

# 镀锡 AgCuZnSn 钎料熔化特性的热力学分析

王星星<sup>1</sup>, 彭进<sup>1</sup>, 崔大田<sup>1</sup>, 杜全斌<sup>1</sup>, 龙伟民<sup>2</sup>

(1. 华北水利水电大学, 河南 郑州 450045)

(2. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**以 BAg50CuZn 钎料为基材, 采用电镀热扩散组合工艺制备了镀锡 AgCuZnSn 钎料。为了揭示镀锡银钎料的热力学特性, 借助差示扫描量热仪(DSC)测定了镀锡银钎料的熔化温度, 运用热分析动力学中的非等温微分法和积分法分析了镀锡银钎料的相变热力学特性, 并利用金相显微镜和 X 射线衍射仪(XRD)对钎料熔化后润湿界面的显微组织和物相进行了分析。研究表明, 随着 Sn 含量升高, 在吸热峰镀锡银钎料由固态向液态转变的温度区间变窄, 非等温微分法和积分法得到的钎料相变活化能均逐渐增大。在 Sn 含量为 7.2% 时, 镀锡银钎料的相变活化能和指前因子最大, 分别为 555.56 kJ/mol、 $1.41 \times 10^{32}$ , 此时镀锡银钎料相变速率方程的表达式为:  $k=1.41 \times 10^{32} \exp(-5.56 \times 10^5/RT)$ 。7.2% Sn 含量的镀锡银钎料在 304 不锈钢表面熔化后, 润湿界面组织主要由 Ag 相、Cu 相、CuZn 相、Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 相、Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 相、Ag<sub>3</sub>Sn 相组成。

**关键词:** 镀锡银钎料; 熔化特性; 活化能; 相变速率; 差示扫描量热

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2583-06

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。

钎料熔化特性与其热力学特性密切相关, 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<sup>[1-5]</sup>, 通过分析钎料合金的相变热力学, 为研究钎料的熔化特性、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<sup>[6-11]</sup>。王星星等<sup>[12]</sup>已采用电镀方法在银基钎料表面镀锡, 经热扩散处理成功制备新型中温 AgCuZnSn 钎料, 分析了热扩散对 AgCuZnSn 钎料熔化特性、界面组织等的影响规律, 发现锡镀层经最佳热扩散工艺处理后钎料中 Sn 含量高达 7.2%(质量分数), 突破了传统熔炼合金化的极限(5.5%), 显著改善钎料润湿性、降低钎料中银含量, 具有一定的可行性。但是, 有关镀锡银钎料熔化特性热力学分析方面的研究, 目前国内外还鲜有报道。在前期研究工作基础上, 本实验主要分析层状镀锡 AgCuZnSn 钎料的热力学特性, 采用非等温微分法和

积分法分析不同 Sn 含量镀锡银钎料的相变热力学特性, 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。

## 1 实验

基材为 BAg50CuZn 钎料(尺寸 60 mm×30 mm×0.25 mm), 其成分(质量分数)为: 49.52% Ag, 34.16% Cu, 16.32% Zn; 镀锡银钎料成分: (1) 2.4% Sn 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。

电镀热扩散组合工艺主要由电镀和热扩散工艺两部分组成, 具体如下: (1) 电镀工艺: 硫酸亚锡 180~200 g/L, 稀硫酸 100~120 g/L, 聚乙二醇(6000) 3~5 g/L, 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚-10 45~60 mL/L, 明胶 2.5~3 g/L, 甲醛 60~90 mL/L, 钒酸盐 0.5~1 g/L, 间苯二酚 0.5~1.2 g/L。电流密度 4 A/dm<sup>2</sup>, 温度 35~40 °C, 极间距 22 mm, 施镀时间 8~15 min, 搅拌速度 400 r/min,

