

Ag-Cu 钎料与双相陶瓷透氧膜的润湿和界面反应研究

张莉莉, 李 可, 于称称, 张玉文, 吴成章, 丁伟中

(上海大学 省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

摘 要: 用座滴法测试 Ag-Cu 合金钎料对 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (CGO-NBCO) 双相透氧膜的润湿性, 利用 SEM-EDS 分析润湿和界面反应机理。结果表明: 空气条件下 Ag-Cu 合金与 CGO-NBCO 间的润湿遵从界面反应润湿机制。随着 Cu 含量的增加, Ag-Cu 合金对透氧膜润湿性能提高, Cu 含量为 6.6mol%~15.8mol% 时, 润湿角在 35°~20° 左右。在润湿界面处出现 Cu 氧化物的富集, 并且在透氧膜侧生成一层由 Cu 氧化物和 CGO-NBCO 双相透氧膜反应产生的 Ba-Cu-O、Co-Cu-O 和 Nd-Ce-Cu-O 等复杂氧化物相构成的产物层, 新的界面反应层的生成有利于 Ag 基合金钎料的润湿, 改善了钎料的润湿性能。

关 键 词: Ag-Cu 合金; CGO-NBCO 双相透氧膜; 润湿; 界面反应

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Wetting Properties and Interface Reaction Mechanism of Ag-Cu Brazes on Dual-phase Membrane Ceramic

ZHANG Li-Li, LI Ke, YU Chen-Chen, ZHANG Yu-Wen, WU Cheng-Zhang, DING Wei-Zhong

(State Key Laboratory of Advanced Special Steels, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: A reactive air brazing Ag-CuO alloy was evaluated for brazing dual phase oxygen membrane $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}\text{-NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (CGO-NBCO). Contact angle tests were observed between Ag-Cu brazes and CGO-NBCO in air and the interfacial microstructures of the used samples were evaluated by SEM. The results indicate that the wetting angle decreases from 35° to 20° with the content of Cu increased from 6.6mol% to 15.8mol%. It is found that there are copper oxide-enriched zones formed in the junction of the alloy and substrate. The wettability between Ag-CuO alloy and oxygen membrane CGO-NBCO is improved due to the interfacial reaction between Cu oxides in braze and the surface layers of CGO-NBCO substrates to form compounds of Ba-Cu-O, Co-Cu-O and Nd-Ce-Cu-O oxides. The new formed interface reaction layers promote the wettability of the rest braze.

Key words: Ag-Cu alloy brazing filler; dual-phase membranes ceramic; wettability; interface reaction

富氧燃烧技术采用 O_2/CO_2 作为化石燃料的助燃剂, 可以消除空气助燃带来的氮氧化物污染和氮气分离等问题, 产生高浓度的 CO_2 便于后续的捕捉与封存, 具有操作便利和高效率特点, 是一种有潜力地解决 CO_2 温室效应的技术。混合导体透氧膜在高

温下(一般工作温度为 800~950℃)可以直接从空气中分离制备纯氧, 实现纯氧制备与富氧燃烧过程的耦合, 从而大大地降低投资和过程操作成本, 在富氧燃烧技术方面具有良好的应用前景。实现基于混合导体透氧膜的富氧燃烧技术, 必须开发出能够耐

收稿日期: 2015-11-09; 收到修改稿日期: 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(51174133, 51274139); 国家杰出青年科学基金(51225401)

National Natural Science Foundation of China (51174133, 51274139); National Science Fund for Distinguished Young Scholars (51225401)

作者简介: 张莉莉(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: springzlli@163.com

通讯作者: 张玉文, 副研究员. E-mail: springzyw@163.com

受 CO_2 气氛的透氧膜材料。单相的钙钛矿型(ABO_3)混合氧离子-电子导体透氧膜材料,其 A 位主要为碱土金属,易与 CO_2 生成碳酸盐,在富氧燃烧条件下稳定性和机械性能极差,不能满足实际应用要求^[1-2]。由钙钛矿-氧离子导体构成的双相混合导体透氧膜,如 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 在 CO_2 气氛下表现出较好的稳定性,具有很大的应用潜力^[3-4]。

