第 28 卷第 6 期 Volume 28 Number 6 2018 年 6 月 June 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.06.10

AgCuZnSn 钎料的热力学特性



王星星,杜全斌,彭 进,崔大田,于涛源

(华北水利水电大学 机械学院,郑州 450045)

摘 要:为了揭示 AgCuZnSn 钎料的热力学特性,以 BAg50CuZn 钎料为原材料,采用熔炼合金化方法制备高锡 AgCuZnSn 钎料。借助差示扫描量热仪(DSC)测定不同 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料的熔化温度,运用热分析动力学中 的非等温微分法和积分法分析 AgCuZnSn 钎料的相变热力学特性。利用热力学熵的概念,提出 AgCuZnSn 钎料钎 焊工艺熵和接头性能熵的数学表达式。结果表明:随着 Sn 含量升高,AgCuZnSn 钎料的吸热峰向左偏移,且在吸 热峰钎料相变温度区间变窄。非等温微分法和积分法得到的 AgCuZnSn 钎料的相变活化能随着 Sn 含量增加逐渐 增大;当 Sn 含量相同时,两种方法得到的钎料相变活化能几乎相同。当 Sn 含量为 7.2%(质量分数)时,AgCuZnSn 钎料的相变活化能和指前因子值最大,分别为 364.46 kJ/mol 和 7.29×10²⁰。试验结果证实了钎焊工艺熵和接头性 能熵的表达式在一定程度上可定量表征 AgCuZnSn 钎料的钎焊性能。

关键词:银钎料;熔化特性;热力学熵;活化能

文章编号: 1004-0609(2018)-06-1159-09

中图分类号: TG454

文献标志码: A

钎料作为钎焊时的填充材料,其性能在很大程度 上决定钎焊接头的质量和性能。熔化温度作为钎料性 能的一项重要指标,不仅影响钎料的润湿性、熔化温 度区间,而且影响钎焊过程中钎料的使用温度,进而 影响钎焊接头的性能。因此,钎料熔化特性是衡量钎 料钎焊性能的重要物性之一。热分析动力学作为分析 合金晶型转变和相变过程的重要方法,特别是 DSC 技 术已广泛用于多种合金相变热分析动力学特性的研 究^[1-3],通过分析钎料合金的相变热力学,为研究钎料 熔化特性、相变过程提供理论依据。

AgCuZnSn 钎料作为一类绿色环保型钎料,在空 调、眼镜、家电等制造业广泛应用,受到国内外学者 的高度关注,目前,国内外对 AgCuZnSn 钎料的研究 主要有以下几个方面:1)通过提高 Sn 含量替代钎料 中的 Ag 含量,降低钎料熔化温度,改善钎料性能^[4]; 2)在 AgCuZnSn 系钎料合金基础上,继续添加第五组 元或复合添加二元及以上合金^[5-8],如 Ga、In、Mn、 P、Ce、Ga/In、Ga-In-Ce等;3)改进或提出钎料的制 备新方法,如粉末电磁压制成形法^[9]、钎焊时原位合 成法^[10]、镀覆扩散组合工艺^[11-12]等。

已有研究认为^[13],随着 Sn 含量升高 AgCuZnSn

钎料熔化温度逐渐降低,在紫铜、黄铜、纯镍表面具 有很好的润湿性,钎焊接头的抗拉强度高达 320 MPa。 LI 等^[14]发现添加 Sn 缩小钎料熔化温度区间高达 41.9 ℃; 随着钎料中 Sn 含量升高, 钎焊接头的抗拉 强度升高,但 Sn 含量过高时接头力学性能下降。当 AgCuZnSn 钎料中 Ag 含量升高时, H62 黄铜/304 不 锈钢钎焊接头的抗拉强度降低,接头断口呈现韧性断 裂^[15]。添加 10%(质量分数)的 Mn 代替 Ag 后, AgCuZnSn 钎料熔化温度区间缩小,钎料中 Ag 含量降 低 10%, 但 Mn 元素易使钎料固、液相线温度升高^[16]。 龙伟民等^[17]通过感应加热 AgCuZn/ZnCuAgSn/ AgCuZn 复合焊片,在钎焊过程中原位合成 AgCuZnSn 钎料,该钎料中Sn含量为3.0%,同时钎缝中出现CuSn 脆性相。有关高锡(Sn含量大于 5.0%)AgCuZnSn 钎料 熔化特性热力学分析方面的研究,目前国内外还鲜见 报道,该项工作对于定量分析高锡高性能银钎料的组 织演变和钎焊性能具有极其重要的价值。

