



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118891388 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 01

(21) 申请号 202380025498.4

(22) 申请日 2023.02.15

(30) 优先权数据

63/310,432 2022.02.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/062662 2023.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/183681 EN 2023.09.28

(71) 申请人 麻省理工学院

地址 美国

(72) 发明人 克里斯托弗·A·舒

雅尼克·瑙恩海姆

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 蔡胜有

(51) Int.Cl.

G22F 1/16 (2006.01)

G22C 45/02 (2006.01)

G22C 45/04 (2006.01)

G22C 49/10 (2006.01)

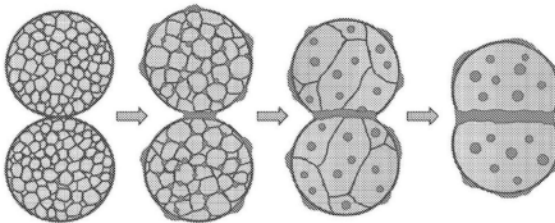
权利要求书2页 说明书12页 附图57页

(54) 发明名称

纳米相分离Ni粉末和确定其的方法

(57) 摘要

公开了设计在低温下具有混溶间隙的金属合金粉末的方法。所述方法包括确定第一金属元素和第二金属以形成金属合金；选择对金属合金具有混溶间隙的第三金属；以及将第三金属和金属合金机械合金化以形成具有纳米级晶粒尺寸的金属合金粉末。可以将金属合金粉末配置成具有使第三金属发生扩散从而相分离为纳米级相的相分离温度。纳米级相可以在高于相分离温度的转变温度下重新溶解。



1. 一种设计在低温下具有混溶间隙的金属合金粉末的方法,包括:
确定第一金属元素和第二金属以形成金属合金;
选择对所述金属合金具有混溶间隙的第三金属;以及
将所述第三金属和所述金属合金机械合金化,以形成具有纳米级晶粒尺寸的金属合金粉末。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述金属合金粉末配置成具有使所述第三金属发生扩散从而相分离为纳米级相的相分离温度。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述纳米级相在高于所述相分离温度的转变温度下重新溶解。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属合金为纳米相分离粉末。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一金属包括镍。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二金属包括铬、钴、钒、银、钼、钨或铁。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中第三金属包括铜。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含锰。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含钒。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含钼。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含钨。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含银。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含锆。
14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含铁。
15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金包括三元纳米相分离粉末。
16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金包括四元纳米相分离粉末。
17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一金属的浓度为所述合金的约25at%至约95at%。
18. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第二金属的浓度为所述合金的约25at%至约95at%。
19. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第三金属的浓度为所述合金的约5at%至约50at%。
20. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述金属合金粉末包含氧清除金属。
21. 一种对粉末进行纳米相分离烧结的方法,包括:
提供细粒化粉末,所述细粒化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对所述金属合金具有混溶间隙的第三金属;以及
对所述细粒化粉末进行烧结以形成烧结产品。
22. 根据权利要求21所述的方法,其中所述细粒化粉末为机械合金化粉末。
23. 根据权利要求21所述的方法,其中所述烧结产品在无需在所述烧结期间施加压力的条件下在低温下实现至少80%的密度。

24. 根据权利要求21所述的方法, 其中所述烧结产品在无需在所述烧结期间施加压力的条件下在低温下实现至少90%的密度。

25. 根据权利要求21至24中任一项所述的方法, 其中所述细粒化粉末为纳米相分离粉末。

26. 根据权利要求21至25中任一项所述的方法, 其中所述细粒化粉末包含镍、铬、铁、铜、钒、钼、钨、银、锆、锰或其组合。

27. 根据权利要求21至26中任一项所述的方法, 其中烧结包括纳米相分离烧结。

28. 根据权利要求21至27中任一项所述的方法, 其中所述金属合金粉末的晶粒尺寸和烧结粉末的晶粒尺寸基本上相同。

29. 一种用于烧结的金属合金粉末, 包括:

机械合金化粉末, 所述机械合金化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对所述金属合金具有混溶间隙的第三金属。

30. 根据权利要求29所述的粉末, 其中所述机械合金化粉末为纳米相分离粉末。

31. 根据权利要求29或30所述的粉末, 其中所述机械合金化粉末包含镍、铬、铁、铜、钒、钼、钨、银、锆、锰或其组合。

32. 根据权利要求29至30中任一项所述的粉末, 其中所述机械粉末为三元纳米相分离粉末。

33. 根据权利要求29至30中任一项所述的粉末, 其中所述金属合金粉末包括:

具有5at%、10at%、11at%、12at%、13at%、14at%、15at%、16at%、17at%、18at%或19at%Cr的NiCu;

具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%或42at%Fe的NiCu;

具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co的NiCu;

具有5at%或8at%Mn的NiFeCu;

具有6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、12at%或13at%V的NiCu; 或者

具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co的NiCu。

34. 根据权利要求29至31中任一项所述的粉末, 其中所述机械粉末为四元纳米相分离粉末。

35. 根据权利要求29至31中任一项所述的粉末, 其中所述金属合金粉末包括:

具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co和最高至5at%Mn的NiCu。

36. 一种烧结产品, 包含根据权利要求29至35中任一项所述的粉末。

纳米相分离Ni粉末和确定其的方法

[0001] 优先权的要求

[0002] 本申请要求2022年2月15日提交的美国临时专利申请第63/310,432号的优先权，其通过引用整体并入。

[0003] 政府赞助声明

[0004] 本发明是在美国国家航空航天局戈达德航天中心(NASA Goddard Space Flight Center)授予的基金第80MSFC19C0050号下在政府支持下完成的。政府拥有本发明的某些权利。

技术领域

[0005] 本发明涉及相分离粉末和确定其的方法。

背景技术

[0006] 通常使烧结的纳米晶体材料经受压力或其他烧结后加工技术以获得更高密度的材料。

发明内容

[0007] 在一个方面中，设计在低温下具有混溶间隙的金属合金粉末的方法可以包括：确定第一金属元素和第二金属以形成金属合金；选择对金属合金具有混溶间隙的第三金属；以及将第三金属和金属合金机械合金化以形成具有纳米级晶粒尺寸的金属合金粉末。

[0008] 在某些情况下，可以将金属合金粉末配置成具有使第三金属发生扩散从而相分离为纳米级相的相分离温度。

[0009] 在某些情况下，纳米级相可以在高于相分离温度的转变温度下重新溶解。

[0010] 在某些情况下，金属合金可以为纳米相分离粉末。

[0011] 在某些情况下，第一金属可以包括镍。

[0012] 在某些情况下，第二金属可以包括铬、钴、钒、银、钼、钨或铁。

[0013] 在某些情况下，第三金属可以包括铜。

[0014] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含锰。

[0015] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含钒。

[0016] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含钼。

[0017] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含钨。

[0018] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含银。

[0019] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含锆。

[0020] 在某些情况下，金属合金粉末可以包含铁。

[0021] 在某些情况下，金属合金可以包括三元纳米相分离粉末。

[0022] 在某些情况下，金属合金可以包括四元纳米相分离粉末。

[0023] 在某些情况下，第一金属的浓度可以为合金的约25at%至约95at%。

- [0024] 在某些情况下,第二金属的浓度可以为合金的约25at%至约95at%。
- [0025] 在某些情况下,第三金属的浓度可以为合金的约5at%至约50at%。
- [0026] 在某些情况下,金属合金粉末可以包含氧清除金属。
- [0027] 在另一方面中,对粉末进行纳米相分离烧结的方法可以包括:提供细粒化粉末,所述细粒化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对金属合金具有混溶间隙的第三金属;以及对细粒化粉末进行烧结以形成烧结产品。
- [0028] 在另一方面中,用于烧结的金属合金粉末可以包括机械合金化粉末,所述机械合金化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对金属合金具有混溶间隙的第三金属。
- [0029] 在某些情况下,细粒化粉末可以为机械合金化粉末。
- [0030] 在某些情况下,烧结产品在无需在烧结期间施加压力的条件下在低温下实现至少80%的密度。
- [0031] 在某些情况下,烧结产品在无需在烧结期间施加压力的条件下在低温下实现至少90%的密度。
- [0032] 在某些情况下,机械合金化粉末为纳米相分离粉末。
- [0033] 在某些情况下,机械合金化粉末可以包含镍、铬、铁、铜、钒、钼、钨、银、锆或其组合。
- [0034] 在某些情况下,烧结可以包括纳米相分离烧结。
- [0035] 在某些情况下,金属合金粉末的晶粒尺寸和烧结粉末的晶粒尺寸可以基本上相同。
- [0036] 在某些情况下,金属合金粉末可以包括:具有5at%至20at%Cr的NiCu;具有5at%至45at%Fe的NiCu;具有5at%至45at%Co的NiCu;具有5at%或8at%Mn的NiFeCu;具有5at%至15at%V的NiCu;或者具有5at%至45at%Co的NiCu。
- [0037] 在某些情况下,机械粉末为四元纳米相分离粉末。
- [0038] 在某些情况下,金属合金粉末可以包括具有5at%至45at%Co和最高至5at%Mn的NiCu。
- [0039] 在另一方面中,烧结产品可以包含上述粉末。
- [0040] 根据以下描述、附图和所附权利要求,其他方面、实施方案和特征将是明显的。

附图说明

- [0041] 图1A为示出包括相分离、颈部形成、烧结和致密化的纳米相分离烧结的示意图。
- [0042] 图1B描绘了相图。
- [0043] 图1C为示出本文所述的一般过程的实例的示意图。
- [0044] 图2A描绘了Ni-Cu相图。
- [0045] 图2B为示出体系的行为的图。
- [0046] 图3描绘了相图。
- [0047] 图4A为示出致密化速率的图。
- [0048] 图4B为示出相对密度变化的图。
- [0049] 图5A描绘了Ni-Cr相图。

- [0050] 图5B描绘了Cu-Cr相图。
- [0051] 图6A描绘了在5at %Cr下的Ni-Cu相图。
- [0052] 图6B描绘了在10at %Cr下的Ni-Cu相图。
- [0053] 图6C描绘了在15at %Cr下的Ni-Cu相图。
- [0054] 图6D描绘了60at %Ni和15 % Cr的相图。
- [0055] 图6E为示出在550℃下稳定相的组成的表。
- [0056] 图6F为示出以5℃/分钟至1200℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0057] 图7A描绘了Ni-Fe相图。
- [0058] 图7B描绘了Cu-Fe相图。
- [0059] 图8A描绘了在5at %Fe下的Ni-Cu相图。
- [0060] 图8B描绘了在20at %Fe下的Ni-Cu相图。
- [0061] 图8C描绘了在42at %Fe下的Ni-Cu相图。
- [0062] 图8D描绘了在42at %Fe下的Ni-Cu相图。
- [0063] 图8E为示出在550℃下稳定相的组成的表。
- [0064] 图8F为示出以5℃/分钟至945℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0065] 图8G为示出以5℃/分钟加热的相对密度随时间变化的图。
- [0066] 图8H为示出以10℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0067] 图8I为示出以5℃/分钟加热至0.5864%的最终相对密度的相对密度随时间变化的图。
- [0068] 图8J为示出以15℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0069] 图8K为示出以15℃/分钟加热至0.5477%的最终相对密度的相对密度随时间变化的图。
- [0070] 图8L为示出以20℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0071] 图8M为示出以20℃/分钟加热至0.4276%的最终相对密度的相对密度随时间变化的图。
- [0072] 图8N为示出以5℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0073] 图8O为示出以5℃/分钟加热的相对密度随温度变化的图。
- [0074] 图8P为示出以5℃/分钟加热的相对密度随时间变化的图。
- [0075] 图8Q为示出以10℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0076] 图8R为示出以10℃/分钟加热的相对密度随温度变化的图。
- [0077] 图8S为示出在15℃/分钟下相对密度随时间变化的图。
- [0078] 图8T为示出以20℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。

- [0079] 图8U为示出以20℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性的图。
- [0080] 图8V为示出在20℃/分钟下相对密度随时间变化的图。
- [0081] 图9A描绘了Ni-Co相图。
- [0082] 图9B描绘了Cu-Co相图。
- [0083] 图10A描绘了在5at%Co下的Ni-Cu相图。
- [0084] 图10B描绘了在20at%Co下的Ni-Cu相图。
- [0085] 图10C描绘了在44at%Co下的Ni-Cu相图。
- [0086] 图11A描绘了Ni-V相图。
- [0087] 图11B描绘了Cu-V相图。
- [0088] 图12A描绘了在6at%V下的Ni-Cu相图。
- [0089] 图12B描绘了在10at%V下的Ni-Cu相图。
- [0090] 图12C描绘了在13at%V下的Ni-Cu相图。
- [0091] 图12D描绘了在13at%V下的Ni-Cu相图,15at%Cu下。
- [0092] 图12E为示出在1150℃下稳定相的表。
- [0093] 图12F为示出对于10以5℃/分钟至1200℃并以40℃/分钟冷却的致密化速率的温度依赖性的图。
- [0094] 图12G为示出相对密度变化的温度依赖性的图。
- [0095] 图13为示出对于本文所述的金属的扩散速率和温度范围的图表。
- [0096] 图14A描绘了来自Fe数据库的具有40at%Ni的Fe-Cu的相图。
- [0097] 图14B描绘了来自Ni数据库的具有40at%Ni的Fe-Cu的相图。
- [0098] 图14C描绘了来自Cu数据库的具有40at%Ni的Fe-Cu的相图。
- [0099] 图14D描绘了来自高熵合金数据库的具有40at%Ni的Fe-Cu的相图。
- [0100] 图15描绘了在60at%Ni下的Cr-Cu相图。
- [0101] 图16描绘了在40at%Ni下的Co-Cu相图。
- [0102] 图17描绘了在75at%Ni下的Cu-V相图。
- [0103] 图18A、图18B和图18C为示出在不同加热速率下用氢气预处理之后的致密化的图。
- [0104] 图19为示出5at%Mn和8at%Mn对Ni-Fe-Cu组合物的密度的影响的图。
- [0105] 图20为示出在加热至1200℃的37.5at%Ni-37.5at%Co-20at%Cu-5at%Mn组合物中添加Mn的致密化行为的图。
- [0106] 图21、图22、图23和图24为图20的组合物的显微照片。
- [0107] 图25至图28为示出37.5at%Ni 37.5at%Fe 20at%Cu 5at%Mn的烧结产品的机械特性的图。

具体实施方式

[0108] 将三元和更高阶的金属合金设计成用作低温应用和高温应用二者中的结构金属。这些合金的更具体的特性可以包括由粉末快速烧结并在低温下实现全密度(full density),而无需在烧结过程期间施加压力的能力,这使得实现这些合金在呈批量形式的增材制造操作中的可加工性。

[0109] 如本文所述,适用于航天应用的基于Ni的合金设计,可以主要由Ni构成,以替代因科内尔合金(Inconel)/超级合金。所述材料可以引起改善的加工。例如,粉末的加速(低温)烧结可以允许使用结合金属沉积(bound metal deposition)进行3D打印,而没有结构下垂。所述材料还可以具有改善的机械特性。与因科内尔合金相比,纳米结晶性可以提供提高的强度和轻量化的结构。所述材料显示出烧结部件/组件的改善的热稳定性和可扩展性。

[0110] 纳米相烧结表明需要第二相是暂时的。避免连续的第二相可能是重要的,所述连续的第二相可能导致材料失效而没有利用来之不易的Ni收益。重要的是,Ni-Cu体系在热力学上符合标准。然而,纯Ni-Cu的动力学扩散太慢,形成两相区,由于低的转变温度而形成颈部。

[0111] 可以通过纳米相分离和三元Ni体系、四元Ni体系或更高阶Ni体系的设计来实现快速致密化。Ni-Cu相图表现出混溶间隙,在整个组成范围内,在低温下具有富Ni相和富Cu相,以及在高于400°C的温度下具有单相。相分离元素为Cu,以在粉末之间形成颗粒间颈部。选择Cu,因为其i)在低温下析出成第二相,ii)具有相对小的在Ni中的扩散活化能和较低的熔化温度,这使得其有利于在颗粒间颈部处产生新的析出物,以及iii)在达到单一固溶体相后促进Ni快速扩散到颗粒间颈部中。因此,其满足所有提出的纳米相分离的热力学标准。

[0112] 为了能够实现相分离动力学的扩散性质,可以选择第三元素来提高转变温度并扩展二元体系Ni-Cu的两相场(混溶间隙)。本文描述了包含各种合金化量的Fe、Cr、Mn、V、W、Ag、Mo或Co的体系的示例性计算伪二元相图。这些三元或更高阶的Ni相图中的任一者对于一定的组成范围可以表现出两相场和在更高的温度下的单相场,像二元Ni-Cu体系一样。这些三元或更多元体系中的任一者对于一系列组成表现出从双相场到单相场的转变,所述转变发生在比二元体系Ni-Cu中任何可能的组成更高的温度下。

[0113] 为了制备这些合金,将Ni、Cu和本文所述的元素中的一者的粉末机械合金化,产生过饱和粉末,其具有均匀分散的合金化组分和约几纳米的细化晶粒尺寸。所有的合金粉末随后被冷等静压成丸粒形状(生坯)。烧结时,过饱和粉末将分解成两相微观结构,其中主要的含Ni相和形成颗粒间颈部的富Cu相。富Cu相将在相邻颗粒之间形成接触。这些颈部用作快速扩散通道,并在高于转变温度的温度下重新溶解,这是三元或更多元Ni合金的主要致密化机制。低温相分解和两相之间的相互扩散促进快速致密化,以达到>98%的相对密度。

[0114] 可以使用Thermo-Calc软件以关于下述特征和特性中的全部来评估三元或更高阶纳米相分离Ni合金的平衡体相图,例如所涉及相的体积分数和化学组成。可以使用计算(例如,Thermo-Calc)作为设计工具来确定和预测纳米相分离三元或更高阶Ni体系的潜在合金候选物。

[0115] 确定用于三元或更高阶纳米相分离Ni合金的设计的合金化元素的标准可以包括以下特征中的一者或更多者。第三合金化元素应当扩展二元体系Ni-Cu的低温混溶间隙相场的热力学稳定性,同时在合金的高同系温度下保持单相固溶体。另一个要考虑的因素是低温混溶间隙由富Ni相和富Cu相构成。此外,可以选择三元或更高阶的合金化元素,以将从双相到单相的转变温度提高到使得达到热力学平衡的程度。例如,可以动态地发生相分解成双相结构。另一个考虑是,除了低温下的双相和高温下的单相之外,不应当形成热力学或动力学上阻碍三元或更多元的Ni粉末的纳米相分离的其他相(即金属间相)。确定在低温混溶间隙中形成的第二相的适当体积分数的组成范围,或确定所涉及相的适当组成的组成范

围、纳米相分离烧结的热力学和动力学可能的影响,或两者可能是重要的。

[0116] 本文描述了用于制造和测试这些合金的处理步骤。元素镍、铜和铁(钒、钴、钼、钨、银、锆、锰或铬)粉末的机械合金化可以通过高能球磨技术和(强制)过饱和固溶体的形成来实现。这随后可以通过粉末的冷等静压生产期望形状的生坯(粉末丸粒)。接下来,可以在受控气氛(氩气和一定量的合成气体(forming gas))中对粉末丸粒进行烧结。通常,到达期望温度的加热循环可以包括分别在500°C至700°C下和高于850°C进行的初始(相分离)致密化和第二(相互扩散、重新溶解)致密化,在1100°C的温度下达到全密度。如本文所讨论和如实践中所理解的,温度和加热速率细节可以变化。

[0117] 本文所述的方法和材料可用于商业应用中。可以将三元或更高阶的纳米相分离Ni合金设计成促进呈批量形式的粉末的快速固结,而无需在烧结期间施加压力,这对于在增材制造过程中应用是合适的特性。烧结的三元或更高阶的Ni合金可以在许多需要高的热稳定性、机械稳定性和腐蚀稳定性的应用中用作结构合金,例如用于涡轮机、引擎和核反应堆的组件。三元或更高阶的Ni合金的简化的可加工性可以降低通常与Ni基超级合金相关的3d打印的复杂性,所述与Ni基超级合金相关的3d打印可能需要另外的等温析出处理来调节双相结构的适当相分数。高科技和空间应用对所述技术特别感兴趣,因为其计划并入由这些三元或更多元的Ni合金粉末打印的组件。有利的打印技术将为结合金属沉积,其可以使得能够大规模生产具有相对复杂的几何构造和形状的组件。

[0118] 设计在低温下具有混溶间隙的金属合金粉末的方法可以包括:确定第一金属元素和第二金属以形成金属合金;选择对金属合金具有混溶间隙的第三金属;以及将第三金属和金属合金机械合金化以形成具有纳米级晶粒尺寸的金属合金粉末。

[0119] 例如,Ni-Cu合金可以包含一种或更多种第三金属,所述一种或更多种第三金属可以为铬、钴、钒、银、钼、钨或铁。如本文所述,第三金属基于将允许发生纳米相分离的三元相图特性选择。在某些实施方案中,铁可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,铬可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,钴可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,钒可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,银可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,钼可以为合金中优选的金属。在另一些实施方案中,钨可以为合金中优选的金属。金属合金的组成可以选择为纳米相分离粉末,例如三元纳米相分离粉末或四元纳米相分离粉末。

[0120] 在某些情况下,合金可以包含氧清除金属。氧清除金属可以为占所述合金的低浓度,例如5at%、4at%、3at%、2at%、1at%或更低。氧清除金属可以为锰或锆。氧清除金属可以添加到三元合金中形成四元合金。

[0121] 在某些情况下,金属合金粉末可以配置成具有使第三金属发生扩散从而相分离为纳米级相的相分离温度。此外,可以优选的是,纳米级相可以在高于相分离温度的转变温度下重新溶解。

[0122] 根据某些实施方案,机械合金化(例如,球磨)在相对低的温度下进行。例如,在一些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)在颗粒处于小于或等于150°C、小于或等于100°C、小于或等于75°C、小于或等于50°C、小于或等于40°C、小于或等于35°C、小于或等于30°C、小于或等于25°C、或者小于或等于20°C的温度时进行。在一些实施方案中,机械加工(例如,球磨)在颗粒处于至少0°C的温度时进行。在一些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)可以在

周边周围环境温度下进行。

[0123] 在某些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)可以进行大于或等于6小时(例如,大于或等于8小时、大于或等于10小时、大于或等于12小时、或者大于或等于15小时)的时间。在某些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)可以进行小于或等于18小时的时间。在一些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)可以进行6小时至18小时的时间。

[0124] 在一些实施方案中,机械合金化(例如,球磨)可以在惰性气氛例如氩气气氛中进行。

[0125] 在某些情况下,纳米级特征或纳米相可以为100nm、90nm、80nm、70nm、60nm、50nm、40nm、30nm、20nm、10nm、5nm或更小。纳米相、纳米级特征或纳米晶体可以指小于或等于约1000nm,例如500nm、200nm、100nm、50nm、20nm、10nm、5nm、2nm等的晶体(或“晶粒”)尺寸。例如,晶粒尺寸可以为1000nm至约2nm,例如约500nm至约2nm、约200nm至约2nm、约100nm至约2nm、约50nm至约2nm、约30nm至约2nm、约20nm至约2nm、约10nm至约2nm。在一些实施方案中,尺寸可以指晶粒的最大尺寸。本文所指的晶粒尺寸可以被确定为“平均值”,并且可以通过任何合适的技术来测量。根据晶粒的几何形状,尺寸可以指直径、长度、宽度、高度。在一些情况下(并且如以下所提供的),稳定的纳米晶体材料也可以指包含非晶相的材料。

[0126] 合金可以由三种、四种或更多种金属构成。各金属的浓度可以为合金的约25at%(原子百分比)至约95at%。当三元合金的两种金属组分的浓度各自为合金的约25at%至约95at%时,第三种金属组分的浓度可以为合金的约5at%至约50at%。例如,各金属浓度可以为至少5at%、至少10at%、至少15at%、至少20at%、至少25at%、至少30at%、至少35at%、至少40at%、至少45at%、至少50at%、至少55at%、至少60at%、至少65at%、至少70at%、至少75at%、至少80at%、至少85at%、至少90at%、或至少95at%。

[0127] 在另一方面中,对粉末进行纳米相分离烧结的方法可以包括:提供细粒化粉末,所述细粒化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对该金属合金具有混溶间隙的第三金属;以及对细粒化粉末进行烧结以形成烧结产品。

[0128] 在另一方面中,用于烧结的金属合金粉末可以包括机械合金化粉末,所述机械合金化粉末包含形成金属合金的第一金属元素和第二金属以及对该金属合金具有混溶间隙的第三金属。

[0129] 在某些情况下,烧结产品实现至少80%、至少85%、至少90%、至少95%、至少97%、或至少98%的密度。这些密度可以在低温下实现,而无需在烧结期间施加压力。在某些情况下,烧结可以包括纳米相分离烧结。

[0130] 根据某些实施方案,对多个颗粒进行烧结包括将颗粒加热至小于或等于2200℃、小于或等于2000℃、小于或等于1900℃、小于或等于1800℃、小于或等于1700℃、小于或等于1600℃、小于或等于1500℃、小于或等于1400℃、小于或等于1300℃、小于或等于1200℃、小于或等于1100℃、小于或等于1000℃、小于或等于900℃、小于或等于850℃、小于或等于800℃、或者小于或等于750℃的烧结温度。根据某些实施方案,对多个颗粒进行烧结包括将颗粒加热至大于或等于750℃、大于或等于850℃、大于或等于1000℃、大于或等于1200℃、大于或等于1450℃、或者大于或等于1600℃的烧结温度。这些范围的组合也是可能的。例如,在一些实施方案中,对多个颗粒进行烧结包括将颗粒加热至大于或等于750℃且小于或等于2200℃的烧结温度。在一些实施方案中,对于烧结时间的至少10%、至少25%、至少

50%、至少75%、至少90%、或至少99%，烧结材料的温度在这些范围内。

[0131] 根据某些实施方案，对多个颗粒进行烧结包括将颗粒保持在烧结温度范围内持续小于72小时、小于48小时、小于或等于24小时、小于或等于12小时、小于或等于6小时、小于或等于4小时、小于或等于3小时、小于或等于2小时、或者小于或等于1小时（和/或在一些实施方案中，持续至少10分钟、至少20分钟、至少30分钟、至少50分钟、至少3小时、或至少6小时）。这些范围的组合也是可能的。例如，在一些实施方案中，对多个颗粒进行烧结包括将颗粒加热至大于或等于600℃且小于或等于1100℃的第一烧结温度持续大于或等于6小时且小于或等于24小时的烧结持续时间。

