

基于熵模型镀锡银钎料钎焊性能的定量表征

王星星¹, 上官林建¹, 何鹏², 龙伟民³, 武胜金¹

(1. 华北水利水电大学, 郑州, 450045; 2. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨, 150001; 3. 郑州机械研究有限公司, 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 郑州, 450001)

摘要: 以 BAg50CuZn 钎料和 BAg34CuZnSn 钎料为基材, 采用镀覆扩散组合工艺制备了两类镀锡银钎料, 利用综合热分析仪、润湿试验炉、万能拉力试验机测定镀锡银钎料的熔化温度区间、润湿面积及钎焊接头抗拉强度, 建立了钎料润湿熵和接头强度熵的数学模型, 并与熔炼合金化制备的相同 Sn 含量的传统钎料进行对比. 结果表明, 与相同 Sn 含量的传统钎料相比, 镀锡银钎料的润湿熵值更小、强度熵值略高. 同等 Sn 含量条件下, 镀锡银钎料和传统钎料润湿熵值的变化趋势, 与对应钎料在 316LN 不锈钢表面的润湿面积随 Sn 含量的变化趋势基本一致, 强度熵值的变化趋势与对应钎料钎焊 316LN 不锈钢接头的抗拉强度随 Sn 含量的变化趋势几乎吻合; 润湿熵和强度熵的模型在一定程度上可定量预测镀锡银钎料的钎焊工艺性和接头力学性能.

关键词: 镀锡银钎料; 润湿熵; 强度熵; 润湿面积; 抗拉强度

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20190702001

0 序言

银基钎料作为一类重要的硬钎料, 可用于钎焊除铝、镁合金等轻金属之外所有的材料, 在家用电器、航空航天以及超硬工具等行业广为应用^[1]. 其中, AgCuZnSn 钎料作为一类绿色环保型钎料, 受到国内外科技工作者的高度关注^[2-4]. 但是, 高 Sn 含量 AgCuZnSn 钎料中容易出现脆性相, 使得钎料力学性能变差, 影响该类钎料使用的可靠性.

目前国内外对 AgCuZnSn 系钎料的研究, 主要是: 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^[5]; ②在 AgCuZnSn 系钎料合金基础上, 继续添加第五组元及以上合金, 如 Ga, In, Ni, Mn, P, La, Ga-In, P-La, Ga-In-Ce 等^[2-4, 6-7]; ③改进或提出钎料制备新方法, 如钎焊过程原位合成法^[8]、粉末电磁压制成形法^[9]、镀覆热扩散组合工艺^[10]等. 其中, 镀覆扩散组合工艺制备 AgCuZnSn 钎料发现, 经最佳热扩散工艺处

理后, 钎料中 Sn 含量高达 7.2%, 突破了传统熔炼合金化的极限 (5.5%), 显著改善了钎料润湿性、降低钎料中的 Ag 含量, 具有一定的可行性. 但是, 有关镀锡银钎料熔化温度区间、Sn 含量与其钎焊性能之间定量表征方面的研究, 目前国内外还很少涉及.

熵是可对系统进行完整描述的一状态量, 通过研究合金熵变, 可对合金性能变化趋势进行较为精确的预测^[11-13]. 钎料的熔化特性、润湿性以及接头力学性能与钎料中合金元素含量、熔化温度区间密切相关. 因此, 可以从熵的角度建立镀锡银钎料钎焊工艺性及接头性能的数学模型, 预测其钎焊性能的变化趋势.

文中通过对镀锡银钎料的润湿性、熔化温度及接头性能试验数据的分析, 建立润湿熵和强度熵的模型, 为相关领域的理论研究和工程应用提供科学依据.

1 试验方法

1.1 材料

以 BAg50CuZn 钎料 (49.52% Ag, 34.16% Cu, 16.32% Zn) 和 BAg34CuZnSn 钎料 (33.52% Ag, 35.97% Cu, 27.03% Zn, 3.48% Sn) 为基体 (尺寸均

收稿日期: 2019-07-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51705151); 中国博士后基金面上资助项目 (2019M662011); 河南省科技创新人才计划项目 (中原学者)(172101510003); 河南省产学研合作计划资助项目 (152107000072).

为 60 mm × 30 mm × 0.25 mm), 采用镀覆扩散组合方法在其表面镀锡, 制备的两种钎料分别记为 F1 型、F2 型镀锡银钎料. 以 300 g 的 BAg50CuZn 钎料和 BAg34CuZnSn 钎料为原材料, 通过成分设计、称重、熔炼、浇铸、冷却、洁净处理后, 获得相同 Sn 含量的 F1 型、F2 型传统 AgCuZnSn 钎料铸锭. F1 型、F2 型银钎料的成分, 分别如表 1 和表 2 所示.