本文作者主要采用热分析动力学方法分析 AgCuZnSn 钎料的相变热力学特性,并借助熵的概念 提出 AgCuZnSn 钎料性能的数学表达式,以期为相关 领域的理论研究和工程应用提供技术支撑和科学依据。

收稿日期: 2017-05-02; 修订日期: 2017-11-03

通信作者: 王星星, 讲师, 博士; 电话: 0371-69127295; E-mail: paperwxx@126.com

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51705151);河南省自然科学基金资助项目(162300410191);河南省高等学校重点科研项目(17A430021);河 南省高等学校大学生创新训练计划项目(201810078027)

1 实验

实验材料。以 300 g 的 BAg50CuZn 钎料(49.52% Ag, 34.16% Cu, 16.32% Zn)为原材料, 通过成分设计、 称量、熔炼、浇铸、冷却、洁净处理后, 获得 AgCuZnSn 钎料铸锭。AgCuZnSn 钎料的成分如下。1) 2.4% Sn(名 义含量): 48.31% Ag, 33.50% Cu, 15.80% Zn, 2.39% Sn。2) 4.8% Sn 含量: 47.26% Ag, 32.24% Cu, 15.70% Zn, 4.80% Sn。3) 5.6% Sn 含量: 46.98% Ag, 31.83% Cu, 15.61% Zn, 5.58% Sn。4) 6.0% Sn 含量: 46.85% Ag, 31.60% Cu, 15.53% Zn, 6.02% Sn。5) 7.2% Sn 含量: 46.27% Ag, 31.15% Cu, 15.36% Zn, 7.22% Sn。

采用差示扫描量热仪(Differential scanning calorimetry, DSC)测定 AgCuZnSn 钎料的熔化温度, 试样量为 10~20 mg, 所用仪器为德国 NETZSCH 公司的 STA449F3 综合热分析仪。试验在氮气保护环境下的氧化铝坩埚内完成。根据不同 Sn 含量银钎料的熔化温度, 对钎料扫描的温度范围为 30~850 ℃, 升温速率 20 ℃/min。利用 Proteus 软件对 DSC 扫描结果进行分析。

焊接方法。采用高频感应钎焊工艺进行对接,钎 缝间隙 0.05~0.06 mm,钎焊温度(750±10) ℃,时间 50 s。母材为 304 不锈钢(尺寸 60 mm×25 mm×2.0 mm), 所用钎剂为 FB102,所用感应加热电源的功率 35 kW,频率 50 kHz。

测试分析。钎料润湿性试验根据国家标准 GB/T 11364-2008《钎料润湿性试验方法》在 304 不锈钢表面(尺寸 40 mm×40 mm×2.0 mm)测试。根据国标GB/T 11363-2008《钎焊接头强度试验方法》,利用MTS 电子万能拉力试验机进行钎焊接头拉伸试验,每种 Sn 含量接头均测试 7 组,去掉最大值和最小值,取其均值。

2 结果与讨论

2.1 钎料熔化温度

5 种不同 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料的 DSC 曲线, 如图 1 所示。当升高熔化温度,钎料由固相转变为液 相。设定钎料的固相线温度和液相线温度分别为 DSC 曲线上吸热峰的起始点温度和终止点温度。随着 Sn 含量升高,各钎料的吸热峰均向左偏移。图 1 中不同 钎料对应的吸热峰特征点温度(固、液相线温度及熔化 温度区间),如表 1 所示。Sn 含量越高,钎料熔化温度区间越窄,有助于改善钎料的流动性和铺展性。



