

Al₂O₃ 陶瓷与 5A05 铝合金的间接钎焊工艺

徐富家, 张丽霞, 冯吉才, 王 颖, 王克强

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 利用 Al-Si-Mg 钎料和自制工艺罩内置 Mg 粉方法, 实现化学镀镍 Al₂O₃ 陶瓷与 5A05 铝合金的真空钎焊连接, 并分析保温时间及连接温度对接头界面结构和抗剪强度的影响。结果表明: 连接温度 570 °C, 保温时间 15 min 为最佳工艺参数, 此时接头界面结构为 Al₂O₃/Ni(I 区)/Al₃Ni₂(II 区)/Al₃Ni+Mg₂Si(III区)/α(Al)+Mg₂Si(IV 区)/5A05, 接头的抗剪强度为 25 MPa。随着保温时间的延长, Ni 层变薄, Al₃Ni₂ 组织的变化不大, Al₃Ni+Mg₂Si 组织逐渐变宽, 且呈分散趋势; 当保温时间延长到 50 min 时, Al₃Ni+Mg₂Si 完全变成零乱形状、大小不一的块状分布, 且靠近 5A05 侧的 Mg₂Si 消失。连接温度对界面组织结构的影响与保温时间的影响相似, 接头断裂形式为脆性断裂。当接头的强度较低时, 断裂发生在铝合金侧的 α(Al)+Mg₂Si 附近; 当接头的强度较高时, 断裂发生在镀 Ni 层+界面区(II 区与 III 区)。

关键词: Al₂O₃ 陶瓷; 化学镀镍; 真空钎焊; 界面结构; 抗剪强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

Process of indirect brazing alumina to 5A05 Al alloy

XU Fu-jia, ZHANG Li-xia, FENG Ji-cai, WANG Ying, WANG Ke-qiang

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Vacuum brazing of Al alloy and electroless nickel plated alumina was carried out with Al-Si-Mg brazing alloy and Mg powder in home-made technical hood. Effects of brazing temperature and holding time on the interface structure and shear strength of joints were analyzed. The experimental results show that the interface structure is Al₂O₃/Ni(I zone)/Al₃Ni₂(II zone)/Al₃Ni+Mg₂Si(III zone)/α(Al)+Mg₂Si(IV zone)/5A05 when the brazing temperature is 570 °C and holding time is 15 min. The maximum shear strength of joints is up to 25 MPa. As the holding time prolongs, Ni layer becomes thin, Al₃Ni zone changes little and Al₃Ni+Mg₂Si zone becomes thick and dispersed. When the holding time is 50 min, Al₃Ni+Mg₂Si zone becomes scattered and Mg₂Si near 5A05 alloy disappears. The effect of brazing temperature on the joints is similar to that of holding time. The fracture mode of joints is brittle. When the shear strength of joints is lower, the joints fracture near α(Al)+Mg₂Si on Al alloy side. When the shear strength of joints is higher, the joints fracture on Ni+interface (II zone and III zone).

Key words: Al₂O₃ ceramic; electroless nickel plating; vacuum brazing; interface structure; shear strength

Al₂O₃ 陶瓷具有高强度、高硬度、耐高温、抗腐蚀、耐磨以及绝缘性能好等性能, 是一种有前途的结构材料, 可望在航空、航天、军工、核能、汽车和电子等领域获得广泛应用。但陶瓷材料固有的硬性和脆性使其难以加工与制造, 需要与金属连接起来, 实现与金

属性能上的互补^[1-4]。铝和铝合金的密度小, 具有塑性、导电性、抗氧化性和铸造性好等优点, 因此, 应用非常广泛。若能将 Al₂O₃ 陶瓷与铝合金连接起来, 则可以充分发挥它们各自的优点, 扩大 Al₂O₃ 陶瓷和铝的应用范围^[5]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50705022); 哈尔滨工业大学优秀团队支持计划资助项目