[0132] 在某些情况下，加热速率可以为2℃/分钟、3℃/分钟、4℃/分钟、5℃/分钟、10℃/分钟、15℃/分钟、或20℃/分钟

[0133] 在某些情况下，金属合金粉末的晶粒尺寸和烧结粉末的晶粒尺寸可以基本上相同。晶粒尺寸可以为纳米级晶粒尺寸。粉末可以为细粒化粉末。

[0134] 本文所述的合金可以为可以是以下中的至少一者的合金：Ni-Cu-Fe、Ni-Cu-Co、Ni-Cu-Cr、Ni-Cu-V、Ni-Cu-Ag、Ni-Cu-Mo、Ni-Cu-W、Ni-Cu-Mn、Ni-Cu-Zr、Ni-Cu-Fe-Mn、Ni-Cu-Co-Mn、Ni-Cu-Cr-Mn、Ni-Cu-V-Mn、Ni-Cu-Ag-Mn、Ni-Cu-Mo-Mn或Ni-Cu-W-Mn。

[0135] 在合金中，Ni含量可以为组成的15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0136] 在合金中，Cu含量可以为组成的15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0137] 在合金中，Fe含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0138] 在合金中，Co含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0139] 在合金中，Cr含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0140] 在合金中，V含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0141] 在合金中，Mo含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0142] 在合金中,W含量可以为组成的1at%、2at%、3at%、4at%、5at%、6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、13at%、14at%、15at%、20at%、30at%、35at%、40at%、45at%、50at%、55at%、60at%、65at%、70at%、75at%、80at%、85at%、90at%或95at%。

[0143] 在某些情况下,NiCu可以具有5at%至20at%Cr;NiCu可以具有5at%至45at%Fe;NiCu可以具有5at%至45at%Co;NiFeCu可以具有5at%或8at%Mn;NiCu可以具有5at%至15at%V;或NiCu可以具有5at%至45at%Co。例如,金属合金粉末可以包含:具有5at%、10at%、11at%、12at%、13at%、14at%、15at%、16at%、17at%、18at%或19at%Cr的NiCu;具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%或42at%Fe的NiCu;具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co的NiCu;具有5at%或8at%Mn的NiFeCu;具有6at%、7at%、8at%、9at%、10at%、11at%、12at%或13at%V的NiCu;或具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co的NiCu。

[0144] 在某些情况下,机械粉末为四元纳米相分离粉末。例如,金属合金粉末可以包括具有5at%、10at%、12at%、14at%、16at%、18at%、20at%、22at%、24at%、26at%、28at%、30at%、32at%、34at%、36at%、38at%、40at%、42at%或44at%Co和最高至5at%Mn的NiCu。

[0145] 参照图1A,示出了纳米相分离烧结的一般要求,包括相分离、颈部形成、烧结和致密化。合金的特性对进行这些步骤是重要的。例如,纳米结晶性可以确保快速扩散到颗粒表面。此外,过饱和可以允许在颈部处形成期望的第二相。机械合金化可以促进这两个重要因素。

[0146] 参照图1B,相图表明浓度、温度、相分离、降低的表面能和高溶解度之间的相互作用,这至少影响本文描述的相分离增强的烧结。

[0147] 图1C示出了具有Fe的一般过程示例的实例。

[0148] 三元和更高阶的Ni-Cu合金体系特别令人感兴趣。三元元素的选择要求包括以下。三元元素应具有高的与Cu混合的正向热。这可以提高从混溶间隙到固溶体相场的转变温度。三元元素还应理想地与Ni形成固溶体。该特性可以有利于纳米相分离烧结所需的相互扩散。

[0149] 图2A示出了Ni-Cu相图。图2B示出了体系的行为。例如,迁移性提高引起过冷降低,以及过冷提高引起迁移性降低。

[0150] 例如,研究了70at%Ni、15at%Cu和15at%Co合金。体系的相图示于图3中。将合金以不同的速率(5°C/分钟、10°C/分钟、15°C/分钟)加热至1000°C,然后以40°C/分钟冷却。图4A示出了以10K/分钟至1000°C,然后以40K/分钟冷却的致密化速率。图4B示出了相对密度的变化。

[0151] 还研究了Cr合金。图5A为Ni-Cr相图。图5B为Cu-Cr相图。在图6A至图6C处可以发现其他Cr浓度下的其他相图。图6A为5at%Cr下的Ni-Cu相图。图6B为10at%Cr下的Ni-Cu相

图。图6C为15at %Cr下的Ni-Cu相图。

[0152] 研究了60at %Ni、25at %Cu和15at %Cr的合金。60at %Ni和15%Cr的相图示于图6D中。图6E为示出550℃下的稳定相的组成的表。图6F示出了以5℃/分钟至1200℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。

[0153] 研究了Fe合金。图7A为Ni-Fe相图。图7B为Cu-Fe相图。在图8A至图8C处可以发现其他Fe浓度下的其他相图。图8A为5at %Fe下的Ni-Cu相图。图8B为20at %Fe下的Ni-Cu相图。图8C为42at %Fe下的Ni-Cu相图。

[0154] 图8D为42at %Fe下的Ni-Cu相图。图8E为示出550℃下的稳定相的组成的表。在15at %Cu下进行一组实验。图8F示出了以5℃/分钟至945℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8G示出了以5℃/分钟加热的相对密度随时间的变化。图8H示出了以10℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8I示出了以5℃/分钟加热至0.5864%的最终相对密度的相对密度随时间的变化。图8J示出了以15℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8K示出了以15℃/分钟加热至0.5477%的最终相对密度的相对密度随时间的变化。图8L示出了以20℃/分钟至1000℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8M示出了以20℃/分钟加热至0.4276%的最终相对密度的相对密度随时间的变化。

[0155] 在15at %Cu下进行另一组实验。图8N示出了以5℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8O示出了以5℃/分钟加热的相对密度随温度的变化。图8P示出了以5℃/分钟加热的相对密度随时间的变化。图8Q示出了以10℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8R示出了以10℃/分钟加热的相对密度随温度的变化。图8S示出了在15℃/分钟下相对密度随时间的变化。图8T示出了以20℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8U示出了以20℃/分钟至1100℃并以40℃/分钟冷却的致密化的温度依赖性。图8V示出了在20℃/分钟下相对密度随时间的变化。

[0156] 研究了Co合金。图9A为Ni-Co相图。图9B为Cu-Co相图。在图10A至图10C处可以发现其他Co浓度下的其他相图。图10A为5at %Co下的Ni-Cu相图。图10B为20at %Co下的Ni-Cu相图。图10C为44at %Co下的Ni-Cu相图。

[0157] 研究了V合金。图11A为Ni-V相图。图11B为Cu-V相图。可以在图12A至图12C处发现其他V浓度下的其他相图。图12A为6at %V下的Ni-Cu相图。图12B为10at %V下的Ni-Cu相图。图12C为13at %V下的Ni-Cu相图。图12D为13at %V下的Ni-Cu相图,在15at %Cu下。图12E示出了1150℃下的稳定相。图12F示出了对于10以5℃/分钟至1200℃并以40℃/分钟冷却的致密化速率的温度依赖性。图12G示出了相对密度变化的温度依赖性。

[0158] 基于本文描述的实验,Ni自扩散影响加速致密化的极限。

[0159] 图13为示出了对于本文描述的金属的扩散速率和温度范围的图表。

[0160] 相图信息可以根据数据源而变化。图14A为来自Fe数据库的具有40at %Ni的Fe-Cu的相图。图14B为来自Ni数据库的具有40at %Ni的Fe-Cu的相图。图14C为来自Cu数据库的具有40at %Ni的Fe-Cu的相图。图14D为来自高熵合金数据库的具有40at %Ni的Fe-Cu的相图。

[0161] 可以创建其他相图。图15为60at %Ni下的Cr-Cu相图。图16为40at %Ni下的Co-Cu相图。图17为75at %Ni下的Cu-V相图。

[0162] 在还原气氛中对合金进行预处理可以改善合金的烧结性能。例如,在300℃下用氢

气预处理24小时可以减少膨胀。图18A、图18B和图18C示出了在不同加热速率下用氢气预处理之后的致密化。

[0163] 如上所述,合金中可以包含氧清除剂。图19示出了5at%Mn和8at%Mn对Ni-Fe-Cu组合物的密度的影响。

[0164] 在另一个实例中,图20示出了在加热至1200°C的37.5at%Ni-37.5at%Co-20at%Cu-5at%Mn组合中添加Mn的致密化行为。在图21、图22、图23和图24的图像中示出了微观结构。

[0165] 测试了本文描述的烧结产品的机械特性。在图25至图28中示出了37.5at%Ni 37.5at%Fe 20at%Cu 5at%Mn的机械测试结果。

[0166] 实验方法

[0167] 本工作专注于通过具有标准输入的相对标准途径生产的模型纳米晶体材料的烧结,以便专注于以上概述的动力学竞争的物理学。选择Ni作为基础金属是因为其技术相关性,并且因为其占据独特的位置:对于微晶材料,脱粘容易先于烧结,但是对于纳米晶体材料,烧结的开始处于脱粘范围的末端,因此预期有机烧尽和烧结的合并几乎是不可避免的。

[0168] 通过高能球磨生产纳米晶体Ni-Fe合金粉末。在SPEX 8000D混合器/磨机上用硬化钢小瓶和介质以10:1(5g粉末批料)的球粉比对镍粉末(Alfa Aesar,99.9%纯度,3 μ m至7 μ m颗粒尺寸)进行研磨。高能球磨在保持在超高纯度Ar气氛下的手套箱中进行以限制大气氧污染。为了平衡高能球磨期间粉末颗粒的破裂和冷焊,添加约5重量百分比(重量%)的乙醇(C₂H₆O)作为过程控制剂(process control agent,PCA)。注意,这是本工作中使用的唯一有机物质,并因此是体系中的碳的主要来源。

[0169] 将粉末研磨20小时,然后使用Merlin Zeiss高分辨率扫描电子显微镜(HR-SEM)以二次电子(SE)模式成像,从而估计出经研磨的粉末的尺寸为51($\pm$ 23) μ m。在分别以45kV和40mA的电压和电流运行的Panalytical X'pert PRO上使用波长 $\lambda=1.5418\text{ \AA}$ 的Cu-K α 辐射和0.0167°的步长确定约23nm的经研磨的晶粒的尺寸。利用经典Williamson-Hall分析和使用NIST LaB6作为参照的仪器贡献,根据通过晶格应变校正的峰加宽来确定平均晶粒尺寸。尽管纯Ni是该过程的输入,但是对于这些研磨条件,钢介质/小瓶的磨损导致Ni-Fe固溶体合金粉末的产生。在与之前描述的相同的条件下,使用SEM中的能量色散x射线(EDX)光谱检测器确定粉末的最终组成。Fe污染物的累积作为球磨时间的函数。本文中报告的所有粉末都是在相同的20小时研磨条件下生产的,并且具有9.75原子百分比(at%)($\pm$ 0.41)的铁含量,这通常通过波长色散光谱测量得到证实。波长色散光谱(wavelength dispersive spectroscopy,WDS)分析基于全部可比较的四个独立测量。该分析在具有Oxford Wave WDS光谱仪的JEOL JSM7900F扫描电子显微镜(电压为20kV,探针电流为1.25nA)上进行。对于所分析的各种元素,将K α 线与所有元素的标准参照一起使用,这些元素预期将通过初始Ni粉末与研磨介质的磨损而成为合金的一部分。以下报告的关于压制压块的实验包括来自三个独立但其他方面相同的球磨批料的粉末。X射线衍射证实经研磨的粉末为FCC固溶体。

[0170] 使用单轴液压机(来自MTI Corporation的YLJ-15L型),在作用于丸粒上的压力为400MPa至450MPa并且不另外添加粘结剂相的情况下,将经球磨的粉末压制成分别具有约6mm和1.5mm的直径和高度的尺寸的圆柱形试样,以使初始相对密度在55.8%至58.9%的范围内。基于质量和尺寸测量,由初始密度与理论密度(8.80g/cm³,考虑到Fe含量)的比率确

定压制试样的初始相对密度。假设各向同性的形状变化,通过将原始长度变化转换成相对密度来呈现TMA数据,这通常在每次实验之后用卡尺测量得到证实。

[0171] 附图和描述中阐述了一个或更多个实施方案的细节。根据描述、附图和权利要求,其他特征、目的和优点将是明显的。尽管已描述了本发明的多个实施方案,但是应理解,在不脱离本发明的精神和范围的情况下,可以进行各种修改。还应理解,附图不一定是按比例,其呈现了本发明的各种特征和基本原理的略微简化的表示。