钙钛矿-氧离子导体构成的双相混合导体透氧膜材料,如 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 等在高真空或氧分压极低的还原气氛下会发生相分解,传统的高真空或还原气氛下的活性金属钎焊等方法不适合陶瓷透氧膜组件化高温封接。为了解决这一问题,Weil 研究组提出了空气反应钎焊方法(Reactive Air Brazing, 简称 RAB)^[5],该方法是在空气下利用贵金属基合金(如 Ag-Cu)钎焊透氧膜陶瓷,得到的封接件具有较好的抗氧化性能,并且钎焊过程在空气气氛下完成,避免了低氧分压下陶瓷透氧膜材料的分解问题。Weil 等^[5-6]采用座滴法研究了空气下 Ag-Cu 对 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜的润湿性能,发现增加 Cu 含量有利于改善润湿性能,当 Cu 含量在 1.4mol%~16mol%时,钎焊接头具有较好的润湿性和连接强度。Dabbarh 等^[7]采用 Ag-Cu 合金空气反应钎焊 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜与不锈钢支撑体,发现钎料合金与透氧膜和不锈钢都有较好的润湿性能,在两侧连接界面上都发生较严重的组分扩散和化学反应。本课题组研究了空气下 Ag-Cu 钎料在 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 透氧膜上的润湿行为,发现润湿性能随着钎料中 Cu 含量增加而提高,但当 Cu 含量大于 8mol%后,钎料和透氧膜反应严重,对透氧膜件的稳定性影响明显^[8-11]。本工作利用座滴法研究了空气中 Ag-Cu 合金钎料与新型双相陶瓷透氧膜 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ - $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (简称 CGO-NBCO)的界面润湿和反应行为,并结合润湿界面微观结构的测试分析,探讨了润湿性能变化和界面连接机理,以期对双相陶瓷透氧膜件可靠封接提供理论和技术支持。

1 实验方法

1.1 试样的制备

采用溶胶-凝胶法制备新型双相陶瓷透氧膜所用的两种复合氧化物 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 和 $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 。按化学计量系数称取化学纯的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Gd_2O_3 ,加适量蒸馏水混合,加硝酸溶解,加入相应量络合剂(EDTA 和柠檬酸),利用氨水调节 pH 至 7~8 之间,90℃水浴蒸发至溶胶状态,将溶胶状物质置于烘箱中 150℃烘干。待溶胶状物质膨胀为海

绵状多孔固体后取出,将其置于高温电炉中以 5℃/min 升温速度升到 350℃,保温 5 h 使其有机物充分燃烧干净,再将所得粉体充分研磨后置于高温电炉中,以 5℃/min 升温速度升到 650℃,保温 5 h 后随炉冷却至室温,得到粉体 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 。按同样的方法制备 $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 粉体。将上述两种粉体按重量比 (CGO:NBCO=6:4)充分混合研磨,然后压制成 $\phi 20 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 的膜片,再经高温烧结(1100~1160℃, 6~8 h)制得双相陶瓷透氧膜片。采用溶胶-凝胶法制备的双相陶瓷透氧膜相对密度为 92,用 800 目金相砂纸打磨膜片表面作为座滴法润湿实验的基片。

按表 1 所示钎料成分称取纯 Ag 和纯 Cu,在真空感应炉中熔炼不同成分的 Ag-Cu 合金。将熔炼好的合金加工成 $\phi 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆柱体,作为座滴法润湿实验的钎料合金试样。

1.2 润湿实验

高温座滴法是研究润湿性的主要手段之一,根据 Young-Dupre 方程,通过摄取液滴与基片接触的侧面轮廓图来测量润湿角,表征润湿性。通过座滴法来表征空气气氛中不同成分的 Ag-Cu 合金在 CGO-NBCO 双相透氧膜上的润湿行为,具体实验过程如下:将加工好的圆柱体合金钎料放在 CGO-NBCO 双相透氧膜片上,送入电阻加热炉的恒温区,在空气气氛下以 6℃/min 速率从室温升至 1000℃,并在 1000℃保温 10 min,然后以 10℃/min 的速率降至室温。在实验过程中从座滴合金开始熔化到保温结束,用摄像机实时记录不同温度下熔化钎料液滴在透氧膜基片上铺展的照片,用 CANVAS™ 软件分析钎料在透氧膜片上的润湿角。

1.3 试样测试

做完润湿实验的样品经镶嵌和界面打磨抛光制成金相试样,用扫描电镜(SEM, HITACHISU-1500)对其界面进行微观结构分析,并结合能谱(EDS)进行微区元素分布分析。