收稿日期: 2016-09-27

基金项目: 河南省自然科学基金(HZK170158); 河南省高校重点科研项目(17A430021); 华北水利水电大学博士基金

作者简介: 王星星, 男, 1984 年生, 博士, 讲师, 华北水利水电大学机械学院材料工程系, 河南 郑州 450045, 电话: 0371-69127295, E-mail: wangxingxing@ncwu.edu.cn

pH=0.7~0.8。(2) 热扩散工艺: 采用温度梯度法对镀锡银钎料进行热扩散处理, 首先将钎料在 240~250 °C 进行快速渗透; 快速渗透完毕后, 在 180~220 °C 条件下氩气保护的管式炉中对其扩散 8~30 h; 最后随炉冷却。

采用 STA449F3 综合热分析仪测定镀锡银钎料的熔化温度, 试样量为 15~20 mg。试验在氮气保护环境下的氧化铝坩埚内进行。根据钎料熔化温度和 Sn 含量不同, 对 AgCuZnSn 钎料扫描的温度范围为 30~850 °C, 升温速率 15 °C/min, 温度测量精度 ± 0.5 °C。利用 Proteus 软件对 DSC 扫描结果进行分析。7.2% Sn 含量镀锡银钎料在 304 不锈钢(40 mm×40 mm×2.0 mm)表面熔化、铺展后, 利用 Axio Lab.A1 金相显微镜和 D8 FOCUS 型 XRD 分析润湿界面的显微组织和物相组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钎料熔化特性

图 1 为 5 种不同 Sn 含量镀锡银钎料的 DSC 曲线。当升高熔化温度时, 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。随着镀锡银钎料中 Sn 含量升高, 钎料的吸热峰向左偏移。图 1 中不同 Sn 含量镀锡银钎料对应的吸热峰特征点温度如表 1 所示。

由表 1 可知, 镀锡银钎料的固相线温度介于 642~667 °C, 液相线温度介于 676~713 °C, 钎料固-液相线温度区间在 34~46 °C 范围内。随着 Sn 含量逐渐升高, 镀锡银钎料的固、液相线温度均降低, 且固液相线温度区间逐渐缩小。在 Sn 含量为 7.2% 时, 钎料的固、液相线温度最低, 且熔化温度区间也最小。

由图 1 可知, 5 种不同 Sn 含量镀锡银钎料的 DSC 曲线仅有一个吸热峰, 即在升温阶段只发生一次相变过程, 故可用吸热峰揭示镀锡银钎料的熔化过程。升

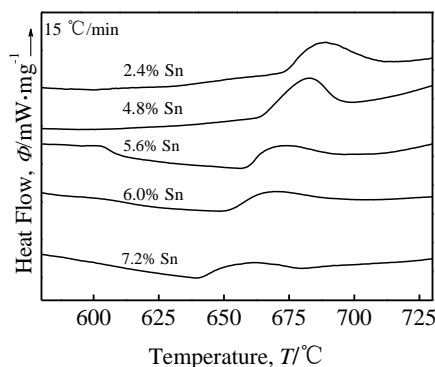


图 1 镀锡银钎料的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of silver brazing alloys with electroplating tin

表 1 图 1 中吸热峰的特征点温度

Table 1 Characteristic temperature on endothermic peak in Fig.1

Sn content, $\omega_{Sn}/\%$	Solids, $T_s/^\circ\text{C}$	Liquidus, $T_l/^\circ\text{C}$	Temperature range, $\Delta T/^\circ\text{C}$
2.4	667	713	46
4.8	659	698.5	39.5
5.6	655	693	38
6.0	651	688	37
7.2	642	676	34

温过程中镀锡银钎料在吸热峰由固态向液态转变的反应分数  $\alpha$  随温度  $T$  的变化规律, 如图 2 所示。

这里  $\alpha=H_t/H$ , DSC 曲线上的数据主要表示钎料熔化过程中发生的焓变, 用  $dH_t/dt$  表示。 $\alpha$ 、 $H_t$ 、 $H$  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 曲线下的总面积,  $H_t$  表示 DSC 曲线下  $t$  时刻的瞬时面积。根据图 2 可知, 随着 Sn 含量升高, 镀锡银钎料的反应分数曲线越来越笔直, 即钎料相变温度区间逐渐变窄。说明升高 Sn 含量可降低钎料的固、液相线温度, 缩小熔化温度区间, 有利于钎料由固态转变为液态。

