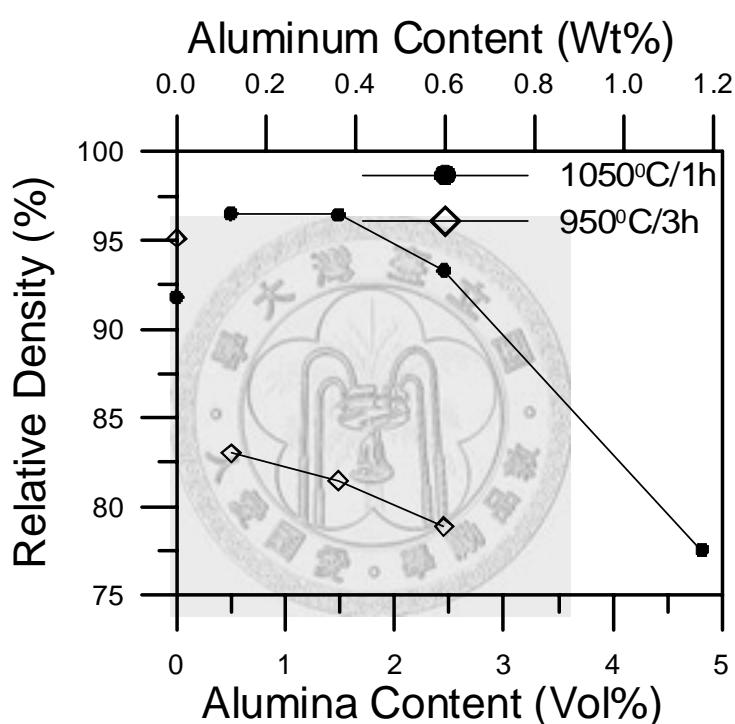


圖 5-21 不同氧化鋁含量對燒結後相對密度之影響

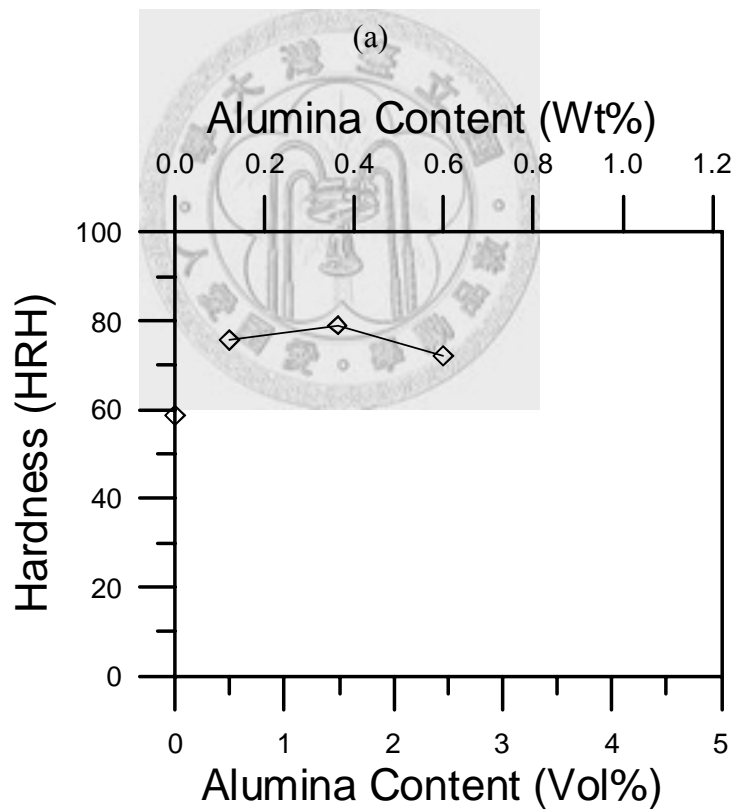
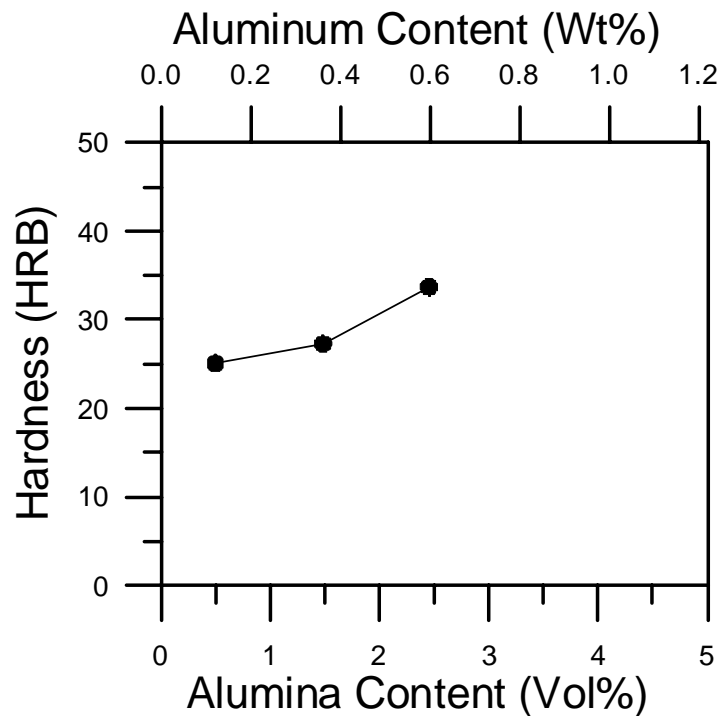
5-3-2-2 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片硬度之影響

在硬度方面，在升溫速率較快且燒結溫度為 1050°C 時，銅粉燒結體為 48.5 HRH，而添加銅鋁合金粉介於 1 wt% 與 5 wt% 之間時，其硬度可達到 HRB 的等級，且隨著氧化鋁含量增加而增加，如圖 5-22(a) 所示。此外，從圖 5-22 中可知最高的硬度值為 33.7 HRB，其鋁含量為 0.587 wt%(2.453 vol% Al₂O₃)。而當升溫速率較慢且燒結溫度為 950°C 時，由於添加銅鋁合金粉的燒結後之相對密度低，

所以硬度都未達到 HRB 等級，只有 HRH 等級，但仍高於銅粉燒結體的硬度(58.8 HRH)，如圖 5-22(b)所示。

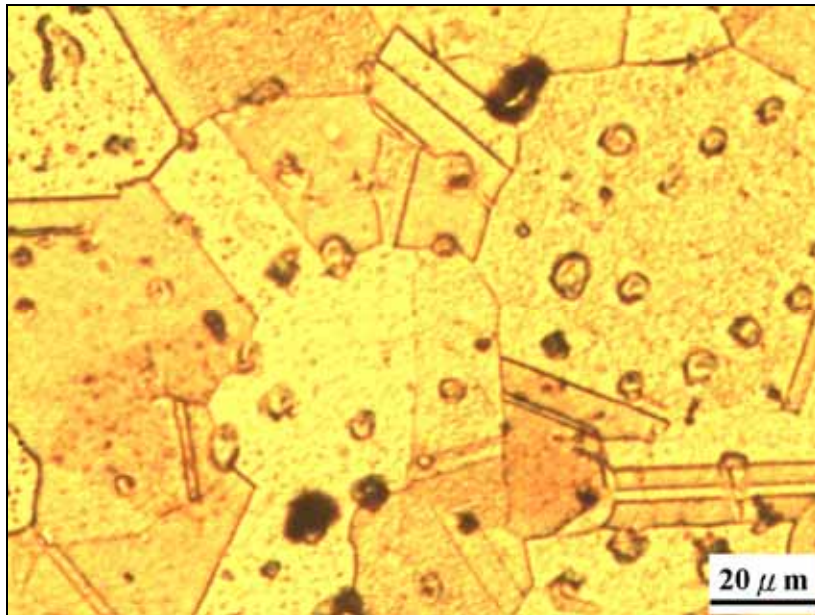
此外，由圖 5-22(a)可知，銅粉燒結體的硬度遠小於添加 5wt%以內之銅鋁合金粉之試片，推測應該是氧化鋁顆粒阻礙晶界成長，造成晶粒細化而提高硬度。因此，觀察試片的顯微組織可知純銅粉(A635)的晶粒遠大於添加銅鋁合金粉的晶粒，證實添加銅鋁合金粉之硬度的增加主要來自於晶粒尺寸的減少，如圖 5-23(a)、(b)、(c)與(d)所示。然而添加 1 wt%與 3 wt%銅鋁合金粉的試片卻明顯有兩種大小差異極大的晶粒尺寸出現，此可能是因氧化鋁產生團聚無法均勻的分佈於銅粉中所導致。在添加 5 wt%銅鋁合金粉的試片顯微結構中，晶粒尺寸小，並無發現有大晶粒出現，此表示不管是否氧化鋁有團聚現象，此氧化鋁的含量足以完全分散在銅基地中，所以其硬度最高。