2 结果与讨论

2.1 Ag 基钎料与双相膜的润湿性能

图 1 为 CGO-NBCO 的 XRD 图谱,由图谱可以

表 1 Ag-Cu 钎料成分/mol%

Table 1 Composition of Ag-Cu brazes/mol%

Braze	Cu	Ag
Ag	0	100
Ag -6.6Cu	6.6	93.4
Ag -11.0Cu	11.0	89.0
Ag -15.8Cu	15.8	84.2

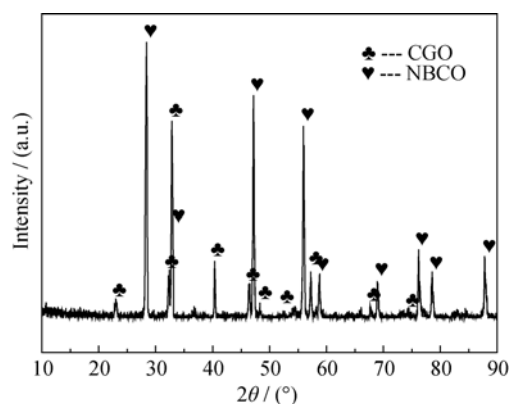


图 1 CGO-NBCO 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of CGO-NBCO

看出衍射峰分别对应 CGO 和 NBCO 的特征衍射峰, 没有出现明显杂峰, 说明两者之间相容性较好。不同 Cu 含量的 Ag 基合金钎料与 CGO-NBCO 双相透氧膜的润湿角度随温度的变化如图 2 所示。从图 2 可知, 在空气气氛下, 纯 Ag 对 CGO-NBCO 双相膜不润湿, 965℃ 和 1000℃ 时润湿角分别为 150° 和 140°, 纯 Ag 熔化后随着温度的升高, 润湿角基本无变化。向 Ag 中添加少量的 Cu 后, 钎料对 CGO-NBCO 双相膜润湿, 并且随着 Cu 含量的增加, 钎料的润湿性能越好。1000℃ 下, 钎料中 Cu 含量由 6.6mol% 增大到 15.8mol% 时, 钎料对双相透氧膜的润湿角由 35° 减小到 20°。对于相同 Cu 含量的 Ag 基钎料, 钎料熔化后, 随着温度的升高, Ag-Cu 合金与双相透氧膜的润湿角先迅速减小, 当温度达到 970℃ 以上, 润湿角基本不再变化。

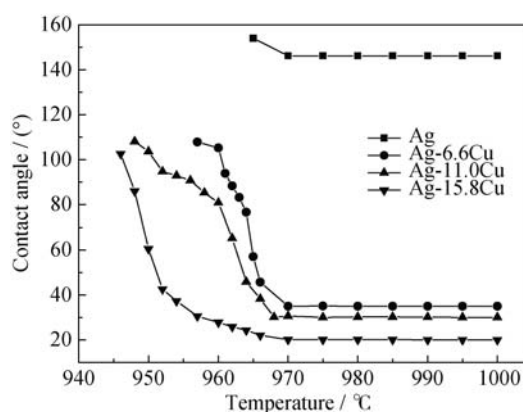


图 2 不同温度下 Ag-Cu 合金与 CGO-NBCO 的润湿角

Fig. 2 Contact angles between Ag-Cu and CGO-NBCO as a function of temperature

刘蛟等^[12]研究了空气中不同成分 Ag-Cu 合金在 $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCFNO) 单一钙钛矿相透氧膜上润湿性能发现, 1000℃ 下 Cu 含量分别为 6.6mol%、11.0mol% 和 15.8mol% 的钎料合金在 BCFN 透氧膜上的润湿角分别为 47°、40° 和 33°。在相同温度下, 本工作相同 Cu 含量钎料合金在 CGO-NBCO 双相透氧膜上的润湿角分别为 35°、30° 和 20°, 润湿角更小。可见随着合金中 Cu 含量的增加, 钎料合金与单相透氧膜、双相透氧膜的润湿角都减小, 即润湿性能变好。

2.2 润湿试样的 SEM-EDS 表征

图 3 为润湿实验后不同 Ag 基合金钎料与 CGO-NBCO 双相透氧膜之间的界面 SEM 照片。从图 3(a) 中可以看出, 纯 Ag 钎料与透氧膜的连接界面清晰,

