

DOI: 10.7512/j.issn.1001-2303.2025.10.18

# 基于铜磷钎料焊后“磷油-铜绿”形成机理及性能改善研究

孙军刚<sup>1,2</sup>, 叶兆丰<sup>1,2</sup>, 王思鸿<sup>1,2</sup>, 黄世盛<sup>1,2</sup>, 牛邦硕<sup>1,2</sup>,  
罗良良<sup>1,2</sup>, 罗寿根<sup>1,2</sup>, 乔雪<sup>1,2</sup>

1. 浙江省华光新型绿色钎焊材料重点企业研究院, 浙江 杭州 311100

2. 杭州华光焊接新材料股份有限公司, 浙江 杭州 311100

**摘要:** 本研究旨在探究铜磷(Cu-P)钎料在空气中感应钎焊时表面形成黑色、粘稠的液态复合膜(“磷油”)以及诱发铜绿的机理, 并提出有效抑制策略。通过EDS、XRD与第一性原理计算解析了磷油主要成分为 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 等磷酸盐, 其形成具有热力学自发性; 铜绿则为磷油在湿热环境中转化而来的碱式碳酸铜。研究从工艺与材料两方面提出解决方案: 通氮气保护可有效抑制磷油, 但成本高、适用性有限; 而添加微量镧系(Ln)元素则可优先氧化形成致密Ln-O保护膜, 从源头阻断 $\text{P}_2\text{O}_5$ 生成, 在维持钎料原有熔化与润湿性能的同时, 显著提升焊缝致密性、力学性能及抗腐蚀性。结果表明, Ln合金化策略具有内置保护优势, 为高性能Cu-P钎焊材料开发提供了新途径。

**关键词:** Cu-P钎料; 钎焊; 润湿性能; 磷油-铜绿; 稀土合金化

中图分类号: TG425 文献标识码: A 文章编号: 1001-2303(2025)10-0170-08

## Study on the Formation Mechanism of “Phosphorus Oil-patina” in Cu-P Brazing Alloys and Performance Improvement

SUN Jungang<sup>1,2</sup>, YE Zhaofeng<sup>1,2</sup>, WANG Sihong<sup>1,2</sup>, HUANG Shisheng<sup>1,2</sup>, NIU Bangshuo<sup>1,2</sup>,  
LUO Liangliang<sup>1,2</sup>, LUO Shougen<sup>1,2</sup>, QIAO Xue<sup>1,2</sup>

1. Zhejiang Huaguan New Green Brazing Material Key Enterprise Research Institute, Hangzhou 311100, China

2. Hangzhou Huaguan Welding New Material Co., Ltd., Hangzhou 311100, China

**Abstract:** This study aims to investigate the formation mechanism of black, viscous liquid composite films (“phosphorus oil”) and their role in inducing patina on Cu-P brazing filler metals during air-atmosphere induction brazing, and to propose effective inhibition strategies. Through EDS, XRD, and first-principles calculations, the phosphorus oil was identified mainly as phosphates such as  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , whose formation is thermodynamically spontaneous; the patina was identified as basic copper carbonate formed from phosphorus oil under humid conditions. Two approaches were compared: nitrogen shielding effectively suppressed phosphorus oil but incurred high cost and limited applicability; while adding trace lanthanide (Ln) elements formed a dense and stable Ln-O oxide film preventing  $\text{P}_2\text{O}_5$  generation at the source. The Ln modified filler maintained original melting and wetting properties, while significantly improving joint density, mechanical performance, and corrosion resistance. The results demonstrate that the Ln alloying strategy offers an intrinsic protection mechanism, providing a new approach for developing high performance Cu-P brazing materials.

**Keywords:** Cu-P brazing filler metal; brazing; wettability; oily phosphate film; Ln alloying

**引用格式:** 孙军刚, 叶兆丰, 王思鸿, 等. 基于铜磷钎料焊后“磷油-铜绿”形成机理及性能改善研究[J]. 电焊机, 2025, 55(10): 170-177.

**Citation:** SUN Jungang, YE Zhaofeng, WANG Sihong, et al. Study on the Formation Mechanism of “Phosphorus Oil-patina” in Cu-P Brazing Alloys

收稿日期: 2025-08-28

作者简介: 孙军刚(1995—), 男, 硕士, 工程师, 主要从事钎焊材料及钎焊工艺开发。E-mail: sunjungang1@163.com。

and Performance Improvement[J]. Electric Welding Machine, 2025, 55(10): 170–177.