收稿日期: 2009-05-04; 修订日期: 2009-10-19

通信作者: 张丽霞, 副教授, 博士; 电话: 0451-86418146; E-mail: zhanglxia@hit.edu.cn

Al_2O_3 陶瓷与铝合金的钎焊连接难点在于二者在化学键型、微观结构、物理性能和力学性能等方面存在较大差异,加之铝合金的熔点低、表面氧化膜致密给二者的钎焊带来不利影响^[6-10]。目前,关于 Al_2O_3 陶瓷与铝合金的钎焊连接的研究报道非常少。由于二者的直接连接难于实现,因此,有学者采用间接钎焊方法^[11-13]对 Al_2O_3 陶瓷与铝合金进行连接,即采用 Zn 基钎料实现二者的刮擦钎焊。但在上述报道中,只对接头的界面组织进行分析,并未对接头的强度等性能进行评价^[14]。

为此,本文作者采用化学镀镍方法对 Al_2O_3 陶瓷表面进行预金属化,然后,采用 Al-Si-Mg 钎料、自制工艺罩内置 Mg 粉方法,实现 Al_2O_3 陶瓷与 5A05 铝合金真空钎焊连接。利用扫描电镜、X 射线衍射分析仪和能谱分析仪等研究保温时间及钎焊温度对接头界面结构及断裂形式的影响,对接头的抗剪强度进行测试。

1 实验

所用的 Al_2O_3 陶瓷是经常压烧结而获得的,其纯度为 95%(质量分数)。在进行化学镀镍前,首先,用 J5060-1 型内圆切割机将其切成尺寸为 7 mm×3 mm×3 mm 的小块。 Al_2O_3 陶瓷的化学镀镍工艺流程一般为:前处理→除油→粗化→敏化→活化→还原→化学镀镍。铝合金牌号为 5A05,其标准化学成分如表 1 所列。5A05 铝合金的固液相线区间为 568~630 °C。用线切割将铝合金母材切割成 8 mm×8 mm×5 mm 的金相试样及 15 mm×8 mm×5 mm 的剪切试样。

表 1 5A05 铝合金的标准化学成分

Table 1 Chemical composition of 5A05 aluminium alloy (mass fraction, %)

Mg	Fe	Si	Cu	Mn	Zn	Al
4.8-5.5	0.5	0.5	0.1	0.6	0.2	Bal.

在钎焊前,将化学镀镍陶瓷进行真空热处理,对铝合金母材及 Al-Si-Mg 钎料经 1000 号水砂纸打磨后,用丙酮清洗风干;随后,经 10% NaOH 溶液碱洗 2~5 min、水洗、30% HNO_3 溶液钝化 1 min、水洗;然后,将准备好的试样立即放入置有 Mg 粉的工艺罩中,在真空钎焊炉中进行焊接(炉内的真空度小于 1×10^{-4} Pa)。采用的钎焊温度分别为 550、560、565、570 和 580 °C,保温时间分别为 5、15、30 和 50 min。采用扫描电镜 S-4700(SEM)对接头及界面的组织形貌进

行观察,并结合 EDS 能谱分析仪和 X 射线衍射仪进行分析;采用电子万能材料试验机(Instron model 1186)对接头的常温抗剪强度进行测试。

2 结果与讨论

2.1 钎焊接头的界面组织分析

图 1 所示为钎焊温度 570 °C、保温时间 15 min 时接头的显微组织。由图 1(a)可见,镀 Ni 层与 Al_2O_3 母材的“锁扣效应”明显,结合较好,此时接头共分为 4 个反应区。为便于说明,把 Ni 层命名 I 区,靠近 Ni 层的较薄反应区命名为 II 区,靠近 5A05 侧的反应区命名为 IV 区,二者之间的反应区为 III 区。由图 1(b)可见,II 区主要为连续的浅灰色组织,宽度仅有 2 μm 左右;III 区由连续的灰色组织及弥散分布的深灰色块状组织构成,其宽度较宽,约为 30 μm 左右;IV 区的组织与 5A05 铝合金母材的较接近,其间镶嵌着小的块状组织。