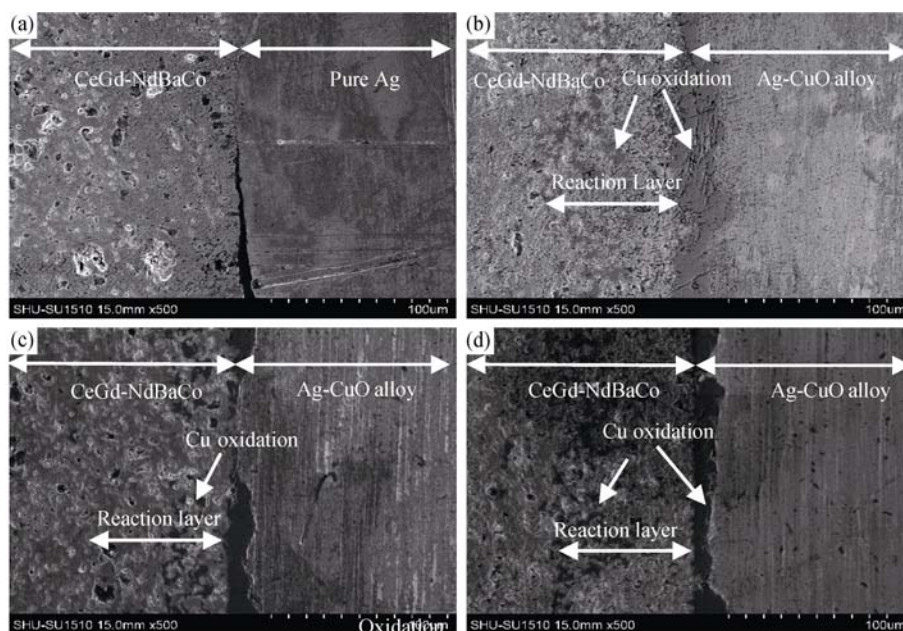


图 3 Ag-Cu 钎料与 CGO-NBCO 双相透氧膜间润湿界面形貌

Fig. 3 Morphologies of the interfaces between Ag-Cu brazes and CGO-NBCO membrane after wetting experiments

(a) Ag; (b) Ag-6.6Cu; (c) Ag-11Cu; (d) Ag-15.8Cu

没有出现反应层, 纯 Ag 与双相透氧膜的结合很差, 部分区域存在间隙。从图 3(b)~(d)可知, 在 Ag 中添加 Cu 之后, Ag-Cu 合金钎料与透氧膜连接界面处存在一个反应层。EDS 测试结果显示钎料与透氧膜连接界面上形成的不连续和连续的黑色微区主要是 Cu 的氧化物。钎料合金中 Cu 含量较低(如 6.6mol%)时, Cu 氧化物以小颗粒比较均匀地弥散分布在连接界面上; 当钎料中的 Cu 含量升高到 11mol%时, Cu 氧化聚集成带状分布, 但并未完全覆盖连接界面; 当 Cu 含量进一步提高为 15.8mol%时, 在连接界面上形成一个连续的 Cu 氧化物聚集层。另外, 从图 3(b)~(d)还可以发现, 在连接界面处透氧膜一侧存在一个明显反应层, 结合 EDS 检测知道反应层中有大量的 Cu 氧化物弥散分布在双相膜基体中。与空气下 Ag-Cu 合金在 BCFNO 透氧膜上的界面反应规律类似^[12], 随着钎料合金中 Cu 含量的增加, 界面反应层厚度不断增大, 但在相同温度和钎料合金条件下, 钎料与 CGO-NBCO 双相透氧膜的界面反应层厚度比 BCFNO 单相膜更小。