表 1 F1 型银钎料成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of F1 brazing alloys

Sn 质量分数 $w(\%)$	Ag	Cu	Zn	Sn
2.4	48.31	33.50	15.80	2.39
4.8	47.26	32.24	15.70	4.80
5.6	46.98	31.83	15.61	5.58
6.0	46.85	31.60	15.53	6.02
7.2	46.27	31.15	15.36	7.22

表 2 F2 型银钎料成分 (质量分数, %)
Table 2 Chemical compositions of F2 brazing alloys

Sn 质量分数 $w(\%)$	Ag	Cu	Zn	Sn
4.0	33.23	35.80	26.92	4.05
4.5	33.05	35.76	26.67	4.52
5.0	32.73	35.68	26.60	4.99
5.5	32.56	35.55	26.38	5.51
6.4	32.24	35.29	26.04	6.43

镀覆扩散组合工艺见前期研究报道^[10]. 采用感

应钎焊工艺进行 316LN 不锈钢 (尺寸 60 mm × 25 mm × 2.0 mm) 对接, 钎焊温度 770 ~ 800 °C, 时间 45 ~ 48 s, 所用钎剂为 FB102.

1.2 测试分析

采用 STA449F3 综合热分析仪测定钎料熔化温度, 确定钎料熔化温度区间; 钎料润湿性根据国家标准 GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》测定: 将 200 mg 试验钎料置于母材中央, 使用 FB102 钎剂对其覆盖, 然后用 RSL-5 润湿试验炉加热, 待钎料熔化后保温 1 min, 室温自然冷却后清洗干净, 利用 AutoCAD 2010 软件计算钎料的润湿铺展面积; 根据国家标准 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 钎焊性能表征模型

利用熵的概念, 统一用熵值表征镀锡银钎料的钎焊工艺性和钎焊接头力学性能, 熵值越小表示对应钎料钎焊工艺性 (润湿性、熔化温度区间) 和接头力学性能越好, 反之越差. 由于镀锡银钎料和传统 AgCuZnSn 钎料中, Sn 含量对钎焊工艺性和钎焊接头力学性能的影响规律不同, 通过试验数据构建两个熵模型表示钎焊工艺性和接头力学性能与 Sn 含量、熔化温度区间的关系, 如式 (1) 和式 (2) 所示.

$$S_P = \ln \left\{ \begin{aligned} & [\Delta T/18(0 < \Delta T < 50), \Delta T/35(50 \leq \Delta T)] - [w_{Sn}/4.5(w_{Sn} \leq 6.0), w_{Sn}/5.6(6.0 < w_{Sn} \leq 8.5)], \\ & (w_{Sn}/11.5)^2(8.5 < w_{Sn} \leq 12.5)] + \{ [w_{Sn}/4.5(w_{Sn} \leq 6.0), w_{Sn}/5.6(6.0 < w_{Sn} \leq 8.5), \\ & (w_{Sn}/11.5)^2(8.5 < w_{Sn} \leq 12.5)] \times [\Delta T/18(0 < \Delta T < 50), \Delta T/35(50 \leq \Delta T)] \}^{0.5} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$S_C = \ln \left\{ \begin{aligned} & \{ 70 - [1.45\Delta T(20 \leq \Delta T < 30), \Delta T(30 \leq \Delta T < 45), 0.6\Delta T(45 \leq \Delta T)] \}^{0.5} - \\ & [w_{Sn}/2.25(w_{Sn} \leq 6.0), w_{Sn}/3.65(6.0 < w_{Sn} \leq 8.5), w_{Sn}/4.2(8.5 < w_{Sn} \leq 12.5)] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中: S_P 为润湿熵, 表征钎料钎焊工艺性的熵, 对应其铺展系数 (粘度) 和熔化温度区间, S_P 数值的倒数与钎料润湿铺展面积正相关, 与熔化温度区间负相关; S_C 为强度熵, 表征钎焊接头力学性能的熵, 对应其抗拉强度 (抗剪强度), S_C 的倒数与钎焊接头抗拉强度正相关; w_{Sn} , ΔT 分别代表钎料中 Sn 含量、钎料熔化温度区间.