## 0 引言

铜磷(Cu-P)钎焊合金由 Cu 与 P 构成, 具有较低的熔点、良好的润湿/流动性与成本优势, 可在铜及其合金的连接中实现自钎焊, 因此在热交换器、制冷家电等领域被广泛采用<sup>[1-2]</sup>。然而, 在空气气氛的感应钎焊条件下, 磷的高反应活性导致其易氧化生成  $P_2O_5$ , 并与基体表面氧化铜反应形成磷酸盐相, 这些产物在焊缝周围构成黑色、粘稠的液态复合膜(以下简称“磷油”)<sup>[3]</sup>。磷油不仅使铺展与润湿过程不稳定, 还显著削弱后续涂层的附着力, 进而在环境暴露下诱发碱式碳酸铜(铜绿)生长, 影响外观与耐蚀性, 并降低接头的可靠性。图 1 显示, 在高频焊接压缩机铜管钎焊后, 经涂层保护并在常温空气中放置数日后, 焊缝处出现典型的铜绿沉积。上述问题已成为制约 Cu-P 钎料在高可靠性连接中进一步应用的关键障碍。



图 1 高频焊接压缩机三铜管, 涂装后放置几天, 焊缝处出现铜绿

Fig. 1 Patina appearing at the brazing seam of three copper tubes in a high frequency welded compressor several days after coating

围绕该问题, 现有研究多从两方面展开: 其一, 通过成分设计在保持低熔化温度与良好润湿性的同时, 优化组织与力学性能(如 Sn、Ag、Ni、Si 等元素的协同作用), 以减缓工艺敏感性并提升接头性

能<sup>[4-7]</sup>; 其二, 通过非晶化与微合金化策略(如引入 Zr、稀土元素等)抑制脆性相和飞溅, 改善界面反应动力学与组织稳定性<sup>[8-10]</sup>。尽管上述进展有效改善了钎焊性能, 但关于“磷油-铜绿”这一串联失效路径的形成热力学分析、以及在可工业化工艺窗口内的抑制策略, 仍需系统化证据支撑。

本研究针对 Cu-P 钎料在空气感应钎焊条件下的表面反应与后续环境对其的劣化行为, 首先基于 EDS/XRD 等手段识别磷油-铜绿物相并阐释其形成机制; 随后, 从工艺保护与材料改性两个层面提出抑制路径并验证。评估了材料改性后铺展/流动、填隙能力、飞溅与力学性能的综合影响, 为 Cu-P 钎料在高可靠性场景中的应用提供材料-工艺一体化的设计依据。

## 1 样品制备

使用 BCu93P 钎料焊接压缩机三铜管, 其化学成分如表 1 所示; 采用感应钎焊方式制备界面组织观察试样, 钎料熔化后即停止加热, 在空气中冷却。采用 DSC 404F3 差示扫描量热仪测量钎料的熔化温度, 升温速率为  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。钎焊接头抗拉强度依据 GB 11363—2008《钎焊接头强度试验方法》标准<sup>[11]</sup>, 使用万能拉伸试验机对三组平行样品进行测试并取平均值。润湿铺展性能参照 GB/T 11364—2008《钎料润湿性试验方法》<sup>[12]</sup>, 称取 20 mg 钎料放在  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  的铺展炉中保温 30 s 进行铺展试验, 采用 Image Plus 软件计算铺展面积; 采用 Apreo 2S Hivac 场发射扫描电镜(SEM)观察焊点表面微观组织, 用摄影观察焊接过程中焊料的整体流动情况; 采用 Quotation D8 ADVANCE X 射线衍射仪对焊点表面进行 XRD 测试分析。

表 1 BCu93P 铜磷钎料化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of BCu93P Cu-P brazing filler metal (wt. %)

| Cu        | P       | 杂质    |
|-----------|---------|-------|
| 92.6–93.4 | 6.6–7.4 | ≤0.15 |

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷油和铜绿的形成机理

在空气感应钎焊条件下,Cu-P 钎料接头表面会经历一系列氧化与二次反应,最终导致“磷油”和“铜绿”的连续生成。这一过程实质上体现了钎焊环境下的高温氧化行为与服役环境下的湿腐蚀作用的耦合效应。

#### 2.1.1 磷油的形成

在钎焊加热初期,钎料中的磷由于具有较高的氧亲和力,首先与环境中的氧发生反应,生成五氧化二磷( $P_2O_5$ )

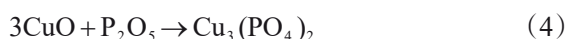


同时,母材铜表面在高温下迅速氧化,形成  $Cu_2O$  和  $CuO$ :