图 4(a)~(c)为空气中不同 Ag-Cu 合金钎料与 CGO-NBCO 双相膜润湿试样三相界面(三相: 双相透氧膜-Ag-Cu 合金钎料-空气)附近截面的 SEM-EDS 测试结果。从透氧膜和钎料合金中不同元素面扫描分布情况(图 4(a)~(c))可以看出, 在三相界面反应层中主要元素包括 Cu、Ba、Co、Ce、Nd 和 O。反应层形成主要是因为 Cu 元素的扩散和少量 Ag 的扩散。合金和透氧膜中没有发现单质 Cu, 说明 Cu 在空气气氛下润湿透氧膜的过程中全部氧化为 Cu 的氧化物, 从 Cu 和 O 元素分布也可以看出, Cu 以氧化物的形式存在, 界面处富 Cu 带主要是 Cu 的氧化物富集。从 Cu 元素分布可以看出润湿反应结束后出现的反应区, 主要以 Cu 的氧化物为主, 同时伴随有 Ba、Co、Ce、Nd 的富集, 由 O 元素的分布图可以推测, Ba、Co、Ce、Nd 元素应以氧化物的形式存在。根据 BaO-CuO_x 相图可以知道, BaO 和 CuO 体系能在 900℃左右生成低熔点的 Ba-Cu-O 复杂氧化物^[13]。查相图可知 Cu 氧化物与 Co 氧化物及 Cu 氧化物、Ce 氧化物与 Nd 氧化物之间也可能会生成复杂化合物。因此可以推断含 Cu 的 Ag 基合金在 CGO-NBCO 双相透氧膜上的润湿过程可能为: (1)Ag 基合金中的 Cu 在空气气氛中加热时先氧化成 Cu 氧化物; (2)钎料高温熔化后 Cu 氧化物与 CGO-NBCO 双相透氧膜发生反应, 生成 Ba-Cu-O、Co-Cu-O 和 Nd-Ce-Cu-O 等复杂氧化物组成界面反应产物; (3)后续的 Ag 基钎料合金在生成的界面反应产物上

铺展, 形成最终的润湿钎焊连接状态。

不同温度下 Ag-Cu 合金与 CGO-NBCO 双相透氧膜的润湿角随着过程升温的变化趋势(图 2)可以看出, Ag-Cu 合金在熔化后与双相透氧膜存在一个润湿角逐渐减小的铺展过程, 当温度升至 970℃以上, 润湿角随着温度升高基本不再变化, 这一现象可以用 Ag-CuO_x 相图加以解释。由前述分析可知, Ag 基合金中的 Cu 在空气气氛中加热时先氧化成 Cu 氧化物, 所以放置在双相透氧膜表面的 Ag-Cu 合金试样熔化润湿过程实际上是 Ag-CuO_x 合金的熔化润湿。Ag-CuO_x 相图如图 5 所示, 本研究 Ag-Cu 合金成分选取如图 5 中实线所示(A:Ag-6.6Cu, B:Ag-11Cu, C:Ag-15.8Cu)。依据图 5 所示的 Ag-CuO_x 相图, 平衡态条件下, 随温度的升高, Ag-CuO_x 体系在 932~964℃的温度区间处于 CuO+L₂ 两相区(L₂ 为富 Ag 相), 绝大部分的 CuO 以固态存在; 当温度升高到 964℃以上后, 体系处于 L₁+L₂ 两个液相混合区(L₁ 为富 CuO_x 相)。由图 2 所示, 不同的 Ag-Cu 合金从开始熔化到 970℃左右, 润湿角呈现逐渐减小的过程, 这个区间对应着 CuO+L₂ 两相区, 随着温度的升高, 固态的 CuO 相逐渐减少, 液态钎料中的 CuO_x 相逐渐增多, 并与 CGO-NBCO 双相透氧膜表面不断发生反应、铺展, 润湿角逐渐减小, 宏观上表现为润湿性能逐渐变好。当实验温度升高到 970℃以上时, 钎料以不混溶的 L₁+L₂ 存在, 在本实验所用的 CuO 含量 6.6mol% 到 15.8mol% 范围内, 根据临界润湿理论可知, 多组分液体的润湿行为在温度高于某点时将会发生转变, 此时多组分液体将会出现液液不混溶现象, 即当液体升高至此温度时, 生成两种不混溶的液相 L₁+L₂, 其中只有一种液相能润湿邻近的固态基体。对于 Ag-CuO_x 合金, 富 CuO 的液相 L₁ 容易润湿固态陶瓷基体, 由于 L₁ 容易润湿固态陶瓷基体, 因此它会包裹着第二相液相进入连接界面处, 所以在界面反应区看到少量的富 Ag 相的存在(如图 4 中 Ag 元素的面扫描图所示)。由图 3 和图 4 的润湿试样界面的 SEM 和 EDS 测试结果可知, 富 CuO 的 L₁ 相起到预润湿的根本原因是 L₁ 相中 CuO_x 与 CGO-NBCO 双相透氧膜基体发生反应生成新的界面反应层, 有利于剩余钎料的润湿。图 3 中不同试样的微区元素面扫描表明反应层中生成的新物相可能包括 Ba-Cu-O、Co-Cu-O 和 Nd-Ce-Cu-O 复杂氧化物。