### 2.2 钎料熔化特性的热力学分析

若反应过程的微分机理方程:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = k(1-\alpha)^n \quad (1)$$

若用 Arrhenius 方程表示<sup>[5]</sup>, 如下:

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

若  $t$  时刻的反应温度为

$$T=T_0+\beta t \quad (3)$$

式中,  $f(\alpha)$  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,  $R$  为气体常数,  $T$  为反应温度,  $T_0$  为 DSC 测定的初始温度,  $\beta$  为升温速率,  $t$  为反应时间。

对式(3)两边同时微分, 联立上述(1)~(3)式, 则

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f'(\alpha) \quad (4)$$

对式(4)取对数、微分, 可得 Freeman-Carroll 方程

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

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  $n$ 。将图 1 中镀锡银钎料的 DSC 曲线与

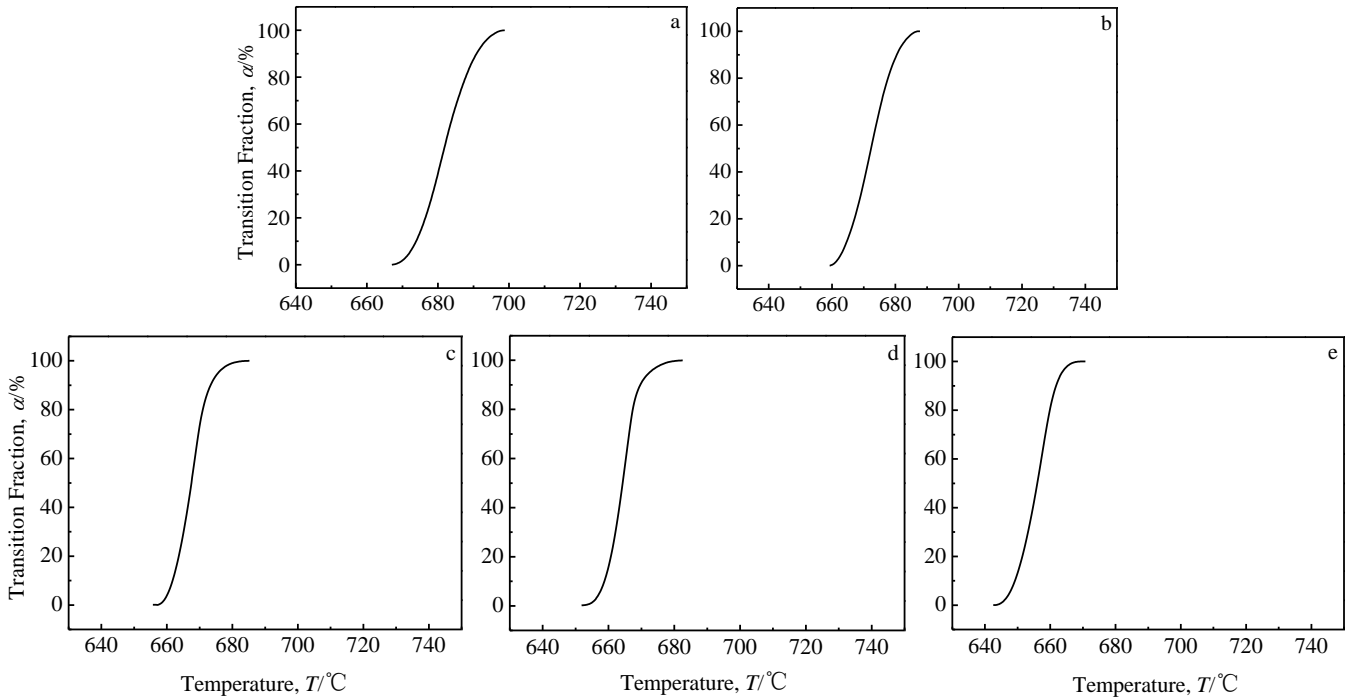


图 2 镀锡银钎料的反应分数积分曲线

Fig.2 Reaction fraction integral curves of silver brazing alloys with electroplating tin: (a) 2.4% Sn, (b) 4.8% Sn, (c) 5.6% Sn, (d) 6.0% Sn, and (e) 7.2% Sn