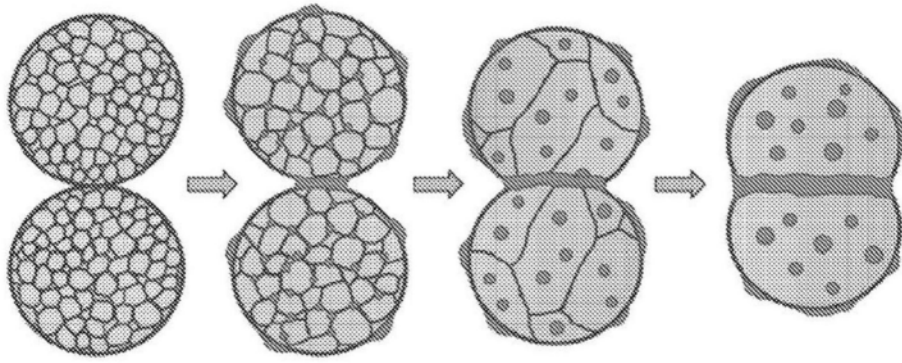


图1A

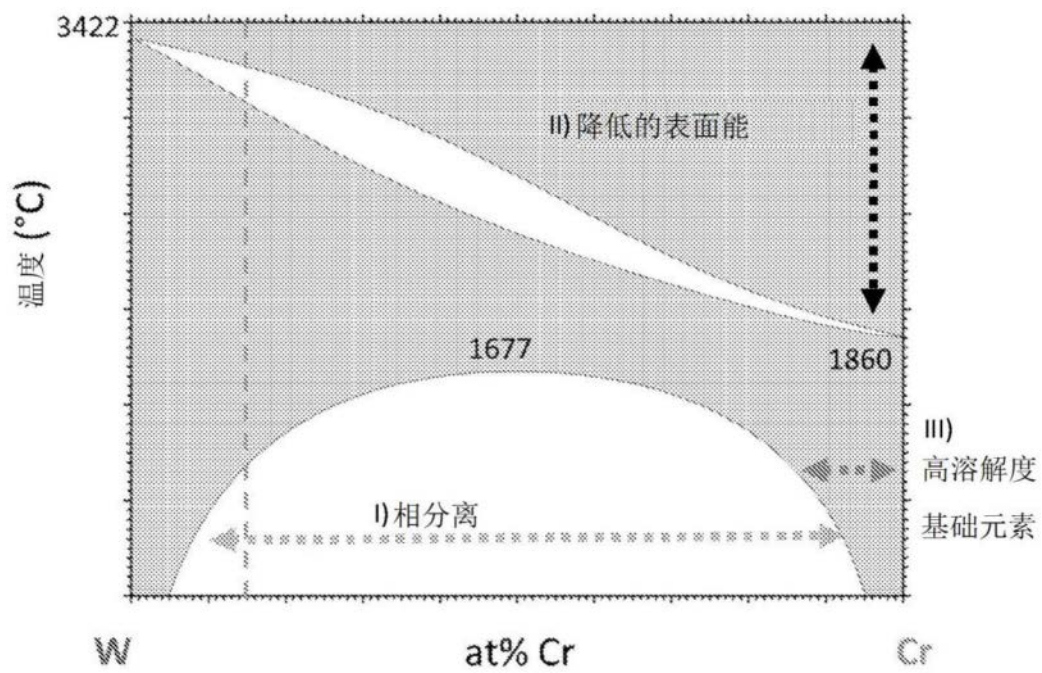


图1B

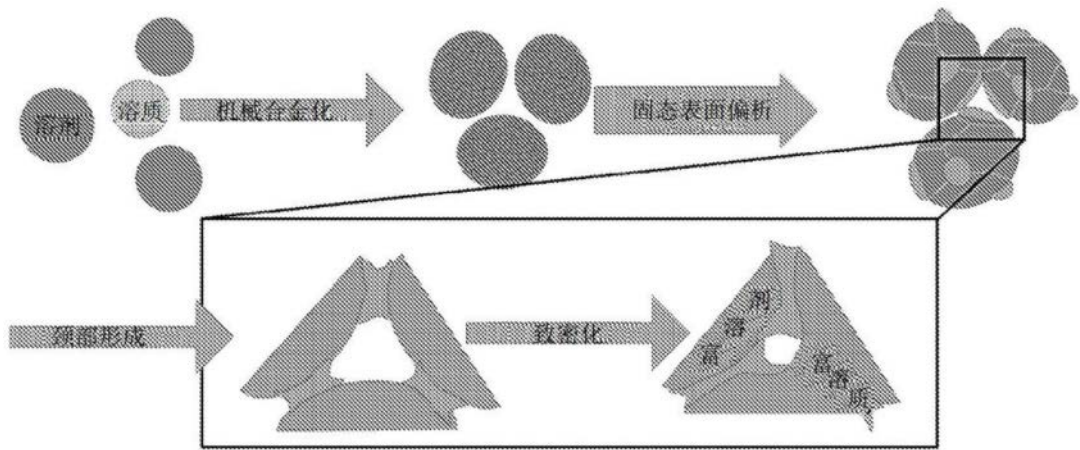


图1C

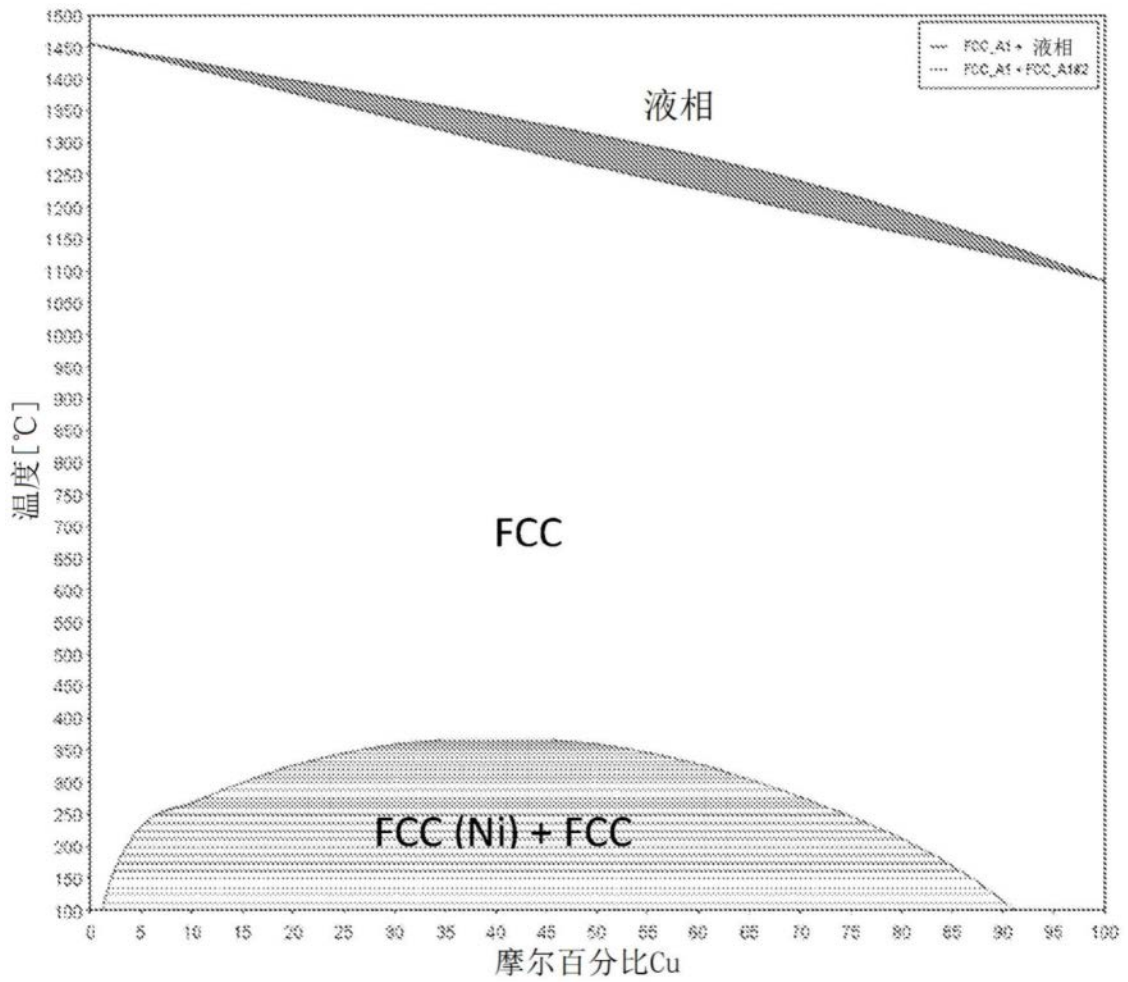


图2A

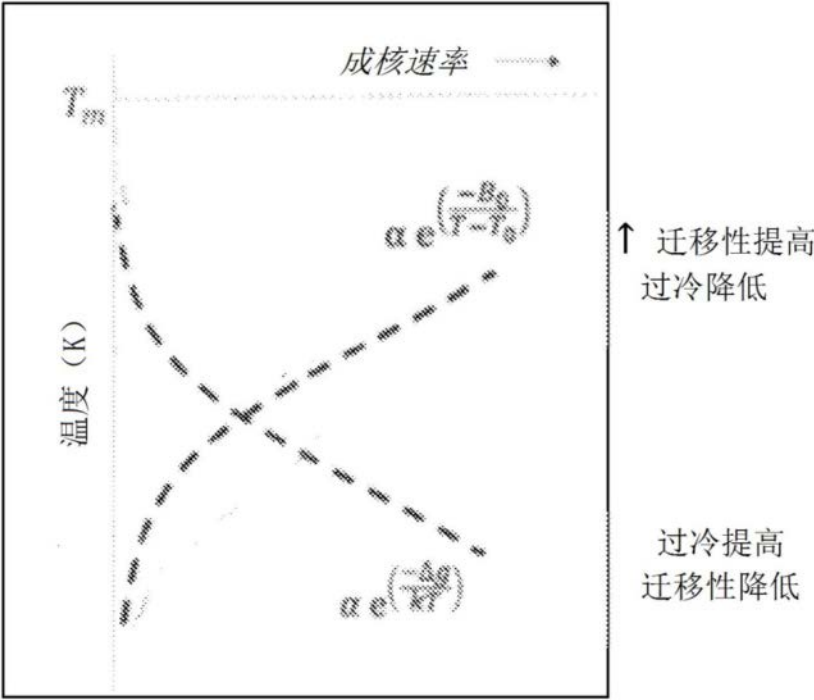


图2B

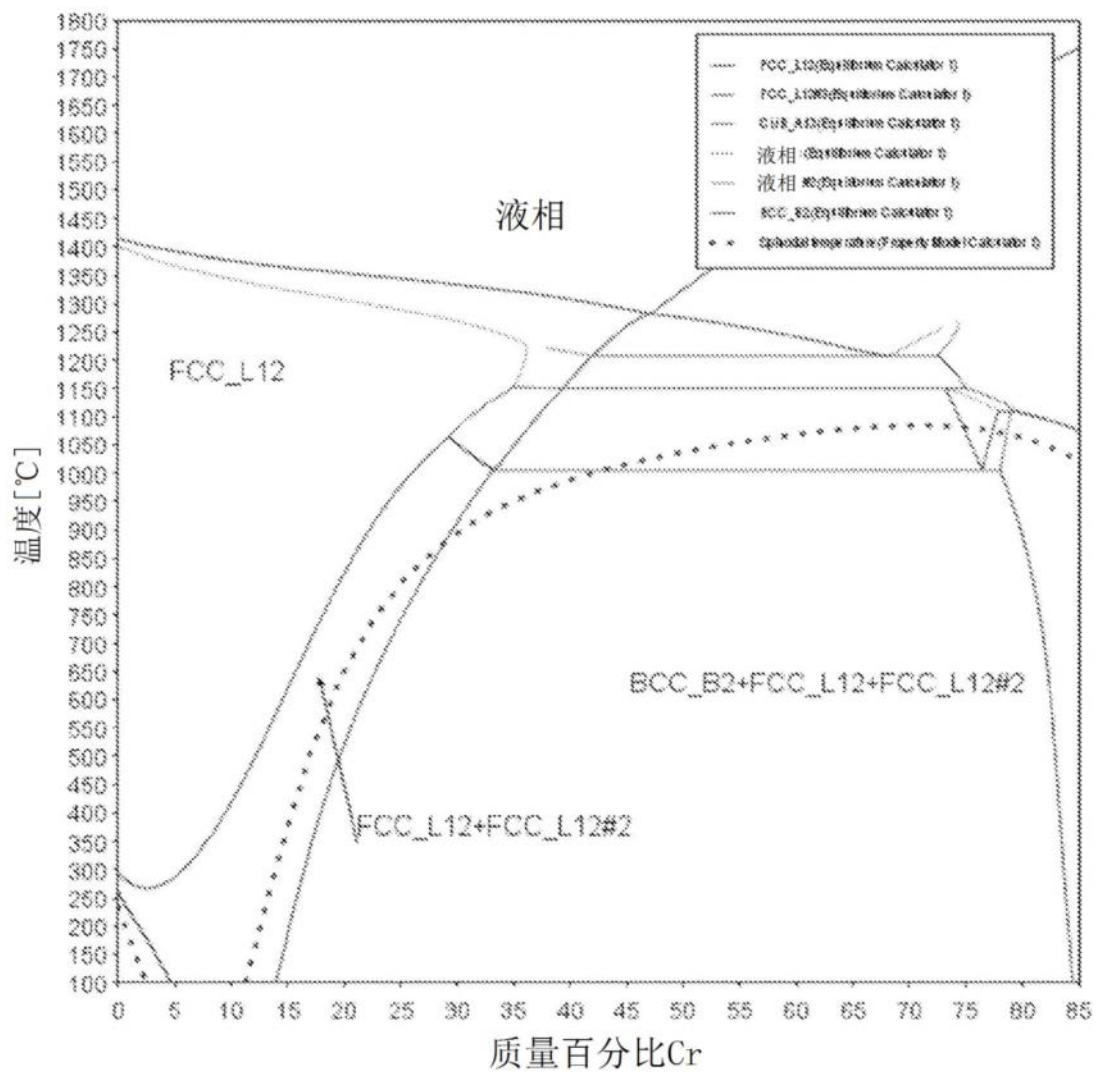


图3

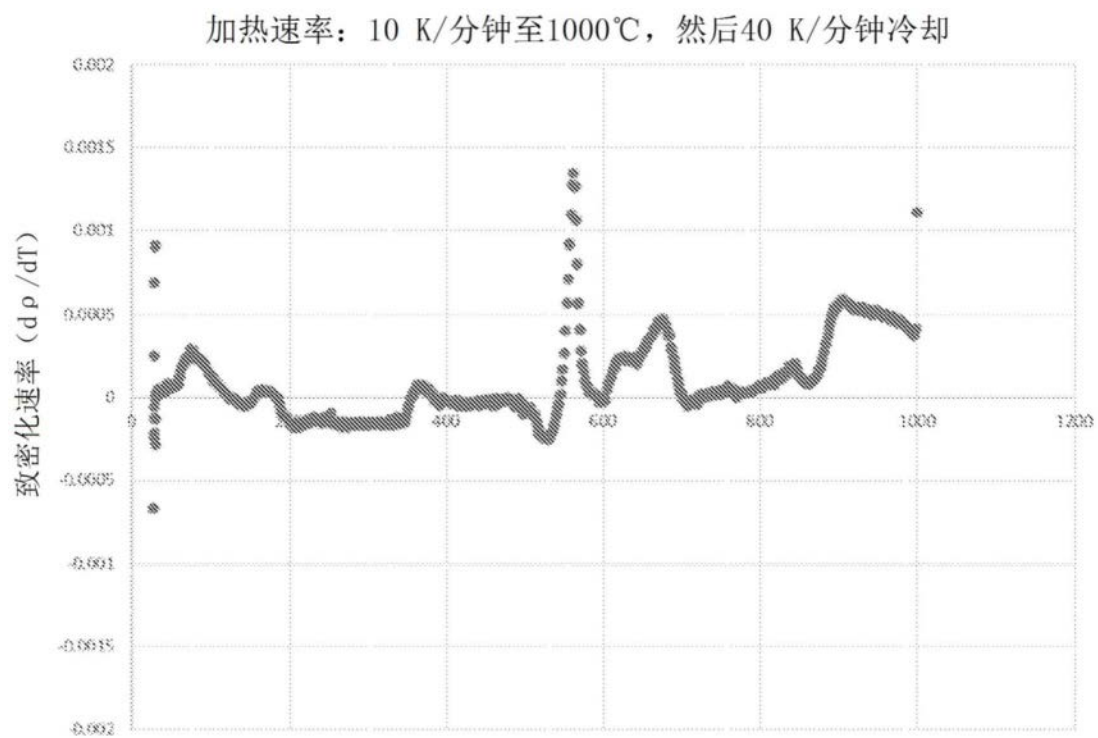


图4A

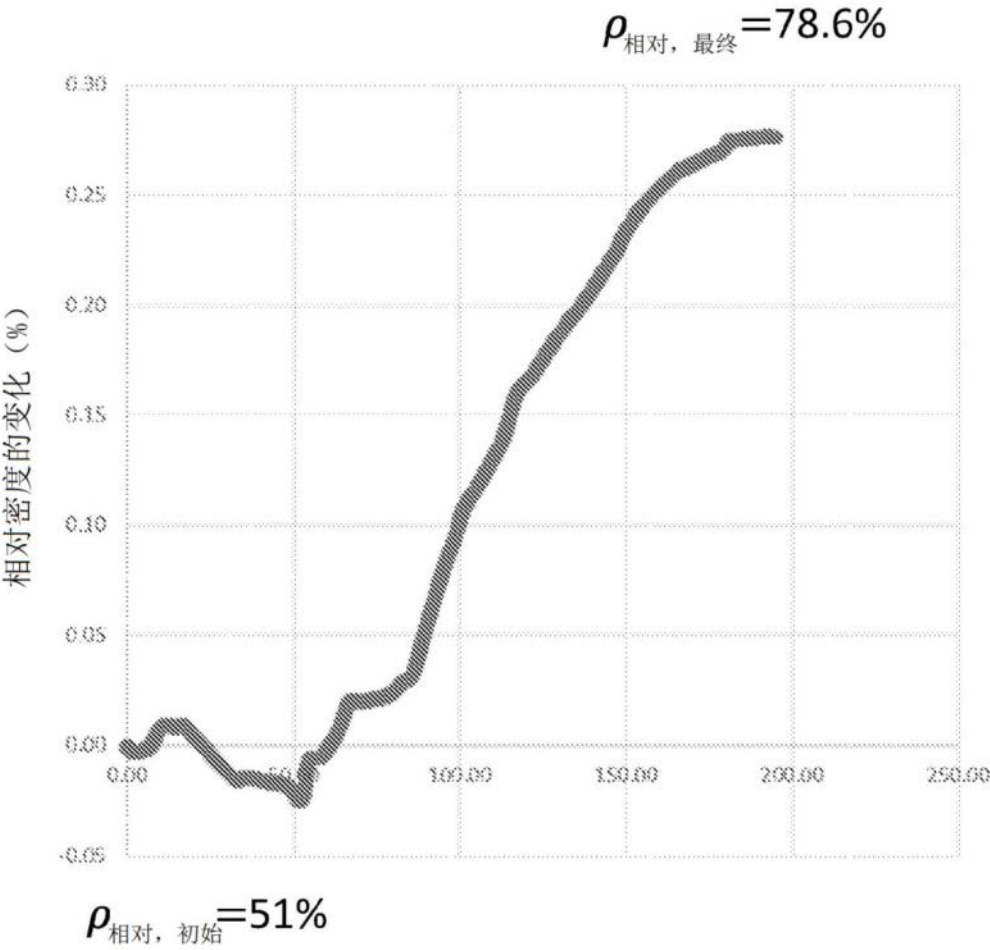


图4B

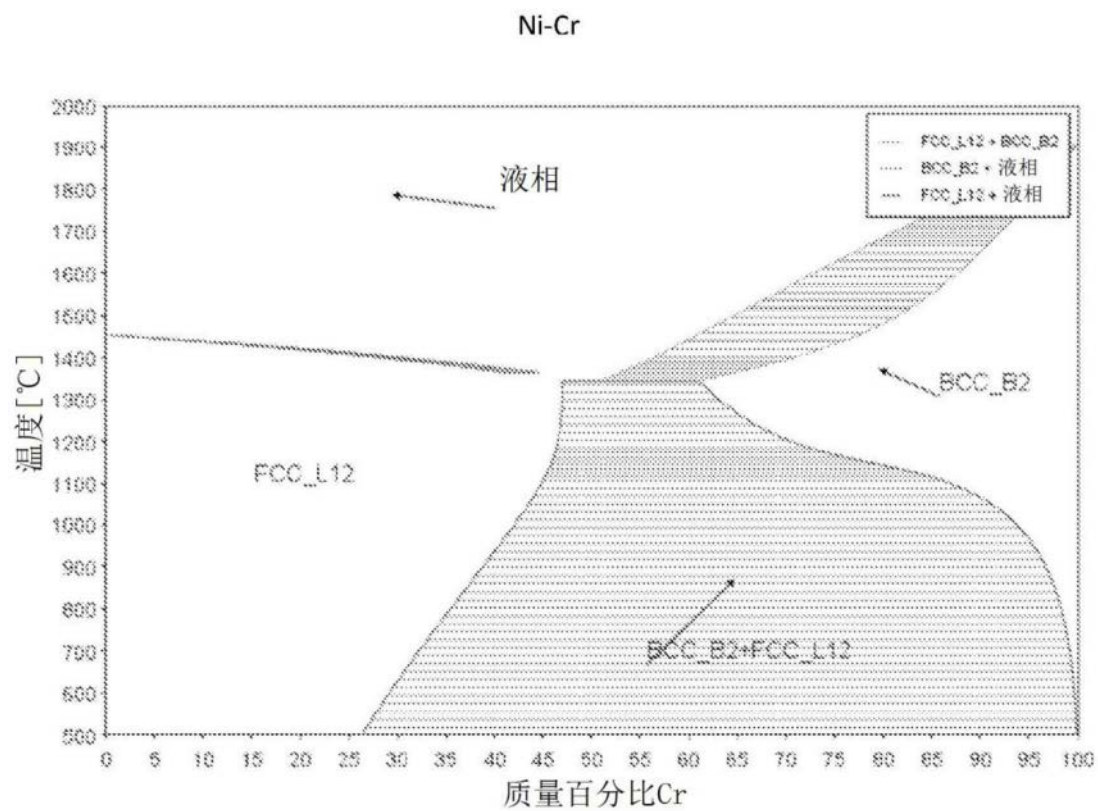
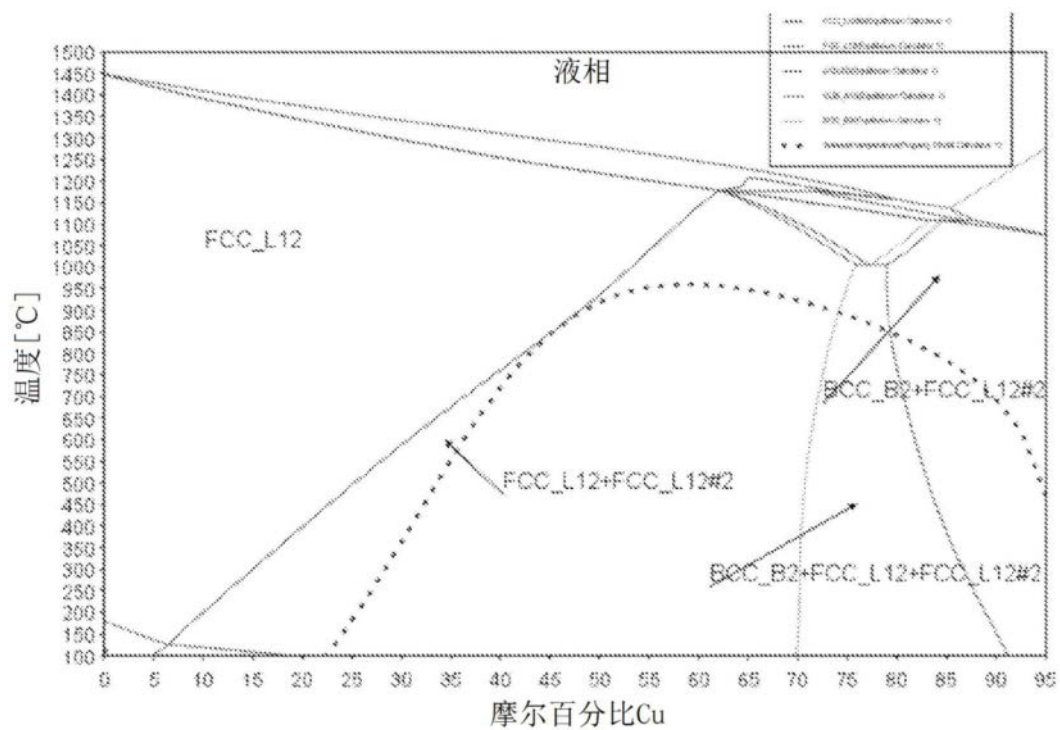
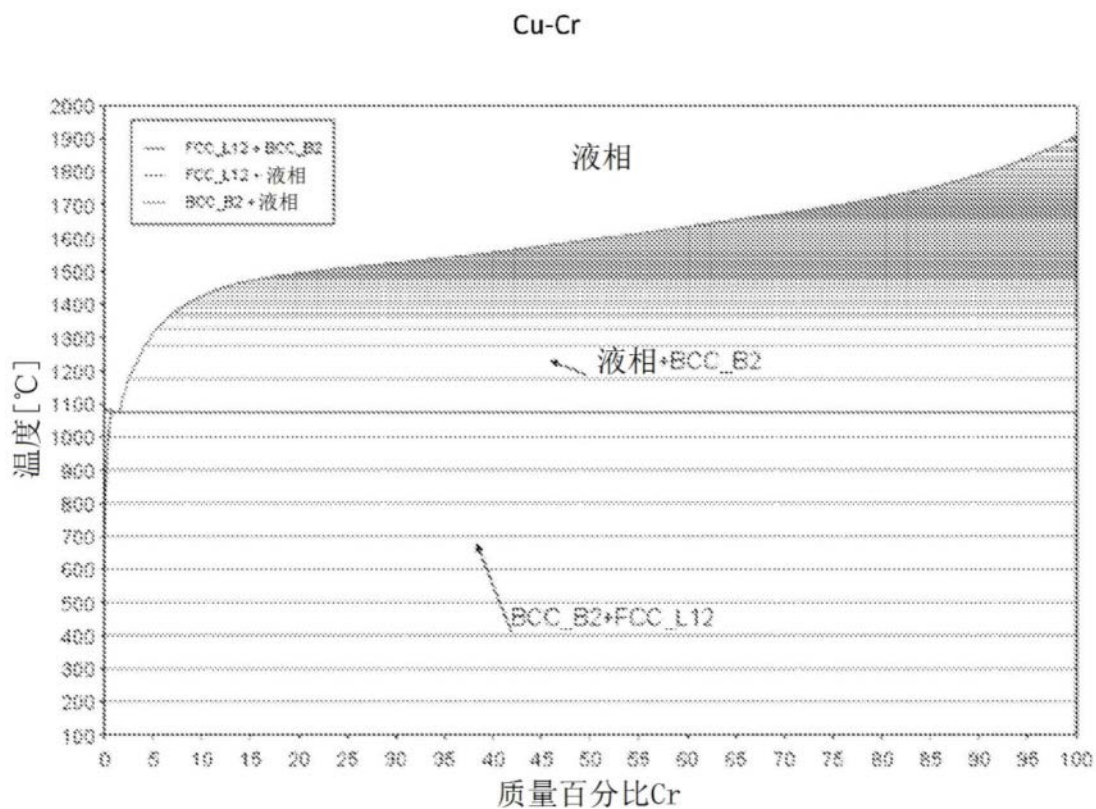


图5A



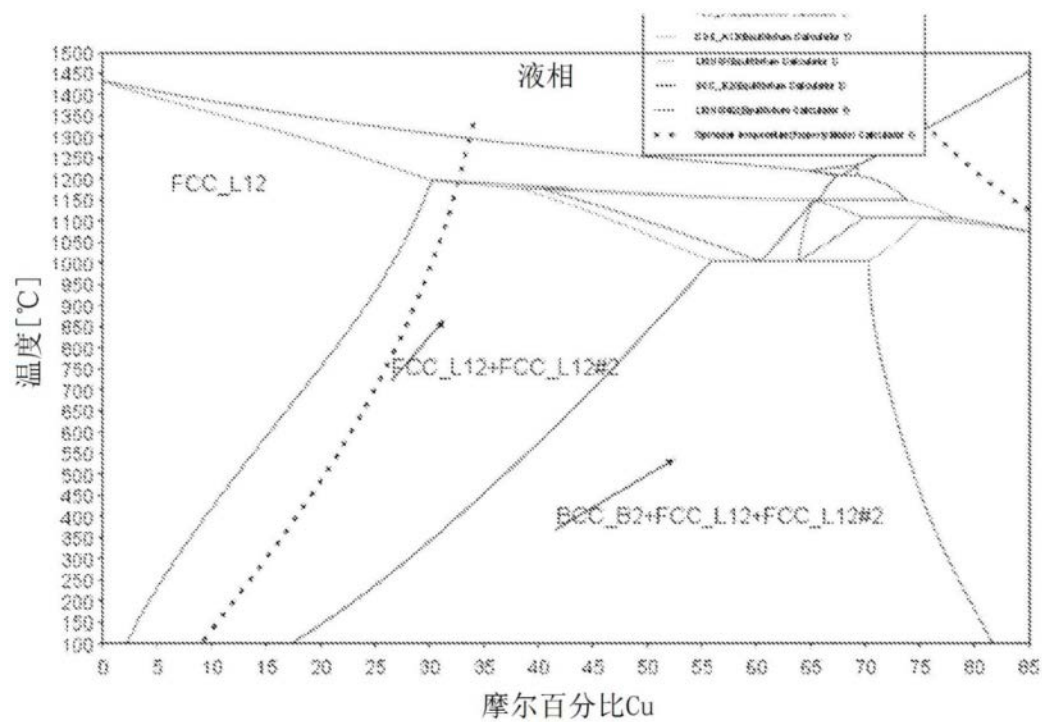


图6B

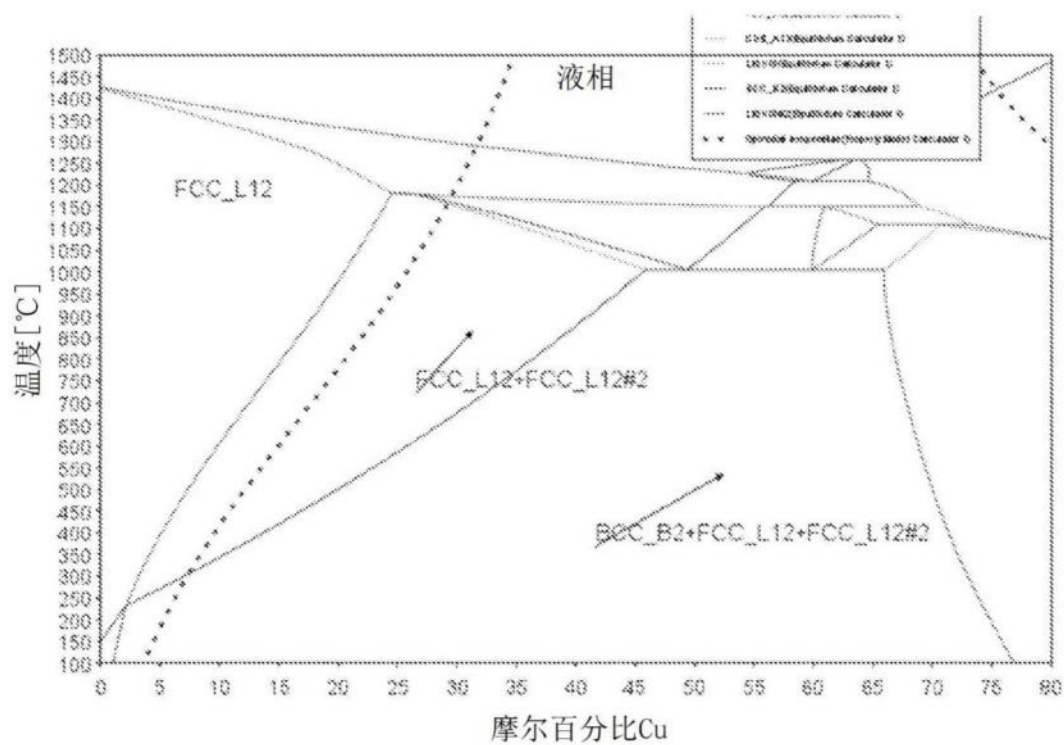


图6C

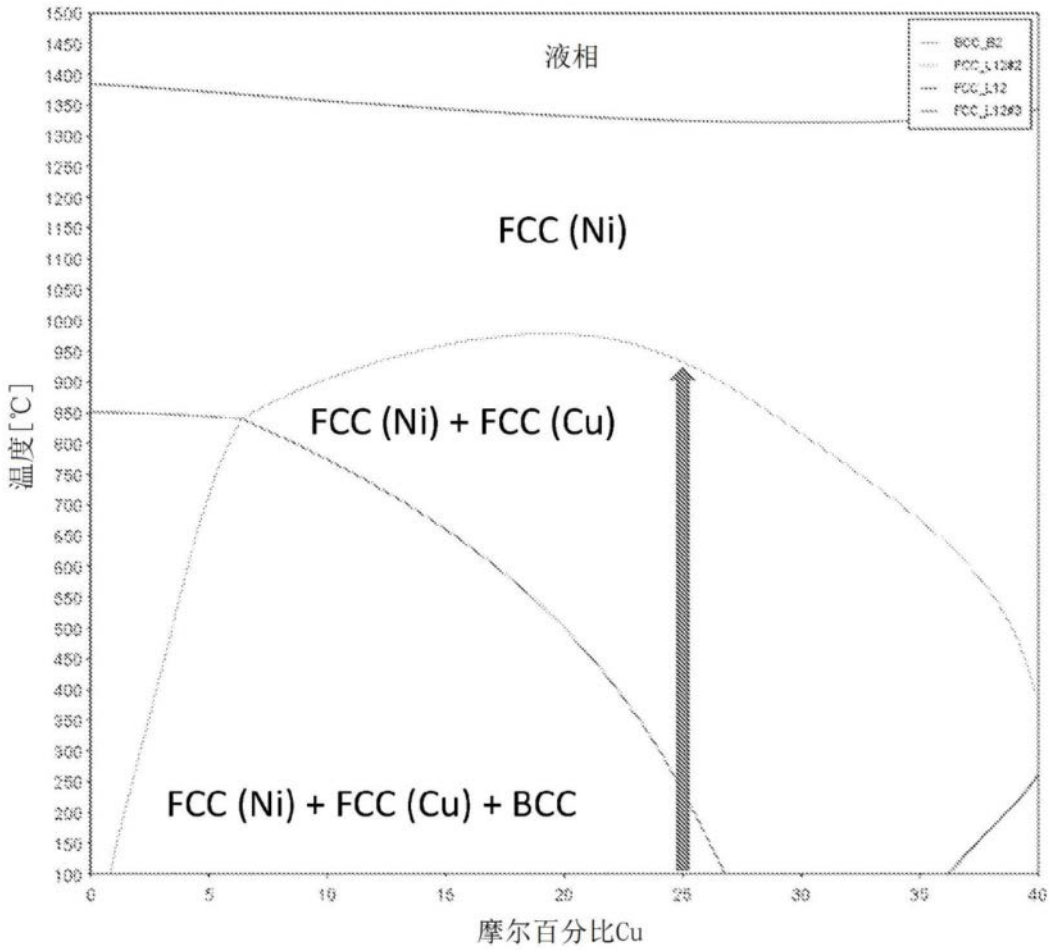


图6D

550 °C			
稳定相			
FCC (Cu)	摩尔	质量	体积分数
	0.20654	12.95992	0.21317
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Cu	0.83685	0.84750	
Ni	0.16221	0.15172	
Cr	0.00094	0.00078	
FCC (Ni,Cr)	摩尔	质量	体积分数
	0.79346	45.93274	0.78683
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Ni	0.71396	0.72383	
Cr	0.18959	0.17029	
Cu	0.09645	0.10588	