图 1 5 种不同 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料的 DSC 曲线 Fig. 1 DSC curves of AgCuZnSn brazing alloys under five kinds of different Sn contents

表1 图1中不同吸热峰的特征点温度

 Table 1
 Special temperature of different endothermic peaks

 in Fig. 1
 1

-			
w(Sn)/%	$\theta_{\rm S}/{}^\circ\!{\rm C}$	$ heta_{ m L}/{ m °C}$	$\Delta \theta / C$
2.4	666.0	712.9	46.9
4.8	655.5	697.5	42.0
5.6	651.0	690.7	39.7
6.0	648.5	686.9	38.4
7.2	641.0	676.8	35.8

由图 1 可知, 600 ℃以上 5 种不同 Sn 含量的 AgCuZnSn 钎料 DSC 曲线中仅有一个吸热峰,即在升 温阶段只发生一次相变过程,故可用吸热峰揭示 AgCuZnSn 钎料熔化过程。升温过程中 AgCuZnSn 钎 料由固态向液态转变的反应分数α随温度的变化规 律如图 2 所示。这里 $\alpha = H_{\ell}/H_{\ell}$ DSC 曲线上的数据主 要表示钎料熔化过程中发生的焓变,用 dH/dt 表示。 α、H_t、H分别代表钎料由固态向液态转变的反应分 数、钎料在 t 时刻的吸收热、反应完成后钎料的总吸 收热。H 表示 DSC 曲线下方的总面积, H_t 表示 DSC 曲线下方 t 时刻的瞬时面积。根据图 2 可知,随着 Sn 含量升高,在吸热峰 AgCuZnSn 钎料的反应积分分数 曲线愈加笔直,即钎料相变温度区间变窄。这说明升 高 Sn 含量可降低 AgCuZnSn 钎料的固、液相线温度, 缩小钎料熔化温度区间,有利于钎料由凝固态转变为 熔融态。



2.2 钎料熔化特性的热力学分析 已知反应过程的微分机理方程^[18]:

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) = k(1-\alpha)^n \tag{1}$$

若用 Arrhenius 公式表示,则为

$$k = Z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{2}$$

若 t 时刻的反应温度为

$$T = T_0 + \beta t \tag{3}$$



图 2 Sn 含量对钎料反应分数积分曲线图的 影响

Fig. 2 Effect of Sn content on phase transition fraction of AgCuZnSn brazing alloys: (a) 2.4%Sn; (b) 4.8%Sn; (c) 5.6%Sn; (d) 6.0%Sn; (e) 7.2%Sn

对式(3)两边同时微分,联立式(1)~(3),则
$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha)$$
(4)

对式(4)两边取对数、微分,可得 Freeman-Carroll 方程

$$\frac{\Delta \lg \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}{\Delta \lg (1-\alpha)} = -\frac{E}{2.303R} \left[\frac{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \lg (1-\alpha)}\right] + n \tag{5}$$

式中:
$$\alpha$$
 为反应分数; $f(\alpha)$ 代表不同机理函数; k 为

反应速率常数; n 为反应级数; E 为活化能; Z 为指前 因子; R 为摩尔气体常数; T 为反应温度; T_0 为 DSC 测定的初始温度; β 为升温速率; t 为反应时间。

采用 Origin 软件将 $\Delta \lg(d\alpha/dT)/\Delta \lg(1-\alpha)$ 和 $\Delta(1/T)/\Delta \lg(1-\alpha)$ 数据进行线性拟合,根据直接斜率 和截距可求得 *E* 和 *n*。

根据图 1 中 AgCuZnSn 钎料的 DSC 曲线与图 2 中反应分数积分曲线的温度数据,从固相线温度开始,步长取 0.5 ℃,由不同温度对应的α和 DSC 值,采 用式(5)进行拟合,结果如图 3 所示。发现 5 种不同 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料的-*E*/(2.303*R*)数值分别为 -8142.28、-12159.89、-13912.01、-15093.32 和 -19033.64,对应的反应级数分别为 0.5163、0.6810、 0.4820、1.1865 和 1.0267,进而求得 AgCuZnSn 钎料 的活化能 *E* 分别为 155.91、232.83、266.38、289.00 和 364.45 kJ/mol。上述拟合结果表明,随着 Sn 含量逐 渐升高,由非等温微分法求得的钎料相变活化能逐渐 增大,同时反应级数整体呈增大趋势。主要原因可能 是金属锡熔点低(232 ℃),随着 Sn 含量升高,钎料熔 化温度区间逐渐缩小、粘度降低、流动性增强,使得 钎料从凝固态转变为熔融态的速度加快。