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 °C, 由不同温度对应的  $\alpha$  和 DSC 值, 采用式(5)进行拟合, 结果如图 3 所示。

根据图 3 的拟合结果, 5 种不同锡含量银钎料的  $-E/2.303R$  数值分别为  $-18077.93$ ,  $-19830.58$ ,  $-27620.34$ ,  $-27668.92$ ,  $-29013.68$ , 对应的反应级数分别为 0.016, 0.037, 0.208, 1.016, 0.904。进而求得镀锡银钎料的活化能  $E$  分别为 346.15, 379.72, 528.87, 529.80, 555.56 kJ/mol。

上述拟合结果表明, 随着 Sn 含量升高, 由非等温微分法求得的镀锡银钎料的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 °C), 随着 Sn 含量逐渐升高, 钎料熔化温度区间缩小, 使得钎料由凝固态转变为熔融态的速度加快。

又知热分析动力学的普适积分方程<sup>[5]</sup>为

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

对式(6)两边同时取对数, 得

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

根据式(7), 采用最小二乘法对不同 Sn 含量镀锡银钎料的 DSC 曲线(图 1)和图 2 中反应分数积分曲线

的数据进行拟合, 结果如图 4 所示。由拟合方程可知直线的斜率  $-E/R$ , 由直线截距可计算镀锡银钎料的指前因子  $Z$ 。经计算可知, 5 种不同锡含量银钎料的  $-E/R$  数值分别为  $-41633.169$ ,  $-45670.128$ ,  $-63608.880$ ,  $-63721.680$ ,  $-66817.661$ , 对应的钎料指前因子  $Z$  分别为  $1.397 \times 10^{20}$ ,  $7.69 \times 10^{21}$ ,  $4.21 \times 10^{29}$ ,  $6.86 \times 10^{29}$ ,  $1.41 \times 10^{32}$ 。根据上述  $-E/R$  数值, 求得镀锡银钎料的活化能  $E$  分别为 346.16, 379.72, 528.88, 529.81, 555.56 kJ/mol, 该结果与前面非等温微分法得到的  $E$  值相差甚小, 几乎完全相同。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。主要原因在于随着 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速度加快。在 Sn 含量为 7.2% 时, 镀锡银钎料的活化能  $E$  和指前因子  $Z$  的数值最大, 此时镀锡银钎料的相变速率方程为:  $k = 1.41 \times 10^{32} \exp(-5.56 \times 10^5 / RT)$ 。

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<sup>[2]</sup>。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, 此时既不熔化也不结晶, 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