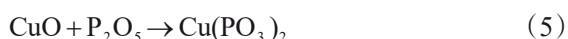


随后,生成的  $P_2O_5$  与氧化铜进一步发生反应,形成  $Cu_2P_2O_7$ 、 $Cu(PO_3)_2$  和  $Cu_3(PO_4)_2$  等多种磷酸盐相。反应方程式如下<sup>[13-15]</sup>:

与  $CuO$  反应生成磷酸铜:



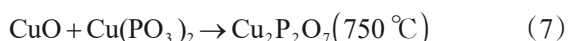
与  $CuO$  反应生成偏磷酸铜:



与  $CuO$  反应生成焦磷酸铜:



$CuO$  与磷酸铜反应生成焦磷酸铜:



通过分析上述反应方程式,推测了磷油的可能成分,以下通过 EDS/XRD 和第一性原理计算等方式验证。

表 2 给出了磷油区域的 EDS 原子百分比,图 2 展示了其表面微观形貌。可以看到,磷油区与未受影响区之间存在明显界限;左上角的暗色区域对应磷油区,右下角为正常区域,而中间过渡带为磷油边界区。该边界在形貌上呈明显分隔特征。由图 2b 的面扫描结果可知,相较于正常区域,磷油区氧元素含量显著升高,而铜元素比例明显下降,这与

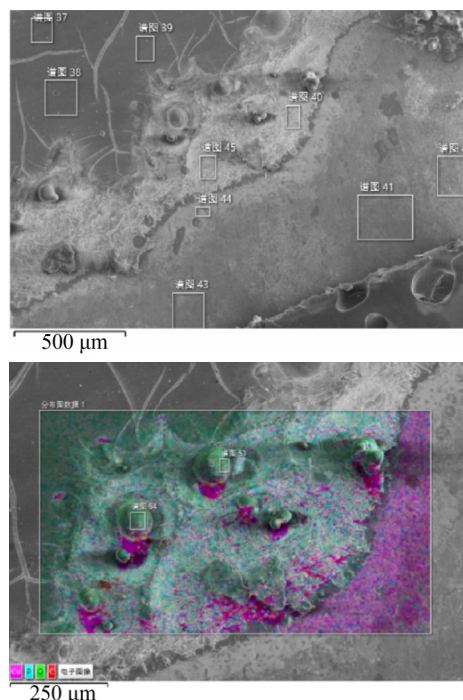


图 2 黑斑磷油表面微观形貌

Fig. 2 Surface morphology of black phosphorus oil spots

表 2 黑斑磷油表面 EDS 元素占比 (At%), 谱图 37~39 为磷油区, 谱图 40、45 为磷油边界区, 谱图 41~44 为正常区

Table 2 EDS elemental composition (At%) of black phosphorus oil spots: Spectra 37-39 (phosphorus oil zone), 40 and 45 (transition zone), 41-44 (unaffected zone)

|      | 谱图 37        | 谱图 38 | 谱图 39                     | 谱图 40 | 谱图 45 | 谱图 41 | 谱图 42      | 谱图 43 | 谱图 44 |
|------|--------------|-------|---------------------------|-------|-------|-------|------------|-------|-------|
| O    | 55.2         | 46.9  | 53.8                      | 38.7  | 37.4  | 17.0  | 15.2       | 14.4  | 6.5   |
| P    | 12.2         | 13.7  | 13.2                      | 12.5  | 13.0  | 6.6   | 4.8        | 5.4   | 11.4  |
| Cu   | 10.7         | 12.0  | 13.6                      | 23.2  | 24.9  | 36.0  | 38.7       | 35.3  | 43.5  |
| 可能成分 | $Cu_2P_2O_7$ |       | $Cu(PO_3)_2/Cu_3(PO_4)_2$ |       |       |       | $Cu+Cu_3P$ |       |       |

$Cu_2P_2O_7$  含氧磷酸盐的生成特征吻合,表明氧化作用是驱动磷油生成的关键因素。由图 3 的 XRD 分析与表 3 第一性原理计算结果可知,磷油的主要晶相为  $Cu_2P_2O_7$ ,次要相为  $Cu(PO_3)_2$  和  $Cu_3(PO_4)_2$ ,这些磷酸盐在负形成焓和较高结合能的驱动下热力学上易于生成,因而在有氧环境下,磷油的形成过程不仅可能,而且在热力学上是自发的。

#### 2.1.2 铜绿的形成

钎焊完成后,残留在接头表面的磷油在潮湿空气中表现出较强的吸湿性和化学活性。空气中的水汽和  $CO_2$  能够穿透其多孔结构,与其中残留的铜氧化物和磷酸盐发生作用,生成碱式碳酸铜 [ $Cu_2$