图6E

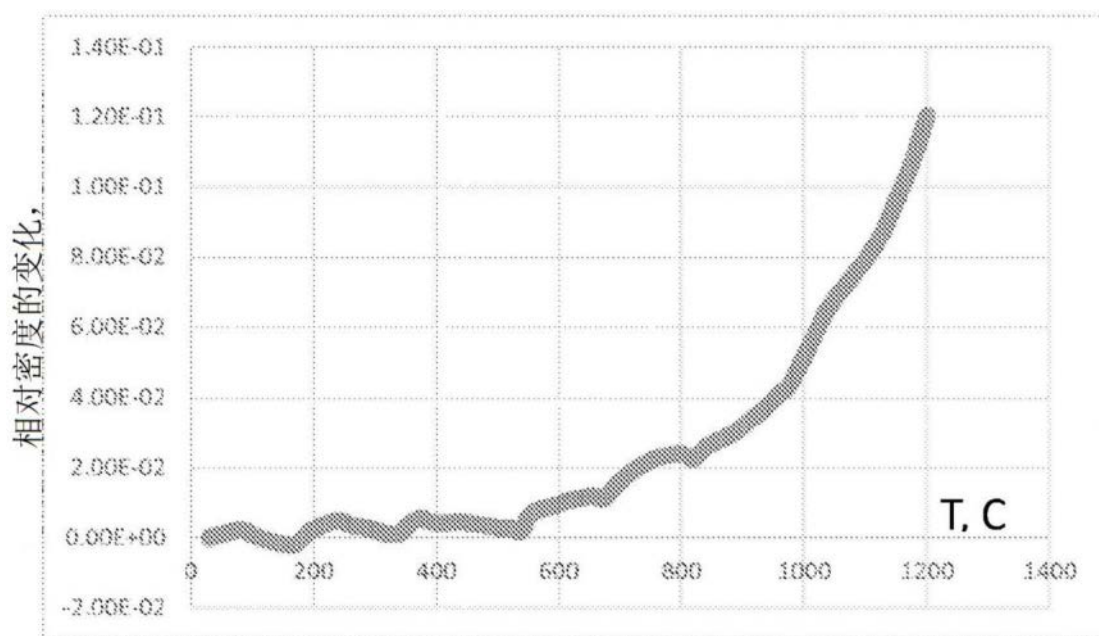


图6F

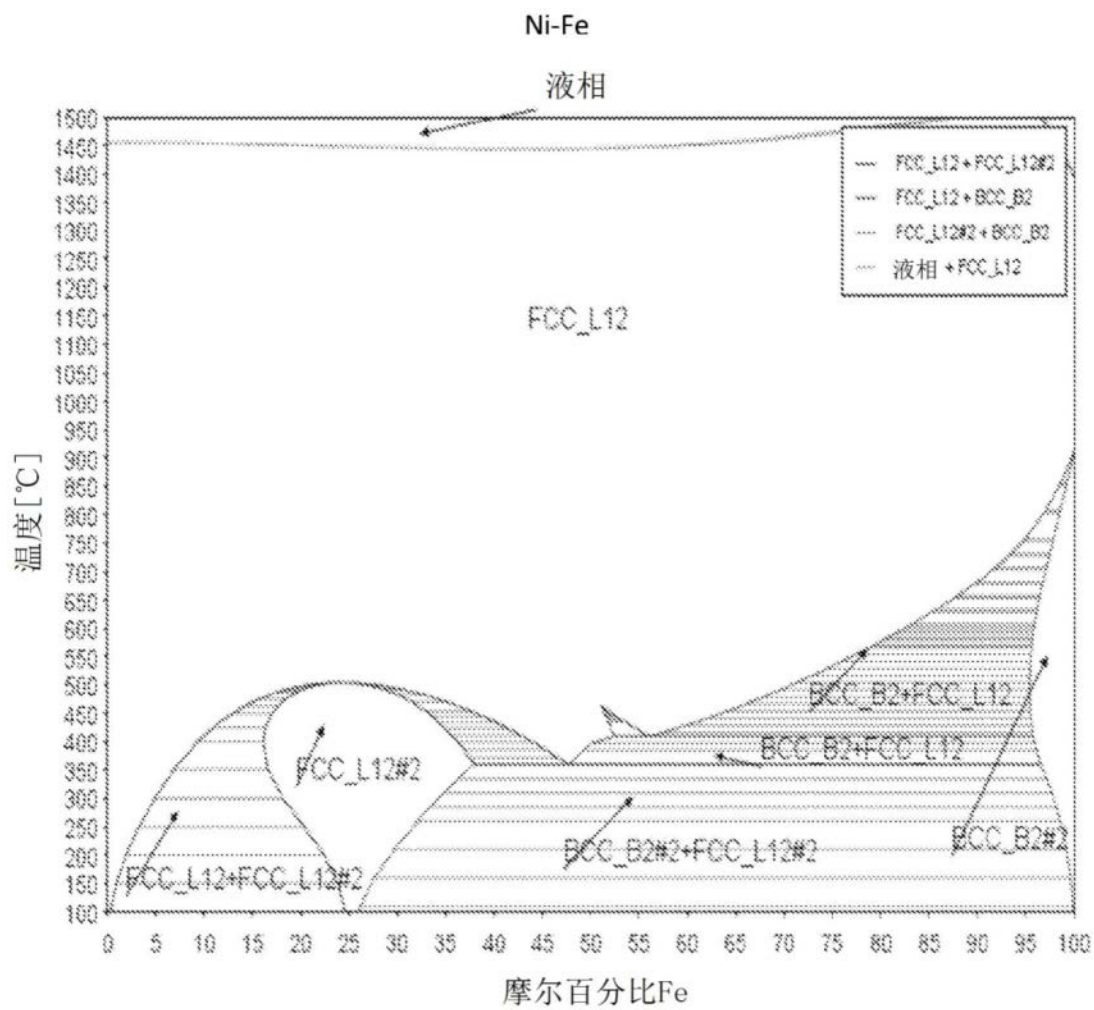


图7A

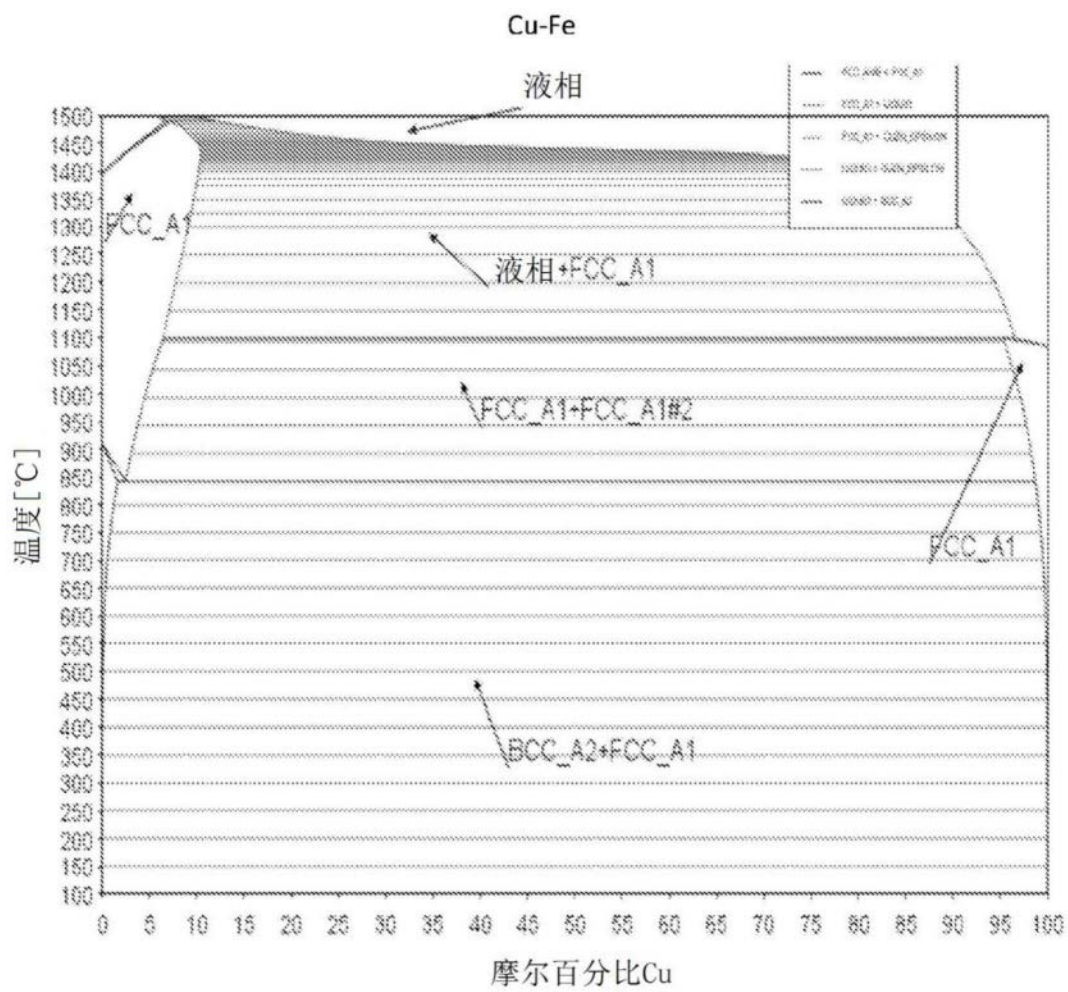


图7B

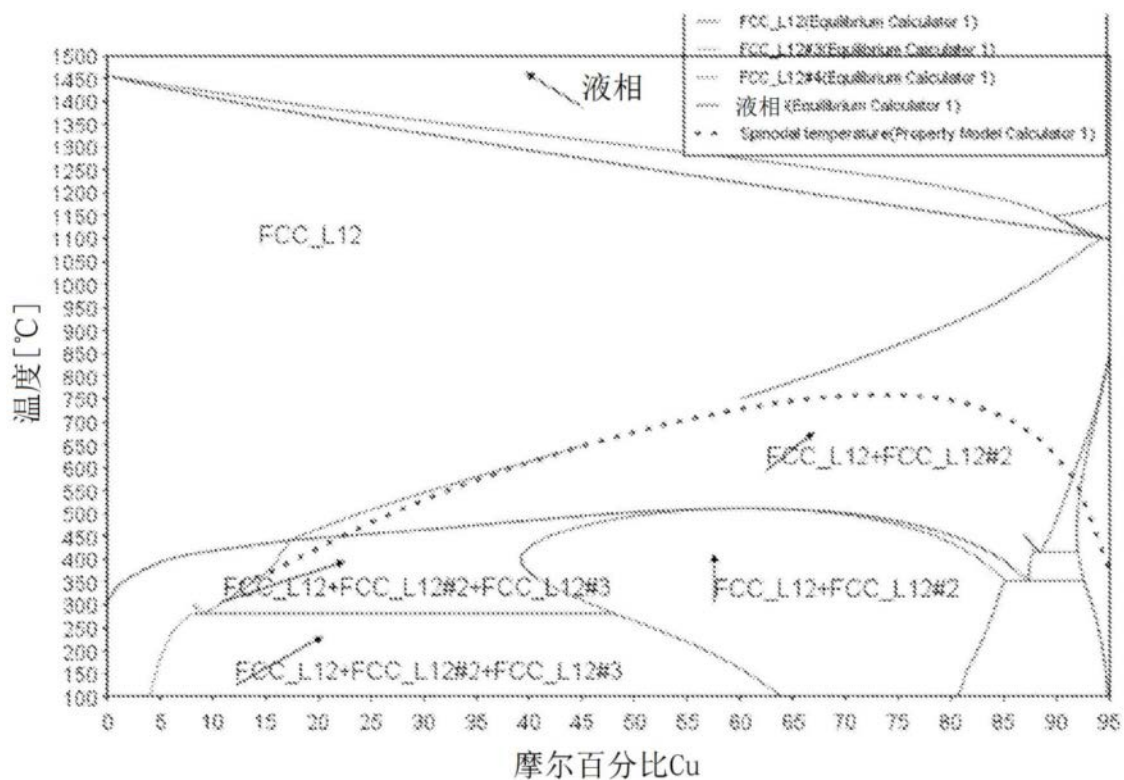


图8A

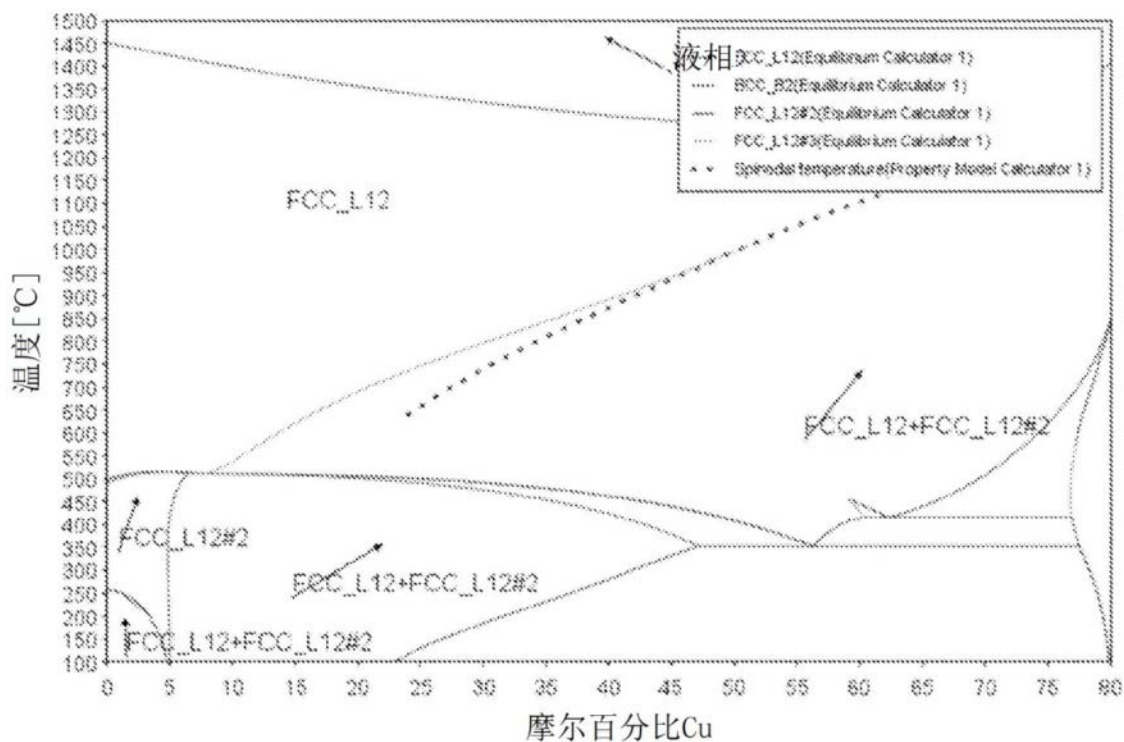


图8B

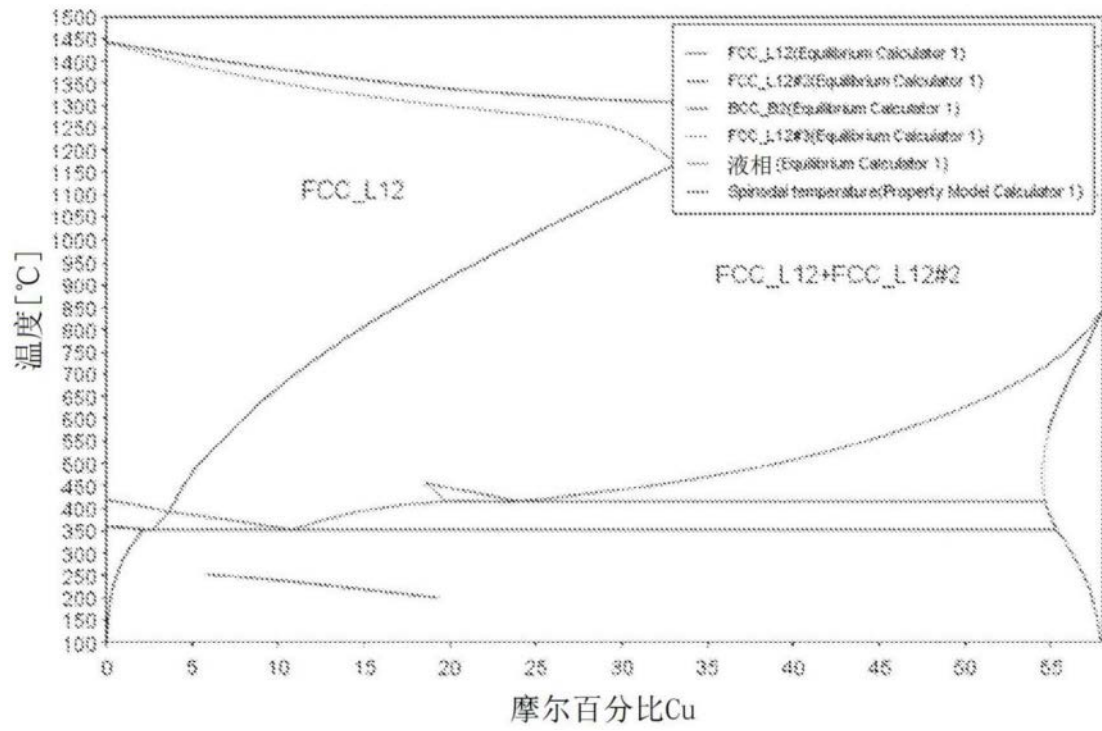


图8C

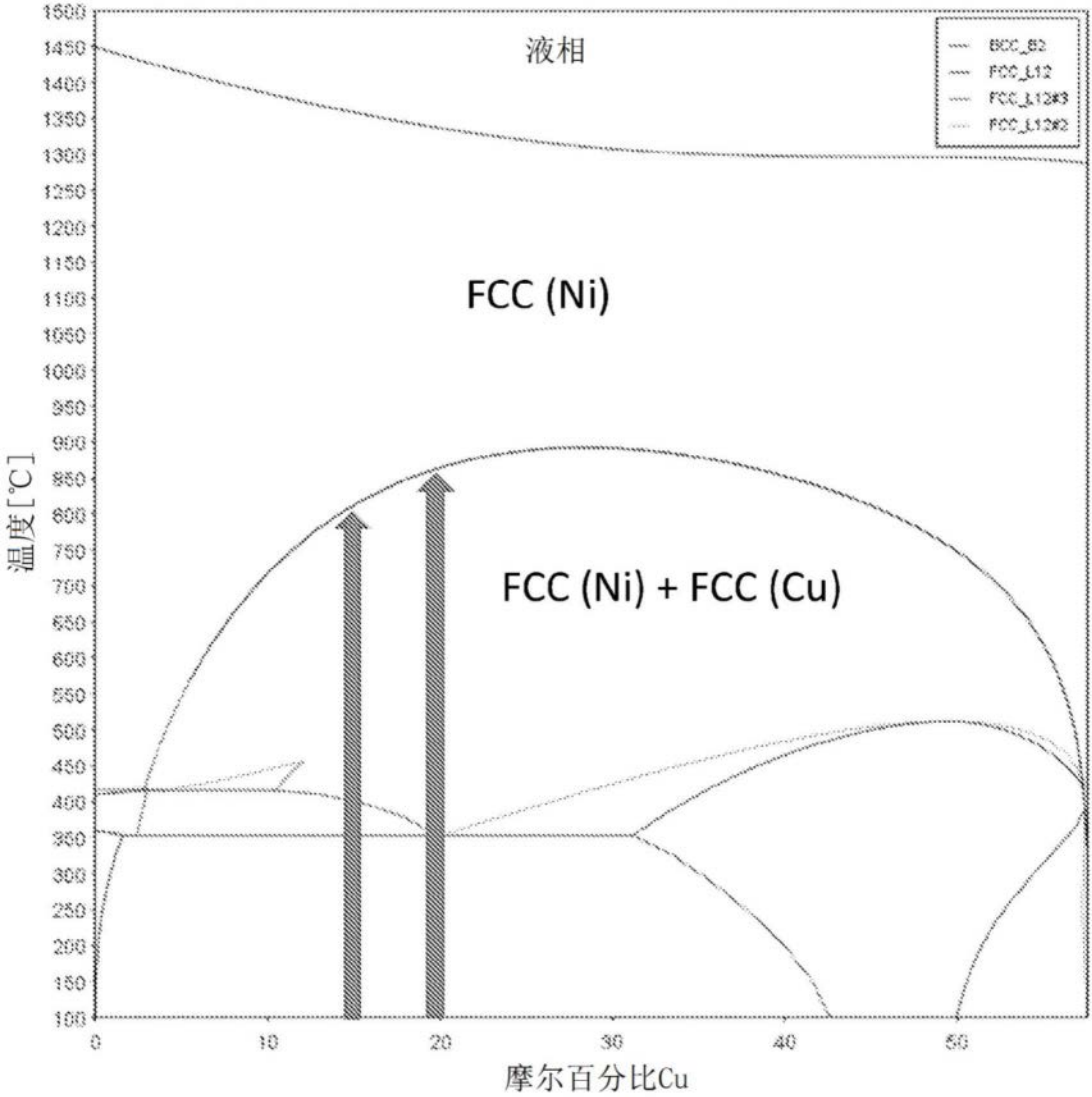


图8D

对于550℃:

稳定相			
FCC (Cu)	摩尔	质量	体积分数
	0.10254	6.48378	0.10503
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Cu	0.93710	0.94171	
Ni	0.06074	0.05638	
Fe	0.00216	0.00191	
FCC (Ni,Fe)	摩尔	质量	体积分数
	0.89746	51.72665	0.89497
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Ni	0.46662	0.47515	
Fe	0.47327	0.45857	
Cu	0.06012	0.06628	