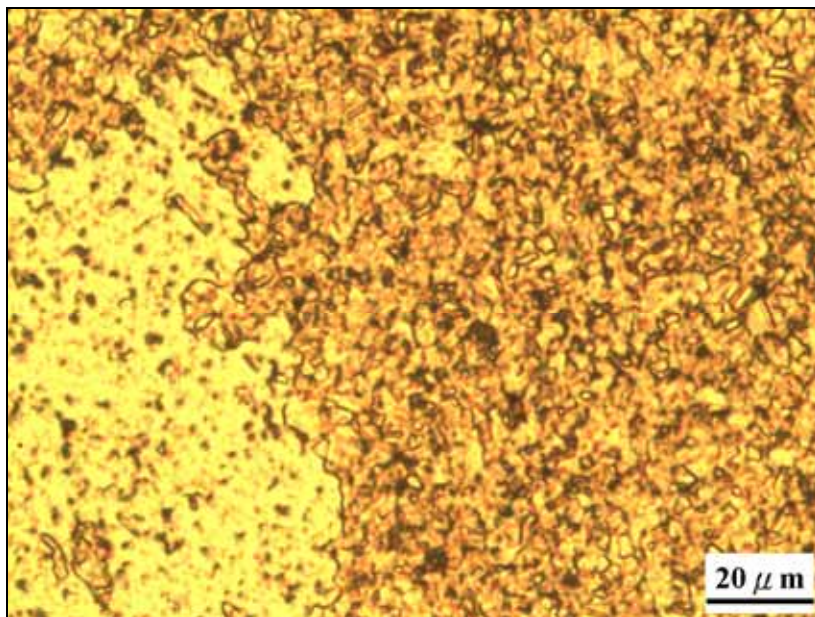


(b)

圖 5-22 不同氧化鋁含量對燒結後硬度之影響(a)升溫速率較快且燒結溫度 1050°C，(b) 升溫速率較慢且燒結溫度 950°C

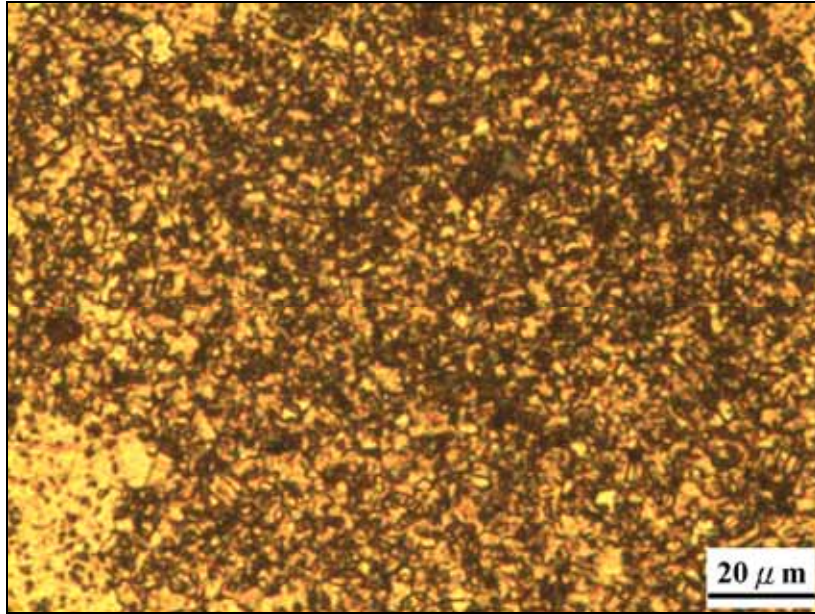


(a)

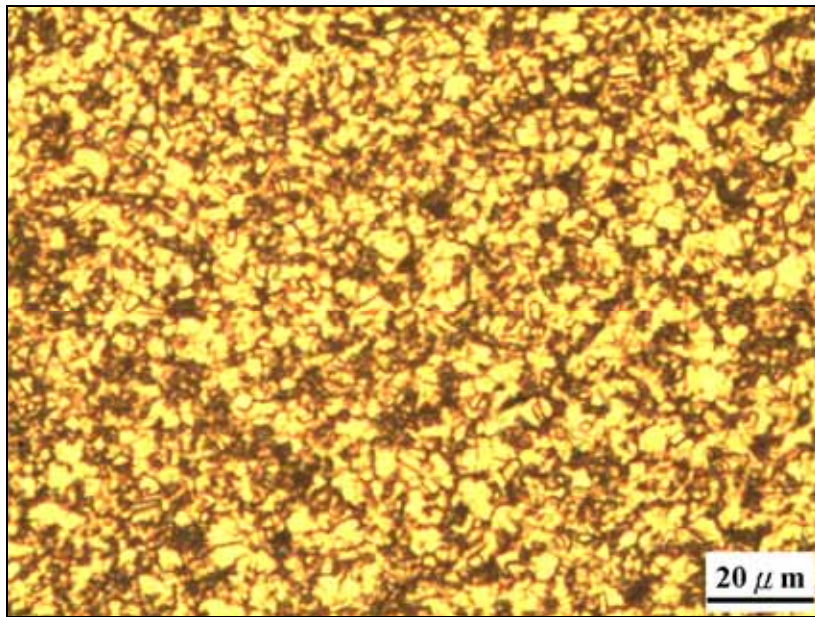


(b)

圖 5-23 不同氧化鋁含量燒結後之顯微組織(a)Cu，
(b)Cu-1wt%Al，(c)Cu-3wt%Al，(d)Cu-5wt%Al



(c)



(d)

(緒前頁)圖 5-23 不同氧化鋁含量燒結後之顯微組織(a)Cu，
(b)Cu-1wt%Cu-10Al，(c)Cu-3wt%Cu-10Al，(d)Cu-5wt%Cu-10Al

5-3-2-3 不同氧化鋁含量對粉末冶金試片導電度之影響

在導電度方面，因為氧化鋁的導電性不佳，所以銅粉中含有越高比例之氧化鋁時會造成燒結體導電率下降越多。當升溫速率較快且燒結溫度為 1050°C 時，

Al 含量在 0.35 wt%(1.48 vol% Al_2O_3)以內時，導電度與銅粉燒結體相似，相反地，Al 含量超過 0.35 wt%(1.48 vol% Al_2O_3)，其導電度隨氧化鋁含量增加而減少，如圖 5-24 所示。而當升溫速率較慢且燒結溫度為 950°C 時，因為添加銅鋁合金粉的燒結後之相對密度低，所以導電度也大幅下降，如圖 5-24 所示。另外，在氧化過程中若有微量之鋁仍固溶在銅基地中未被完全氧化成氧化鋁，容易造成導電度將大幅下降，此下降之幅度遠比氧化鋁所造成者大，所以當含鋁量越高時氧化鋁含量越高，而基地內之固溶鋁含量也較容易升高，故導電度會下降，如圖 5-24 中的 Cu-10 wt%Cu-10Al。