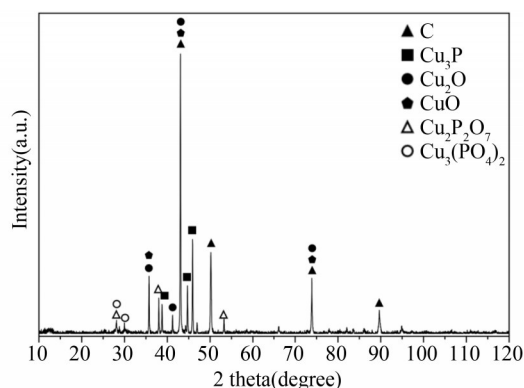


图3 XRD 衍射图

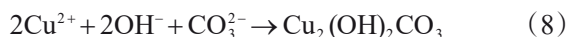
Fig. 3 XRD diffraction pattern

表3 第一性原理计算形成焓与结合能

Tab. 3 Formation enthalpies and binding energies derived from first-principles calculations

| 化合物                                             | 空间群   | 结合能/eV    | 形成能/eV       |
|-------------------------------------------------|-------|-----------|--------------|
| CuO                                             | Fm-3m | 4.828 307 | -0.852 416 7 |
| Cu <sub>2</sub> O                               | Pn-3m | 4.598 135 | -1.222 440 0 |
| Cu <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>   | C2/c  | 6.455 740 | -1.589 329 8 |
| Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | P-1   | 6.230 413 | -1.442 955 0 |
| Cu(PO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | C2/c  | 6.644 889 | -1.573 336 9 |

(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>],即俗称的“铜绿”:



铜绿通常呈绿色絮状沉积,覆盖于焊缝及母材表面。一方面,它显著破坏了接头的外观质量;另一方面,其疏松多孔的结构加速了界面与环境之间的物质交换,削弱了接头的耐蚀性与长期稳定性。

综上,磷油与铜绿的形成可归纳为一个连续的劣化链:在高温阶段,磷的氧化产物P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>与氧化铜作用生成磷油;在服役阶段,磷油进一步促进水汽和CO<sub>2</sub>在界面的渗入和反应,诱导铜绿沉积。该链式过程揭示了Cu-P钎料在空气钎焊条件下生成“磷油-铜绿”的关键机理。

## 2.2 磷油与铜绿的危害性分析及其对应用的制约

磷油与铜绿的形成不仅影响钎焊过程的可控性,还直接制约了接头在实际应用中的可靠性与服役寿命。

从工艺角度看,磷油以黏稠液态形式附着在焊缝及邻域,阻碍了熔融钎料的充分润湿与铺展,导致填隙能力降低和焊缝成形不均匀。在局部区域,磷油甚至可能充当“扩散屏障”,使熔融钎料与母材的界面反应受限,从而产生夹杂、未焊合或局部弱

结合等缺陷。这些缺陷在服役过程中易演化为微裂纹扩展源,降低接头的承载能力与疲劳寿命。

从环境服役与工程应用角度看,磷油的多孔与非致密结构为腐蚀介质渗入提供了通道,不仅诱发铜绿生成、严重损害构件外观,更会加速氧及腐蚀介质向基体内部扩散,导致接头耐蚀性显著下降,易引发点蚀、剥落与早期失效。同时,磷油残留会大幅降低涂层、镀层等后续防护体系的附着力,而铜绿的生长则进一步削弱热交换器等部件的导热性能与结构完整性。这些问题在热交换器、制冷家电等高可靠性应用场景中尤为突出,已成为制约Cu-P钎料进一步推广的关键因素。

综上,磷油与铜绿的危害不仅体现在局部焊缝质量下降,还表现为长期服役可靠性和工程适用性的系统性制约,急需通过工艺优化与材料改性加以解决。

## 2.3 磷油及铜绿的解决方案

### 2.3.1 工艺改善:通氮气保护的可行性验证

氧气是复合液相氧化物(磷油)生成的关键因素,因此首先从工艺角度探讨了在感应钎焊过程中引入氮气保护的可行性。如表4所示,选用BCu93P钎料在紫铜基体上进行感应钎焊,分别考察了以下工况:**a.**无氮气保护;**b.**氮气保护但中途停氮;**c.**焊后立即停氮;**d.**焊后延长氮气通入时长。如图4所示,在无保护或中途停氮条件下,焊缝表面出现明显暗色氧化膜沉积,表明磷油生成严重;而在整个焊接过程中持续维持氮气保护时,焊缝表面则保持光滑连续,不见黑斑。这些结果表明,只要在整个加热与保温阶段保持氮气气氛,即可有效抑制磷油的形成。