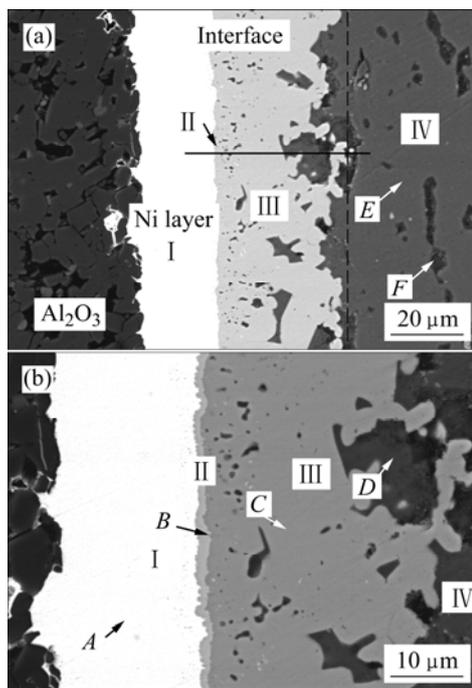


图 1 连接温度 570 °C、保温时间 15 min 时接头的显微组织
Fig.1 Microstructures of joints brazed at 570 °C for 15 min: (a) SEM image of joint; (b) Higher magnification of (a)

为确定各反应区域的元素分布,对图 1(a)中黑线经过的区域进行能谱线扫描,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,钎焊后剩余连续的镀 Ni 层,Al 元素主要分布在 II 区、III 区和 IV 区,Ni 元素含量在 II 区

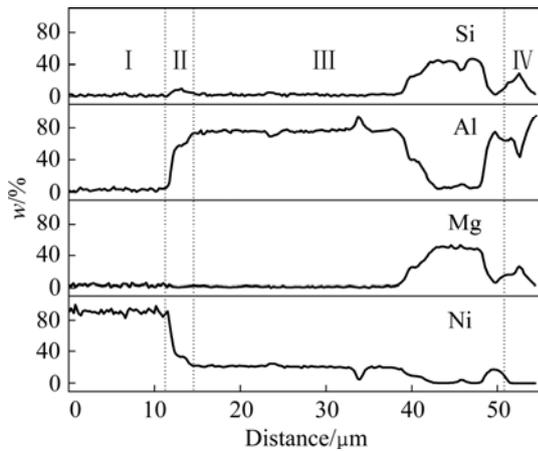


图 2 接头处线扫描元素分布图

Fig.2 Element scanning distribution of joints along black line in Fig.1(a)

处开始下降, 至IV区时, 其含量达到最低。II区与III区的主要元素为 Al 和 Ni, 它们的扫描曲线呈现此消彼长的趋势。但在嵌于III区的深灰色块状组织中几乎没有这 2 种元素; 而 Mg 和 Si 元素在此处出现峰值。IV区域含有大量的 Al 元素, 还含有少量的 Mg 与 Si 元素, Ni 元素含量几乎为零, 分析为 $\alpha(\text{Al})$ 。为进一步确定界面的可能生成相, 对接头各特征区域进行能谱分析, 其结果如表 2 所列。

表 2 接头各区主要元素成分及生成的可能相

Table 2 Chemical compositions of elements and possible phases for joints

Zone	x/%					Possible phase
	Mg	Al	Si	Ni	P	
I (A)	-	-	-	87.5	12.5	Ni/layer
II (B)	-	59.5	-	40.5	-	Al ₃ Ni ₂
III (C)	-	74.7	-	25.3	-	Al ₃ Ni
III (D)	65.2	0	34.8	-	-	Mg ₂ Si
IV (E)	5.9	90.7	2.5	0.9	-	$\alpha(\text{Al})$
IV (F)	63.2	0	36.8	-	-	Mg ₂ Si

由图 2 和表 2 可知, 紧邻 Al₂O₃ 母材的 I 区镀 Ni 层内含有大量的 Ni 元素及少量的 P 元素。II 区主要由 Al 和 Ni 2 种元素组成, 结合相图分析认为, 该区的组织可能为 Al₃Ni₂ 相。III 区主要含有 2 种相, 一种是大量的浅灰色相, 分析认为其可能为 Al₃Ni; 另一种为镶嵌于其中的深灰色块状相, 能谱分析结果表明其含有 Mg 和 Si 2 种元素, 结合相图分析, 它可能是