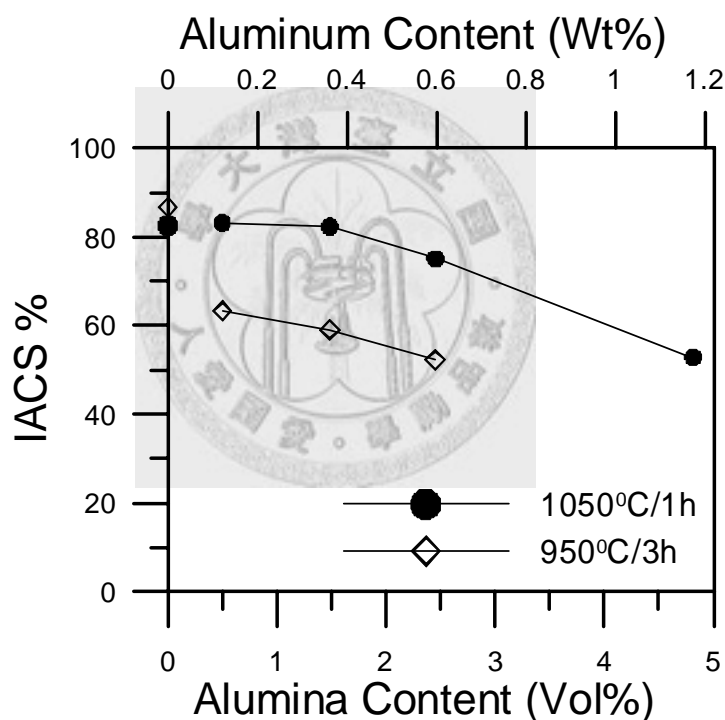
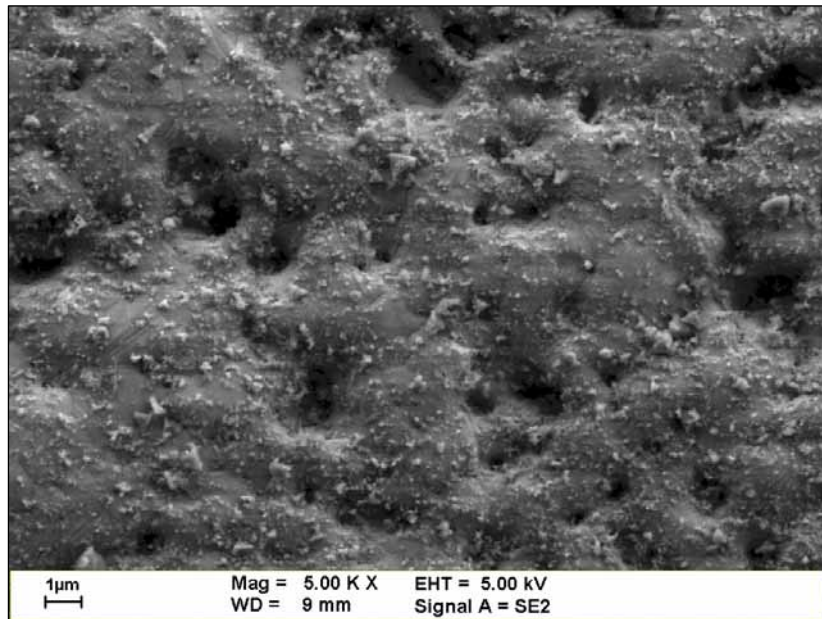


圖 5-24 不同氧化鋁含量對燒結後導電度之影響

觀察添加銅鋁合金粉之燒結體表面，發現有許多細小的凸起物，經由 EDX 分析其成分為銅、鋁與氧三種成分所組成，如圖 5-25 所示，由於基地為銅，所以推測這些細小的凸起物應該是氧化鋁。



Untitled:1

Label A:

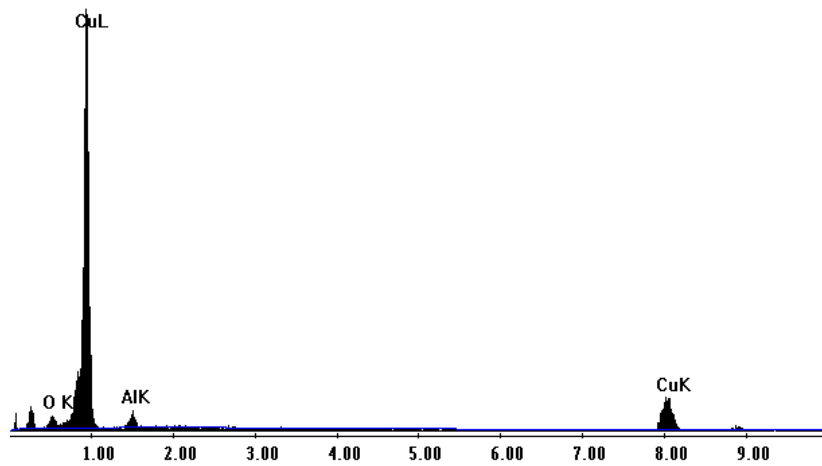
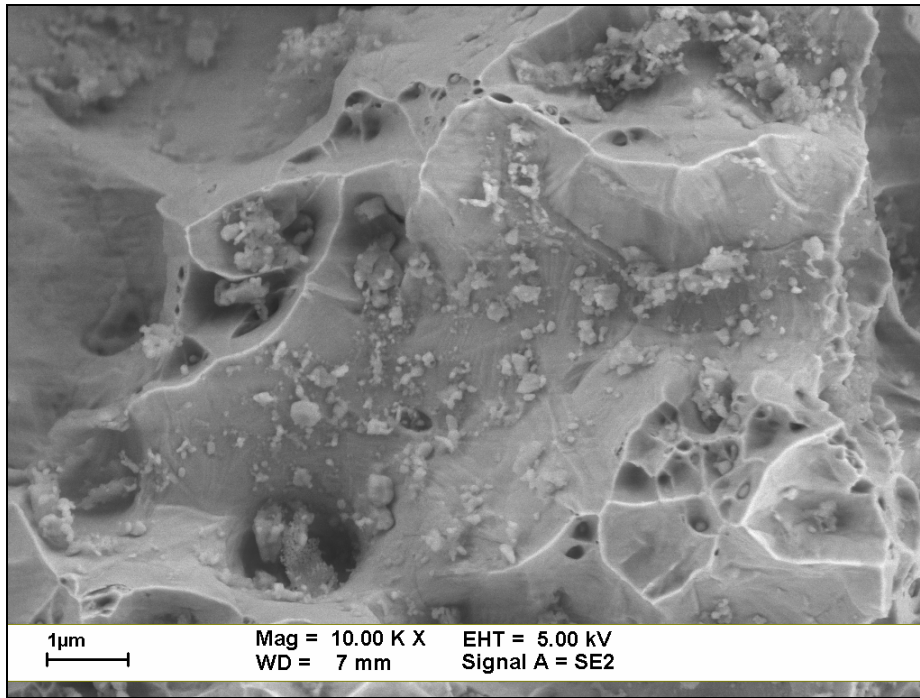
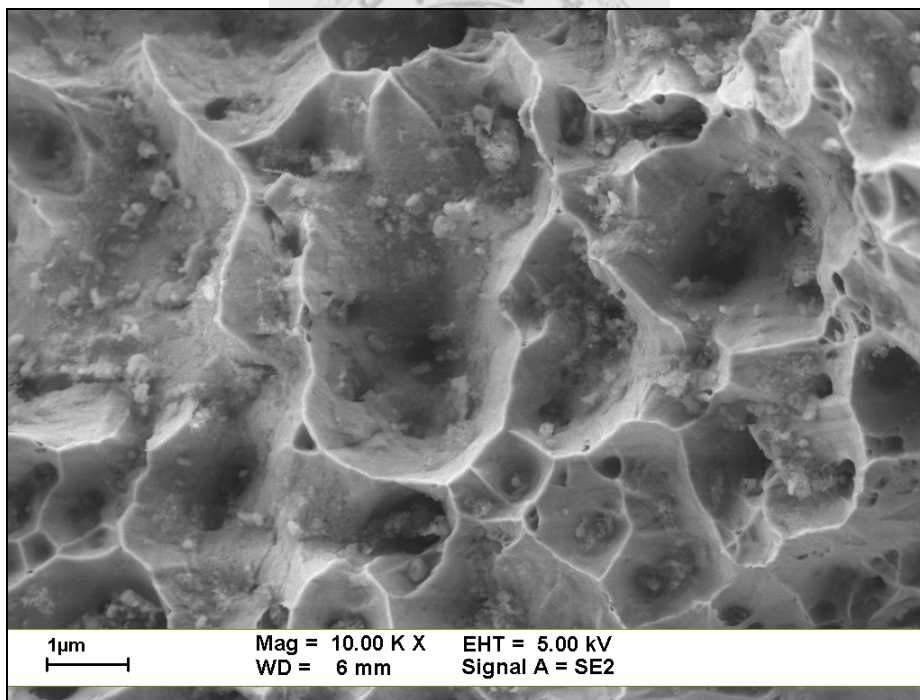