图8E

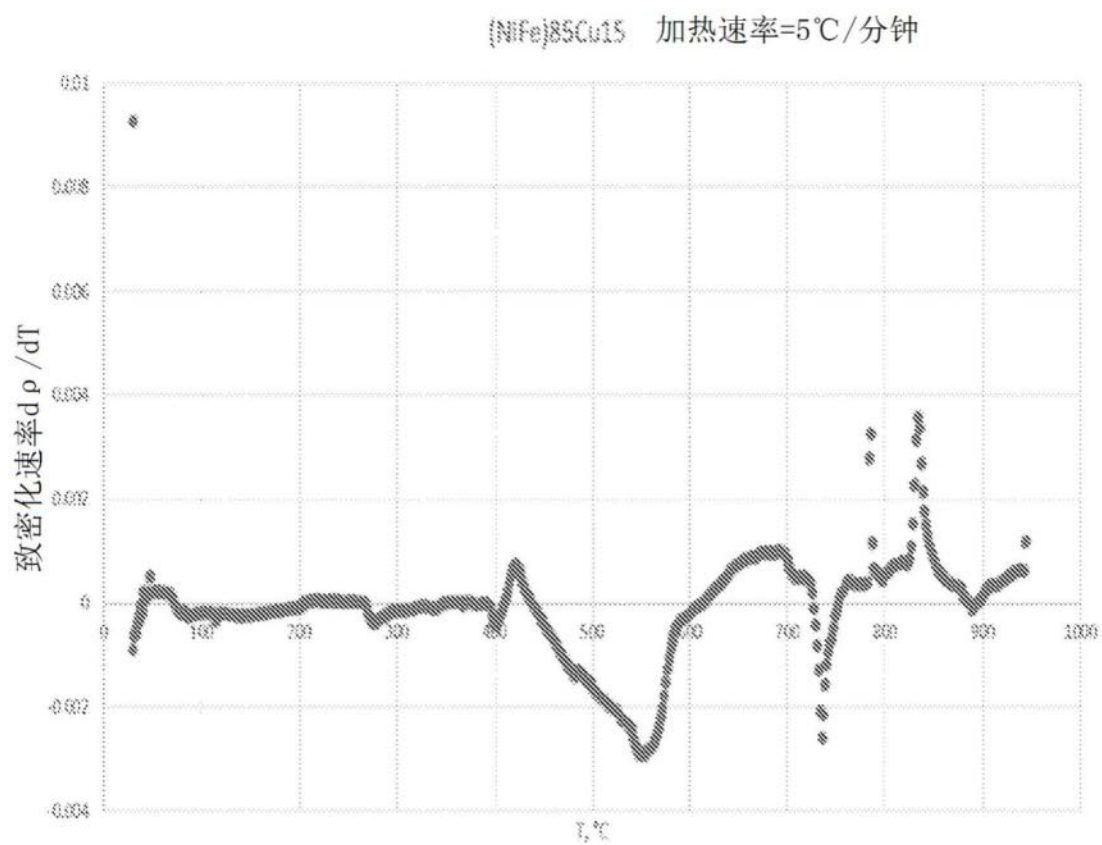


图8F

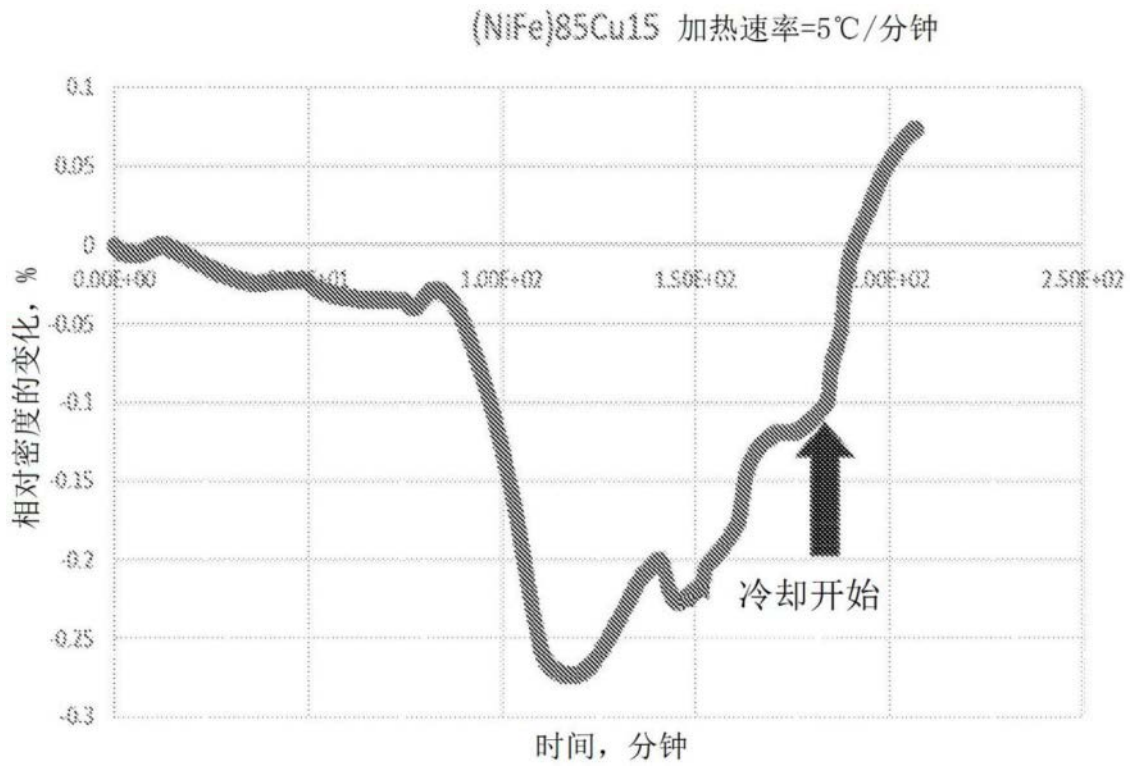


图8G

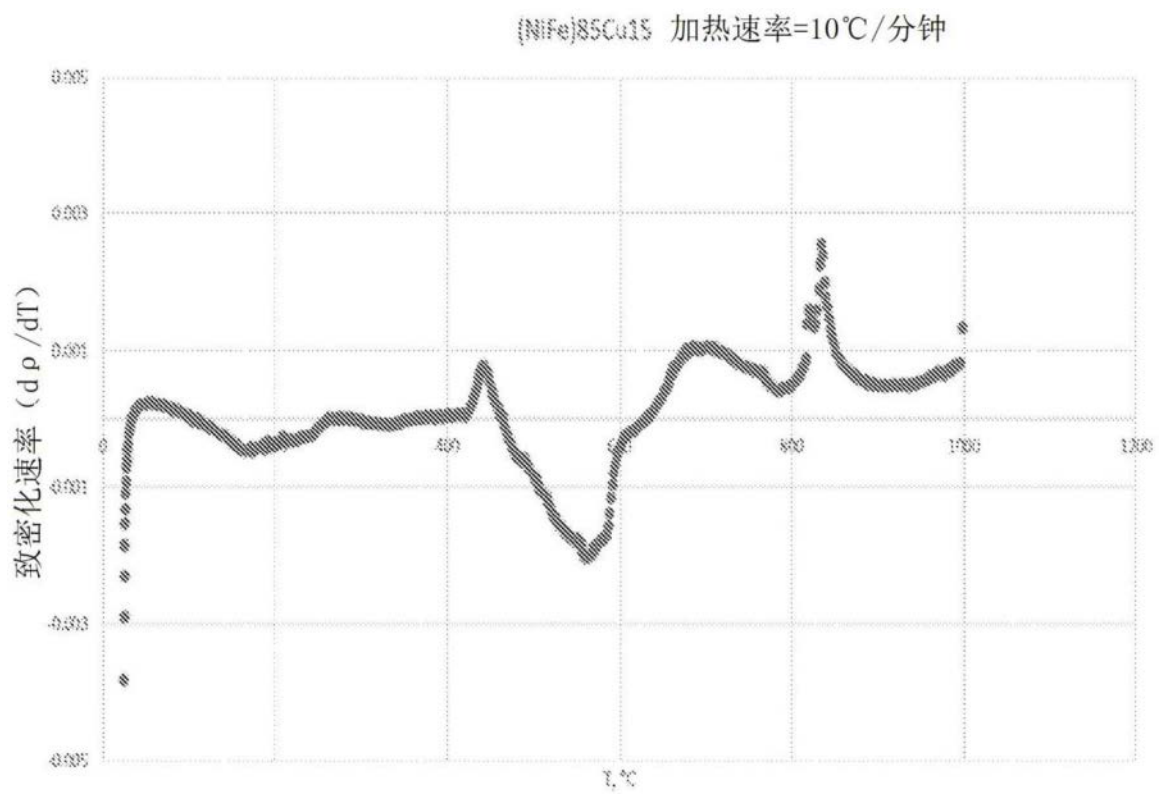


图8H

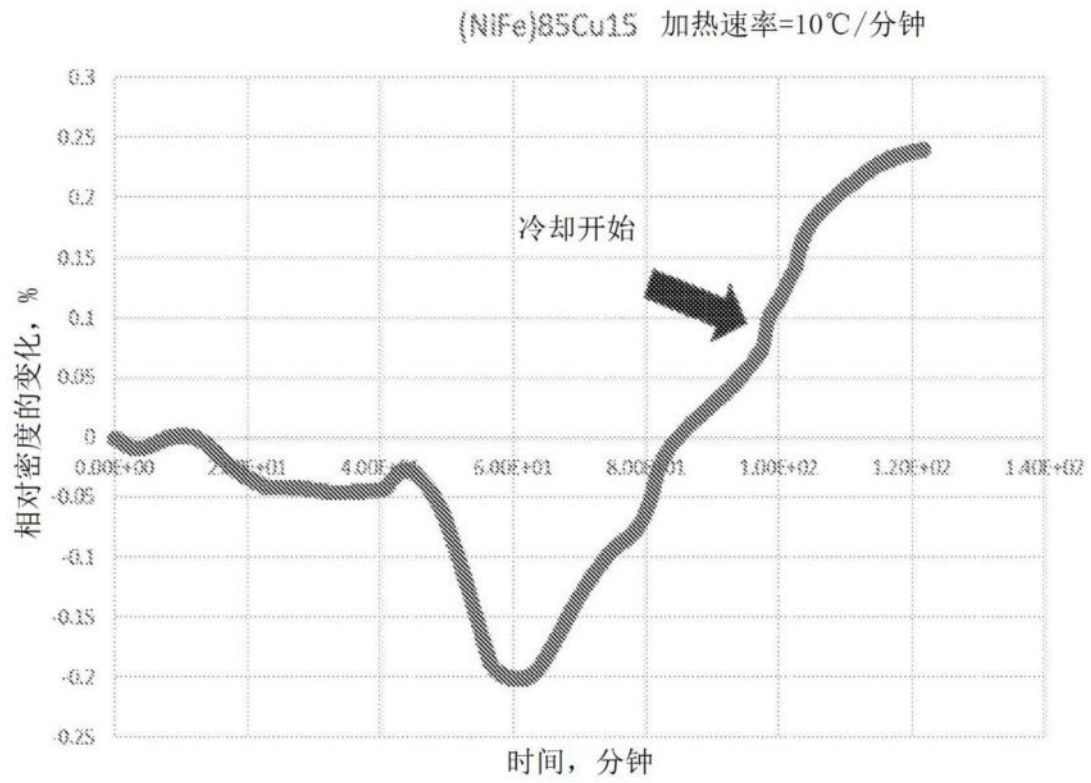


图8I

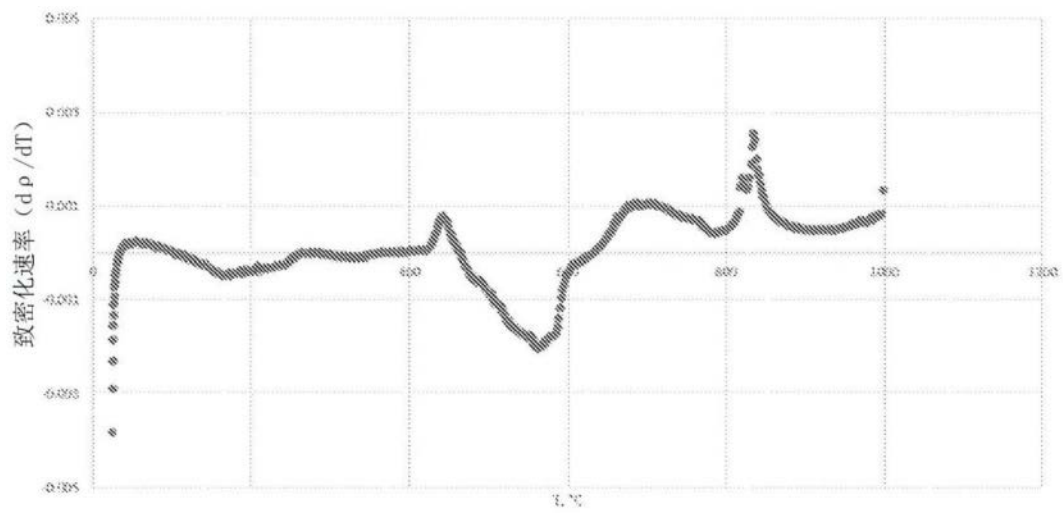


图8J

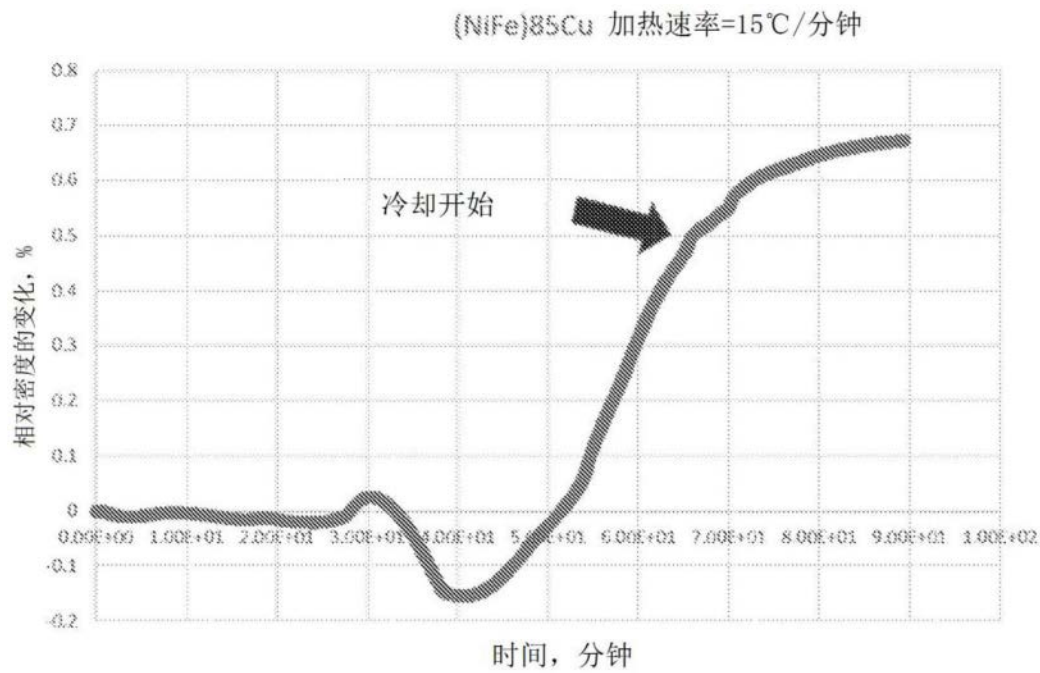


图8K

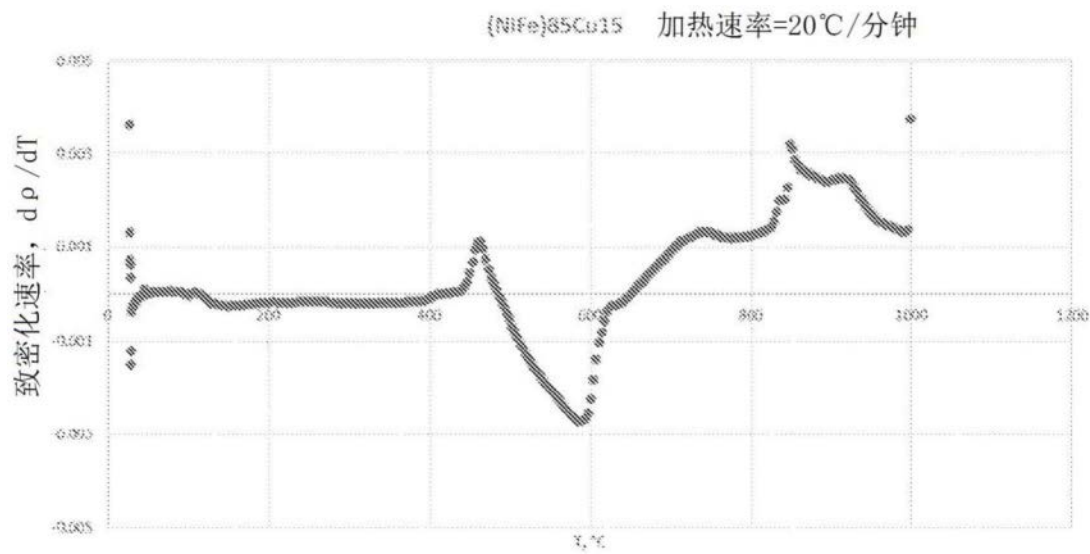


图8L

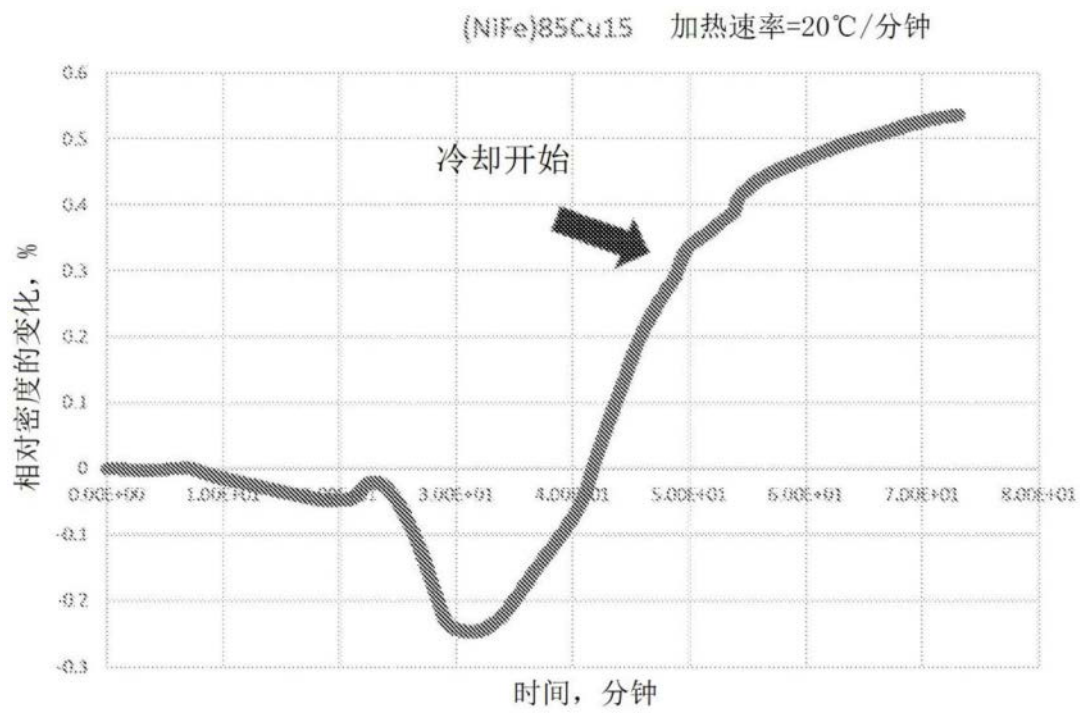


图8M

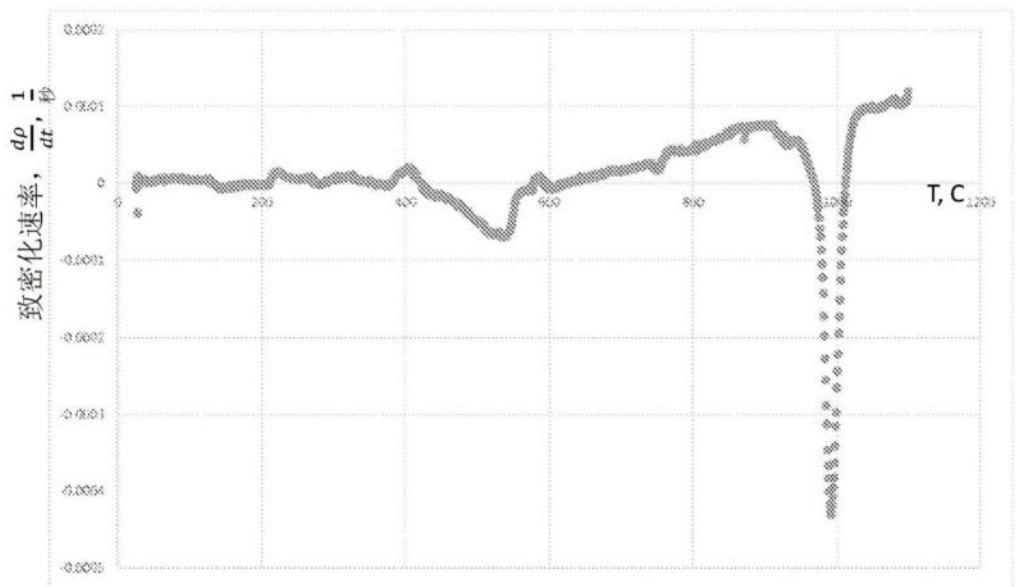


图8N