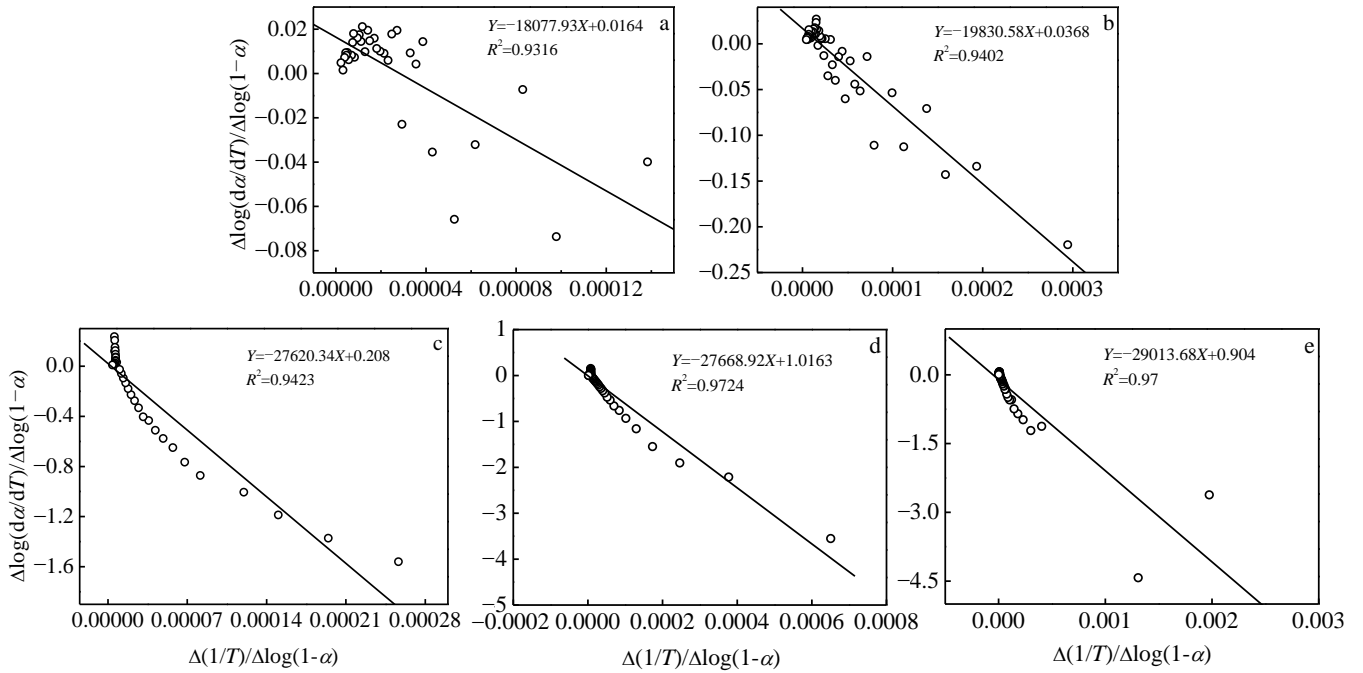


图 3 镀锡银钎料的 Freeman-Carroll 拟合曲线

Fig.3 Freeman-Carroll fitting curves of silver brazing alloys with electroplating tin: (a) 2.4% Sn, (b) 4.8% Sn, (c) 5.6% Sn, (d) 6.0% Sn, and (e) 7.2% Sn