圖 5-25 Cu-10 wt%Cu-10Al 燒結後之表面形貌與凸起物之 EDX 分析

接著，觀察 Cu-1 wt%Cu-10Al 以及 Cu-3 wt%Cu-10Al 試片的破斷面，發現許多細小的顆粒出現，其形狀為不規則狀，如圖 5-26 所示。利用 EDX 分析可知，其組成成分為銅、鋁與氧等三種元素，故推測這些細小的顆粒為氧化鋁顆粒。



(a)



(b)

圖 5-26 燒結後試片之破斷面(a)Cu-1 wt%Cu-10Al, (b)Cu-3 wt%Cu-10Al

最後再利用 XRD 分析 Cu-3 wt%Cu-10Al 試片的破斷面，但因為銅的峰值強度遠大於氧化鋁的峰值強度，容易無法區分氧化鋁峰值與背景值，所以分析破斷

面時需避開出現銅的峰值之角度，並且選擇會有氧化鋁峰值出現之角度範圍。圖 5-27 顯示出現氧化鋁峰值，此表示在破斷面上這些細小的顆粒確實為氧化鋁顆粒。

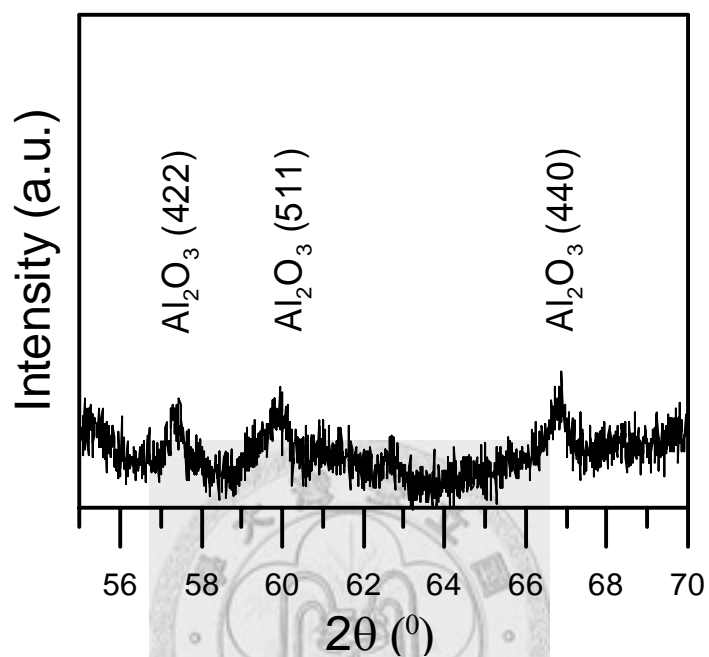


圖 5-27 Cu-3 wt%Cu-10Al 試片破斷面之 XRD 分析

綜合比較不同含量之銅鋁合金粉的燒結後相對密度、硬度與導電度，發現當鋁含量為 0.352 wt% (1.483 vol%Al₂O₃)為最佳，相對密度為 96.4%，硬度為 27.3 HRB，導電度為 82.3 IACS%。

5-4 結論

1. 當鋁含量為 0.117 wt% (0.498 vol%Al₂O₃)時，燒結體之相對密度與導電度為最佳，分別為 96.5 %與 83.1 IACS%。而當鋁含量為 0.587 wt% (2.453 vol%Al₂O₃)時，燒結體之硬度則為最高，33.7 HRB。但綜合上述三項性質，則以鋁含量 0.352 wt% (1.483 vol%Al₂O₃)之燒結體為最佳，其相對密度為 96.4 %，硬度為 27.3 HRB，導電度為 82.3 IACS%。
2. 從燒結後試片之破斷面，可以發現許多細小的顆粒，再經由 XRD 分析可知這些細小的顆粒為氧化鋁顆粒，所以證實燒結體之硬度可達到 HRB 等級，是來自於細小氧化鋁阻礙晶粒成長而有散佈強化的效果。
3. 本研究發現可以利用保護氣氛與空氣的球磨時間來調整球磨後之氧含量與平均粒徑，實驗結果顯示粉末先在空氣下球磨 10 小時再改用氮氣下球磨 20 小時可得到氧含量小於 4 wt%與平均粒徑為 9.3 μm 之粉。



第六章 總 結 論

1. 本研究發現銅粉擁有下列特性時粉末燒結式熱導管會有較佳的散熱性能：a. 氧含量低，b. 平均粒徑大(約 127.9 μm)，c. 粒度分佈窄，d. 粉末形狀趨近球形。
2. 由於本研究證明毛細速度與熱導管之散熱性能成正比之關係，所以提出以毛細速度取代滲透率或毛細壓力來評估銅粉是否適用於粉末燒結式熱導管。此外，毛細速度實驗發現球形粉之實驗數據與本研究所推導出毛細速度公式完全符合，而應用於不規則形粉末時則必須導入形狀因子(λ)來修正，此 λ 值會隨形狀越不規則而越大，此可由樹枝狀粉與不規則粉的结果可以證明。
3. 目前以電路板蝕刻廢液製作銅鋁複合粉製程的最佳參數，可分成四個部分說明：第一部份為除氯製程方面，以水洗滌法經過 4 個小時即可將粉末之氯含量將低至 100 ppm 以下。第二部分為乾燥製程方面，在空氣中 200°C 下乾燥 2 小時 15 分鐘。第三部分為氧化與還原製程，其參數為 800°C 的空氣中氧化 1 小時與 300°C 氫氣中還原 1 小時。第四部分為球磨製程，在改變粉末之形狀與粒徑方面，將 800°C 空氣中氧化 1 小時後以氫氣還原 1 小時後之銅鋁複合粉與 0.5 wt%SA 一起球磨 6 小時後最佳，但在粉末粒度分佈變窄方面則是以 900°C 氧化 5 小時之銅鋁複合粉加上 0.5 wt%SA 經過球磨 1 小時後最佳。
4. 以金屬置換法所製不同鋁含量之銅鋁複合粉的燒結密度、硬度以及導電度等性質，發現鋁含量為 0.108 wt% (0.456 vol% Al_2O_3)時燒結體之相對密度高達 99.0 %，遠高於純銅(A635) 燒結體之相對密度(91.8 %)。而鋁含量為 0.263 wt% (1.111 vol% Al_2O_3)時燒結體之硬度為 60.2 HB，約為純銅(A635)燒結體之硬度值(32.4 HB)之兩倍。而在導電度方面會隨著氧化鋁含量增加而遞減，但上述兩種鋁含量之燒結體導電度皆為 84 %IACS 仍稍高於純銅(A635)燒結體之導電度(82.5 %IACS)。因此，綜合比較上述的特性可知燒結體之最佳的鋁含量為 0.108 wt% (0.456 vol% Al_2O_3)，並且證實 Cu- Al_2O_3 粉之氧化鋁不僅有散佈強化的效果，也可以提高緻密化。