氮气保护为解决空气钎焊中氧化反应提供了一种直接有效的工艺手段。然而,该方法依赖于严格的气氛控制与额外的设备支持。在高产量的工业生产或复杂接头几何结构下,维持稳定的惰性气氛不仅技术上具有挑战,且在经济上增加了额外成本。因此,仅依靠外部气氛保护仍不足以从根本上避免磷油的形成及其在服役过程中的劣化效应。

相比之下,若在钎料中引入比磷具有更高氧亲和力的微量活性元素,氧气可在熔体中被优先消耗,从源头上阻断P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>及其衍生磷酸盐的生成。这

表4 BCu93P 钎料使用感应钎焊在有无氮气保护下的结果

| 钎料     | 母材 | 焊接方式 | 氮气保护<br>(6 L/min) | 状态      | 图4  |
|--------|----|------|-------------------|---------|-----|
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 无                 | 焊缝表面有磷油 | (a) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有(中途停氮)           | 焊缝表面有磷油 | (b) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有(焊后停氮)           | 焊缝表面无磷油 | (c) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有+1 s             | 焊缝表面无磷油 | (d) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有+2 s             | 焊缝表面无磷油 | (d) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有+3 s             | 焊缝表面无磷油 | (d) |
| BCu93P | 紫铜 | 感应钎焊 | 有+4 s             | 焊缝表面无磷油 | (d) |

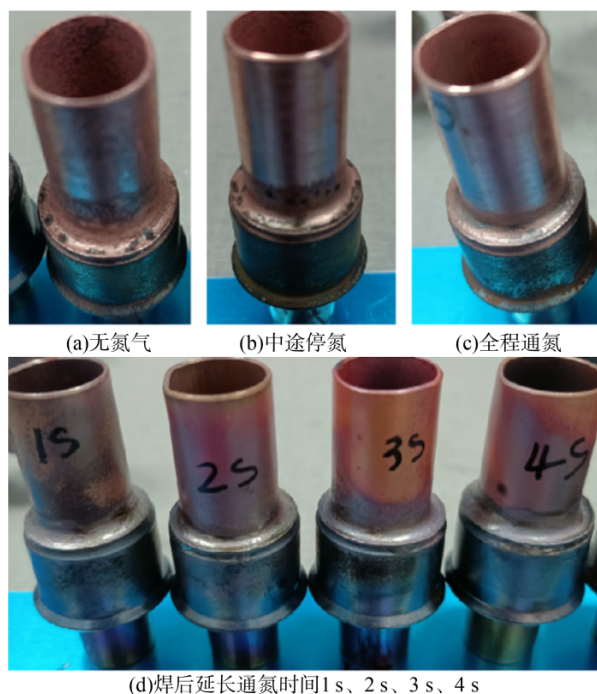


图4 考虑有无氮气保护情况下的焊后结果

Fig. 4 Brazing results with and without nitrogen protection

种“内置保护”策略不仅减少了对外部气氛的依赖,而且符合绿色、简化与高可靠性方向的发展方向,为下一代自保护型钎焊材料的设计提供了新思路。

### 2.3.2 合金化策略:通过添加微量元素进行保护

基于对磷氧化机理的认识,降低钎焊界面氧含量是抑制磷油与铜绿的关键环节。与氮气保护等外部工艺措施相比,内部合金化设计可提供更根本、更便捷的“内置保护”。Ln元素具有极强的氧亲和力,在熔融钎料中能优先与氧反应,生成稳定的稀土氧化物,并在熔融表面形成一层薄而致密的保护膜。这一保护层在抑制磷油方面发挥了两方面

作用:一是通过竞争消耗氧气,降低P氧化为 $P_2O_5$ 的可能性,从源头阻断磷油的生成;二是通过界面阻隔作用,隔绝磷与氧的直接接触,显著削弱了磷油的形成动力。

表5 铜磷合金成分(质量分数,%)

Table 5 Chemical composition of copper-phosphorus alloys (wt. %)

| 试样名称 | P   | Ln    | Cu |
|------|-----|-------|----|
| 1#   | 7.0 | 0.006 | 余  |
| 2#   | 7.0 | 0.008 | 余  |
| 3#   | 7.0 | 0.012 | 余  |
| 4#   | 7.0 | 0.02  | 余  |
| 5#   | 7.0 | 0.03  | 余  |
| 6#   | 7.0 | 0.05  | 余  |

因此,设计了掺杂不同比例Ln元素的试验,试验结果验证了上述机理。如表5、图5所示,在0.006~0.050 wt.%范围内添加Ln元素对Cu-P钎料的固液相线几乎没有影响,说明其对熔点的作用极小,不会破坏工艺适应性。