3 结果与讨论

综合热分析仪测定的钎料吸热峰特征点温度结果, 如表 3 所示. 对比分析可发现, 两类钎料的熔化温度区间均小于 50 °C, 但同等 Sn 含量条件下, 镀锡银钎料的熔化温度区间更小, 原因在于 Sn 镀层的先导润湿作用, 有助于钎料更快流动铺展, 提

高钎料的润湿性。

表 3 钎料吸热峰特征点温度

Table 3 Characteristic temperature of fillers endothermic peak

Sn质量分数 $w(\%)$	熔化温度 $T/^\circ\text{C}$	
	镀锡银钎料	传统银钎料
2.4	46.0	46.9
4.8	39.5	42.0
5.6	38.0	39.7
6.0	37.0	38.4
7.2	34.0	45.8
4.0	35.0	35.1
4.5	33.5	34.2
5.0	31.5	32.8
5.5	31.0	32.3
6.4	22.0	25.6

3.1 钎焊工艺性定量分析

将钎料中 Sn 元素含量和对应钎料熔化温度区间代入润湿熵模型式 (1) 进行计算, 获得两类钎料润湿熵值的倒数与 Sn 含量的变化规律, 分别如图 1 和图 2 所示。由两幅图中润湿熵值与钎料润湿面积变化趋势可看出, 不论是 BAg50CuZn 钎料还是 BAg34CuZnSn 钎料, 随着 Sn 含量升高, 分析曲线整体变化趋势, 发现镀锡银钎料和传统钎料对应的润湿熵值的倒数越大, 即润湿熵值越小, 对应钎料的润湿面积越大、熔化温度区间越窄, 钎料润湿性越好。同等 Sn 含量镀锡银钎料和传统钎料的润湿熵值对比可知, 镀锡银钎料润湿熵值的倒数大于传统钎料, 即镀锡银钎料的润湿熵值更小。同时, 试

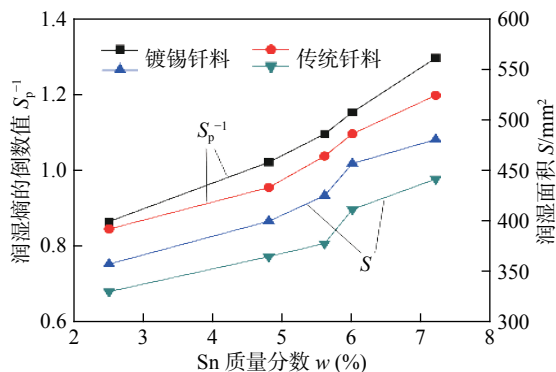


图 1 F1 型钎料润湿熵和润湿性对比

Fig. 1 Comparison of the wetting entropy and wettability with F1 brazing alloys

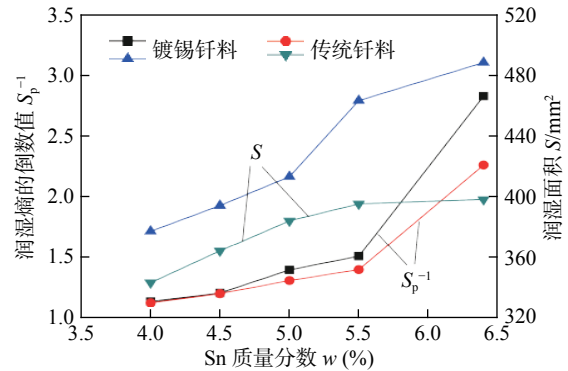


图 2 F2 型钎料润湿熵和润湿性对比

Fig. 2 Comparison of the wetting entropy and wettability with F2 brazing alloys

验结果 (图 1、图 2 中右侧) 表明, 随着 Sn 含量升高, 镀锡银钎料和传统钎料的润湿面积均增大, 同等 Sn 含量条件下, 镀锡银钎料的润湿面积大于传统钎料。综合上述可知, 同等 Sn 含量镀锡银钎料和传统钎料润湿熵值的变化趋势与图中钎料润湿性的结果一致, 表明建立的润湿熵的数学模型在一定程度上可定量表征钎料钎焊工艺性。

金属 Sn 的熔点为 232°C , 远低于 AgCuZn 基体钎料的熔化温度。对于镀锡银钎料, 通过扩散反应形成 Ag_3Sn , Cu_3Sn 两种低熔点化合物相, 根据 AgSn 和 Cu-Sn 二元相图, Cu_3Sn 和 Ag_3Sn 相的熔点分别为 350°C 和 480°C , 远低于 AgCuZnSn 钎料的熔化温度, 这两种相的存在使得 AgCuZnSn 钎料固、液相线温度降低。在钎料中 Sn 含量相同前提下, 镀锡银钎料的熔化温度区间比传统钎料窄, 式 (1) 中润湿熵值 S_p 较小, 故其倒数较大, 钎料润湿性越好。