热分析动力学的普适积分方程[18]为







Fig. 3 Effect of Sn content on Freeman-Carroll curves of AgCuZnSn brazing alloys: (a) 2.4%Sn; (b) 4.8%Sn; (c) 5.6%Sn; (d) 6.0%Sn; (e) 7.2%Sn

$$G(\alpha) = \frac{Z}{\beta} (T - T_0) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
(6)

对式(6)两边同时取对数得

-2.5

1.056

1.064

1.072

 $T^{-1}/10^{-3} \,\mathrm{K}^{-1}$

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T-T_0}\right] = \ln\frac{Z}{\beta} - \frac{E}{RT}$$
(7)

根据式(7),采用最小二乘法对不同 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料的 DSC 曲线(见图 1)和图 2 中反应分 数积分曲线的温度数据进行拟合,结果如图 4 所示。 由拟合方程可知直线的斜率-*E/R*,由直线截距可计算 AgCuZnSn 钎料的指前因子 Z。经计算可知,5 种不同 AgCuZnSn 钎料的-*E/R*数值分别为-18751.57、 -28003.84、-32039.00、-34759.23 和-43833.95,对应 的钎料指前因子 Z 分别为 5.28×10⁹、8.44×10¹³、5.68×10¹⁵、9.05×10¹⁶和 7.29×10²⁰。由上述-*E/R* 数值, 求得 5 种 AgCuZnSn 钎料的活化能 *E* 分别为 155.91、 232.84、266.39、289.01 和 364.46 kJ/mol,该结果与前 面非等温微分法得到的活化能 *E* 值相差甚小,几乎完 全吻合。

根据图 4 可知,随着 Sn 含量逐渐升高,由非等 温积分法求得的钎料相变活化能逐渐增大,同时指前 因子也逐渐增大。原因在于:随着 Sn 含量逐渐升高, 钎料熔化温度区间缩小,使得钎料从凝固态转变为熔 融态的速度加快。在 Sn 含量为 7.2%时,AgCuZnSn 钎料的活化能 *E* 和指前因子 *Z* 的值最大,此时 AgCuZnSn 钎料的相变速率方程为 *k*=7.29×10²⁰.



60 00

1.080

brazing alloys: (a) 2.4%Sn; (b) 4.8%Sn; (c) 5.6%Sn; (d) 6.0%Sn; (e) 7.2%Sn $\exp[-3.64 \times 10^{5}/(RT)]_{\circ}$

从金属结晶热力学角度讲,随着温度升高,固相 和液相的吉布斯自由能均降低,液相的吉布斯自由能 降低幅度更大^[2,19]。当固相与液相的吉布斯自由能相 等时,两相同时存在,具有同样的稳定性,此时既不 熔化又不结晶,处于热力学平衡状态,该温度称为理 论结晶温度。当温度高于理论结晶温度时,液态金属 的自由能比固态金属低,则固态金属熔化为液态。相 变活化能就是金属由固态转变为液态发生相变所需的 能量。而表观活化能是指采用热分析动力学方法数值 求解得到的可以表征整个反应过程的活化能。

将上述非等温积分法求得的指前因子 Z 和活化能 E 代入式(2)的 Arrhenius 公式,可得到 AgCuZnSn 钎 料相变过程中相变速率常数 k 在相变温度范围内的变 化规律。再将式(2)两边取对数,可得到 AgCuZnSn 钎 料 相 变 速 率 常 数 k 与 温 度 T 之 间 的 关 系 lnk=lnZ-E/(RT),对 AgCuZnSn 钎料的相变速率与温度 关系进行拟合,结果如图 5 所示。