3 结论

1) 纯 Ag 对 CGO-NBCO 双相膜不润湿, Cu 含

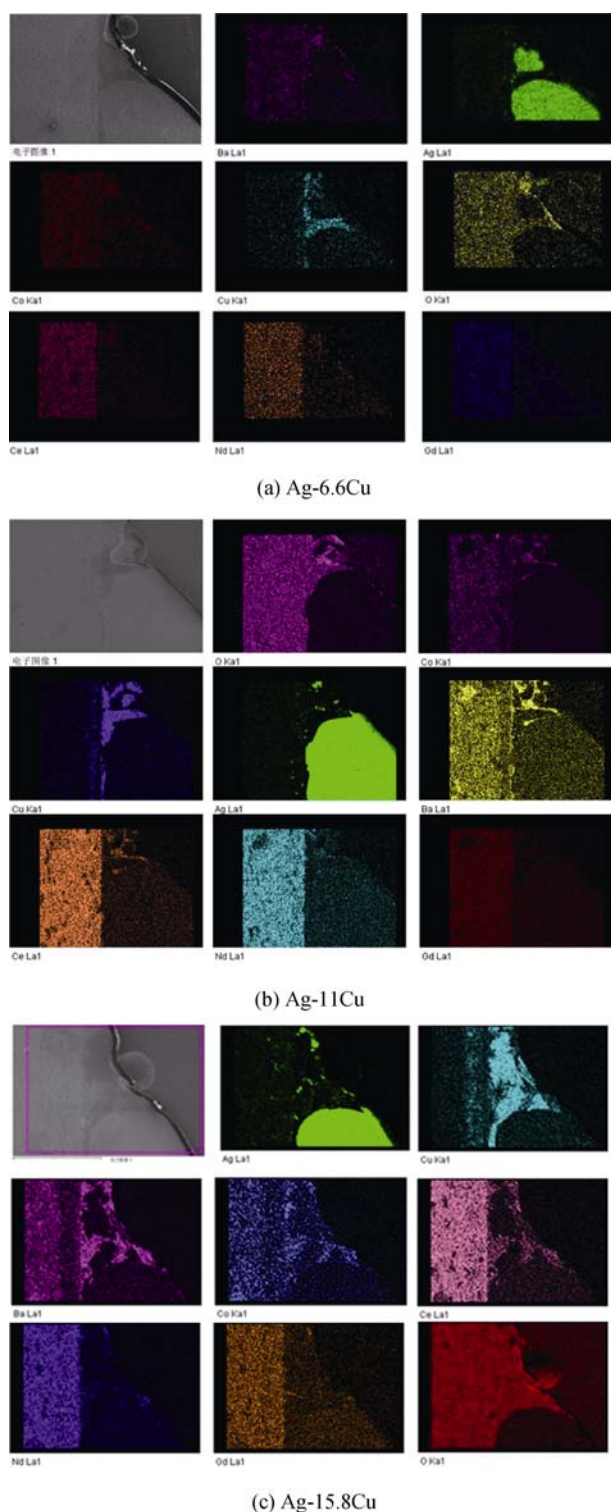


图 4 不同 Ag-Cu 钎料与 CGO-NBCO 双相膜润湿界面处面扫描能谱分析

Fig. 4 EDS analyses of the interface between Ag-Cu brazes and CGO-NBCO membrane

量分别为 6.6mol%、11.0mol%和 15.8mol%的 Ag 基合金钎料对 CGO-NBCO 双相透氧膜润湿良好, 润湿遵从界面反应润湿机制。

2) 空气气氛下 Ag-Cu 合金中 Cu 在高温加热

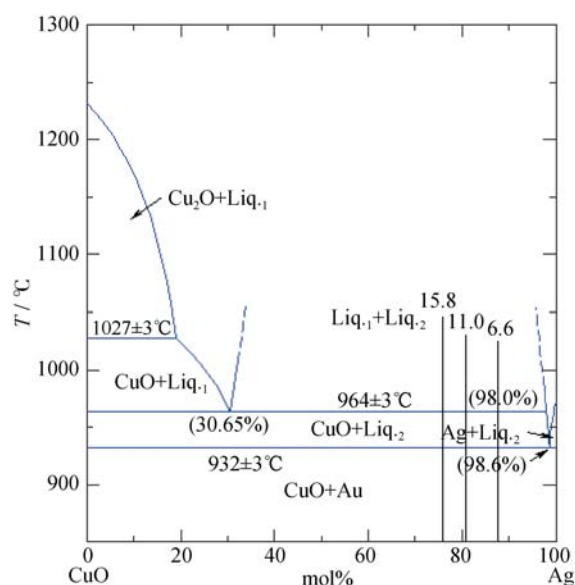


图 5 Ag-CuO 相图^[14]