5. 添加微量粒徑細小之氧化物可以有效增加銅粉之燒結密度，在乾壓成形方面可藉由濕式混合法添加含有金屬元素之潤滑劑在高溫脫脂而形成細小氧化物，實驗結果顯示以硬脂酸鋰之效果最佳，硬脂酸鋁次之，而硬脂酸鋰的最佳添加量為 1.0 wt%，其燒結後之相對密度可由 94.6 % 提升至 97.5 %，而在射出成形方面，只有添加 0.5 wt% 之硬脂酸鋰才有助於提高燒結密度。
6. 以高能量球磨法製作不同鋁含量之銅鋁複合粉，當鋁含量為 0.117 wt% (0.498 vol% Al₂O₃) 時，燒結體之相對密度與導電度為最佳，分別為 96.5 % 與 83.1 IACS%。而當鋁含量為 0.587 wt% (2.453 vol% Al₂O₃) 時，則燒結體之硬度最高為 33.7 HRB。但綜合上述三項性質，則以鋁含量為 0.352 wt% (1.483 vol% Al₂O₃) 之燒結體為最佳，其相對密度為 96.4 %，硬度為 27.3 HRB，導電度為 82.3 IACS%。
7. 影響銅粉燒結體之導電度的因素有燒結後之相對密度、殘留碳含量與氧含量。銅粉應在含氫之還原氣氛下燒結以減少碳含量，才可得到高密度，而真空燒結不適合用於含潤滑劑或黏結劑銅粉之燒結。
8. 當銅粉燒結體的殘留碳含量越高時會造成燒結後之相對密度越低，因而導致其導電度越差，而在相同的潤滑劑添加量下，試片在氫氣氛中燒結的殘留碳含量低於在真空氣氛(10⁻⁵ torr)下燒結。
9. 當銅粉的氧含量高達 0.47 wt% 時，即使在氫氣含量較少的氮氫混合氣(10 %H₂+90 %N₂) 氣氛下，經高溫燒結後仍會發生膨脹現象，然而當銅粉的氧含量低於 0.20 wt% 時，即使在純氫氣氛下高溫燒結後也沒有產生膨脹現象。

未來研究

1. 將本研究第二章中所得擁有最佳毛細速度之銅粉，製作出燒結式熱導管或是平板式熱導管，並與目前生產之熱導管相互比較，觀察其最大熱傳量與熱阻進而評估散熱性能之優劣。
2. 由於本研究所得之氧化鋁顆粒尺寸極小，近似奈米級，可用穿透式電子顯微鏡觀察證實奈米級氧化鋁的存在。
3. 將本研究中擁有最佳硬度之氧化鋁含量燒結體，利用擠出成形或是軋延製程而達到相對密度 100 %，再經退火處理消除殘留應力後，與目前商用散佈強化銅(型號為 C15715 與 C15725)比較其硬度之優劣。
4. 測量燒結體之熱傳係數並與本研究所得之導電度互相比較，以證實導電度與熱傳係數間正比之關係。
5. 將金屬置換法以及高能量球磨法所得之粉末，經過調整粉末大小與形狀，製作出可應用於金屬射出成形之粉末，可以改善利用金屬成形法所製作之平板式熱導管外殼，經高溫燒結後硬度大幅下降之缺點。

參考文獻

1. J. Toth, R. Dehoff, and K. Grubb, "Heat Pipes: The Silent Way to Manage Desktop Thermal Problem", ITherm'98: the Sixth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electric Systems, Edited by S. H. Bhavnani, G. B. Kromann, and D. J. Nelson, IEEE, Piscataway, NJ, 1998, pp. 449-455.
2. A. Faghri, *Heat Pipe Science and Technology*, Taylor and Francis, Washington, DC, 1995, pp. 3-9, pp.65-71, pp.130-131.
3. G. P. Peterson, *An Introduction to Heat Pipe*, John Wiley and Sons, New York, NY, 1994, pp. 44-117.
4. C. A. Busse, "Theory of the Ultimate Heat Transfer of Cylindrical Heat Pipes", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1973, Vol. 16, No. 1, pp. 169-186.
5. A. Abo El-Nasr and S. M. El-Haggar, "Effective Thermal Conductivity of Heat Pipes", *Heat and Mass Transfer*, 1996, Vol.32, pp. 97-101.
6. Y. Wang and K. Vafai, "An Experimental Investigation of the Thermal Performance of an Asymmetrical Flat Heat Pipe", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2000, Vol.43, pp. 2657-2668.
7. R. W. Fox and A. T. McDonald, *Introduction to Fluid Mechanics*, 5th ed, John Wiley and Sons. Inc., New York, NY, 1998, pp. 345-349.
8. 賴錦川, "燒結式微熱管毛細結構參數之影響研究", 碩士論文, 國立台灣大學材料科學與工程研究所, 2000。
9. D. A. Pruzan, L. K. Klingensmith, K. E. Torrance, and C. T. Avedisian, "Design of High-Performance Sintered-Wick Heat Pipes", *International Journal of Heat Mass Transfer*, 1991, Vol. 34, No. 6, pp. 1417-1427.

10. K. C. Leong, C. Y. Liu, and G. Q. Lu, "Characterization of Sintered Copper Wicks Used in Heat Pipes", *Journal of Porous Materials*, 1997, Vol. 4, No. 4, pp. 303-308.
11. B. Holley and A. Faghri, "Permeability and Effective Pore Radius Measurements for Heat Pipe and Fuel Cell Applications", *Applied Thermal Engineering*, 2006, Vol. 26, pp. 448-462.
12. R. M. German, "Gas Flow Physics in Porous Metals", *The International Journal of Powder Metallurgy and Powder Technology*, 1979, Vol. 15, No. 1, pp. 23-30.
13. S. W. Chi, *Heat Pipe Theory and Practice*, McGraw-Hill, New York, NY, 1976, pp. 34-43.
14. R. Von Mises and K. O. Friedrichs, *Fluid Dynamics*, Springer-Verlag, New York, NY, 1971, pp. 194-199.
15. J. Bear, *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications, Inc., New York, NY, 1988, pp. 161-167.
16. A. Lorenz, E. Sachs, and S. Allen, "Freeze-Off Limits in Transient Liquid-Phase Infiltration", *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2004, Vol. 35A, pp. 641-653.
17. E. A. Moreira, M. D. M. Innocentini, and J. R. Coury, "Permeability of Ceramic Foams to Compressible and Incompressible Flow", *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, Vol. 24, pp. 3209-3218.
18. G. Cinti and G. Piero, "Thermal Hydraulic Characterization of Stainless Steel Wick for Heat Pipe Applications", *Revue Générale De Thermique*, 1998, Vol. 37, pp. 5-16.
19. S. Ergun, "Fluid Flow through Packed Columns", *Chemical Engineering Progress*, 1952, Vol. 48, pp. 89-94.
20. C. Garcia-Cordovilla, E. Louis, and J. Narciso, "Pressure Infiltration of Packed

- Ceramic Particulates by Liquid Metals”, *Acta Materialia*, 1999, Vol. 47, No. 18, pp. 4461-4479.
21. K. P. Trumble, “Spontaneous Infiltration of Non-Cylindrical Porosity: Close-Packed Spheres”, *Acta Materialia*, 1998, Vol. 46, No. 7, pp. 2362-2367.
 22. L. L. Popovich, D. L. Feke, and I. Manaz-Zloczower, “Influence of Physical and Interfacial Characteristic on the Wetting and Spreading of Fluids on Powders”, *Powder Technology*, 1999, Vol. 104, No. 1, pp. 68-74.
 23. J. Wang and I. Catton, “Evaporation Heat Transfer in Thin Biporous Media”, *Heat Mass Transfer*, 2001, Vol. 37, pp. 275-281.
 24. B. H. Shropshire, K. Klatt, S. T. Lin, and T. Y. Chan, “Copper P/M in Thermal Management”, *International Journal of Powder Metallurgy*, 2003, Vol. 39, No. 4, pp. 47-50.
 25. S. Y. Oh, J. A. Cornie, and K. C. Russell, “Wetting of Ceramic Particulates with Liquid Aluminum Alloy: Part I. Experimental Techniques”, *Metallurgical Transaction A*, 1989, Vol. 20A, pp. 527-532.
 26. Y. Xuan, Y. Hong, and Q. Li, “Investigation on Transient Behaviors of Flat Plate Heat Pipes”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2004, Vol. 28, pp. 249-255.
 27. K. Hayashi, T. W. Lim, and M. Itabashi, “Complete Densification of Copper Sintered Compact by Addition of Iron Powder”, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, compiled by P. U. Gummesson and D. S. Gustafson, MPIF, Princeton, NJ, 1988, Vol. 18, pp. 287-297.
 28. R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 61st ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1980, p. F-51.
 29. *ibid*, p. F-45.
 30. C. B. Jordan and P. Duwez, “The Densification of Copper Powder Compacts in Hydrogen and in Vacuum”, *Transaction of the American Institute of Mining and*