根据图 5 可知,温度越高,相变速率常数越大, 钎料由固相转变为液相的速度越快;反之,转变速度 越慢。随着 Sn 含量升高,图中拟合直线的斜率减小, 说明 AgCuZnSn 钎料的相变速率常数 k 减小,表明钎 料由固相转变为液相的速度减缓。



图 5 Sn 含量对 AgCuZnSn 钎料相变速率与温度拟合曲线 图的影响

Fig. 5 Effect of Sn content on phase transformation rate of AgCuZnSn brazing alloys and temperature

2.3 钎料钎焊性能的定量表征

以 BAg50CuZn 钎料为原料,熔炼合金化方法制 备的 AgCuZnSn 钎料钎焊工艺性和接头力学性能的试 验数据,如表 2 所列。钎焊接头抗拉强度不低于 350 MPa,钎料润湿面积不小于 330 mm²,熔化温度区间 小于 50 ℃。这表明随着 Sn 含量升高,钎料在 304 不 锈钢表面的润湿面积均增大,钎料熔化温度区间缩小, 钎焊接头的抗拉强度先升高后降低。对比表 2 中的试 验数据发现,钎料熔化温度区间、润湿面积、接头力 学性能与钎料中 Sn 含量的变化规律不一致。因此, 建立统一的数学模型,预测不同 Sn 含量 AgCuZnSn 的钎焊性能是分析的关键。

表 2 钎料钎焊工艺性及其接头力学性能的试验数据

Table 2 Brazability and brazed joints mechanical propertiesof AgCuZnSn brazing alloys

w(Sn)/%	$\Delta\theta$ /°C	Wettability area/mm ²	Strength/MPa
2.4	46.9	331.0	359.0
4.8	42.0	365.5	376.9
5.6	39.7	378.5	388.3
6.0	38.4	412.0	407.4
7.2	35.8	442.0	381.8

热力学中将可逆过程中物质系统吸收的热量与绝 对温度的比值 d(Q/T),称为熵的增量(dS)。熵是物质 热力学状态的函数,与物质热力学状态变化的路径无 关^[20-21]。熵越小,可转变程度越高,不可转变程度越 低;反之,不可转变程度越高。同时,熵具有方向性。 所以,通过研究熵变,可对钎料性能变化趋势作出较 为精确的预测。

利用熵的概念,将 AgCuZnSn 钎料的钎焊工艺性 和钎焊接头的力学性能统一用熵值表达,熵值越大表 示对应钎料的钎焊工艺性和钎焊接头的力学性能越 差;反之,钎焊工艺性和接头力学性能愈好。将 AgCuZnSn 钎料的钎焊工艺性和接头力学性能与熵的 关系分别用两个数学公式表示,见下面式(8)和式(9)。 其中 Δθ 代表钎料熔化温度区间,*w*_{Sn} 代表钎料中 Sn 含量。

*S*_G(钎焊工艺熵)表征钎料钎焊工艺性的熵,对应 其铺展系数(黏度)和熔化温度区间。*S*_G的倒数与润湿 面积(或黏度)正相关,与熔化温度区间负相关。

*S*_x(接头性能熵)表征钎焊接头力学性能的熵,对 应其抗拉强度(抗剪强度)。*S*_x的倒数与抗拉强度(抗剪 强度)正相关。

$$S_{\rm G} = \ln \begin{cases} [\Delta \theta / 18(0 < \Delta \theta < 50), \Delta \theta / 35(50 \le \Delta \theta)] - \\ [w_{\rm Sn} / 4.5(w_{\rm Sn} \le 6.0), w_{\rm Sn} / 5.6(6.0 < w_{\rm Sn} \le 8.5), \\ (w_{\rm Sn} / 11.5)^2 (8.5 < w_{\rm Sn} \le 12.5)] + \\ \{ [w_{\rm Sn} / 4.5(w_{\rm Sn} \le 6.0), w_{\rm Sn} / 5.6(6.0 < w_{\rm Sn} \le 8.5), \\ (w_{\rm Sn} / 11.5)^2 (8.5 < w_{\rm Sn} \le 12.5)] \times \\ [\Delta \theta / 18(0 < \Delta \theta < 50), \Delta \theta / 35(50 \le \Delta \theta)] \}^{0.5} \end{cases}$$