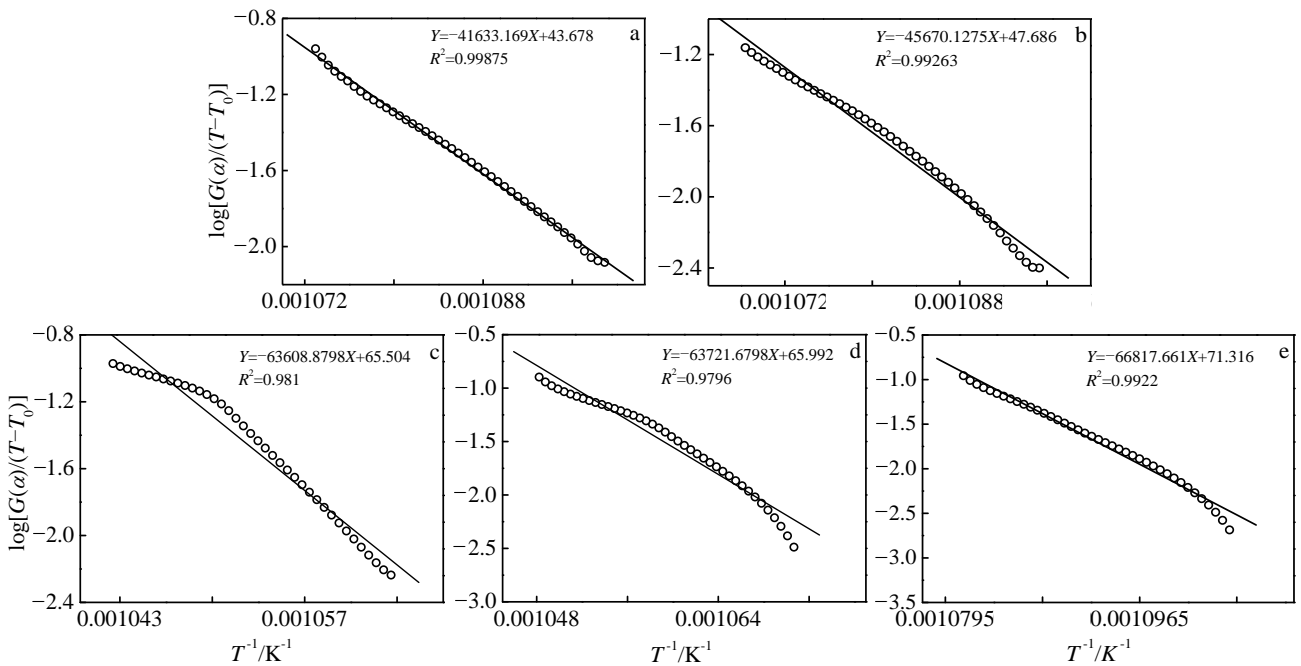


图 4 镀锡银钎料的非等温积分曲线图

Fig.4 Non-isothermal integral curves of silver brazing alloys with electroplating tin: (a) 2.4% Sn, (b) 4.8% Sn, (c) 5.6% Sn, (d) 6.0% Sn, and (e) 7.2% Sn

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

解得到的活化能可以表征整个反应过程。

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 方程, 可得到 AgCuZnSn 镀锡银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, 可得到镀锡银钎料相变速率常数  $k$  与温度  $T$  之间的关系  $\ln k = \ln Z - E/RT$ , 对镀锡银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 5 中拟合直线的斜率先减小后增大, 说明镀锡银钎料的相变速率常数  $k$  先减小后增大, 表明钎料由固相转变为液相的速度先减缓后加快。主要是因为初始阶段 Sn 含量较低, 液态镀锡银钎料的过热度较小、粘度较高, 故相变速率减小; 当 Sn 含量超过 5.6% 后, 液态钎料的过热度增大、粘度降低, 钎料流动性增强, 使得镀锡银钎料的相变速率加快。

### 2.3 钎料熔化后润湿界面的显微组织

7.2% Sn 含量的镀锡银钎料在 304 不锈钢表面熔化、铺展后, 润湿界面的显微组织如图 6 所示。分析图 6 可知, 钎料与 304 不锈钢的润湿界面主要由块状相(A 点)、块状周围的针状相(B 点)、类针状相(C 点)、柱状相(D 点)组成。润湿界面的 XRD 图谱分析结果如图 7 所示。根据 AgCuZn、AgCuSn 三元合金相图及 XRD 分析结果, 可判定钎料熔化后润湿界面组织的物相。分析认为, 润湿界面组织主要由 Ag 相、Cu 相、CuZn 相、Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 相、Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 相、Ag<sub>3</sub>Sn 相组成。其中, 图 6 中 A 点主要是 Cu 相、CuZn 相及部分 Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 相, B 点主要为 Ag 相, C 点和 D 点分别是 Ag<sub>3</sub>Sn 相、Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 相。其中, Ag 相、Cu 相、CuZn 相主要来自 BAg50CuZn 基体钎料, 故镀锡银钎料在 304 不锈钢表面熔化后, 润湿界面组织主要存在 Ag<sub>3</sub>Sn 相和 Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 相。

根据 Cu-Zn、Ag-Sn、AgCuZn 及 AgCuSn 合金相

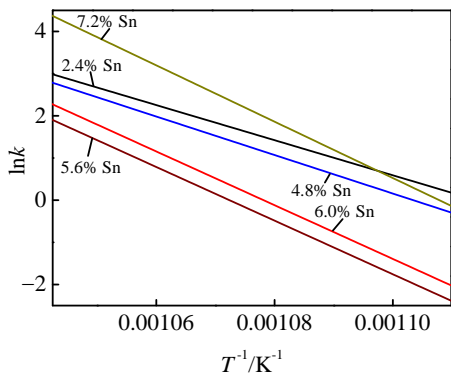


图 5 镀锡银钎料相变速率常数与温度关系

Fig.5 Relationship between phase transformation rate constant and temperature of silver brazing alloys with electroplating tin