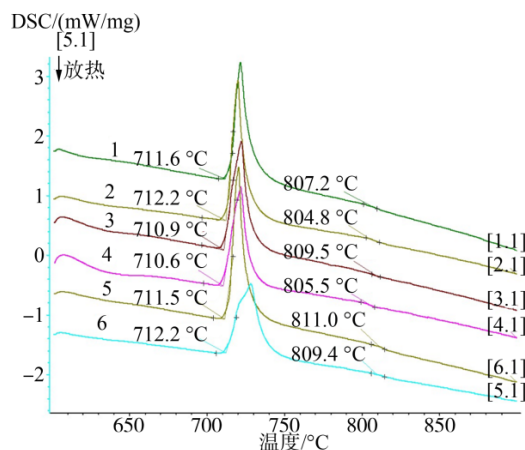


图5 Ln含量改性钎料熔化温度影响

Fig. 5 Effect of Ln content on the melting temperature of modified filler metal

直观的宏观结果证明Ln元素掺杂后不会导致磷油的出现,如图6所示,含Ln改性钎料焊接后焊缝表面覆盖均匀的灰色保护层,未见黑斑或磷油沉积。随着Ln含量的增加,铺展面积略有下降,从图7看焊点表面更加平整,边缘形态更为光滑。这一变化源于熔体表面形成的Ln-O保护膜提高了熔体黏度,从而限制了过度流动;更重要的是,该膜有效阻断了氧的进一步渗入,使焊点表面未再出现磷油黑斑。

结合流动性实验(见图8),尽管Ln的加入限制

了熔体外溢,当掺杂量控制在 0.01~0.03 wt.%时钎料依然能够充分润湿紫铜基体并填充间隙,焊缝表面成分均匀,不再出现  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  等典型磷酸盐聚集区。这一现象清楚地表明, Ln-O 保护

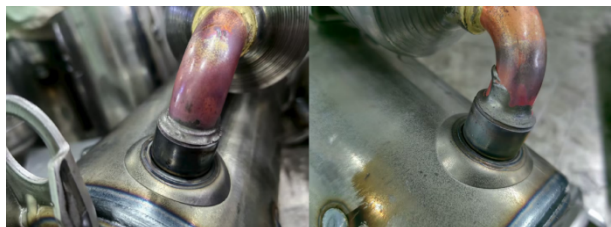


图 6 Ln 含量改性钎料焊接效果

Fig. 6 Brazing effect of Ln modified filler metal

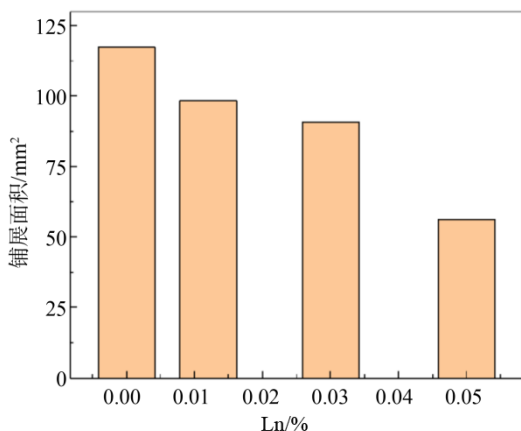
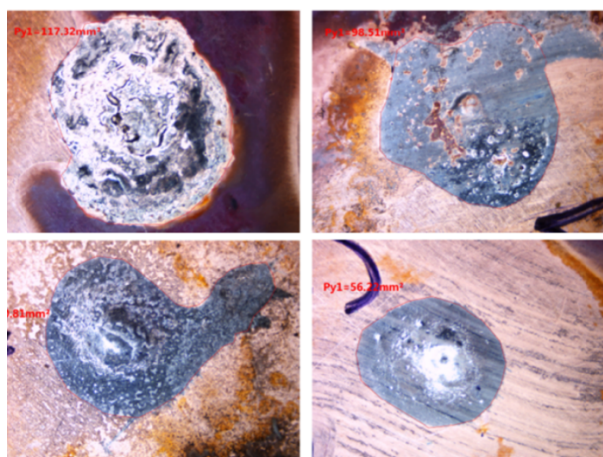