- Metallurgical Engineers, 1949, Vol. 185, pp. 96-99.
31. 黃坤祥，粉末冶金學，中華民國粉末冶金協會，第三版，2003，pp. 174-175。
32. Y. J. Lin and K. S. Hwang, "Effects of Powder Shape and Processing Parameters on Heat Dissipation of Heat Pipes with Sintered Porous Wicks", *Materials Transactions*, 2009, Vol. 50, No. 10, pp. 2427-2434.
33. K. Hayashi, H. Asanuma, and M. Itabashi, "A Consideration on the Expansion Phenomenon of High Density Copper Powder Compact Due to Sintering", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1986, Vol. 33, pp. 22-27.
34. F. V. Lenel, *Powder Metallurgy Principles and Applications*, Metal Powder Federation Industries, Princeton, NJ, 1980, pp. 221-223.
35. Y. J. Lin and K. S. Hwang, "Effects of Particle Size and Particle Size Distribution on Heat Dissipation of Heat Pipes with Sintered Porous Wicks", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, Vol. 40, No. 9, pp. 2071-2078.
36. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 1996, pp. 440-443.
37. F. N. Rhines and W. A. Anderson, "Hydrogen Embrittlement of Pure Copper and of Dilute Copper Alloys by Alternate Oxidation and Reduction", *Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 1941, Vol. 143, pp. 312-325.
38. E. Mattson and F. Schucker, "An Investigation of Hydrogen Embrittlement in Copper", *Journal of the Institute of Metals*, 1959, Vol. 87, No. 8, pp. 241-247.
39. T. J. Carter and L. A. Cornish, "Hydrogen in Metals", *Engineering Failure Analysis*, 2001, Vol. 8, pp. 113-21.
40. E. G. West, *Copper and Its Alloys*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1982, pp. 12-13.
41. H. Ito, K. Hayashi, "Detection of Gases in Closed Pores of Incompletely

- Densified Copper Sintering Compact by Mass Spectrometer”, Proceedings of the 1993 Powder Metallurgy World Congress, Part 1, Edited by Y. Bando and K. Kosuge, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, 1993, pp. 245-248.
42. V. A. Dymchenko, A. P. Popovich, “Hydrogen Sickness of Sintered Copper”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1983, Vol. 22, pp. 347-349.
43. S. Nakahara, “Microscopic mechanism of the hydrogen effect on the ductility of electroless copper”, Acta Metallurgica, 1988, Vol. 36, No. 7, pp. 1669-1681.
44. K. Hayashi, H. Kihara, “Densification and Grain Growth of Iron and Copper Ultrafine Powders during Sintering”, Journal of the Japan Institute of Metals, 1986, Vol. 50, No. 12, pp. 1089-1094.
45. K. Hayashi, T. W. Lim, H. Komine, “A Consideration on Incomplete Densification in H₂ Gas Sintering of Cu, Cu-Sn and Cu-Ni Fine Powders for Injection Molding”, Journal of the Japan Institute of Metals, 1989, Vol. 53, No. 6, pp. 608-613.
46. J. F. Sweet, M. J. Dombroski, and A. Lawley, “Property Control in Sintered Copper: Function of Additives”, The International Journal of Powder Metallurgy, 1992, Vol. 28, No. 1, pp. 41-51.
47. R. M. German, *Particle Packing Characteristics*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1989, pp. 196-203.
48. D. Muscat and R. A. L. Drew, “Molding the Infiltration Kinetics of Molten Aluminum into Porous Titanium Carbide”, Metallurgical and Materials Transactions A, 1994, Vol. 25A, pp. 2357-2370.
49. K. A. Semlak and F. N. Rhines, “The Rate of Infiltration of Metals”, Transactions of Metallurgical Society of AIME, 1958, Vol. 212, pp. 325-331.
50. R. Irmann, “Sintered Aluminum with High Strength at Elevated Temperatures”,

- Metallurgia, 1952, Vol. 46, pp. 125-132.
51. E. Klar, *Metals Handbook*, 9th ed, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1984, Vol. 7, pp. 700-716
52. A. V. Nadkarni, “Dispersion Strengthened Copper Properties and Application”, *High Conductivity and Aluminum Alloys*, Edited by E. Ling and P. W. Taubenblat, The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA, 1984, pp. 77-101.
53. N. J. Grant, U.S. Patent, 3,179,515, 1965.
54. A. V. Nadkarni and E. Klar, U.S. Patent, 3,779,714, 1973.
55. K. Song, J. Xing, Q. Dong, P. Liu, B. Tian, and X. Cao, “Internal Oxidation of Dilute Cu-Al Alloy Powders with Oxidant of Cu₂O”, *Materials Science and Engineering A*, 2004, Vol. 380A, pp. 117-122.
56. A. V. Nadkarni, U.S. Patent, 4,315,7703, 1982.
57. A. V. Nadkarni, W. J. Haws, and C. I. Whitman, U.S. Patent, 4, 315,777, 1982.
58. L. Guobin, S. Jibing, G. Quanmei, and W. Ru, “Fabrication of the Nanometer Al₂O₃/Cu Composite by Internal Oxidation”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, Vol. 170, pp. 336-340.
59. J. Lee, Y. C. Kim, S. Lee, S. Ahn, and N. J. Kim, “Correlation of the Microstructure and Mechanical Properties of Oxide-Dispersion-Strengthened Copper Fabricated by Internal Oxidation”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, Vol. 35A, pp. 493-502.
60. A. Afshar and A. Simchi, “Abnormal Grain Growth in Alumina Dispersion-Strengthened Copper Produced by an Internal Oxidation Process”, *Scripta Materiala*, 2008, Vol. 58, pp. 966-969.
61. D. W. Lee, O. Tolochko, C. J. Choi, and B. K. Jim, “Aluminum Oxide Dispersion Strengthened Copper Produced by Thermochemical Process”, *Powder Metallurgy*, 2002, Vol. 45, No. 3, pp. 267-270.

62. M. Korac, Z. Andic, M. Tasic, and Z. Kamberovic, "Sintering of Cu-Al₂O₃ Nano-Composite Powders Produced by a Thermochemical Route", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2007, Vol. 72, pp. 1115-1125.
63. P. K. Jena, E. A. Brocchi, and M. S. Motta, "In-Situ Formation of Cu-Al₂O₃ Nano-Scale Composites by Chemical Routes and Studies on their Microstructures", *Materials Science and Engineering A*, 2001, Vol. 313A, pp. 180-186.
64. 黃坤祥，粉末冶金學，中華民國粉末冶金協會，2008，第三版，pp. 24-26
65. J. Groza, "Heat-Resistant Dispersion-Strengthened Copper Alloys", *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1992, Vol. 1, pp. 113-121.
66. J. Naser, W. Riehemann, and H. Ferkel, "Dispersion Hardening of Metals by Nanoscaled Ceramic Powders", *Materials Science and Engineering A*, 1997, Vol. 234-236A, pp. 467-469.
67. V. Rajkovic, D. Bozic, and M. T. Jovanovic, "Properties of Copper Matrix Reinforced with Various Size and Amount of Al₂O₃ Particles", *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, Vol. 200, pp. 106-114.
68. D. Y. Ying and D. L. Zhang, "Processing of Cu-Al₂O₃ Metal Matrix Nanocomposite Materials by Using High Energy Ball Milling", *Materials Science and Engineering A*, 2000, Vol. 286 A, pp. 152-156.
69. V. Rajkovic, D. Bozic, and M. T. Jovanovic, "Properties of Copper Matrix Reinforced with Nano- and Micro-Sized Al₂O₃ Particles", *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, Vol. 459, pp. 177-184.
70. T. Venugopal, K. P. Rao, and B. S. Murty, "Synthesis of Copper-Alumina Nanocomposite by Reactive Milling", *Materials Science and Engineering A*, 2005, Vol. 393A, pp. 382-386.
71. G. B. Schaffer and P. G. McCormick, "Anomalous Combustion Effects during