Mg₂Si。IV 区认为是 $\alpha(\text{Al})$; 而 F 点小块状组织经过能谱分析认为, 其有可能是 Mg₂Si。

图 3 所示为 II 区和 III 区的 XRD 谱。由图 3 可看出, 由于 II 区非常密, XRD 分析明其表面上有少量的 III 区组织存在, 即此 XRD 结果证明接头有 Al₃Ni₂、Al₃Ni 及 Mg₂Si 相存在。综上所述, 接头的界面结构为 Al₂O₃/镀 Ni (I 区)/Al₃Ni₂ (II 区)/Al₃Ni+Mg₂Si (III 区)/ $\alpha(\text{Al})$ +Mg₂Si (IV 区)/5A05。

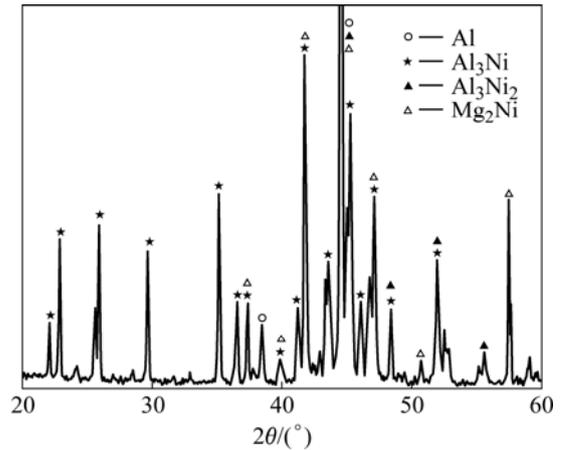


图 3 接头处 II 区和 III 区的 XRD 谱

Fig.3 XRD pattern of zones II and III for joints

2.2 钎焊界面反应机理

通过上述分析可知, 接头的界面组织主要以铝镍化合物为主。由 Al-Ni 二元相图可知 Al 与 Ni 可形成 AlNi、Al₃Ni、Al₃Ni₂ 和 AlNi₃ 4 种化合物。根据热力学公式^[15], 计算 4 种化合物的标准生成吉布斯自由能 (ΔG^\ominus) 如图 4 所示。结果表明: 上述化合物的 ΔG^\ominus 均小于零, 因此, 在界面均可能生成。通常 ΔG^\ominus 越小的化

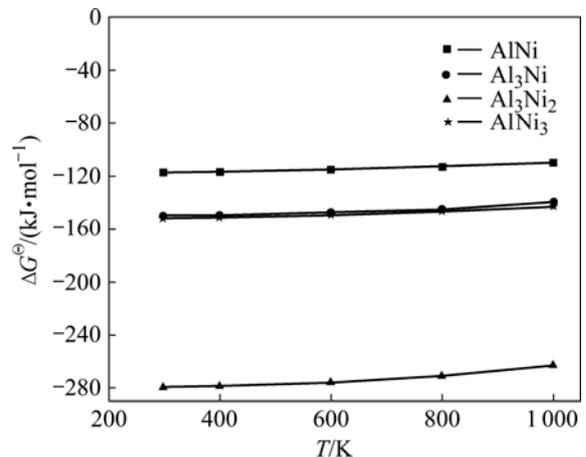


图 4 4 种铝镍化合物的标准生成吉布斯自由能与温度的关系

Fig.4 Relationships between standard Gibbs free energies and temperatures of four kinds of Al-Ni compounds

合物,越先生成。图4表明 Al_3Ni_2 的 ΔG^\ominus 最小。在钎焊过程中,Al-Si-Mg钎料熔化,固态Ni向熔化的钎料溶解,随着保温时间的延长,溶解及界面反应加剧,在冷却过程中,界面产物析出;由于Ni溶解量有限,Al较为充足,因此,在接头界面有 Al_3Ni_2 和 Al_3Ni 相生成,其中 Al_3Ni_2 优先析出。