图 7 不同含量 Ln 含量改性钎料的钎焊润湿效果

Fig. 7 Wetting behavior of brazing filler metals with different Ln contents

膜的首要作用并非改变润湿性,而是根本性地抑制了磷油的生成。

通过图 9 的微观形貌进行分析发现含 Ln 改性钎料的焊点表面成分是均匀的,与图 2 未改性样品



图 8 不同 Ln 含量改性钎料的钎焊流动性

Fig. 8 Flowability of brazing filler metals with different Ln contents

形成鲜明对比。这一结果清晰表明,微量 Ln 元素通过“优先氧化-界面隔绝”双重作用机制,有效阻止了磷油与铜绿的形成。

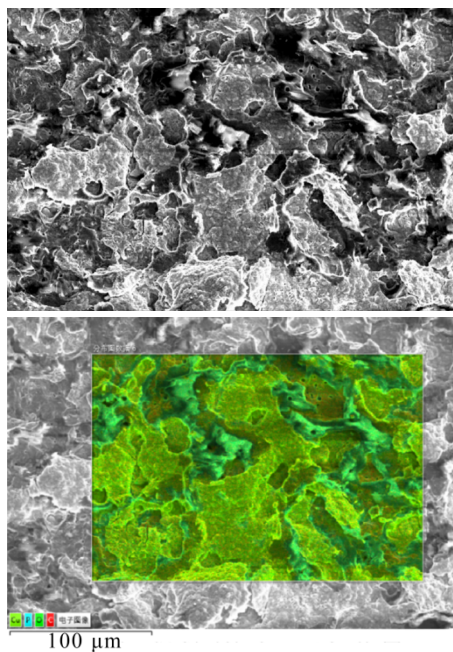
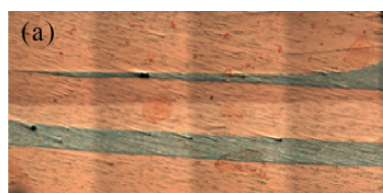


图 9 含 Ln 改性钎料焊点微观形貌

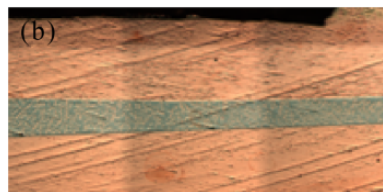
Fig. 9 Microstructure of brazing seam with Ln-modified filler metal

在接头性能方面, Ln 改性同样表现积极。如图 10 所示,含 Ln 改性钎料提升了间隙填充能力,降低了孔隙率;应力-应变曲线表明接头强度依旧保持在较高水平,说明冶金结合质量未受损害。此外,致密稳定的 Ln-O 保护层改善了焊缝表面状态,增强了其与后续涂层的兼容性与附着力,显著降低了

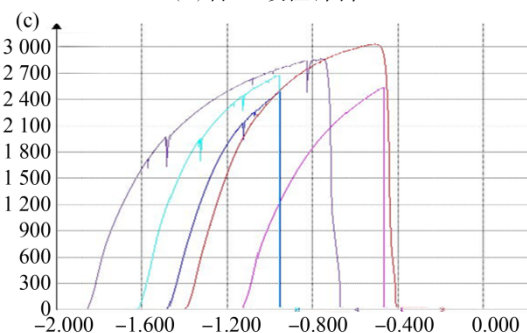
涂层剥离和铜绿生成的风险。



(a)传统钎料



(b)含Ln改性钎料



(c)相应接头的拉伸应力-应变演变行为

图 10 Cu-P 钎料焊缝形貌与力学性能

Fig. 10 Microstructure and mechanical properties of Cu-P brazing seam

综上, 镧系元素的合金化不仅在工艺上保持了 Cu-P 钎料的低熔点与良好润湿性, 还在机理上提供了内置的自保护路径, 显著改善焊缝表面质量与接头可靠性。这一策略为高可靠性、绿色化的 Cu-P 钎焊合金设计提供了新的思路与材料基础。

### 3 结论

本研究围绕 Cu-P 钎料焊后“磷油-铜绿”的形成机理及其抑制途径进行了系统研究, 主要结论如下:

(1) 磷油的主要成分为  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 次要成分为  $\text{Cu}(\text{PO}_3)_2$  与  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ , 其生成具有热力学自发性; 在湿热环境中, 磷油进一步与水汽、 $\text{CO}_2$  反应生成碱式碳酸铜(铜绿), 形成“磷油生成-铜绿演化”的连续劣化过程。