- Mechanical Alloying”, Metallurgical Transactions A, 1991, Vol. 22A, pp. 3019-3024.
72. S. Liang, Z. Fan, and L. Fang, “Effect of Powder Characteristic on Al Internal Oxidation to Prepare Al₂O₃-Cu Composite”, Journal of Composite Materials, 2004, Vol. 38, pp. 31-39.
73. S. Liang, L. Fang, L. Xu, and Z. Fan, “Effect of Al Content on the Properties and Microstructure of Al₂O₃-Cu Composite Prepared by Internal Oxidation”, Journal of Composite Materials, 2004, Vol. 38, pp. 1495-1504.
74. S. Liang, Z. Fan, L. Xu, and L. Fang, “Kinetic Analysis on Al₂O₃/Cu Composite Prepared by Mechanical Activation and Internal Oxidation”, Composites, 2004, Vol. 53, pp. 1441-1446.
75. T. Hartwig, G. Veltl, H. Kunze, R. Scholl, and B. Kieback, “Powder for Metal Injection Molding”, Journal of the European Ceramic Society, 1998, Vol. 18, pp. 1211-1216.
76. 許添順, “化學置換程序回收氯化銅蝕刻廢液之研究”, 碩士論文, 國立中央大學環境工程研究所, 2002, pp. 1-14。
77. D. J. Mackinnon and T. R. Ingraham, “Copper Cementation on Aluminum Canning Sheet”, Canadian Metallurgical Quarterly, 2000, Vol. 10, No. 3, pp. 197-203.
78. B. Donmez, F. Sevim, and H. Sarac, “A Kinetic Study of the Cementation of Copper from Sulphate Solutions onto a Rotating Aluminum Disc”, Hydrometallurgy, 1999, Vol. 53, No. 4, pp. 145-154.
79. S. S. Djokic, “Cementation of Copper on Aluminum in Alkaline-Solutions”, Journal of the Electrochemical Society, 1996, Vol. 143, No. 4, pp. 1300-1305.
80. J. W. Patterson and W. A. Jancuk, “Cementation Treatment of Copper in Wastewater”, Proceeding of the Industrial Waste Conference, 1977, Vol. 32, pp.

853-865.

81. T. Stefanowicz, M. Osinska, and S. Napieralskazagozda, "Copper Recovery by Cementation Method", *Hydrometallurgy*, 1997, Vol. 47, No. 1, pp. 69-90.
82. Y. Ku and C. H. Chen, "Removal of Chelated Copper from Waste-Waters by Iron Cementation", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, Vol. 31, No. 4, pp. 1111-1115.
83. Y. Ku and C. H. Chen, "Kinetic-Study of Copper Deposition on Iron by Cementation Reaction", *Separation Science and Technology*, 1992, Vol. 27, No. 10, pp. 1259-1275.
84. T. S. Srivatsan, N. Narendra, and J. D. Troxell, "Tensile Deformation and Fracture Behavior of an Oxide Dispersion Strengthened Copper Alloy", *Materials and Design*, 2000, Vol. 21, pp. 191-198.
85. K. M. Zwilsky and N. J. Grant, "Dispersion Strengthening in the Copper-Alumina System", *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, Vol. 221, pp. 371-377.
86. 汪建民，粉末冶金技術手冊，中華民國粉末冶金協會，1999，第二版，p. 344.
87. O. Preston and N. J. Grant, "Dispersion Strengthening of Copper by Internal Oxidation", *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, 1961, Vol. 221, pp. 164-173.
88. B. Tian, P. Liu, K. Song, Y. Li, Y. Liu, F. Ren, and J. Su, "Microstructure and Properties at Elevated Temperature of a Nano- Al_2O_3 Particles Dispersion-Strengthened Copper Base Composite", *Materials Science and Engineering A*, 2006, Vol. 435-436A, pp. 705-710.
89. W. J. Ullrich, "Fabrication of Copper P/M Structural Parts", *International Journal of Powder Metallurgy*, 2003, Vol. 39, pp. 40-46.
90. 黃坤祥，粉末冶金學，中華民國粉末冶金協會，2008，第三版，p.308.

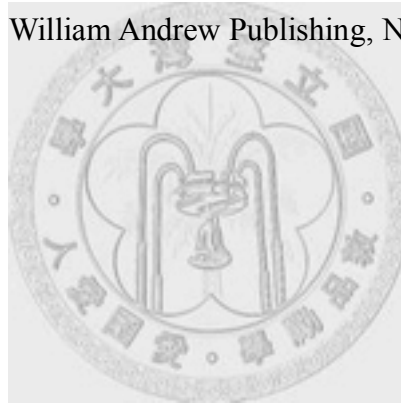
91. P. K. Samal, "Dispersion Strengthen Copper", Metal Powder Report, 1984, Vol. 39, pp. 587-589.
92. Y. C. Lu and K. S. Hwang, "Density Improvement of Carbonyl Iron Compacts by Addition of Titania Powders", Powder Metallurgy, 1999, Vol. 42, No. 3, pp. 257-262.
93. Y. C. Lu and K. S. Hwang, "Enhanced Sintering of Carbonyl Iron Compacts by the Addition of Processing Additives", International Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials VI, Edited by K. A. Khor, P. S. Srivatsan, and J. J. Moore, The Institute of Materials, Singapore, 1997, Vol. 2, pp. 1455-1463.
94. C. Zener as Quotes by C. S. Smith, "Grain, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure", Transaction of AIME, 1942, Vol. 175, pp. 15-51.
95. M. F. Ashby and R. M. Centamore, "The Dragging of Small Oxide Particles by Migrating Grain Boundaries in Copper", Acta Metallurgica, 1968, Vol. 16, pp. 1081-1092.
96. S. K. Mukherjee and G. S. Upadhyaya, "Sintering of 434L Ferritic Stainless Steel Containing Al₂O₃ Particles", International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology, 1983, Vol. 19, No. 4, pp. 290-299.
97. S. Lal and G. S. Upadhyaya, "Effect of Y₂O₃ Addition and Sintering Period on the Properties of P/M 316L Austenitic Stainless Steel", Journal of Materials Science Letters, 1987, Vol. 6, pp. 761-764.
98. J. Brett and L. Seigle, "The Role of Diffusion Versus Plastic Flow in the Sintering of Model Compacts", Acta Metallurgica, 1966, Vol. 14, pp. 575-582.
99. F. V. Lenel, G. S. Ansell, and R. C. Morris, "Sintering of Loose Copper Powder Aggregates Using Silica as Marker", Metallurgical Transaction, 1970, Vol. 1, pp. 2351-2354.

100. M. F. Ashby, S. Bahk, J. Berk, and D. Turnbull, "The Influence of a Dispersion of Particles on the Sintering of Metal Powders and Wires", *Progress in Materials Science*, 1980, Vol. 25, pp. 1-34.
101. M. Lafer, D. Bouvard, P. Stutz, M. Pierronnet, and G. Raison, "Influence of Alumina Inclusions on the Densification of Superalloy Powder", *Powder Metallurgy*, 1993, Vol. 25, No. 1, pp. 23-27.
102. J. S. Benjamin, "Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying", *Metallurgical Transaction*, 1970, Vol. 1, pp. 2943-2951.
103. Y. C. Lu and K. S. Hwang, "Improved Densification of Carbonyl Iron Compacts by the Addition of Fine Alumina Powders", *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2000, Vol. 31A, pp. 1645-1652.
104. Y. C. Lu and K. S. Hwang, "The Effect of Nano-Sized Amorphous Silica Particles on the Sintering Behavior of Carbonyl Iron Compacts", *Chinese Journal of Materials Science*, 1999, Vol. 31, No. 2, pp. 91-99.
105. K.S. Hwang, Y. C. Lu, G. J. Shu, and B. Y. Chen, "Enhanced Densification of Carbonyl Iron Powder Compacts by the Retardation of Exaggerated Grain Growth through the Use of High Heating Rates", *Metallurgical and Materials Transaction A*, 2009, Vol. 40A, in press.
106. M. J. Dombroski, A. Lawley, and D. Apelian, "Effect of Additives on the Sintered Properties of Copper Compacts", *International Journal of Powder Metallurgy*, 1992, Vol. 28, No. 1, pp. 27-39.
107. K.S. Hwang and C. C. Hsieh, "Injection-Molded Alumina Prepared with Mg-Containing Binders", *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, Vol. 88, No. 9, pp. 2349-2353.
108. 饒瑞峰, "黏結劑殘留物對純鐵射出成形體燒結密度之影響", 碩士論文, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所, 1993。