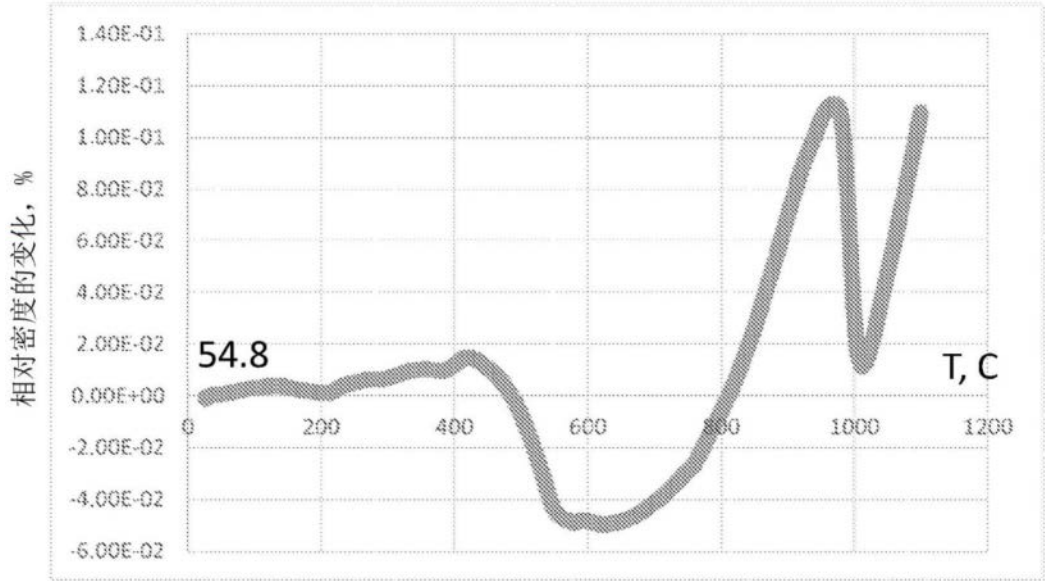


图80

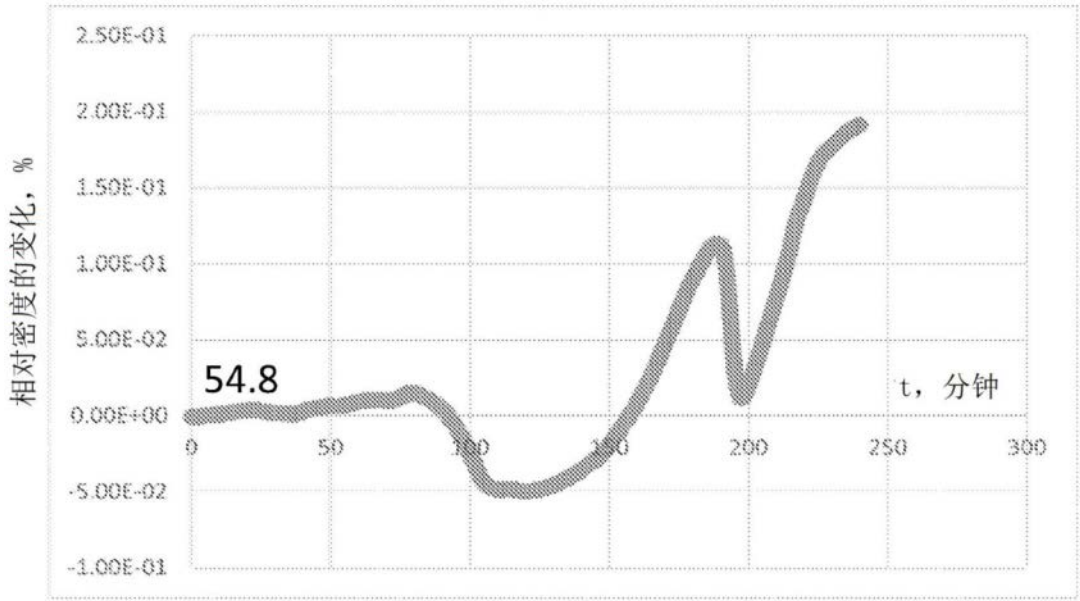


图8P

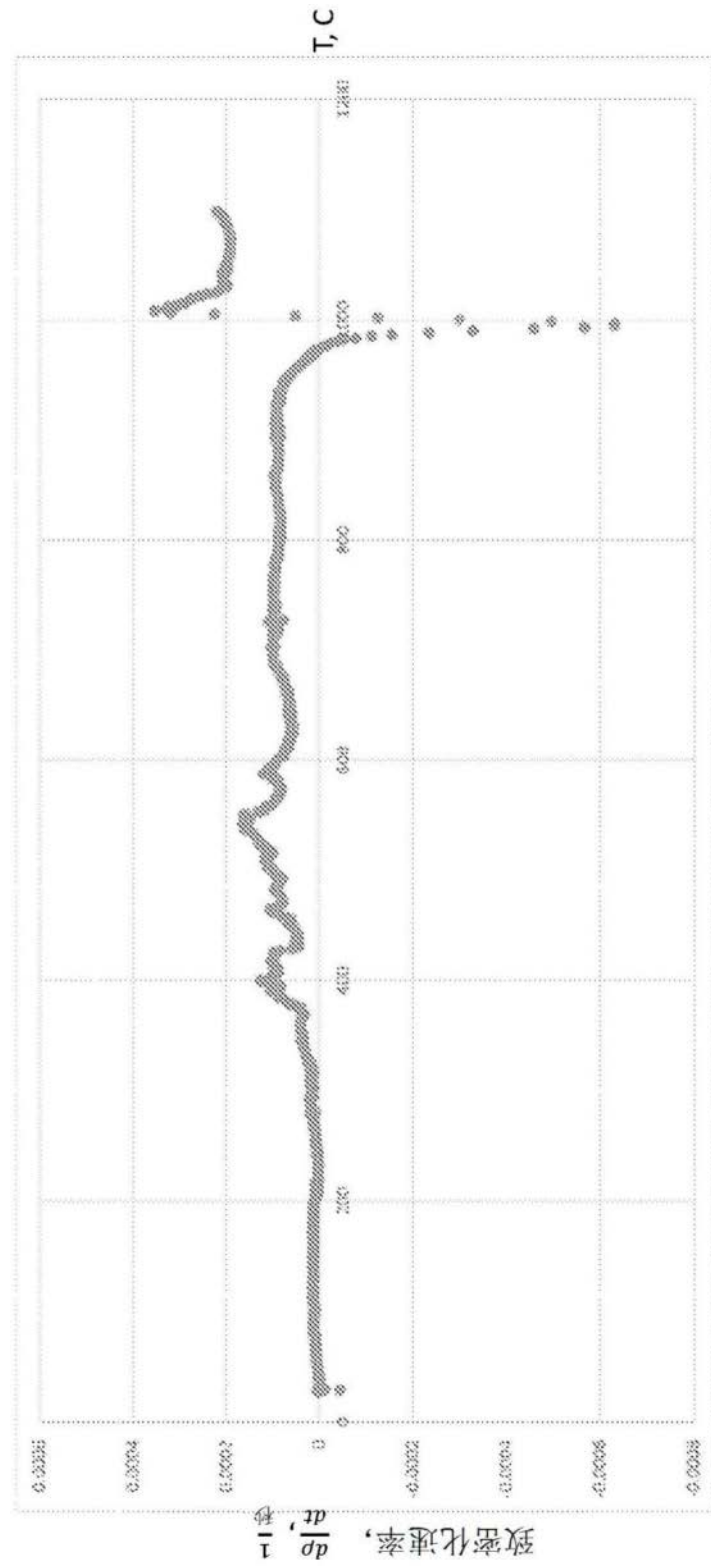


图8Q

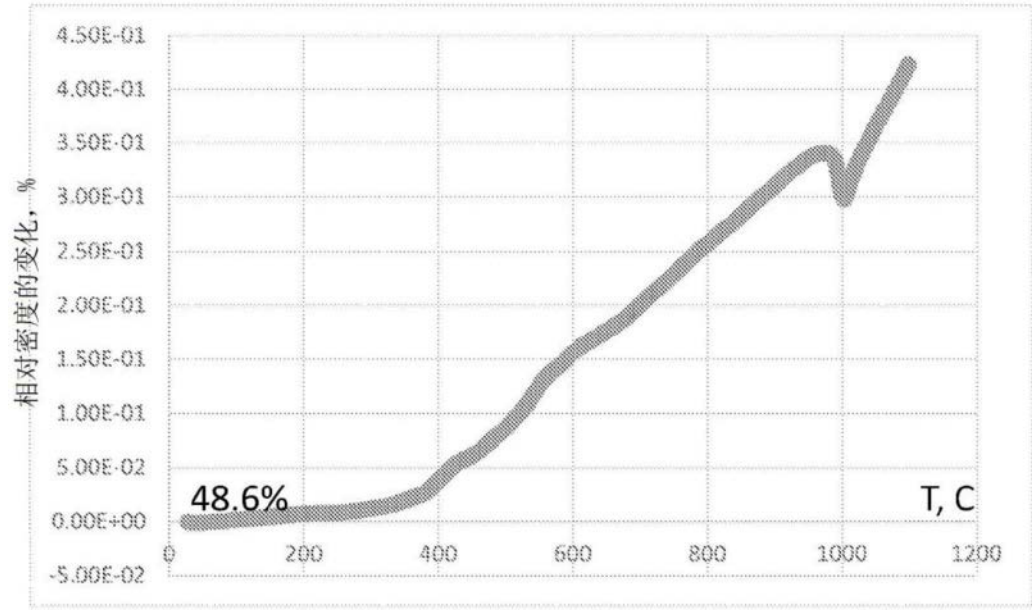


图8R

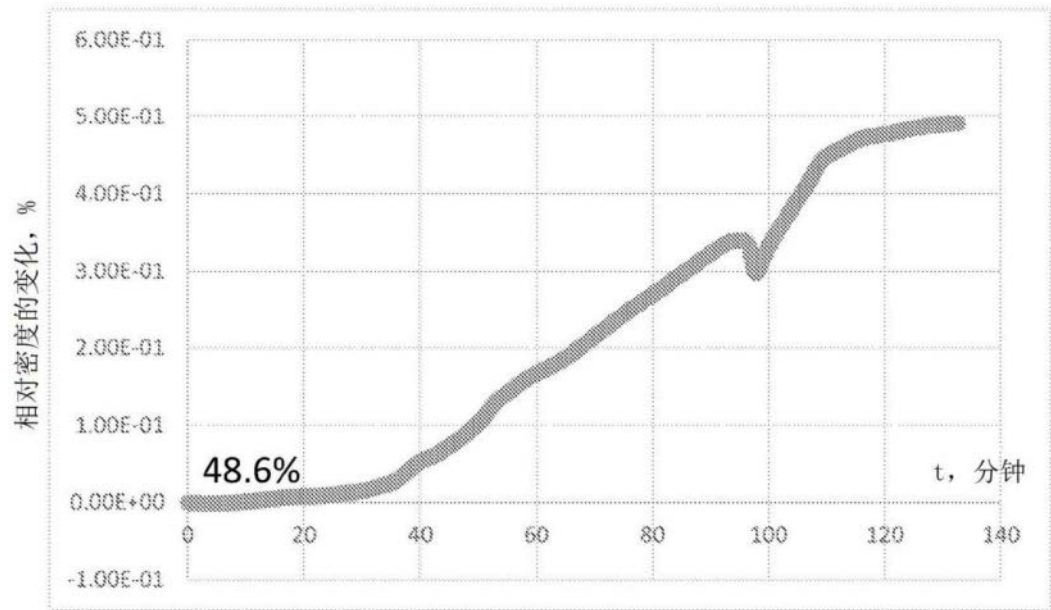


图8S

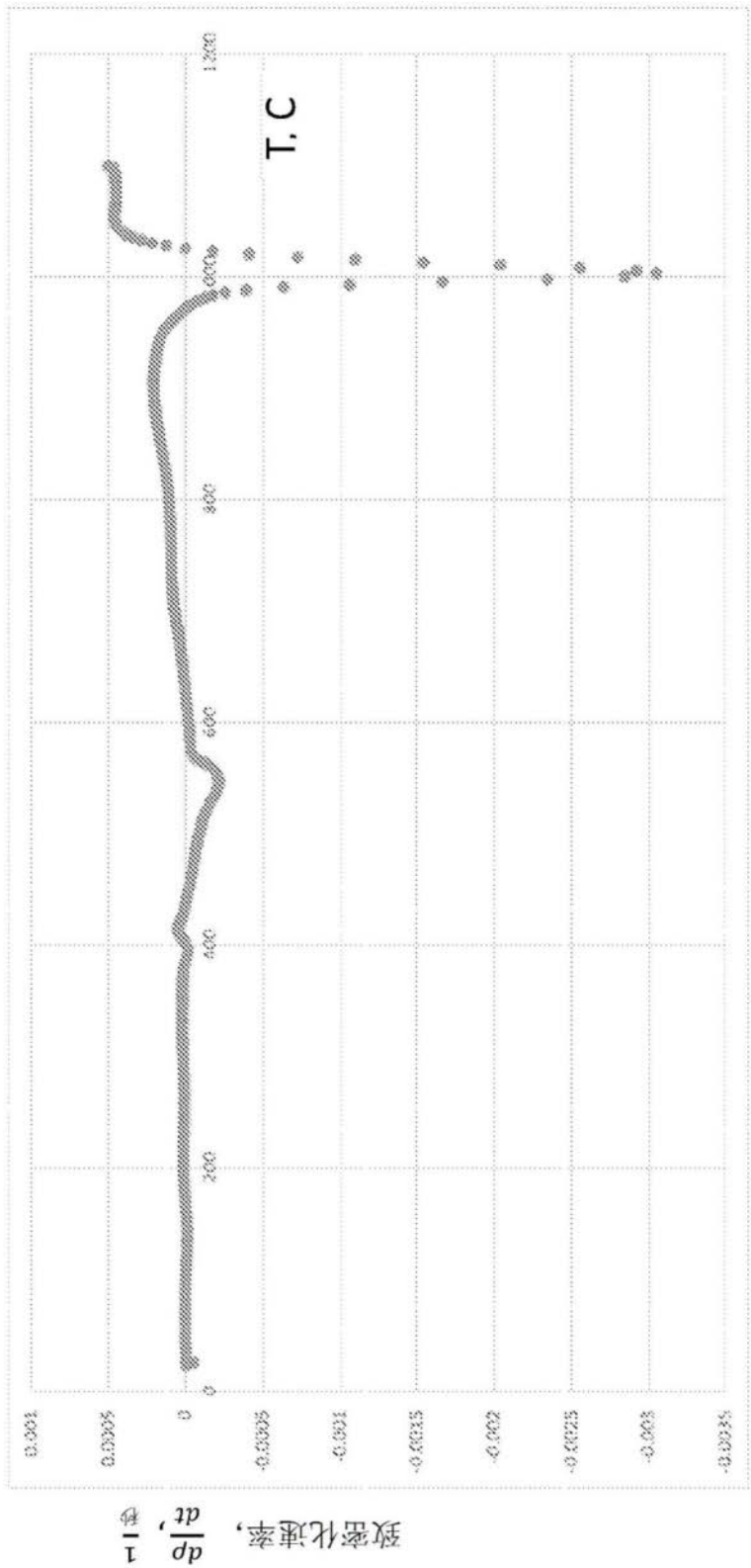


图8T

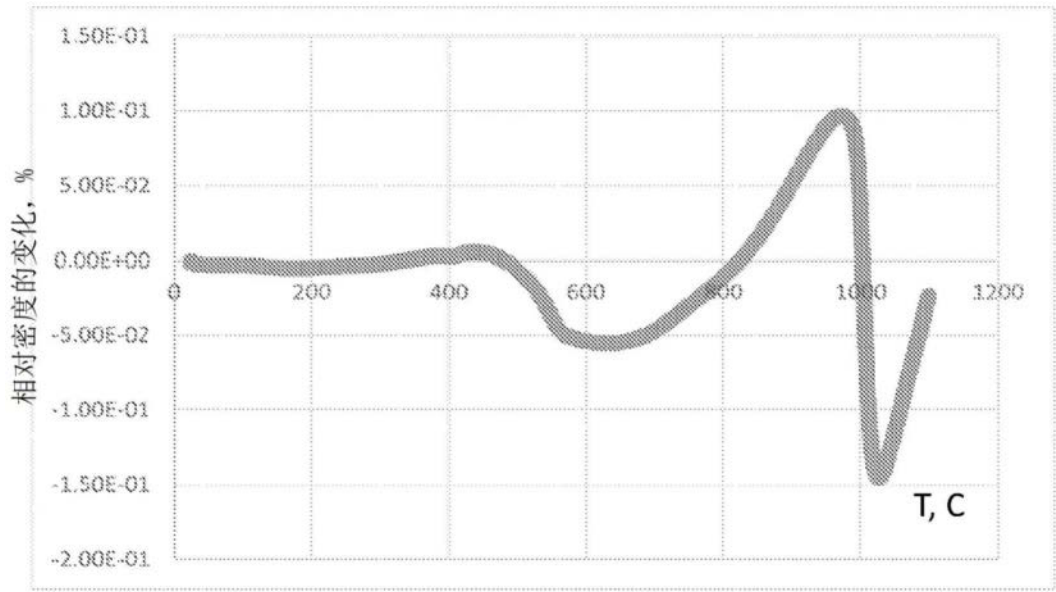


图8U

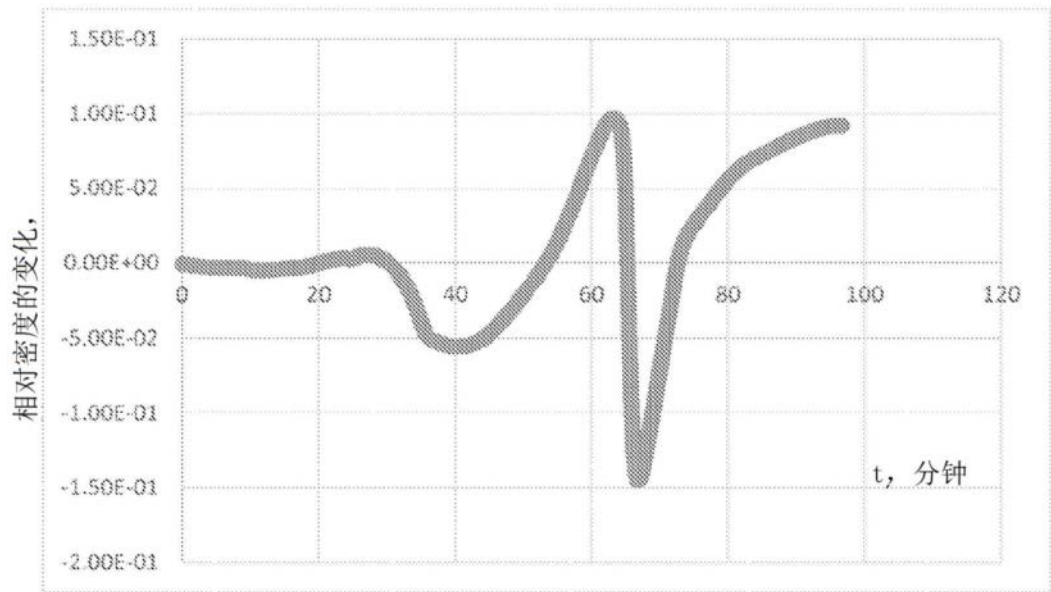
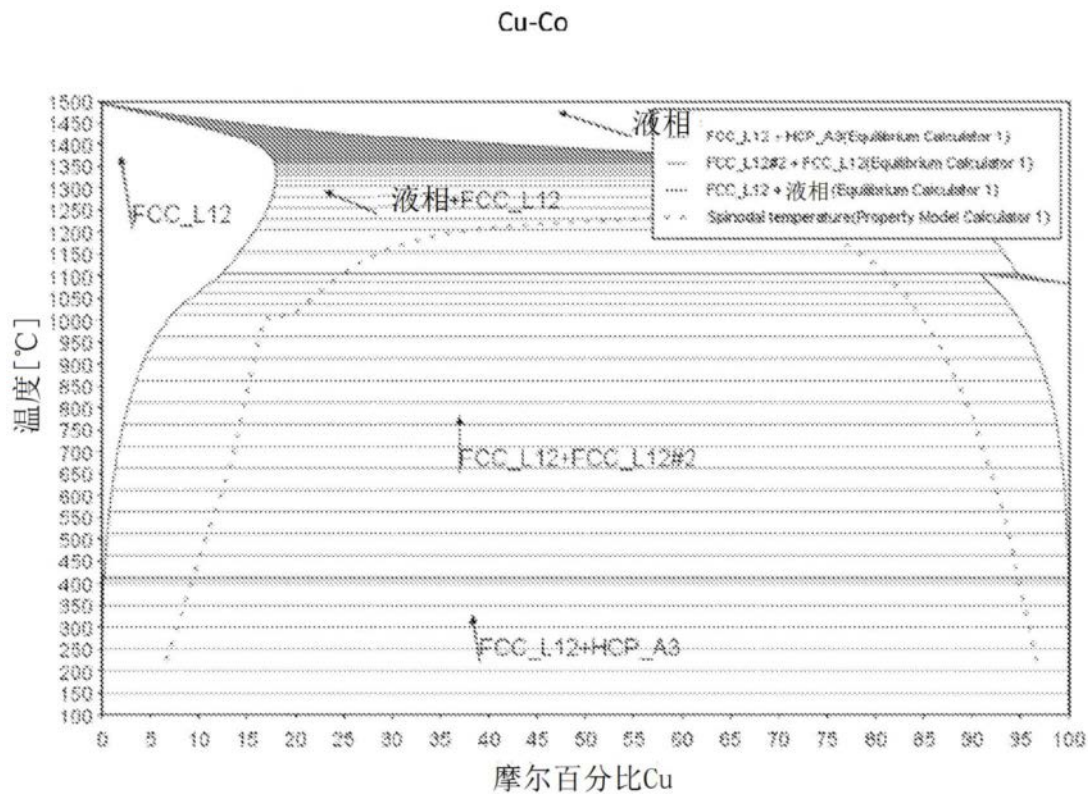
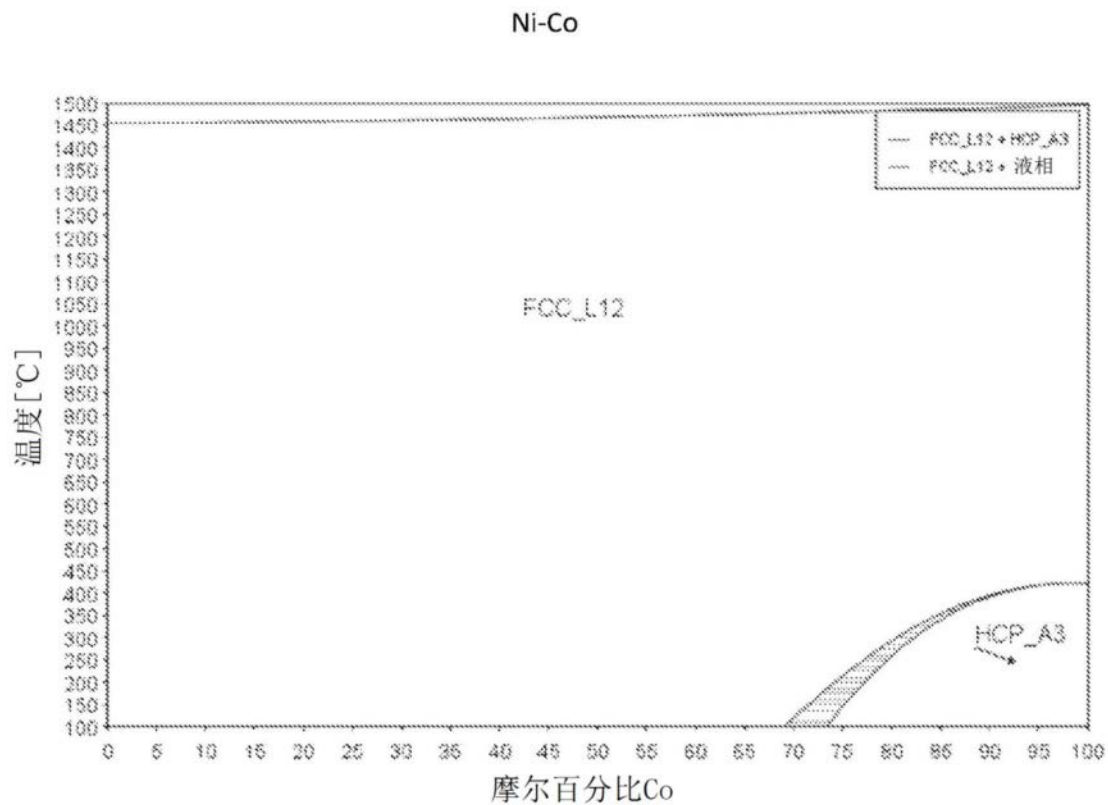