(2) 氮气保护通过降低氧分压, 有效抑制  $\text{P}_2\text{O}_5$  生成, 从而减少磷油与铜绿的形成, 但受限于成本与工艺适用性。

(3) 微量 Ln 元素合金化可优先形成致密 Ln-O 膜, 提供了内置自保护机制, 阻断磷油生成通道, 改善润湿与接头性能, 表现出优于氮气保护的应用前景。

### 参考文献:

- [1] Xiong H, Li H, Mao W, et al. Reviews on latest advances in brazing and soldering technologies[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011 (5): 108-112.
- [2] Tajfar M, Ganjeh E, Mirbagheri M H. Evaluation of copper brazed joint failure by thermal-fatigue test applicable in heat exchangers [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 656: 347-356.
- [3] 王磊. Cu-P 基非晶钎料性能及钎焊机理的研究[D]. 江苏: 江苏科技大学, 2010.  
WANG L. Research on the Properties and Brazing Mechanism of Cu-P Amorphous Brazing Filler Metals [D]. Jiangsu: Jiangsu University of Science and Technology, 2010.
- [4] 瞿智明, 张福勤, 夏莉红. Cu 基钎料钎焊紫铜的接头力学性能和微观组织[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(01): 133-138.  
QU Z M, ZHANG F Q, XIA L H. Mechanical properties and microstructure of Cu-based solder brazed red copper joints[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2015, 20(01): 133-138.
- [5] 杨凯珍, 刘正林, 刘凤美, 等. Sn 元素对铜磷钎料性能的影响[J]. 热加工工艺, 2011, 40(05): 41-43.  
YANG K Z, LIU Z L, LIU F M, et al. The influence of Sn element on the properties of copper-phosphorus solder[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(05): 41-43.
- [6] 黄杰, 薛松柏, 王博. 合金元素对 Cu-P 系钎料性能影响的研究现状[J]. 焊接, 2014(11): 14-19+68.  
HUANG J, XUE S B, WANG B. Research Status of the Influence of Alloying Elements on the Properties of Cu-P Solders[J]. Welding & Joining, 2014(11): 14-19+68.
- [7] Avolzhansky S A, Pashkov I N. Effect of the composition of brazing alloys of the copper-phosphorus-antimony system on the structure and properties of copper alloys[J]. Welding International, 2013, 27(9): 694-697.
- [8] 李航, 张淑婷, 唐卫岗, 等. P 含量对 Cu-P-Sn-Ag 四

- 元合金钎料组织及力学性能的影响[J]. 有色金属工程, 2023, 13(10): 22-29.
- LI H, ZHANG S T, TANG W G, et al. Effect of P Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Cu-P-Sn-Ag Quaternary Alloy Solder[J]. Non-ferrous metal engineering, 2023, 13(10): 22-29.
- [9] 高飞, 许伟龙, 王超, 等. 含铅 Cu-P 基非晶钎料钎焊紫铜接头的连接强度及微观组织[J]. 焊接学报, 2011, 32(10): 53-56+115-116.
- GAO F, XU W L, WANG C, et al. Strength and microstructure of Cu joints brazed with Cu-P based amorphous filler metal contained Zr[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2011, 32(10): 53-56.
- [10] 杨帆, 杨国良, 董博文. 铜磷钎料性能研究进展[J]. 电焊机, 2021, 51(06): 13-17+112-113.
- YANG F, YANG G L, DONG B W. Research Progress on Properties of Copper-Phosphorus Brazing Filler Metals [J]. Electric Welding Machine, 2021, 51(06): 13-17+112-113.
- [11] GB/T 11364—2008: 钎焊接头强度试验方法[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会, 2008: 20.
- [12] GB/T 11364—2008: 钎焊接头强度试验方法. 钎料润湿性试验方法[S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局; 中国国家标准化管理委员会, 2008: 12.
- [13] Le S N, Navrotsky A, Pralong V. Energetics of copper diphosphates— $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and  $\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_6\text{OH})_2$  [J]. Solid State Sciences, 2008, 10(6): 761-767.
- [14] Ball M C. Phase-equilibrium relationships in the systems  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$  [J]. Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical, 1968: 1113-1115.
- 编辑部网址: <http://www.71dhj.com>

☞ 上接第 158 页

- Crystals[M]. London: Applied Science Publishers, 1971.
- [24] Jackson M P, Reed R C. Heat treatment of UDIMET 720Li: the effect of microstructure on properties [J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 259(1): 85-97.
- [25] ASME BPVC.CC.BPV-2015 Case 2702-2, Seamless Ni-25Cr-20Co Material Section I [S]. The American Society of Mechanical Engineers, 2015.
- [26] Chong Y, Liu Z D, Godfrey A, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of Inconel 740H during aging at 750 °C [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 589: 153-164.
- [27] 李力敏, 党莹樱, 黄锦阳, 等. 长期时效对镍铁基高温合金组织和冲击韧性的影响[J]. 材料导报, 2024, 38(18): 214-219.
- LI L M, DANG Y Y, HUANG J Y, et al. Effect of Long-term Heat Treatment on the Microstructure and Impact Toughness of a New Ni-Fe Based Superalloy [J]. Materials Reports, 2024, 38(18): 214-219.
- 编辑部网址: <http://www.71dhj.com>