109. 黃坤祥，粉末冶金學，中華民國粉末冶金協會，2008，第三版，pp. 246-260.
110. 陳柏源，“銅散熱元件之 MIM 製程及散熱性質研究”，碩士論文，國立台灣大學材料科學與工程學研究所，2005。
111. V. K. Pujari, “Effect of Powder Characteristics on Compounding and Green Microstructure in the Injection-Molding Process”, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, Vol. 72, pp. 1981-1984.
112. C. M. Kipphut and R. M. German, “Powder Selection for Shape Retention in Powder Injection Molding”, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1991, Vol. 27, No. 2, pp. 117-124.
113. D. F. Heaney, R. Zauner, C. Binet, K. Cowan, and J. Piemme, “Variability of Powder Characteristics and Their Effect on Dimensional Variability of Powder Injection Moulded Components”, *Powder Metallurgy*, 2004, Vol. 47, No. 2, pp. 145-150.
114. N. Wada, Y. Kankawa, and Y. Kaneko, “Injection Molding of Electrolytic Copper Powder”, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1997, Vol. 44, No. 3, pp. 604-611.
115. J. L. Johnson, L. K. Tan, R. Bollina, P. Suri, and R. M. German, “Evaluation of Copper Powders for Processing Heat Sinks by Powder Injection Molding”, *Powder Metallurgy*, 2005, Vol. 48, No. 2, pp. 123-128.
116. T. Y. Chan and S. T. Lin, “Effects of Stearic Acid on the Injection Molding of Alumina”, *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, Vol. 78, pp. 2746-2752.
117. 李秉興，“M2 粉末高速鋼之射出成形製程之研究”，碩士論文，國立台灣大學材料科學與工程學研究所，1998。
118. B. K. Lograsso, A. Bose, B. J. Carpenter, C. I. Chung, K. F. Hens, D. Lee, S. T. Lin, R. M. German, P. F. Murley, B. O. Rhee, C. M. Sierra, and J. Warren,

- “Injection Molding of Carbonyl Iron with Polyethylene Wax”, *International Journal of Powder Metallurgy*, 1989, Vol. 25, No. 4, pp. 337-348.
119. 楊智貴, “鎢粉/銅粉末射出散熱片之製程研究”, 碩士論文, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所, 2003。
120. K. Ono, Y. Kaneko, and Y. Kankawa, “Effects of Oxidation on Debinding Process for Sintered Properties of Injection Molded Copper Powders”, *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 1994, Vol. 41, No. 3, pp. 227-231.
121. R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, Inc., 1996, New York, NY, p.487
122. Standard Test Method for Determining Average Grain Size, *Annual Book of ASTM Standards*, E 112-96, 2004.
123. 陳信政, “氧化鈦及氧化鋁對羰基鐵粉燒結體緻密化之影響”, 碩士論文, 國立台灣大學材料科學與工程學研究所, 1994。
124. K. Hayashi and T. W. Lin, “Role of Equilibrium Pressure of Gas in Sintering Densification of Carbonyl Iron-Powder for Metal Injection-Molding”, *Materials Transactions JIM*, 1991, Vol. 32, No. 4, pp. 383-388.
125. Z. Hussain and L. C. Kit, “Properties and Spot Welding Behaviour of Copper-Alumina Composites through Ball Milling and Mechanical Alloying”, *Materials and Design*, 2008, Vol. 29, pp. 1311-1315.
126. O. Guler and E. Evin, “The Investigation of Contact Performance of Oxide Reinforced Copper Composite via Mechanical Alloying”, *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, Vol. 209, pp. 1286-1290.
127. V. Rajkovic, O. Eric, D. Bozic, M. Mitkov, and E. Romhanji, “Characterization of Dispersion Strengthened Copper with 3 wt%Al₂O₃ by Mechanical Alloying”, *Science of Sintering*, 2004, Vol. 36, pp. 205-211.

128. A. Upadhyaya and G. S. Upadhyaya, "Sintering of Copper-Alumina Composites through Blending and Mechanical Alloying Powder metallurgy Routes", *Materials and Design*, 1995, Vol. 16, No. 1, pp. 41-45.
129. D. Das, A. Samanta, and P. P. Chattopadhyay, "Synthesis of Bulk Nano-Al₂O₃ Dispersed Cu-Matrix Composite Using Ball Milled Precursor", *Materials and Manufacturing Processes*, 2007, Vol. 22, pp. 516-524.
130. M. V. Rajkovic and V. M. Mitkov, "Dispersion Hardened Cu-Al₂O₃ Produced by High Energy Milling", *International Journal of Powder Metallurgy*, 2000, Vol. 36, No. 8, pp. 45-49.
131. M. S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, p 7.



附 錄

由附表 1 與附表 2 可以清楚知道從氯化銅廢液中析出的銅粉，本身雜質元素較多，且其含量較高。為了避免雜質元素與含量而影響燒結後試片的導電度，所以第三章大部分的金屬置換實驗都採用實驗室配置之氯化銅溶液。

附表 1 經由金屬置換法從氯化銅廢液中析出銅粉之雜質元素含量

Chemistry	Ni	Fe	Al	Pb	Co	Cr	In	Mg	B
ppm	2394	1612	1190	203	14	9	6	7	22

附表 2 經由金屬置換法從實驗室配置之氯化銅溶液中析出銅粉之雜質元素含量

Chemistry	Ni	Fe	Al	Pb	Co	Cr	In	Mg	B
ppm	1130	757	1753	135	0	0	0	0	0



作者簡介

林岳儒 Yueh-Ju Lin

生日：1978年9月29日

出生地：南投縣

地址：嘉義市仁和新村16號

電話：(05)2289495

e-mail: r90527011@ntu.edu.tw

學歷：

2003-present 國立台灣大學 材料科學與工程學研究所 博士班

2001-2003 國立台灣大學 材料科學與工程學研究所 碩士班

1997-2001 私立義守大學 材料科學與工程學系

主要著作

SCI 期刊論文：

1. Y. J. Lin and K. S. Hwang, "Effects of Particle Size and Particle Size Distribution on Heat Dissipation of Heat Pipes with Sintered Porous Wicks", Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, Vol. 40, No. 9, pp. 2071-2078.

2. Y. J. Lin and K. S. Hwang, "Effects of Powder Shape and Processing Parameters on Heat Dissipation of Heat Pipes with Sintered Porous Wicks", Materials Transactions, 2009, Vol. 50, No. 10, pp. 2427-2434.
3. Y. J. Lin and K. S. Hwang, "Swelling of Copper Powders during Sintering of Heat Pipes in Hydrogen-Containing Atmospheres", Materials Transactions, in press.

其他著作：

1. 林岳儒，黃坤祥，“粉末特性與製程對燒結型熱導管+滲透率之影響”，粉末冶金會刊，2003年，第28卷第4期，268-273頁。
2. 林岳儒，黃坤祥，“粉末特性對毛細結構中散熱性能之影響”，粉末冶金會刊，2004年，第29卷第2期，66-72頁。
3. 林岳儒，黃坤祥，“粉末特性對燒結式熱導管散熱性能的影響”，工業材料，2006年，第231卷，88-94頁。

會議論文：

1. Y. J. Lin, K. S. Hwang, "The Effect of Powder Characteristics on the Permeability of Copper Powder Wicks in Heat Pipe Applications", 2006 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition, Busan, Korea, 2006