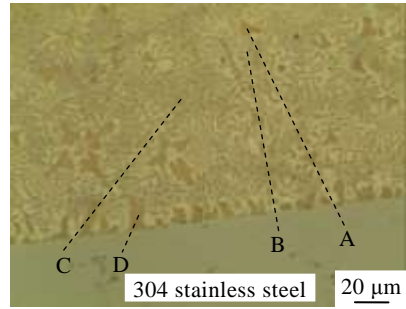


图 6 镀锡银钎料与 304 不锈钢的润湿界面组织

Fig.6 Wetting interface microstructure of 304 stainless steel and silver brazing alloys with electroplating tin

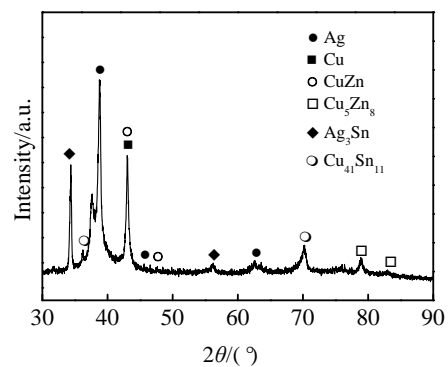


图 7 润湿界面的 XRD 谱图

Fig.7 XRD pattern of wetting interface

图<sup>[13,14]</sup>, 可确定镀锡银钎料熔化后所发生的相变: 当钎料加热至 480 °C 时, 发生无序化相变及熔晶反应(I):  $\beta'$ -Cu-Zn(有序体心立方结构) $\rightarrow$  $\beta$ -Cu-Zn(无序体心立方结构)及  $\xi$ -Ag-Sn $\rightarrow$ L+ $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn; 加热至 510~515 °C 时, 发生反应(II):  $\alpha$ -Cu+ $\gamma$ -Ag<sub>3</sub>Sn $\rightarrow$  $\alpha$ -Ag+ $\delta$ -Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>, 在后续熔化过程中还可能发生包析反应<sup>[11]</sup>(III):  $\gamma$ -Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>+ $\epsilon$ -Cu-Zn $\rightarrow$  $\delta$ -CuZn<sub>3</sub>。原因在于: 金属 Sn 元素的熔点为 232 °C, 远低于基体 BAg50CuZn 钎料的熔化温度。采用电镀热扩散组合工艺添加 Sn 后, 镀锡银钎料扩散界面层主要存在 Ag<sub>3</sub>Sn 相、Cu<sub>3</sub>Sn 相<sup>[12]</sup>, 根据 Ag-Sn 和 Cu-Sn 二元相图可知, Ag<sub>3</sub>Sn 和 Cu<sub>3</sub>Sn 相的熔点低于 400 °C, 远低于 AgCuZnSn 钎料的熔化温度, 且弥散分布。正是因为镀锡银钎料微观组织中存在这两种低熔点物相, 随着钎料中 Sn 含量升高, AgCuZnSn 钎料的熔化温度区间和相变温度区间缩小, 相变速率加快, 有助于镀锡银钎料从凝固态转变为熔融态, 提高钎料流动性, 进一步改善镀锡银钎料的填缝能力。

### 3 结 论

1) 随着 Sn 含量升高, 镀锡银钎料的吸热峰向左偏

移,且在吸热峰镀锡银钎料由固态向液态转变的温度区间变窄;而镀锡银钎料的相变速率常数先减小后增大。

2) 采用非等温微分法和积分法对镀锡银钎料的相变热力学特性进行了分析。随着 Sn 含量逐渐升高,非等温微分法和积分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,镀锡银钎料的相变活化能和指前因子的值最大,分别为 555.56 kJ/mol 和  $1.41 \times 10^{32}$ ,此时镀锡银钎料相变速率方程的表达式为  $k=1.41 \times 10^{32} \exp(-5.56 \times 10^5/RT)$ 。