3.2 钎焊接头性能定量分析

根据式 (2) 计算得到的两类钎料强度熵值的倒数、钎焊接头抗拉强度与 Sn 含量的变化规律, 分别如图 3、图 4 所示。由图中强度熵值与力学性能整体趋势对比可看出, 不论是 BAg50CuZn 钎料还是 BAg34CuZnSn 钎料, 随着 Sn 含量升高, 分析曲线整体变化趋势, 发现制备的两类镀锡银钎料和传统钎料对应强度熵值的倒数越大, 即强度熵值越小, 对应钎焊接头的抗拉强度越高。相同 Sn 含量镀锡银钎料和传统钎料的强度熵值对比可知, 镀锡银钎料的强度熵值 S_c 略高于传统钎料, 即传统钎料的强度熵值略小, 说明传统钎料钎焊接头的抗拉强度略高于镀锡银钎料钎焊接头。图中右侧抗拉强度试验结果表明, 随着 Sn 含量增加, 两类钎料连接的

316LN 不锈钢钎焊接头的抗拉强度均先升高后降低;同等 Sn 含量条件下,传统钎料钎焊接头的抗拉强度略高于镀锡银钎料. 试验结果与强度熵模型预测趋势几乎完全吻合,表明强度熵的数学模型在一定程度上可以定量表征钎焊接头的力学性能.

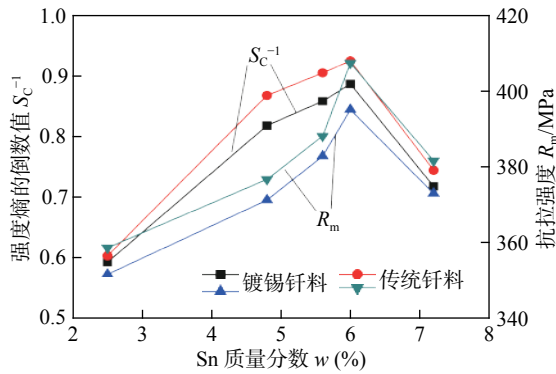


图 3 F1 型钎料接头强度熵和抗拉强度对比

Fig. 3 Comparison of the joint strength entropy and tensile strength with F1 brazing alloys

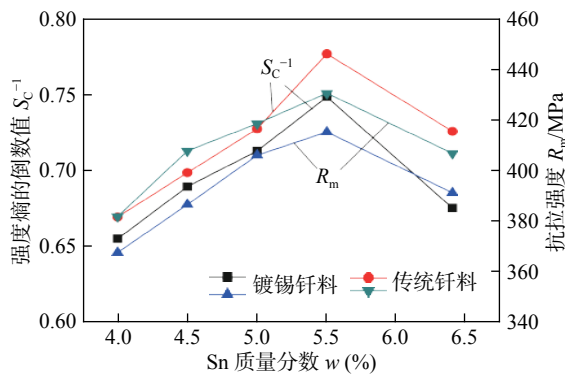


图 4 F2 型钎料接头强度熵和抗拉强度对比

Fig. 4 Comparison of the joint strength entropy and tensile strength with F2 brazing alloys

传统钎料中金属 Sn 主要是固溶强化机制, Sn 在钎料中分布均匀, 强化相主要有 Ag_3Sn , $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ^[5]; 而镀锡银钎料 Sn 镀层主要依靠时效强化机制, Sn 在钎料中分布较为均匀, 但局部存在偏聚现象, 强化相主要是 Ag_3Sn , Cu_3Sn ^[14-16]. 当 Sn 含量为 5.5% 和 6.0% 时, 对应 BAg34CuZnSn 钎料和 BAg50CuZn 钎料制备的镀锡银钎料接头强度熵值的倒数最大, 即强度熵值最小, 钎焊接头的抗拉强度最高, 这与图 3, 图 4 右侧 316LN 不锈钢钎焊接头抗拉强度的试验结果基本一致.

4 结论

(1) 同等 Sn 含量条件下, 镀锡银钎料的润湿面

积比传统钎料大, 对应 316LN 不锈钢钎焊接头的抗拉强度比其略低.