(8)

$$S_{\rm X} = \ln \begin{cases} \{70 - [1.45\Delta\theta(20 \le \Delta\theta < 30), \Delta\theta(30 \le \Delta\theta < 45), \\ 0.6\Delta\theta(45 \le \Delta\theta)] \}^{0.5} - [w_{\rm Sn} / 2.25(w_{\rm Sn} \le 6.0), \\ w_{\rm Sn} / 3.65(6.0 < w_{\rm Sn} \le 8.5), \\ w_{\rm Sn} / 4.2(8.5 < w_{\rm Sn} \le 12.5)] \end{cases}$$

(9)

利用表 2 中试验数据根据式(8)进行计算,获得 AgCuZnSn 钎料钎焊工艺熵值的倒数、润湿面积与钎 料中 Sn 含量的变化规律,如图 6 所示。将图 6 中两 条曲线对比可知,随着 Sn 含量升高, AgCuZnSn 钎料 对应的钎焊工艺熵值的倒数越大,即工艺熵值越小, 对应的钎料润湿面积越大、熔化温度区间越窄,钎料 的润湿性愈好。原因在于:金属 Sn 的熔点为 232 ℃, 远低于银基钎料的熔化温度。对于 AgCuZnSn 钎料, 通过熔炼合金化方法添加 Sn 后, 钎料组织中出现 Ag₃Sn、Cu₃Sn 低熔点化合物相,根据 Ag-Sn 和 Cu-Sn 二元相图, Cu₃Sn 和 Ag₃Sn 相的熔点分别为 415 和 480 ℃,远低于 AgCuZnSn 钎料的熔化温度,且弥散 分布。正是由于这两种相的存在使得 AgCuZnSn 钎料 固、液相线温度降低,相变速率加快。由表2可知, 随着钎料中 Sn 含量升高, AgCuZnSn 钎料熔化温度区 间逐渐变窄,使得公式(8)中工艺熵值 SG 较小,故其 倒数较大, 钎料润湿性越好。进一步分析图 6 可知, 随着 Sn 含量升高, 钎料工艺熵值的变化趋势与钎料 润湿性的变化规律基本吻合,表明提出的钎焊工艺熵 的数学表达式在一定程度上可定量表征 AgCuZnSn 钎 料的钎焊工艺性。





同样,利用表2中试验数据由式(9)进行计算,得 到的接头性能熵值的倒数及钎焊接头抗拉强度与 Sn 含量的变化规律,如图7所示。分析两条曲线的整体 变化趋势可知,随着 Sn 含量升高,AgCuZnSn 钎料对 应接头性能熵值的倒数越大,即接头性能熵值越小, 对应 304 不锈钢钎焊接头的力学性能愈好。在 Sn 含 量为 6.0%时,304 不锈钢接头性能熵值的倒数最大, 即性能熵值最小,钎焊接头抗拉强度最高。进一步分 析图 7 中可知,随着 Sn 含量升高,接头性能熵值的 变化趋势与钎焊接头抗拉强度的变化趋势一致,这表 明提出的钎焊接头性能熵的数学表达式(9)也在一定 程度上可以定量表征 AgCuZnSn 钎料钎焊接头的力学 性能。



Fig. 7 Effect of Sn content on performance entropy and tensile strength of brazed joints

3 结论

1) 随着 Sn 含量升高, AgCuZnSn 钎料的吸热峰向左偏移, 钎料熔化温度区间缩小; 在吸热峰 AgCuZnSn 钎料的相变温度区间变窄, 但高锡 AgCuZnSn 钎料的相变速率常数随着 Sn含量升高逐渐 减小。

2) 采用非等温微分法和积分法对 AgCuZnSn 钎 料的相变热力学特性进行了分析。随着 Sn 含量逐渐 升高,两种方法得到的钎料相变活化能均逐渐增大; 同等 Sn 含量条件下,两种方法得到的钎料相变活化 能几乎完全相同。