2.3 工艺参数对接头组织的影响

钎焊温度对接头界面组织的影响如图5所示。由图5(a)可知,连接温度在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时,钎料的熔化效果不好,界面反应不充分,特别是在III区与IV区的交界处, Mg_2Si 呈小块状弥散分布在IV区起强化作用,使接头的性能得到提高。当连接温度为 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 时(见图5(b)),钎料的熔化效果变好,界面反应变充分,靠近Al侧III层的 Al_3Ni 灰色组织层变窄,且趋于弥散分布。II层(Al_3Ni_2)组织变化不大。 Mg_2Si 从弥散的小颗粒状逐渐凝聚成大块分布于III区与IV区的交界处,其较强的脆性降低了接头的性能。

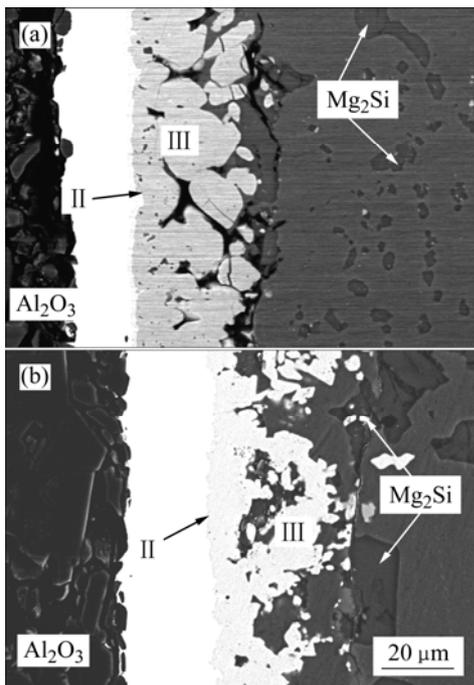


图5 钎焊温度对接头界面组织的影响

Fig.5 Effects of brazing temperature on microstructure of joints: (a) $550\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min; (b) $580\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min

图6所示为连接温度为 $570\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间分别为30 min、50 min的接头的界面组织照片。由图6(a)可知,当保温时间为30 min时,I区(Ni层)变薄,II区(Al_3Ni_2)相变化不大,而III区(Al_3Ni)相逐渐变宽,并呈分散式生长。当保温时间为50 min时(见图6(b)),I区

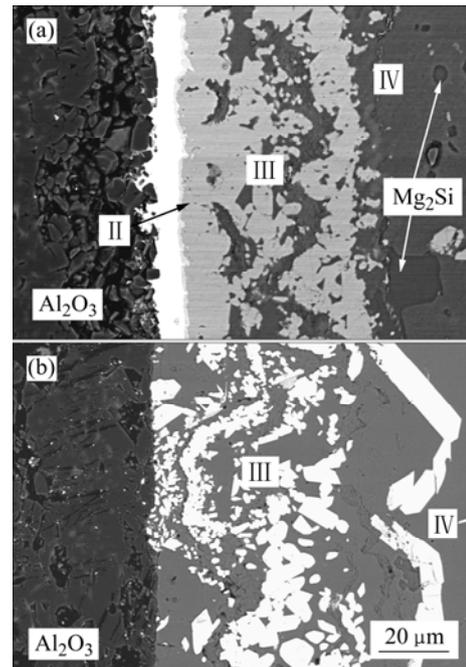


图6 保温时间对接头界面组织的影响

Fig.6 Effect of holding time on microstructure of joints: (a) 30 min, $570\text{ }^\circ\text{C}$; (b) 50 min, $570\text{ }^\circ\text{C}$

(Ni层)消失,III区(Al_3Ni 相)完全变成零乱的形状、大小不一的块状分布,且靠近5A05侧的 Mg_2Si 消失。分析原因:随着保温时间的延长,界面反应持续时间较长,过多的Ni参与界面反应, Mg_2Si 从弥散的小颗粒状逐渐凝聚成大块状分布于III区与IV区的交界处,并且随着Ni层被完全消耗掉,镀Ni层与 Al_2O_3 陶瓷之间的“锁扣效应”消失,接头性能严重下降。