(2) 提出并建立钎料润湿熵 S_p 和接头强度熵 S_c 的数学模型, 分别用以表征钎料的润湿能力、钎焊接头的力学性能, S_p 数值的倒数与钎料润湿面积正相关, S_c 数值的倒数与钎焊接头抗拉强度正相关.

(3) 与同 Sn 含量传统 AgCuZnSn 钎料相比, 镀锡银钎料的润湿熵值更小、强度熵值略高, 与试验结果相吻合.

(4) 所建立的润湿熵和强度熵的数学模型一定程度上可定量预测含 Sn 银钎料的钎焊性能.

参考文献

- [1] Long W M, Zhang G X, Zhang Q K. Insitu synthesis of high strength Ag brazing filler metals during induction brazing process[J]. Scripta Materialia, 2016, 110: 41 – 43.
- [2] Ma Chaoli, Xue Songbai, Wang Bo. Study on novel Ag-Cu-Zn-Sn brazing filler metal bearing Ga[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 688: 854 – 862.
- [3] Li Z R, Cao J, Liu B, *et al.* Effect of La content on microstructure evolution of 20Ag-Cu-Zn-Sn-P-La filler metals and properties of joints[J]. Science and Technology of Welding & Joining, 2010, 15(1): 59 – 63.
- [4] Khorunov V F, Stefaniv B V, Maksymova S V. Effect of nickel and manganese on structure of Ag-Cu-Zn-Sn system alloys and strength of brazed joints[J]. Paton Welding Journal, 2014, 4: 22 – 25.
- [5] Li M G, Sun D Q, Qiu X M, *et al.* Effect of tin on melting temperature and microstructure of Ag-Cu-Zn-Sn filler metals[J]. Materials Science and Technology(United Kingdom), 2005, 21(11): 1318 – 1322.
- [6] Lai Zhongmin, Xue Songbai, Han Xianpeng, *et al.* 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.
- [7] 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.
- [8] 龙伟民, 张冠星, 张青科, 等. 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 Weimin, Zhang Guanxing, Zhang Qingke, *et al.* 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.

- [9] 高歌, 胡建华, 程呈, 等. 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 Jianhua, Cheng Cheng, *et al.* Forming equation about multivariate mixed metal powder by electromagnetic compaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1937 – 1942.
- [10] 王星星, 李帅, 彭进, 等. 基于镀锡银钎料焊 304 不锈钢接头的腐蚀行为 [J]. 焊接学报, 2018, 39(4): 63 – 66.
Wang Xingxing, Li Shuai, Peng Jin, *et al.* Corrosion behaviors of 304 stainless steel joints brazed with Sn-electroplated Ag brazing alloys[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(4): 63 – 66.
- [11] 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.
- [12] Carvalhoa A M, Coelho A A, Von Ranke P J, *et al.* The isothermal variation of the entropy (ΔS_T) may be miscalculated from magnetization isotherms in some cases: MnAs and $Gd_5Ge_2Si_2$ compounds as examples[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509: 3452 – 3456.
- [13] Ming Zhu, Wang Kehong, Qu Tianpeng, *et al.* Thermodynamic study on welding wire design of high nitrogen austenitic stainless steel[J]. China Welding (English Edition), 2019, 28(1): 49 – 55.
- [14] 王星星, 龙伟民, 何鹏, 等. 时效处理对镍/巴氏合金界面组织及性能的影响 [J]. 焊接学报, 2019, 40(8): 113 – 117.
Wang Xingxing, Long Weimin, He Peng, *et al.* Effect of aging treatment on interfacial microstructure and mechanical properties of Ni/babbitt alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(8): 113 – 117.
- [15] Wang Xingxing, Peng Jin, Cui Datian. Microstructure and mechanical properties of stainless steel/brass joints brazed by Sn-electroplated Ag brazing filler metals[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27(5): 2233 – 2238.
- [16] 纠永涛, 轩庆庆, 高雅, 等. 银基钎料铸锭微区成分及组织的变化规律 [J]. 焊接学报, 2018, 39(5): 82 – 86.
Jiu Yongtao, Xuan Qingqing, Gao Ya, *et al.* Change laws of micro-composition and microstructure of silver-based brazing filler metal ingot[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(5): 82 – 86.

第一作者简介: 王星星, 1984 年出生, 博士, 副教授; 主要从事新型钎焊材料性能调控、先进焊接工艺的科研工作; 发表论文 30 余篇; Email: paperwxx@126.com.

通信作者简介: 何鹏, 博士, 教授, 博士研究生导师; Email: hithepeng@hit.edu.cn.

(编辑: 郑红)