3) 在 Sn 含量为 7.2%时, AgCuZnSn 钎料的活化 能和指前因子值最大,分别为 364.46 kJ/mol 和 7.29× 10²⁰。此时钎料相变速率方程的表达式为 *k*=7.29× 10²⁰exp[-3.64×10⁵/(*RT*)]。

4) 提出了高锡 AgCuZnSn 钎料钎焊工艺熵 S_G和接头性能熵 S_X的数学表达式。

5) 随着 Sn 含量的升高, 钎焊工艺熵值和接头性

能熵值均逐渐减小,试验结果证实钎焊工艺熵和接头性能熵的数学表达式在一定程度上可定量表征 AgCuZnSn 钎料的钎焊工艺性和钎焊接头的力学性能。

REFERENCES

- LEE B J, WANG N M, LEE H M. Prediction of interface reaction productions between Cu and various solder alloys by thermodynamic calculation[J]. Acta Materialia, 1997, 45(5): 1867–1874.
- [2] APEL M, LASCHET G, BÖTTGER B, BERGER R. Phase field modeling of microstructure formation, DSC curves, and thermal expansion for Ag-Cu brazing fillers under reactive air brazing conditions[J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(12): 1468–1474.
- [3] BAO Li, LONG Wei-min, HE Peng, WU Ming-fang, GU Xiao-long, MA Jia. Effect of trace calcium on melting behavior of Ag-Cu-Zn brazing alloy by thermal analysis kinetics[J]. China Welding (English Edition), 2015, 24(4): 15–20.
- [4] 王 禾, 薛松柏, 刘 霜. 银元素对含银钎料性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(11): 2340-2352.
 WANG He, XUE Song-bai, LIU Xiang. Effect of Ag on properties of Ag-contained filler metals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2340-2352.
- [5] WINIOWSKI A, RÓZANSKI M. Impact of tin and nickel on the brazing properties of silver filler metals and on the strength of brazed joints made of stainless steels[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2013, 58(4): 1007–1011.
- [6] WATANABE T, YANAGISAWA A, SASAKI T. Development of Ag based brazing filler metal with low melting point[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2011, 16(6): 502–508.
- [7] LAI Zhong-min, XUE Song-bai, HAN Xian-peng, GU Li-yong, GU Wen-hua. Study on microstructure and property of brazed joint of AgCuZn-X(Ga, Sn, In, Ni) brazing alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(3): 397–400.
- [8] MA Chao-li, XUE Song-bai, WANG Bo. Study on novel Ag-Cu-Zn-Sn brazing filler metal bearing Ga[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 854–862.
- [9] 高 歌, 胡建华, 程 呈, 吴 轩, 张 达. 电磁压制多元金 属混合粉末的压型方程[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1937-1942.
 GAO Ge, HU Jian-hua, CHENG Cheng, WU Xuan, ZHANG Da. Forming equation about multivariate mixed metal powder by electromagnetic compaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1937-1942.
- [10] LONG W M, ZHANG G X, ZHANG Q K. In situ synthesis of high strength Ag brazing filler metals during induction brazing process[J]. Scripta Materialia, 2016, 110: 41–43.
- [11] 王星星, 龙伟民, 马 佳, 吕登峰. 锡镀层对 BAg50CuZn 钎

料性能的影响[J]. 焊接学报, 2014, 35(9): 61-64.

WANG Xing-xing, LONG Wei-min, MA Jia, LV Deng-feng. Effect of electroplated tin coating on properties of BAg50CuZn brazing filler metal[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(9): 61–64.

[12] 王星星,彭 进,崔大田,杜全斌,王建升.银基钎料锡电镀 层的界面特征分析[J].中国有色金属学报,2017,27(10): 2053-2061.

WANG Xing-xing, PENG Jin, CUI Da-tian, DU Quan-bin, WANG Jian-sheng. Analysis of interface characteristic for tin electroplating coating on silver brazing filler metals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(10): 2053–2061.