Fig. 5 Pseudobinary Ag-CuO phase diagram^[14]

过程中先被氧化成 Cu 的氧化物, 合金开始熔化后, Ag 基合金钎料中 Cu 氧化物与 CGO-NBCO 双相透氧膜发生反应, 生成由复杂氧化物 Ba-Cu-O、Co-Cu-O 和 Nd-Ce-Cu-O 等构成的界面反应层, 新的界面反应层有利于后续钎料合金的润湿, 改善了 Ag 基合金钎料对 CGO-NBCO 双相透氧膜的润湿性能。

参考文献:

- [1] WEIL K S, HARDY J S, RICE J P, *et al.* Brazing as a means of sealing ceramic membranes for use in advanced coal gasification processes. *Fuel*, 2006, **85**(2): 156–162.
- [2] SHAO ZONG-PING, XIONG GUO-XING. Mixed conducting oxygen permeative membranes and their application in partial oxidation of methane to syngas process. *Process in Chemical*, 1999, **11**(1): 30–40.
- [3] TONG JIAN-HUA, YANG WEI-SHEN. Methods for selection perovskite-type oxides used as mixed-conducting membranes for oxygen separation. *Membrane Science and Technology*, 2003, **23**(1): 33–42.
- [4] CHUANGANG FAN, WEI LIU, ZENGQIANG DENG, *et al.* Mechanical stability and transport properties of the Sn-promoted $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ceramic membrane. *Journal of Membrane Science*, 2007, **290**(1/2): 73–77.
- [5] HARDY J S, KIM J Y, WEIL K S. Joining mixed conducting oxides using an air-fired electrically conductive braze. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**(8): 43–49.
- [6] WEIL K S, KIM J Y, HARDY J S. Interfacial analysis of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$ substrates wetted by Ag-CuO. *Journal of Material*

- Science*, 2005(40): 2341–2348.
- [7] DABBARH S, PFAFF A, ZIOMBRA A, *et al.* Brazing of mice ceramics to high temperature metals. *Ceramic Transactions*, 2010 (215): 213–223.
- [8] WANG FANG, ZHANG YU-WEN, DING WEI-ZHONG, *et al.* Pure Cu braze for sealing oxygen-permeable membrane ceramics and stainless steel support. *Journal of Functional Materials*, 2010, 41(9): 1540–1542.
- [9] WANG FANG, LIU YONG, LU XION-GANG, *et al.* Effect of Cu content on interface microstructures of oxygen-permeable membrane brazed with Ag-Cu brazing filler. *Rare Materials and Engineering*, 2011, 40(10): 1832–1835.
- [10] LIU JIAO, ZHANG YU-WEN, LIU XU, *et al.* The effect of temperature on the interface reaction and connectivity between Ag-Cu alloy braze and ceramic oxygen-permeable membrane. *Journal of Functional Materials*, 2011, 42(2): 313–317.
- [11] ZHANG QI-FEI, GENG ZHEN, ZHANG YU-WEN, *et al.* The wetting and interface reaction mechanism of Ag-Cu-O brazes on $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen-permeable membrane ceramic. *Journal of Functional Materials*, 2012, 43(1): 77–80.
- [12] 刘 蛟. Ag-Cu 钎料与透氧膜陶瓷的润湿及界面反应研究. 上海: 上海大学硕士学位论文, 2013.
- [13] NEVRIVA M, KRAUS H, SEDMIDUBSKY D. Phase equilibria study in the partially open Cu-(O) and Me-Cu-(O) (Me = Ba, Bi, Sr) systems. *Thermochim Acta*, 1995(282/283): 205–224.
- [14] SHAO Z B, LIU K R, LIU Q L, *et al.* Equilibrium phase diagrams in the systems PbO-Ag and CuO-Ag. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(10): 2663–2664.