2.4 工艺参数对接头性能的影响

图7所示为保温15 min,钎焊温度对接头的剪切

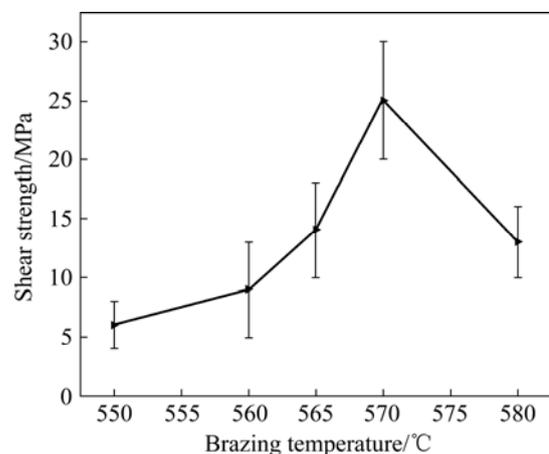


图7 钎焊温度对接头的剪切强度的影响

Fig.7 Effect of brazing temperature on shear strength of joints

强度的影响。由图7可看出, 随着钎焊温度升高, 接头的抗剪强度先升高后降低, 当钎焊温度为570 °C时, 接头的最大抗剪强度达到25 MPa。

图 8 所示为钎焊温度 570 °C 时, 保温时间对接头的剪切强度的影响。由图 8 可看出, 接头的剪切强度随保温时间的延长先增大后减小, 当保温时间为 15 min 时, 接头剪切强度出现最大值, 25 MPa。

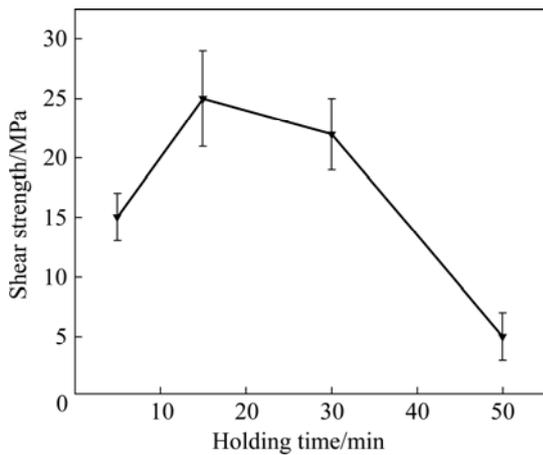


图 8 保温时间对接头的剪切强度的影响
Fig.8 Effect of holding time on shear strength of joints

图9所示为连接温度为570 °C、分别保温5 min、15 min以及连接温度为580 °C、保温15 min的试样的断口形貌。表3所列为断口各特征区域的能谱分析结果。由图9(a)可知, 当保温时间为5 min时, 断裂形式属于脆性断裂。分别对图中2个断裂区域进行能谱分析(见表3)可知, A与B区域均含有大量的Al元素, 说明此时断裂位置应该位于铝合金与IV区的界面处。

当保温时间延长至 15 min 时, 如图 9(b)所示, 接头断裂在 4 个区域, 经观察, 此时的断裂也属于脆性断裂。能谱分析结果表明: C 区为脱落的镀 Ni 层, D 区存在的可能相为 Al₃Ni 化合物, 而 E 区含有大量的

表3 断口的能谱分析结果

Table 3 EDS analyses results of fracture surface

Zone	Mg	Al	Si	Ni	P	Possible phase
A	7.1	90.8	1.3	0.8	-	α (Al)
B	0.1	87.9	12	-	-	α (Al)
C	-	-	-	96	4	Ni-P
D	2.3	75.2	0.4	22.1	-	Al ₃ Ni
E	1.1	97.4	0.2	1.3	-	α (Al)
F	27.5	57.6	13.2	1.7	-	α (Al)+Mg ₂ Si
G	2.1	89.8	6.4	1.7	-	α (Al)
H	64.6	-	35.4	-	-	Mg ₂ Si