- [13] WIERZBICKI L J, MALEC W, STOBRAWA J, CWOLEK B, JUSZCZYK B. Studies into new, environmentally friendly Ag-Cu-Zn-Sn brazing alloys of low silver content[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2011, 56(1): 147–158.
- [14] LI M G, SUN D Q, QIU X M, YIN S Q. Effect of tin on melting temperature and microstructure of Ag-Cu-Zn-Sn filler metals[J]. Materials Science and Technology, 2005, 21(11): 1318–1322.
- [15] CAO J, ZHANG L X, WANG H Q, WU L Z, FENG J C. Effect of silver content on microstructure and properties of brass/steel induction brazing joint using Ag-Cu-Zn-Sn filler metal[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2011, 27(4): 377–381.
- [16] DANIEL S, GUNTHER W, SEBASTIAN S. Development of Ag-Cu-Zn-Sn brazing filler metals with a 10weigh-% reduction of silver and liquids temperature[J]. China Welding (English Edition), 2014, 23(4): 25–31.
- [17] 龙伟民,张冠星,张青科,何 鹏,薛 鹏. 钎焊过程原位合成高强度银钎料[J]. 焊接学报, 2015, 36(11): 1-4. LONG Wei-min, ZHANG Guan-xing, ZHANG Qing-ke, HE Peng, XUE Peng. In-situ synthesis of high strength Ag brazing filler metals during brazing process[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(11): 1-4.
- [18] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 64-66.

HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Kinetic of thermal analysis[M]. Beijing: Science Press, 2001: 64–66.

- [19] GANCARZ T, PSTRUS J. Formation and growth of intermetallic phases at the interface in the Cu/Sn-Zn-Ag-Cu/Cu joints[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 844–856.
- [20] EL MANIANI M, SABBAR A. Partial and integral enthalpies of mixing in the liquid Ag-In-Sn-Zn quaternary alloys[J]. Thermochimica Acta, 2014, 592: 1–9.
- [21] BENISEK A, DACHS E. A relationship to estimate the excess entropy of mixing: Application in silicate solid solutions and binary alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527: 127–131.

Thermodynamics characteristics of AgCuZnSn brazing filler metals

WANG Xing-xing, DU Quan-bin, PENG Jin, CUI Da-tian, YU Tao-yuan

(School of Mechanical Engineering,

North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China)

Abstract: By revealing the thermodynamic properties of AgCuZnSn brazing alloys, brazing alloys of high Sn content were prepared using melting alloyed method based on BAg50CuZn substrate. The melting temperature of brazing alloys was observed by differential scanning calorimeter (DSC), and its phase transformation thermodynamic characteristic was analyzed with the thermal analysis kinetics of non-isothermal differential and integral methods. The mathematical expression of process entropy and performance entropy of brazing alloys were proposed. The results show that the DSC endothermic peak of AgCuZnSn brazing alloys shifts to the left, and its phase transformation temperature interval would be narrower with the increase of Sn content. The phase transition activation energy of AgCuZnSn brazing alloys gradually increases using non-isothermal methods. Under the same Sn content, the phase transition activation energy of brazing alloys with non-isothermal differential method is exactly the same as that of integral method. When Sn content is 7.2% (mass fraction), the transition activation energy and pre-exponential factor of brazing alloys reach the maximum, which are 364.46 kJ/mol and 7.29×10^{20} , respectively. The results indicate that the expression of process entropy and performance entropy could quantitative analyze the brazability of AgCuZnSn brazing alloys.

Key words: silver brazing alloy; melting characteristic; thermodynamic entropy; activation energy

Foundation item: Project(51705151) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (162300410191) supported by the Natural Science Foundation of Henan Province, China; Project(17A430021) supported by the Universities Key Scientific Research Projects of Henan Province, China; Project(201810078027) supported by the Innovation Training Program for College Students in Henan Province, China

Received date: 2017-05-02; Accepted date: 2017-11-03

Corresponding author: WANG Xing-xing; Tel: +86-371-69127295; E-mail: paperwxx@126.com

(编辑 龙怀中)