4) 7.2% Sn 含量镀锡银钎料在 304 不锈钢表面熔化后,润湿界面组织主要由 Ag 相、Cu 相、CuZn 相、Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> 相、Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> 相、Ag<sub>3</sub>Sn 相组成。

#### 参考文献 References

- [1] Lee B J, Wang N M, Lee H M. *Acta Materialia*[J], 1997, 45(5): 1867
- [2] Apel M, Laschet G, Böttger B *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2014, 16(12): 1468
- [3] Wei Qilong(魏齐龙), Wang Yongxin(王永欣), Chen Zheng(陈铮). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(6): 941
- [4] Bao Li, Long Weimin, He Peng *et al. China Welding*(English Edition)[J], 2015, 24(4): 15
- [5] Hu Rongzu(胡荣祖), Shi Qizhen(史启祯). *Thermal Analysis Kinetic*(热分析动力学)[M]. Beijing: Science Press, 2001: 65
- [6] Long W M, Zhang G X, Zhang Q K. *Scripta Materialia*[J], 2016, 110: 41
- [7] Daniel S, Gunther W, Sebastian S. *China Welding*(English Edition)[J], 2014, 23(4): 25
- [8] Winiowski A, Różanski M. *Archives of Metallurgy and Materials*[J], 2013, 58(4): 1007
- [9] Cao J, Zhang L X, Wang H Q *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27(4): 377
- [10] Lai Zhongmin(赖忠民), Xue Songbai(薛松柏), Han Xianpeng(韩宪鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(3): 397
- [11] Watanabe T, Yanagisawa A, Sasaki T. *Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2011, 16(6): 502
- [12] Wang Xingxing(王星星), Li Quancai(李权才), Long Weimin(龙伟民) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2016, 37(5): 89
- [13] Gancarz T, Pstrus J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 647: 844
- [14] Ma Chaoli, Xue Songbai, Wang Bo. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688: 854

## Thermodynamics Analysis of Melting Characteristics for Silver Brazing Alloys with Electroplating Tin

Wang Xingxing<sup>1</sup>, Peng Jin<sup>1</sup>, Cui Datian<sup>1</sup>, Du Quanbin<sup>1</sup>, Long Weimin<sup>2</sup>

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

(2. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Silver brazing alloys with electroplating tin were prepared using the combination process of electroplating and heat diffusion based on BA<sub>g</sub>50CuZn substrate. To reveal the thermodynamic properties of silver brazing alloys with electroplating tin, the melting temperature of the alloys was determined by differential scanning calorimeter (DSC), and the phase transformation thermodynamic characteristic of silver brazing alloys were analyzed with the thermal analysis kinetics of non-isothermal differential and integral methods. The microstructure and phase composition of wetting interface between 304 stainless steel and silver brazing alloys were investigated by optical microscope and XRD, respectively. The results show that the phase transformation temperature range of silver brazing alloys from solid to liquid would be narrower with the increase of Sn content, and the phase transformation activation energy is gradually increased by a non-isothermal differential and integral method. When Sn content is 7.2%, the activation energy and pre exponential factor reach to the maximum, which are 555.56 kJ/mol and  $1.41 \times 10^{32}$ , respectively. The phase transformation rate equation of silver brazing alloys with electroplating tin is deduced as  $k=1.41 \times 10^{32} \exp(-5.56 \times 10^5/RT)$ . Silver brazing alloys with 7.2 % Sn content is melted on the surface of 304 stainless steel, and the microstructure of wetting interface are composed of Ag phase, Cu phase, CuZn phase, Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> phase, Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub> phase and Ag<sub>3</sub>Sn phase.

**Key words:** silver brazing alloys with electroplating tin; melting characteristic; activation energy; phase transformation rate; DSC

Corresponding author: Wang Xingxing, Ph. D., Lecturer, Department of Materials Engineering, School of Mechanical Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, P. R. China, Tel: 0086-371-69127295, E-mail: wangxingxing@ncwu.edu.cn