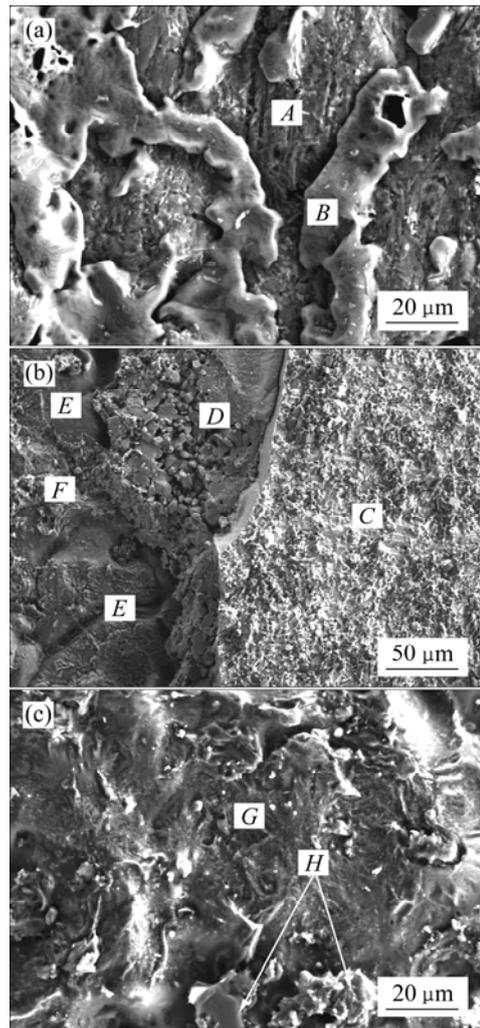


图 9 接头的断口形貌
Fig.9 Morphologies of fractures: (a) 5 min, 570 °C; (b) 15 min, 570 °C; (c) 580 °C, 15 min

Al 元素, F 区主要为 α (Al)+Mg₂Si, 因此, 说明断裂一部分发生在镀镍层, 一部分发生在界面的反应区内。

图 9(c)所示为连接温度 580 °C、保温 15 min 的断口微观形貌。由图 9(c)可看出, 断裂形式为脆性断裂, 断口形貌表示其在 2 个区域断裂。对各区域进行能谱分析, 发现断口含有大量块状 Mg₂Si, 推断此时断裂应该发生在靠近铝合金侧的IV区内。

3 结论

1) 对于 Al₂O₃ 与 5A05 铝合金的间接钎焊, 连接温度 570 °C、保温时间 15 min 为最佳钎焊工艺参数, 此时接头界面结构为: Al₂O₃/Ni(I 区)/Al₃Ni₂(II 区)/Al₃Ni+Mg₂Si(III区)/ α (Al)+Mg₂Si(IV区)/5A05, 接头的剪切强度最佳, 达到 25 MPa。

2) 随着连接温度的升高和保温时间的延长, 接头

处剪切强度呈现先增大后减小的变化趋势；随着连接温度的升高， Al_3Ni 组织弥散分布，小颗粒状的 Mg_2Si 逐渐聚集长大并分布在III区与IV区交界处；随着保温时间的延长，II区组织变化不大，而III区组织逐渐变宽，并且呈散式生长，当保温时间延长到 50 min 时，III区组织完全变成零乱形状、大小不一的块状分布，且靠近 5A05 侧的 Mg_2Si 相消失。

3) 接头的断裂形式属于脆性断裂，在不同的钎焊工艺参数下，接头的断裂位置主要分为 2 种：当接头强度较低时，断裂发生在铝合金侧的 $\alpha(\text{Al})+\text{Mg}_2\text{Si}$ 附近，即大块状脆性 Mg_2Si 的聚集处易成为接头薄弱区域；当接头强度较高时，断裂发生在镀 Ni 层+界面区。