图8V



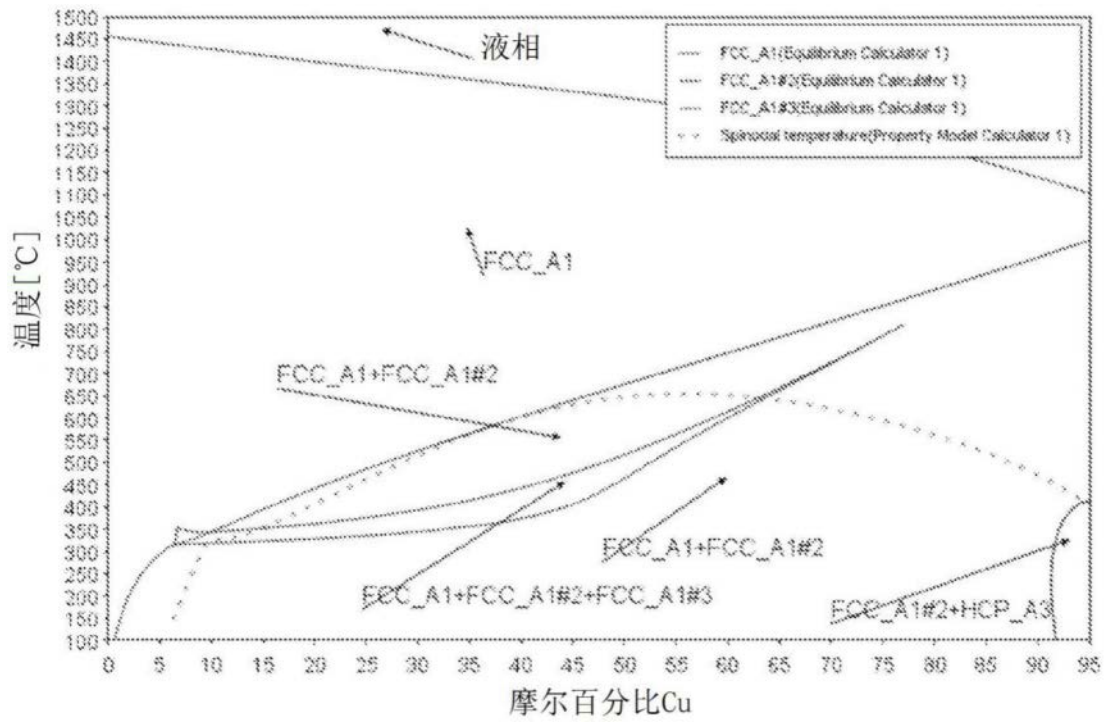


图10A

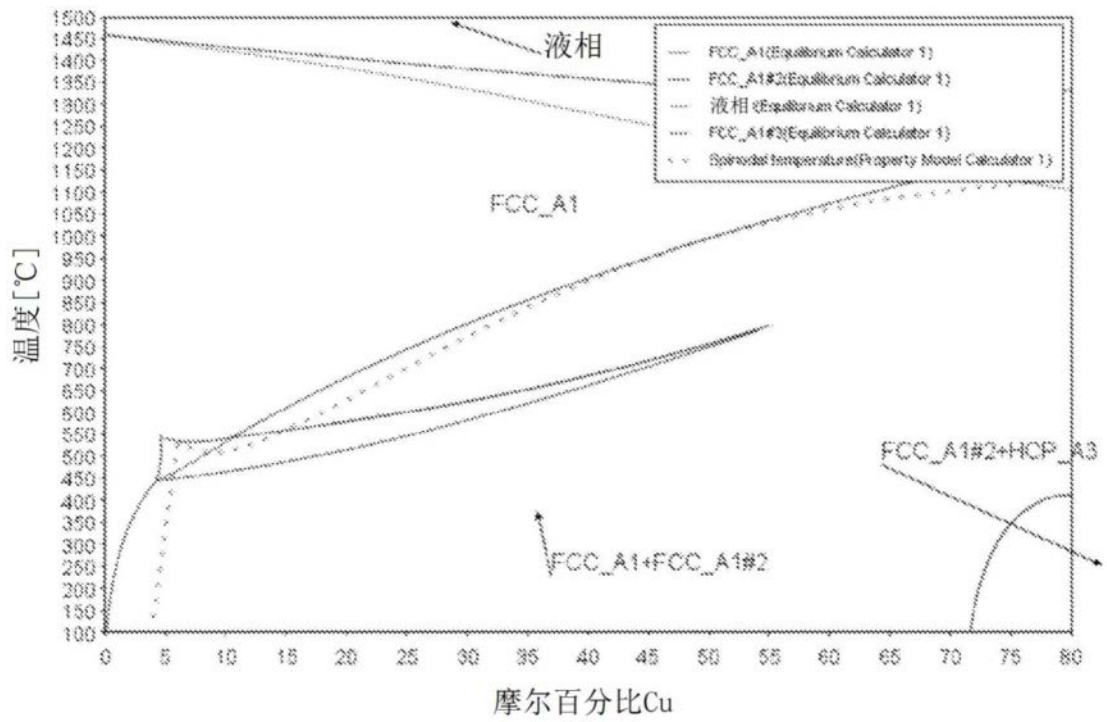


图10B

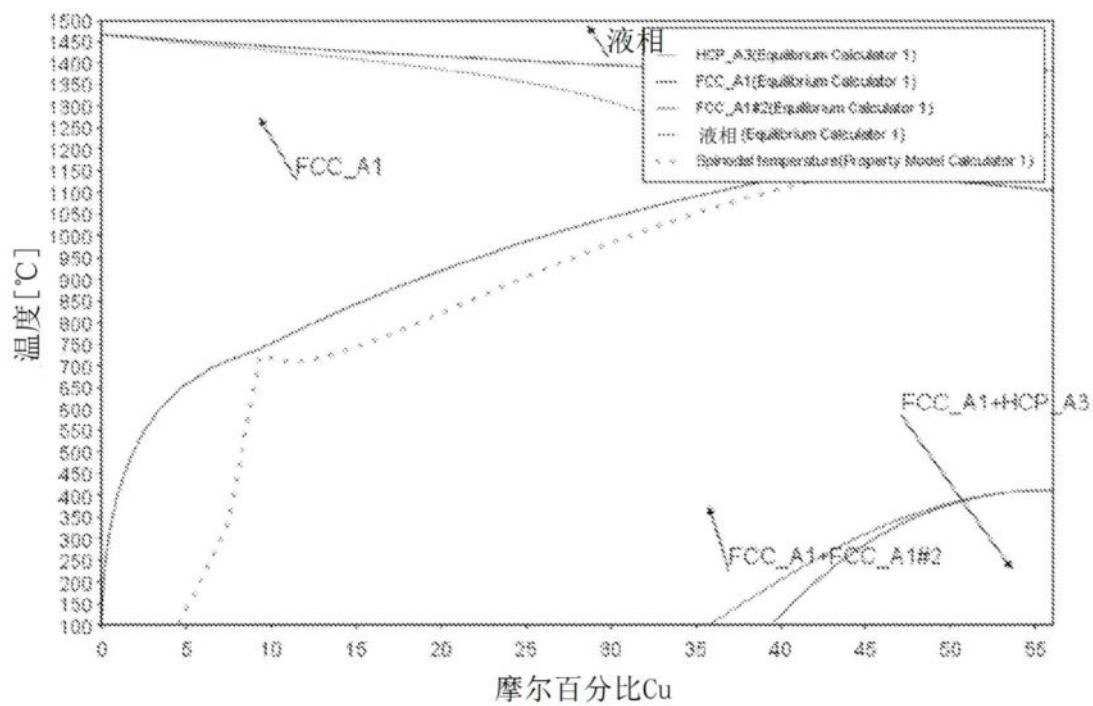


图10C

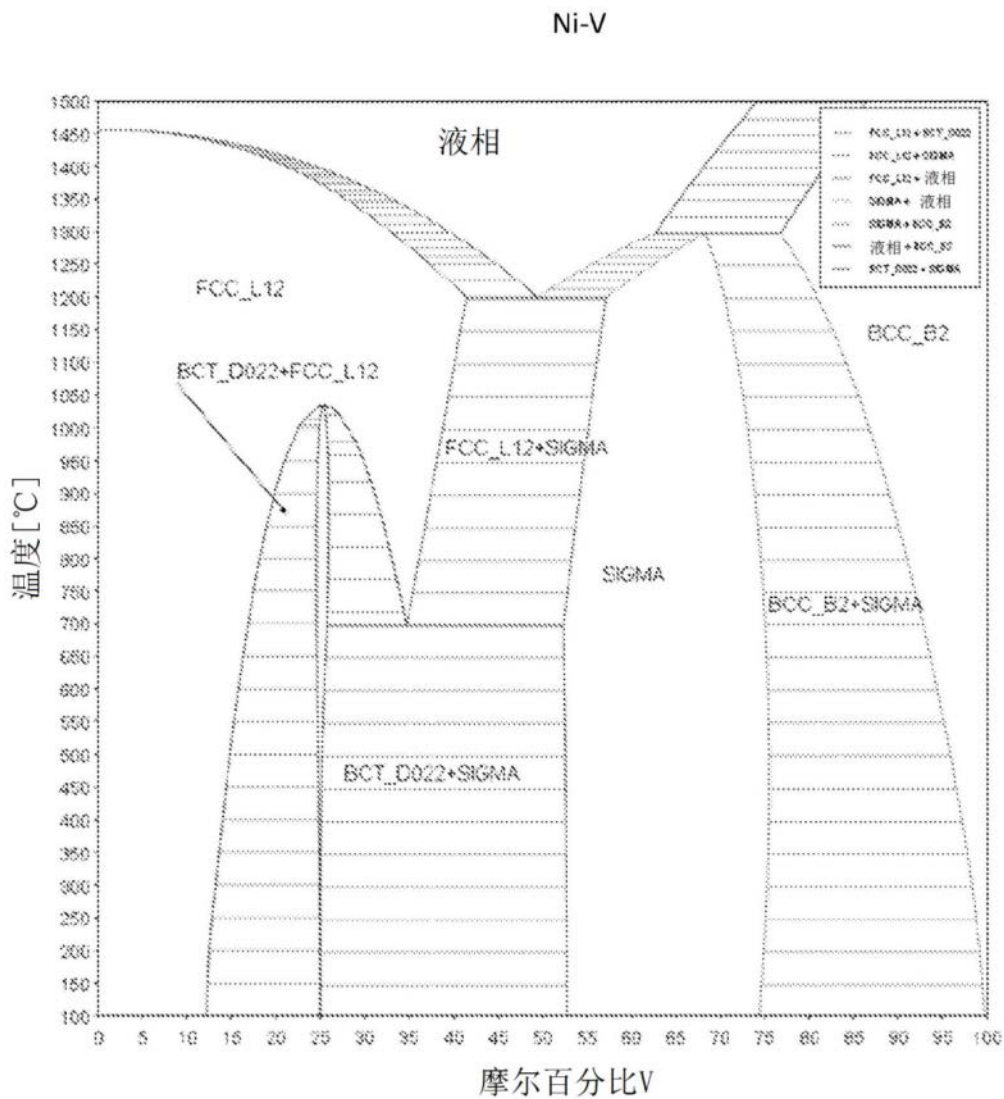


图11A

Cu-V

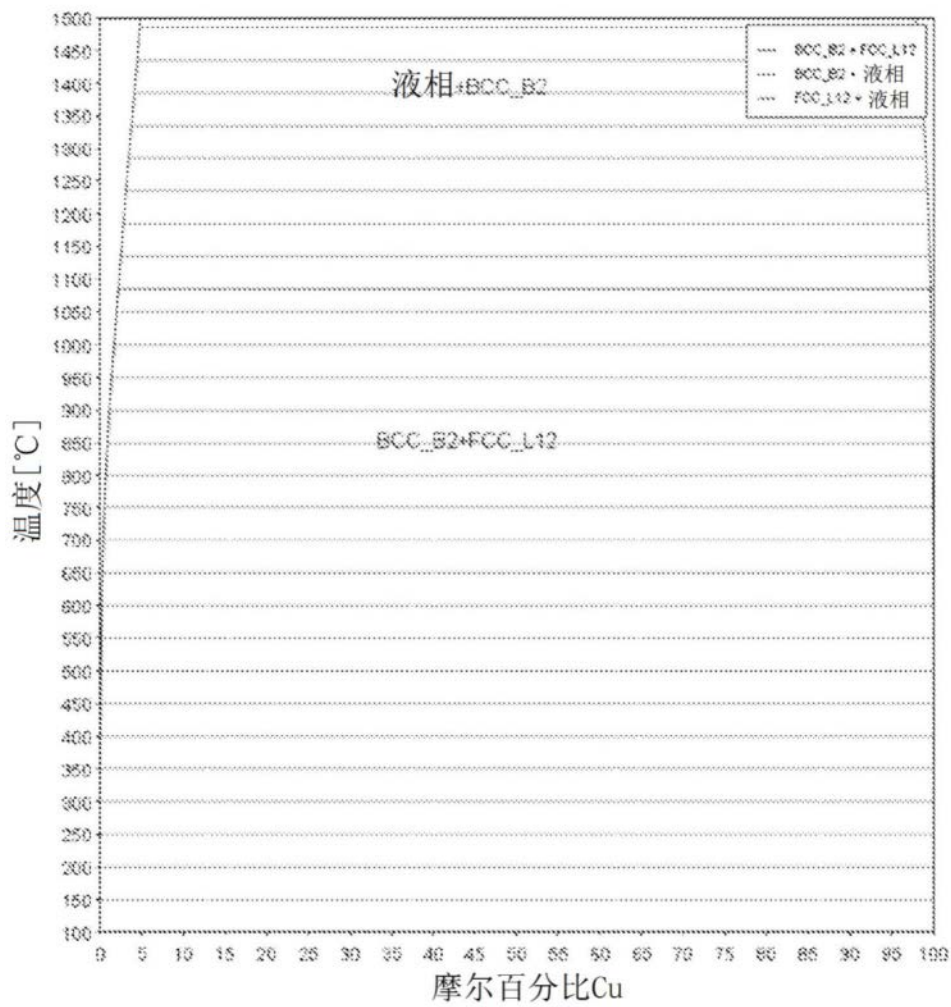


图11B

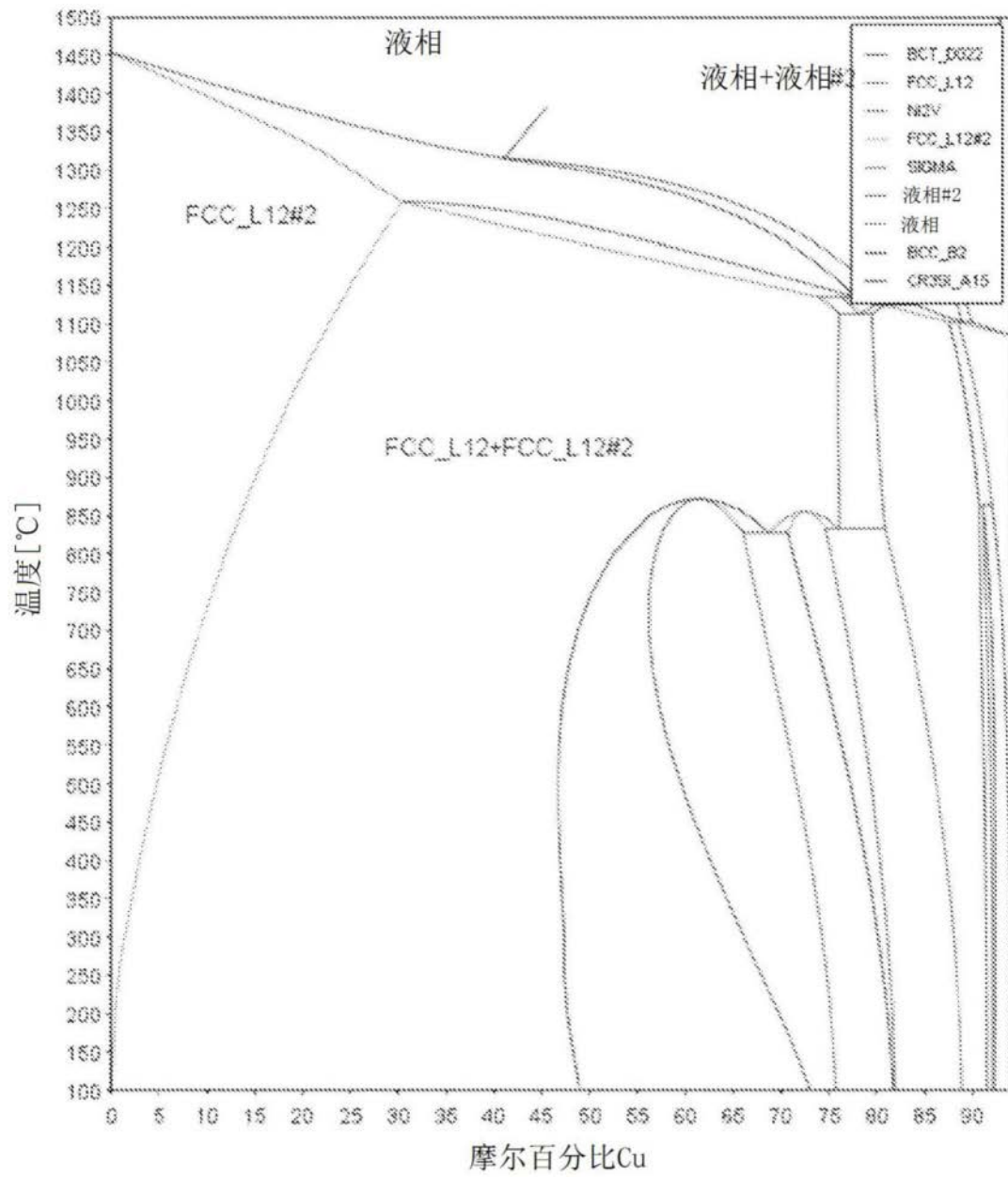


图12A

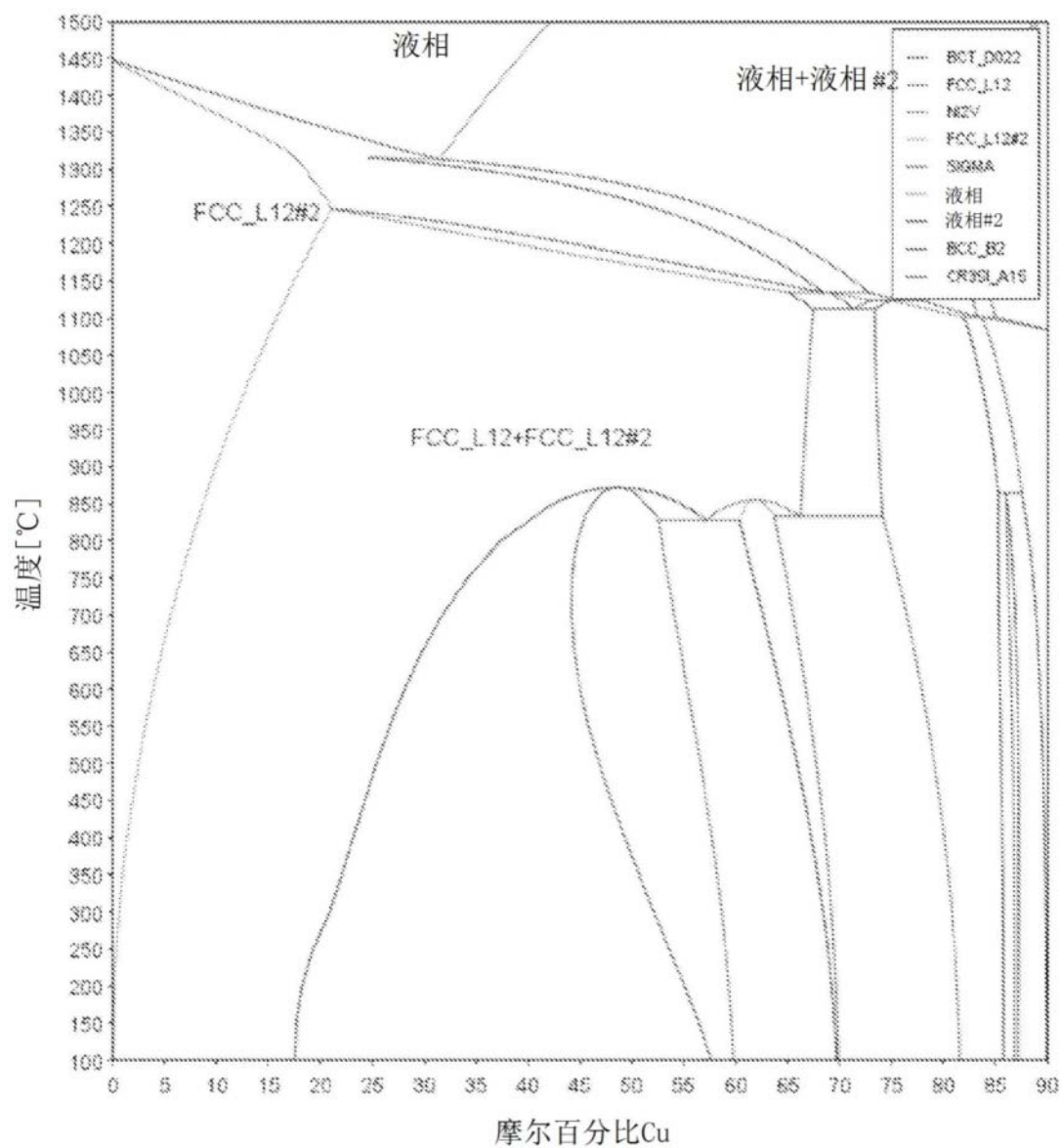


图12B

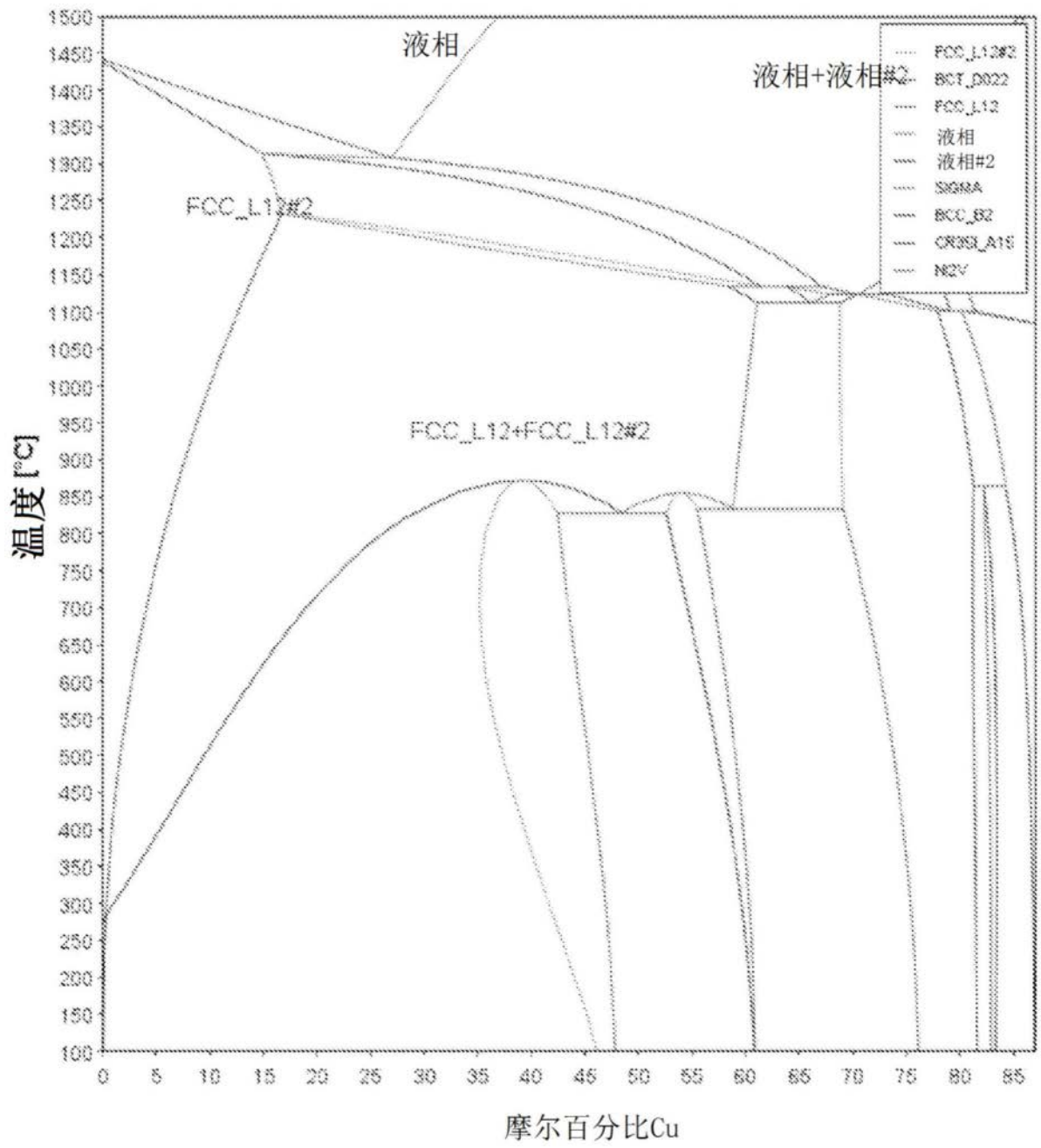


图12C

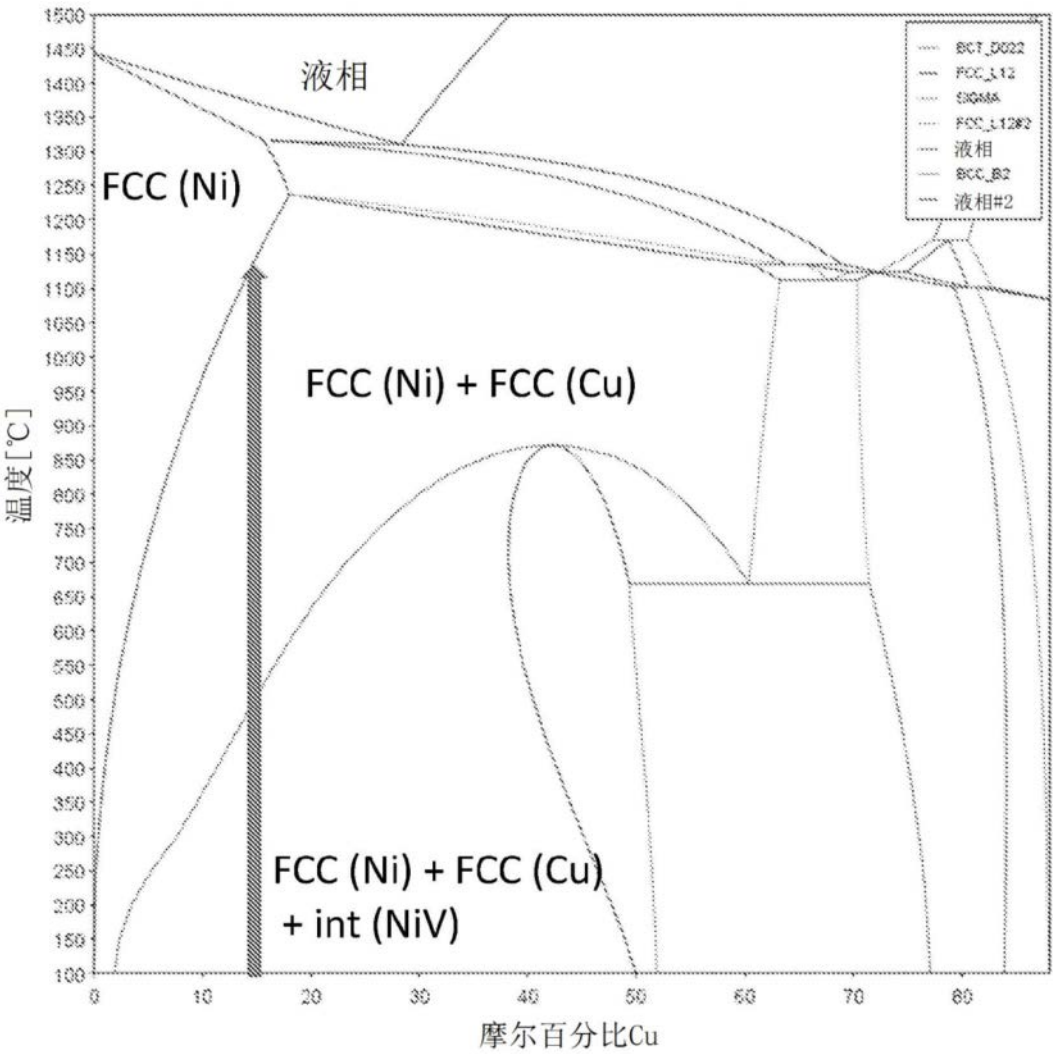


图12D

稳定相			
	摩尔	质量	体积分数
FCC_L12#1	0.18028	11.24504	0.18678
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Cu	0.75878	0.77304	
Ni	0.24119	0.22695	
V	0.00002	0.00002	
	摩尔	质量	体积分数
FCC_L12#2	0.81972	47.25382	0.81322
组成			
组分	摩尔分数	质量分数	
Ni	0.83491	0.85002	
V	0.14639	0.12936	
Cu	0.01871	0.02062	

图12E

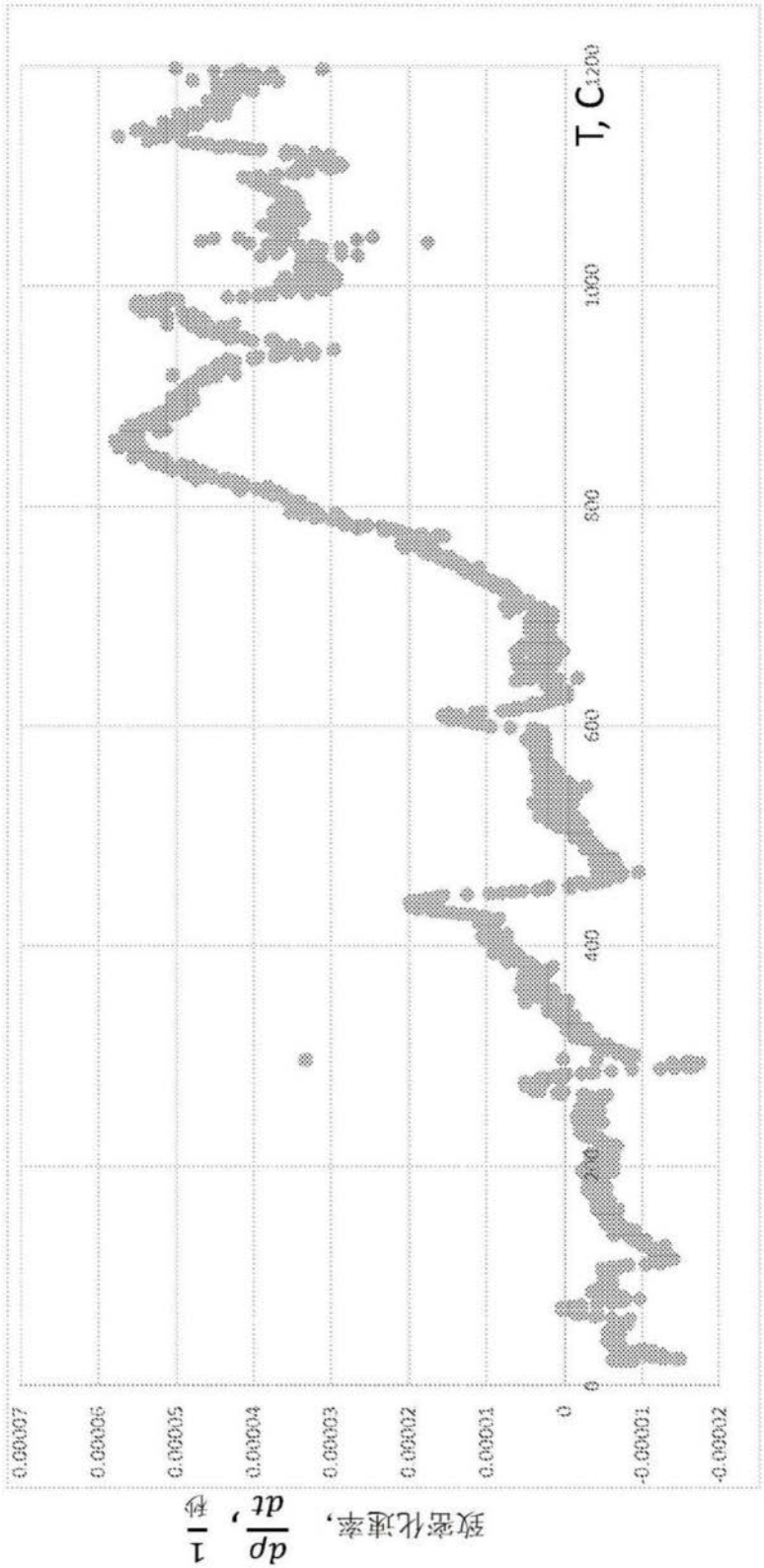


图12F

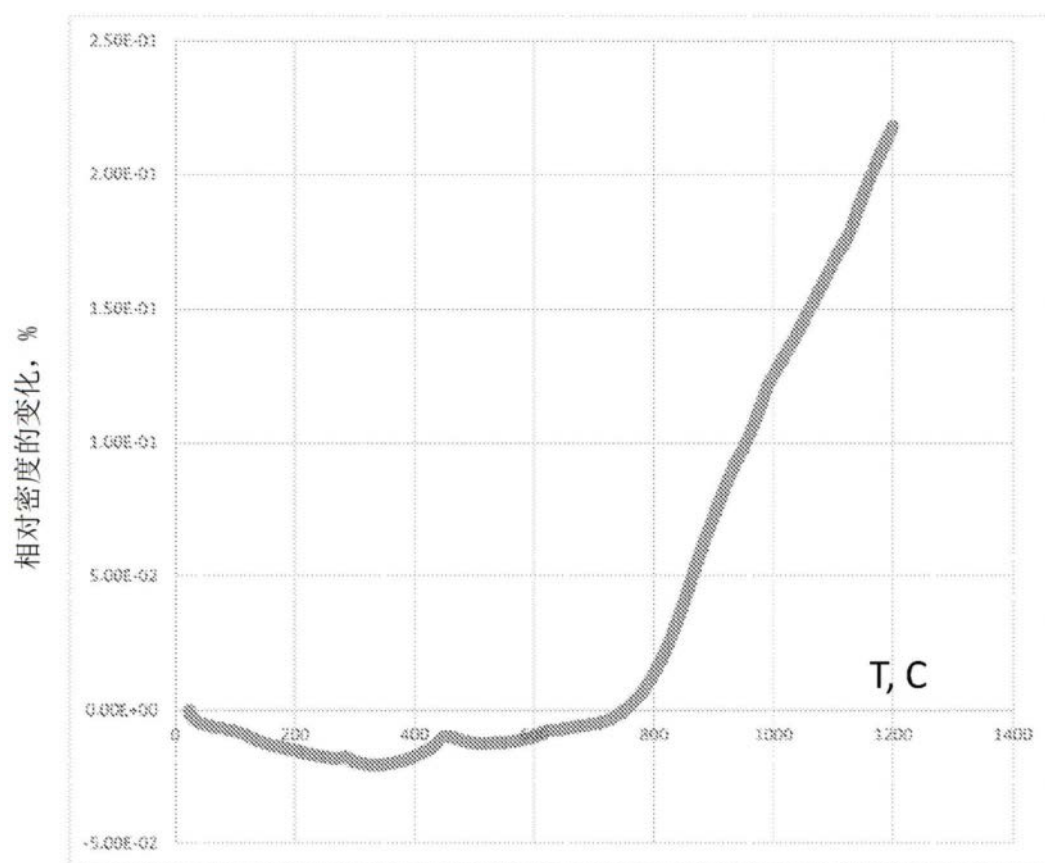


图12G

溶质	D_0	Q	T范围
Cu	1.5×10^{-4}	258.3	
		257	
		255.5	
	7.24×10^{-5}	250.1	850℃至1050℃
	2.7×10^{-5}	250.1	775℃至1050℃
Fe	5×10^{-5}	231.7	700℃至1000℃
	1×10^{-5}	269.4	1200℃至1400℃
		252.9	
	4.05×10^{-5}	254.9	以50:50 Ni-Fe计 810℃至1110℃
	4.8×10^{-5}	256.3	970.5℃至1200℃
	8×10^{-5}	254.4	900℃至1150℃
	3.8×10^{-5}	255.4	以50:50 Ni-Fe计 1000℃至1426℃
Cr		272.6	
	1.1×10^{-4}	272-278	1100℃至1268℃
	1.9×10^{-4}	277.6	
	2×10^{-4}	270.6	
V		278.4	
	8.7×10^{-5}	272.7	800-1300
Ni	9.2×10^{-5}	276.5	540-920
		273.9	
		284	