REFERENCES

- [1] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 第一版. 北京: 机械工业出版社, 1998.
ZHANG Qi-yun, ZHUANG Hong-shou. Brazing directory[M]. 1st ed. Beijing: China Machine Press, 1998.
- [2] KSIAZEK M, SOBCZAK N, MIKULOWSKI B, RADZIWIŁ W, SUROWIAK I. Wetting and bonding strength in Al/ Al_2O_3 system[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 324: 162-167.
- [3] 张永清, 赵彭生, 任家烈, 袁尔铭. Si_3N_4 陶瓷与铝的辉光钎焊[J]. 太原理工大学学报, 2000, 31(3): 243-245.
ZHANG Yong-qing, ZHAO Peng-sheng, REN Jia-lie, YUAN Er-ming. Glow discharge brazing of Si_3N_4 to aluminum[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2000, 31(3): 243-245.
- [4] 邱小明, 殷世强, 孙大谦, 陈智明. Al共晶接触反应钎焊热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1017-1019.
QIU Xiao-ming, YIN Shi-qiang, SUN Da-qian, CHEN Zhi-ming. Thermodynamical analysis on Al eutectic reaction brazing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1017-1019.
- [5] KSIAZEK M, MIKULOWSKI B. Bond strength and microstructure investigation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints with surface modification of alumina by titanium[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 495: 249-253.
- [6] 梁宁, 沈以赴. 活性元素镁对铝合金真空钎接头性能的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(7): 61-64.
LIANG Ning, SHEN Yi-fu. The effect of active element Mg on the characterization of aluminum alloy vacuum brazing joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(7): 61-64.
- [7] ZHANG Gui-feng, ZHANG Jian-xun, PEI Yi, LI Si-yu, CHAI Dong-lang. Joining of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ composites by transient liquid phase (TLP) bonding and a novel process of active-transient liquid phase (A-TLP) bonding[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 488: 146-156.
- [8] 张德库, 王克鸿, 应飘飘. Al_2O_3 陶瓷表面化学镀镍工艺及其低温连接[J]. 焊接学报, 2007, 28(1): 69-72.
ZHANG De-ku, WANG Ke-hong, YING Piao-piao. Electroless nickel plating on Al_2O_3 ceramics and its bonding in low temperature[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(1): 69-72.
- [9] 王实敏, 邹贵生, 张海波, 白海林, 吴爱萍, 任家烈. 真空热处理对 Al_2O_3 陶瓷化学镀Ni-P膜及金属钎焊接头的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(6): 75-78.
WANG Shi-min, ZOU Gui-sheng, ZHANG Hai-bo, BAI Hai-lin, WU Ai-ping, REN Jia-lie. Effects of vacuum heat treatment on the electroless Ni-P plating on Al_2O_3 ceramics and the joint between plated Al_2O_3 ceramics and metal[J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 2007, 32(6): 75-78.
- [10] KOBASHI M, NINOMIYA T, NKANETAKE, CHO H T. Effect of alloying elements in the brazing sheet on the bonding strength between Al_2O_3 and aluminum[J]. Scripta Materialia, 1996, 34(3): 415-420.
- [11] MICHALSKI J, WEJRZANOWSKI T, GIERLOTKA S, BIELINSKI J, KONOPKA K, KOSMAC T, KURZYDŁOWSKI K J. The preparation and structural characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$ composites with an interpenetrating network[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 831-836.
- [12] 张永清, 赵彭生, 任家烈. 化学镀镍 Si_3N_4 陶瓷与金属钎焊接头的强度研究[J]. 中国机械工程, 1999, 10(7): 825-828.
ZHANG Yong-qing, ZHAO Peng-sheng, REN Jia-lie. Study on strength of brazed joint of chemically Ni-plated Si_3N_4 to metal[J]. China Mechanical Engineering, 1999, 10(7): 825-828.
- [13] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈, 彭真山. 耐高温陶瓷接头的合金化——用Al/Ni/Al复合层连接 Si_3N_4 陶瓷[J]. 材料导报, 2000, 14(4): 61-63.
ZOU Gui-sheng, WU Ai-ping, REN Jia-lie, PENG Zhen-shan. Alloying of heat resistant ceramic joints—Bonding of Si_3N_4 ceramics using Al/Ni/Al multilayer[J]. Materials Review, 2000, 14(4): 61-63.
- [14] 梁旭文, 冯吉才, 董占贵, 王大勇, 沈志彤. Al_2O_3 陶瓷与Al的低温连接工艺[J]. 焊接, 2000(10): 9-12.
LIANG Xu-wen, FENG Ji-cai, DONG Zhan-gui, WANG Da-yong, SHEN Zhi-tong. Low temperature bonding of alumina ceramic to Al[J]. Welding and Joining, 2000(10): 9-12.
- [15] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 177-230.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Inorganic thermodynamics handbook[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 177-230.

(编辑 杨华)