图13

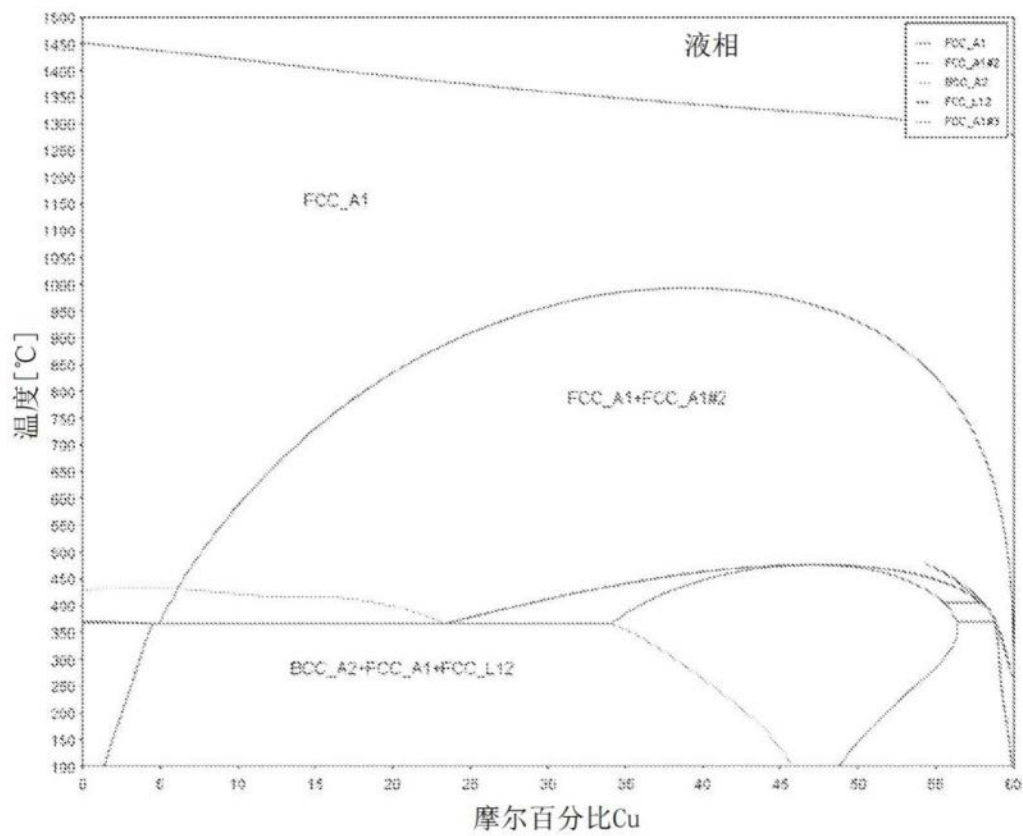


图14A

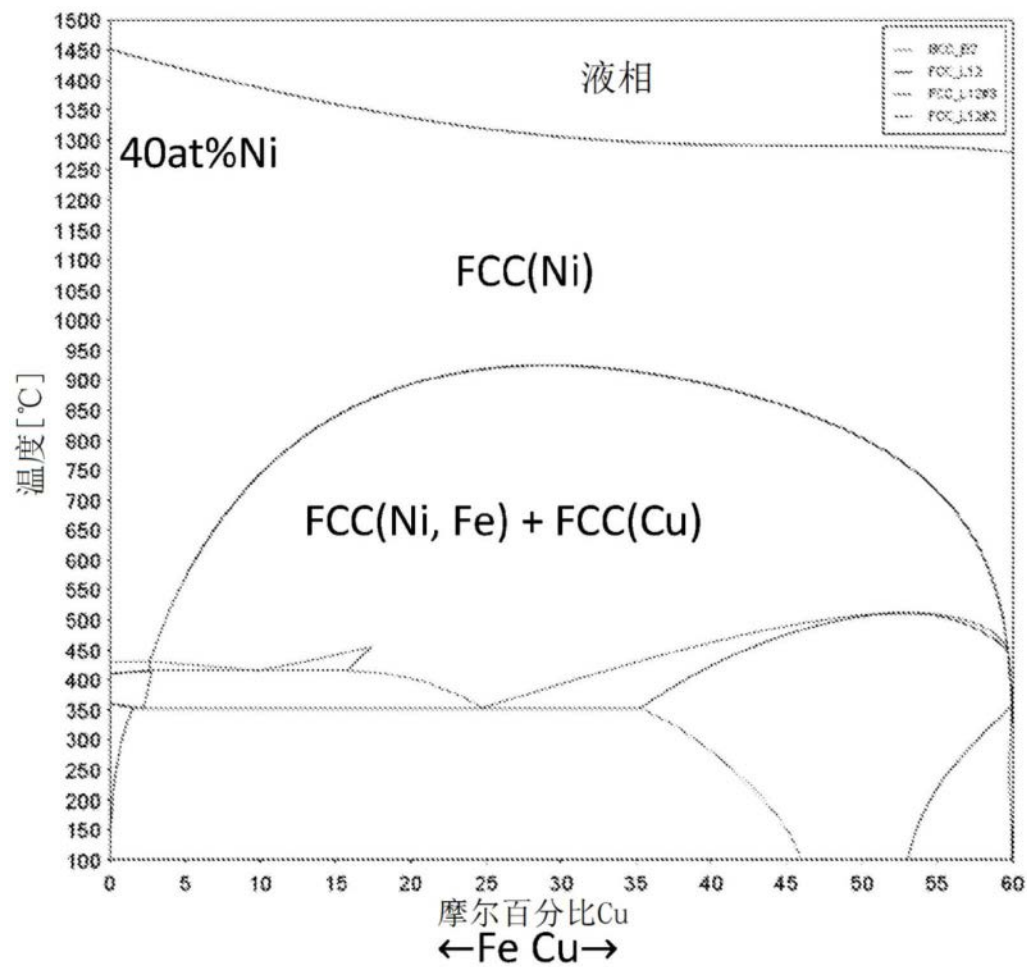


图14B

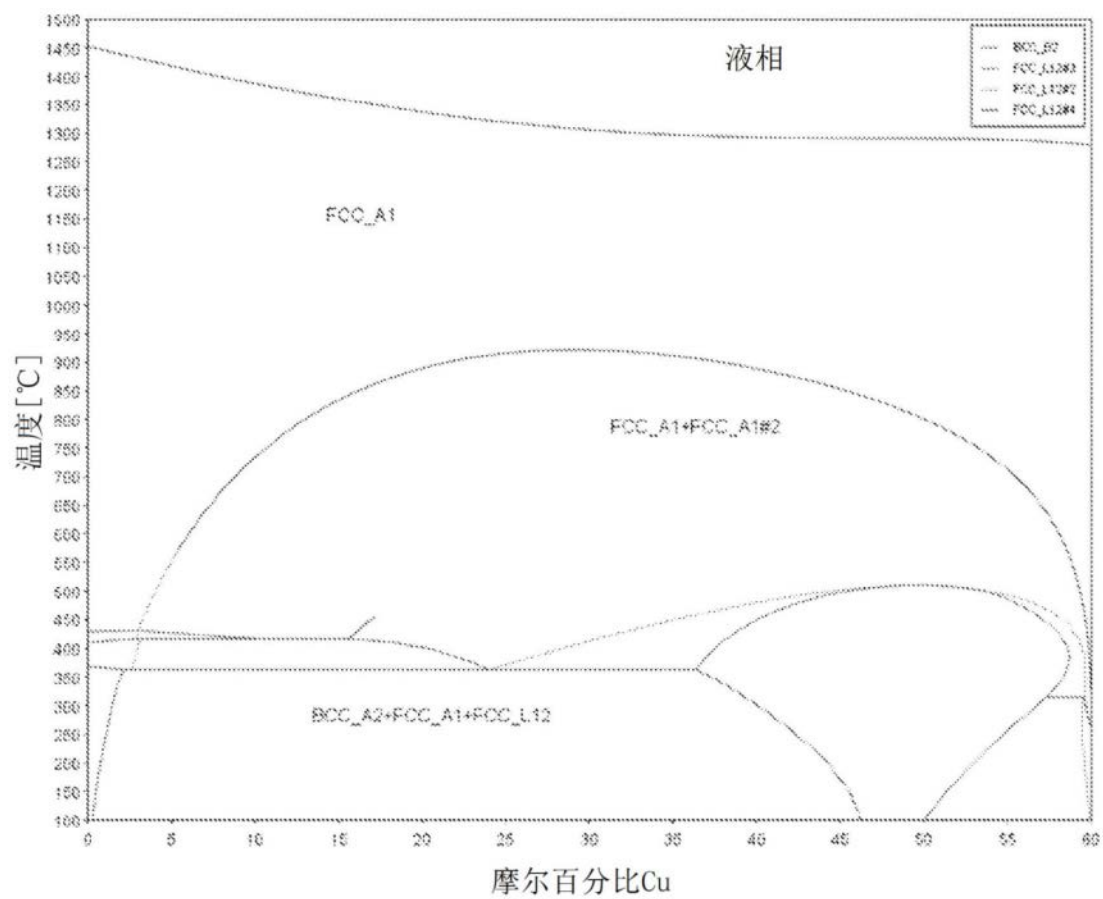


图14C

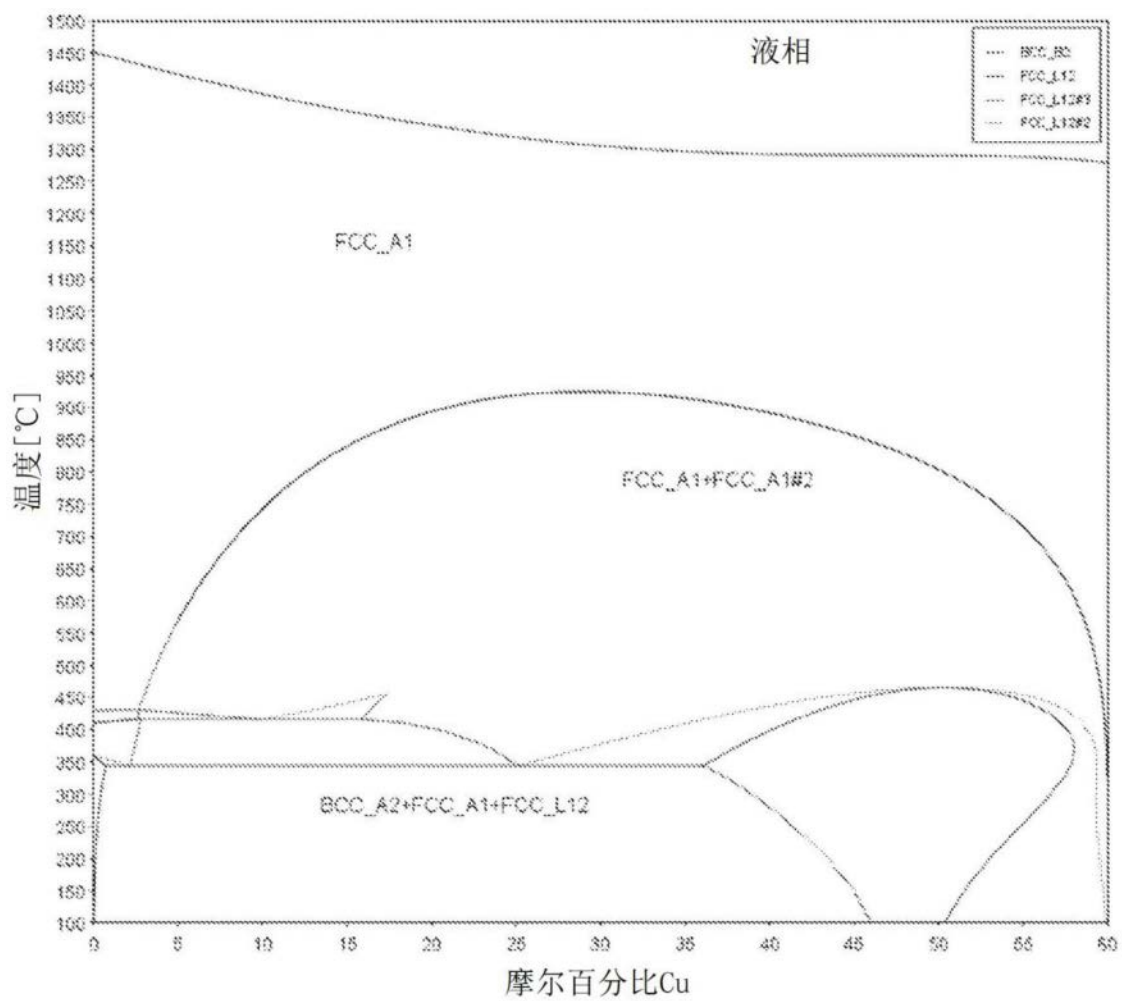


图14D

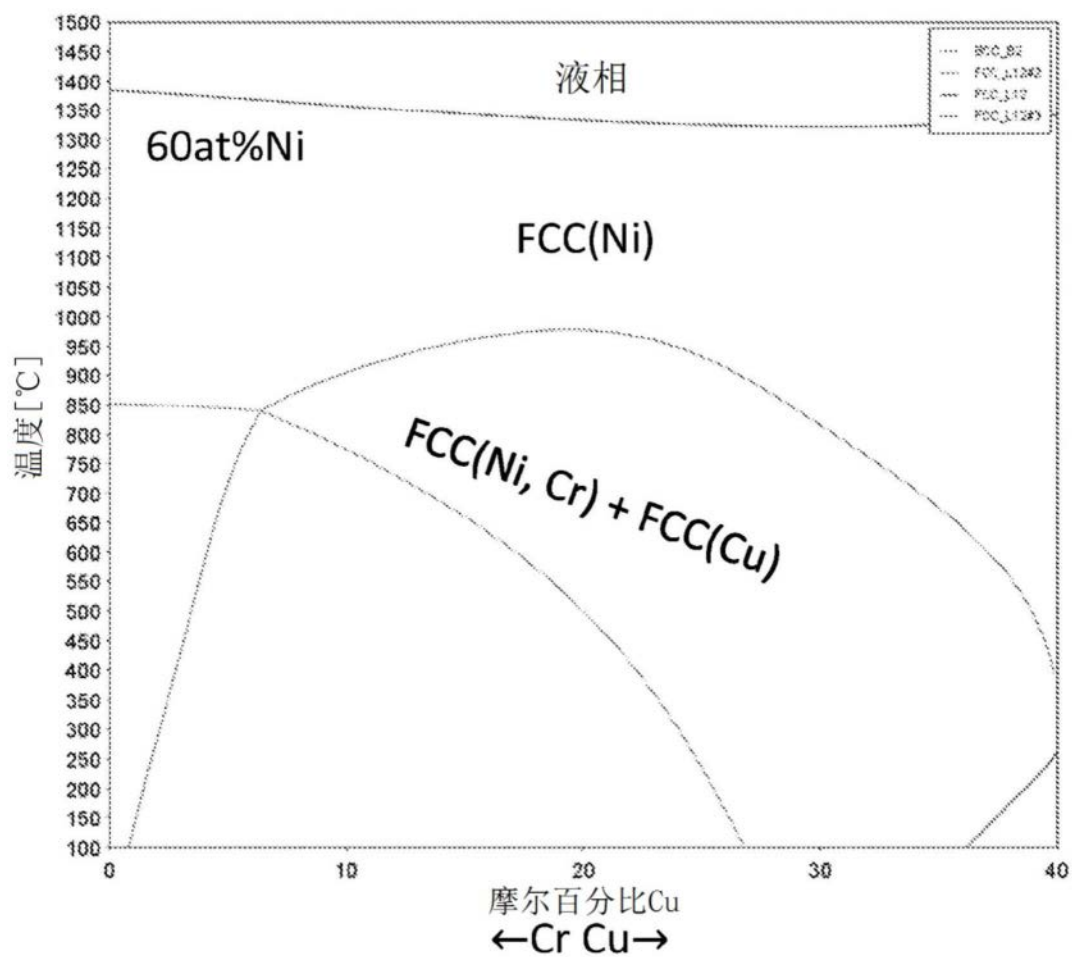


图15

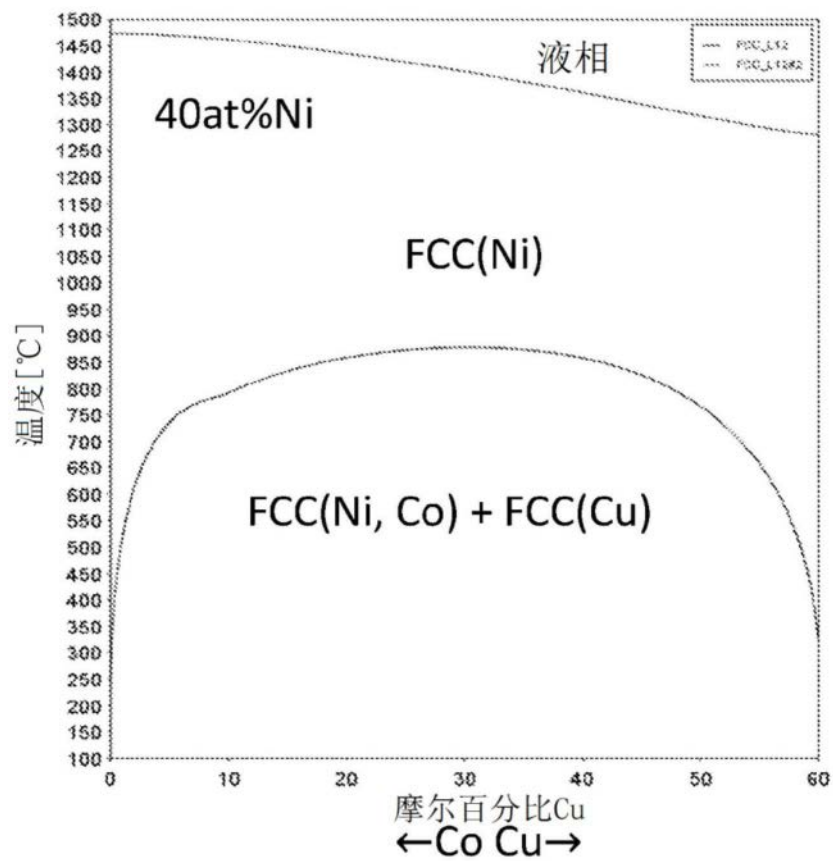


图16

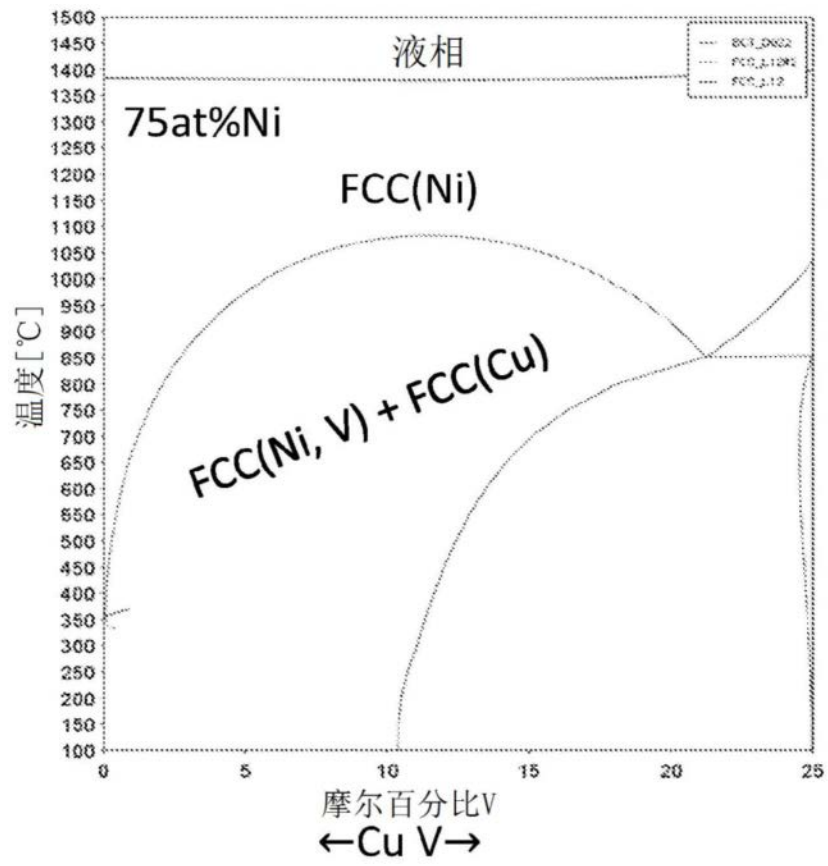


图17

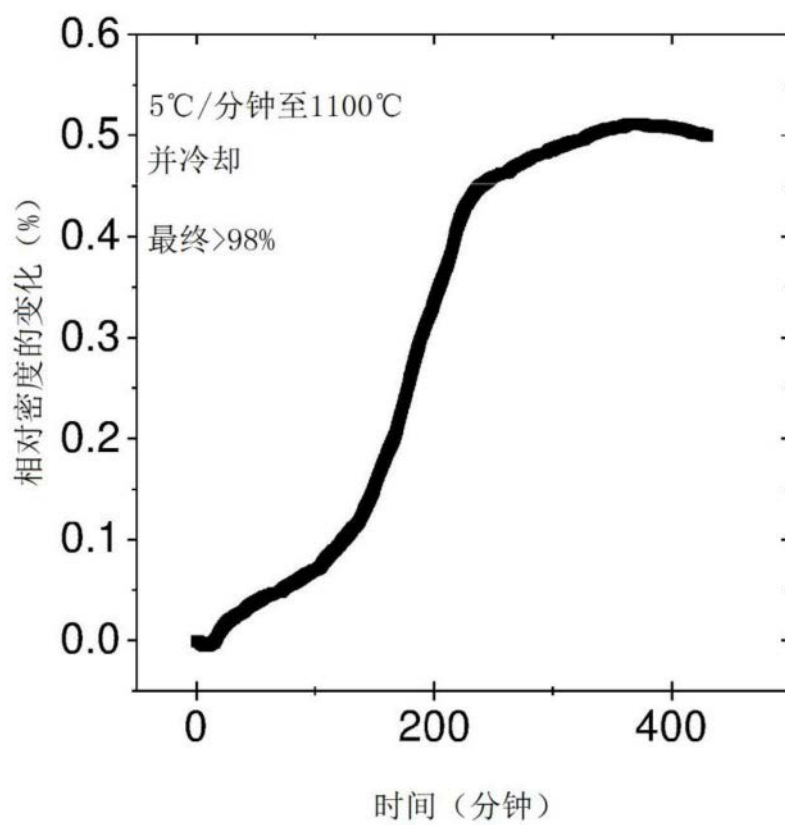


图18A

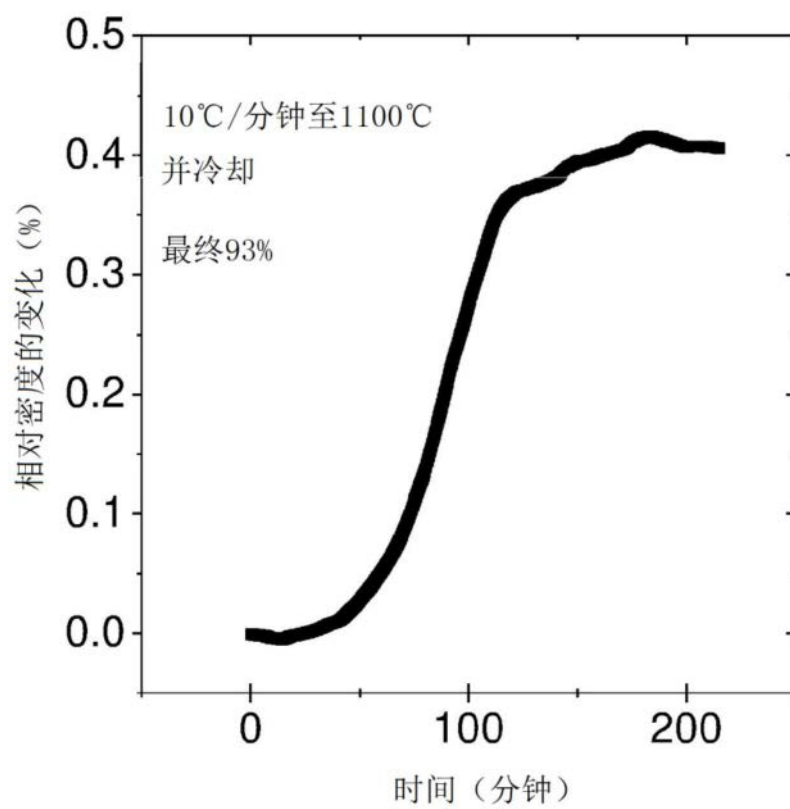


图18B

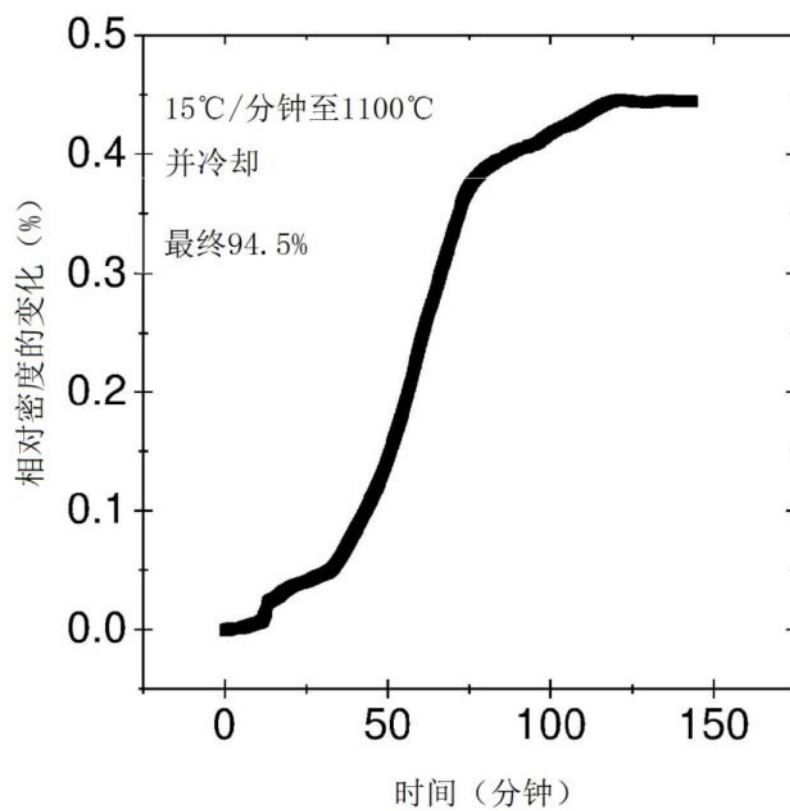


图18C

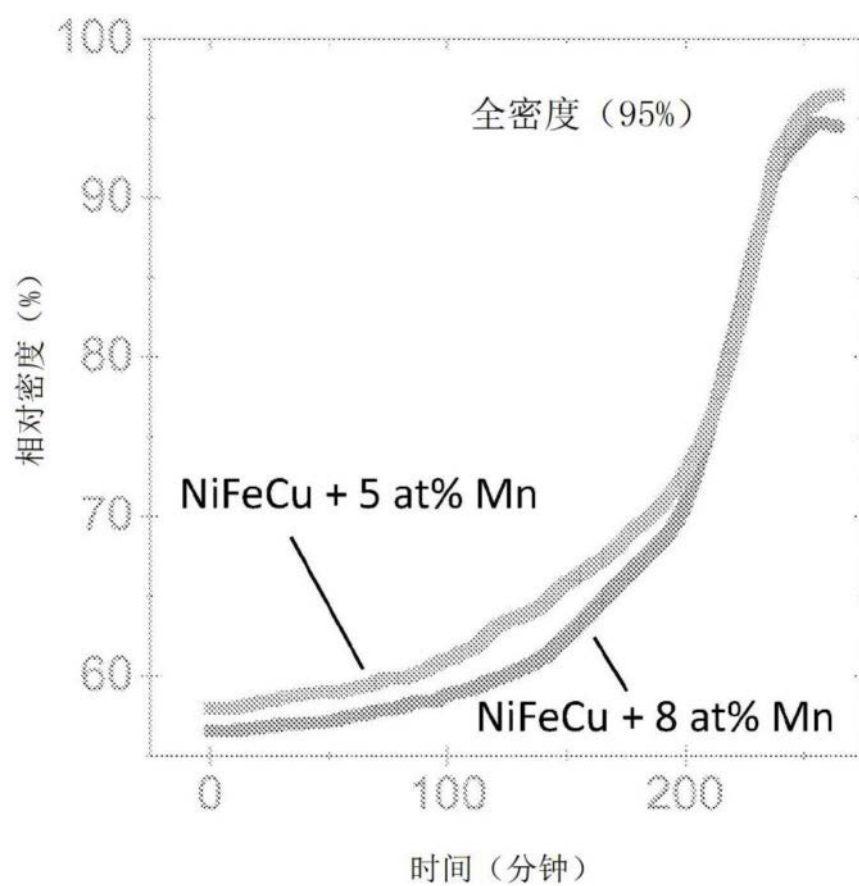


图19

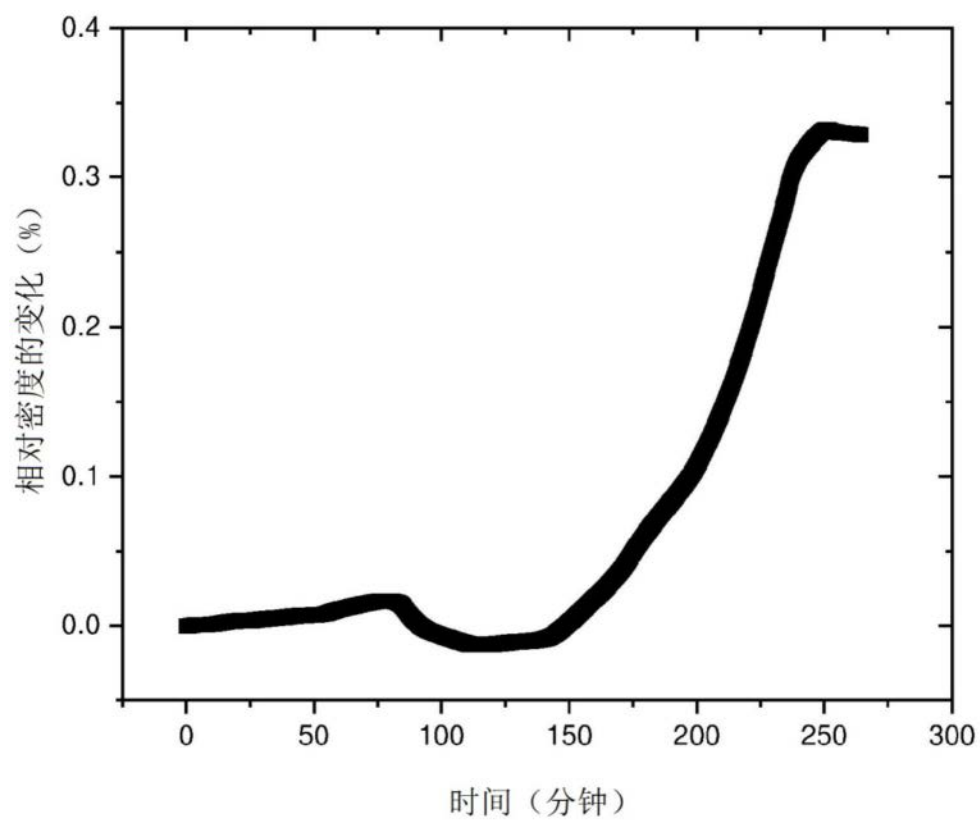


图20

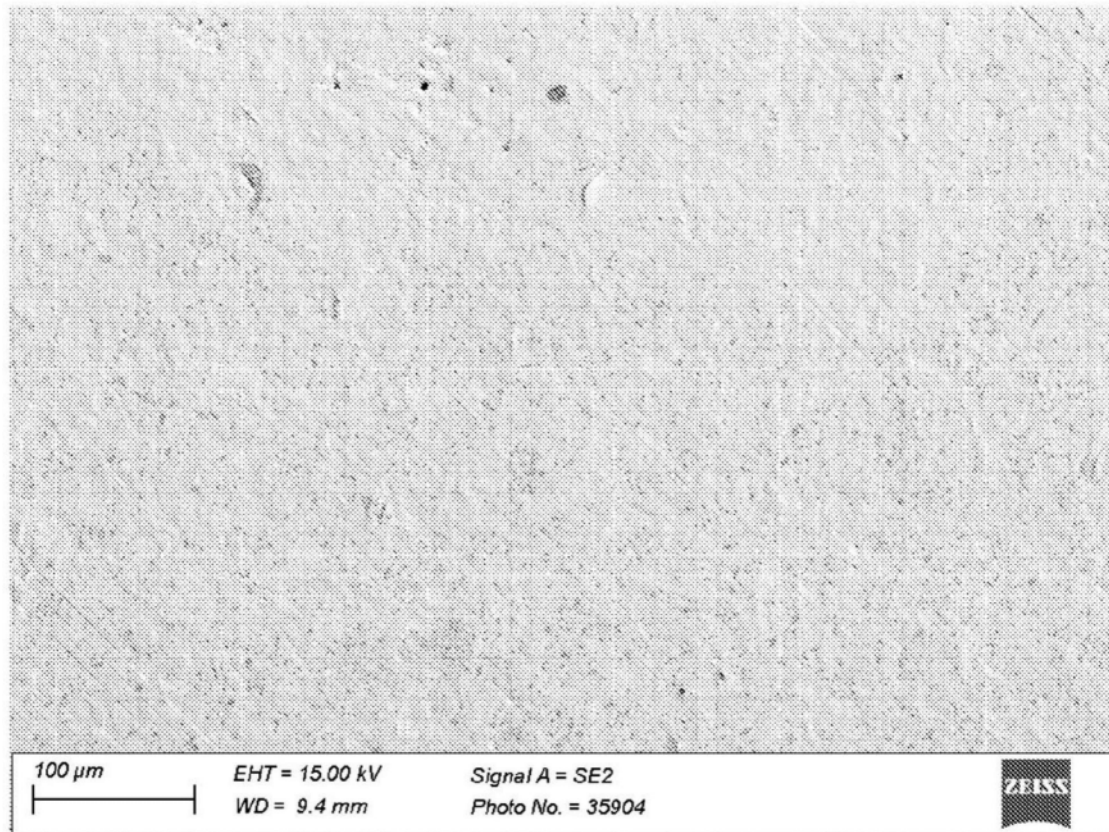


图21

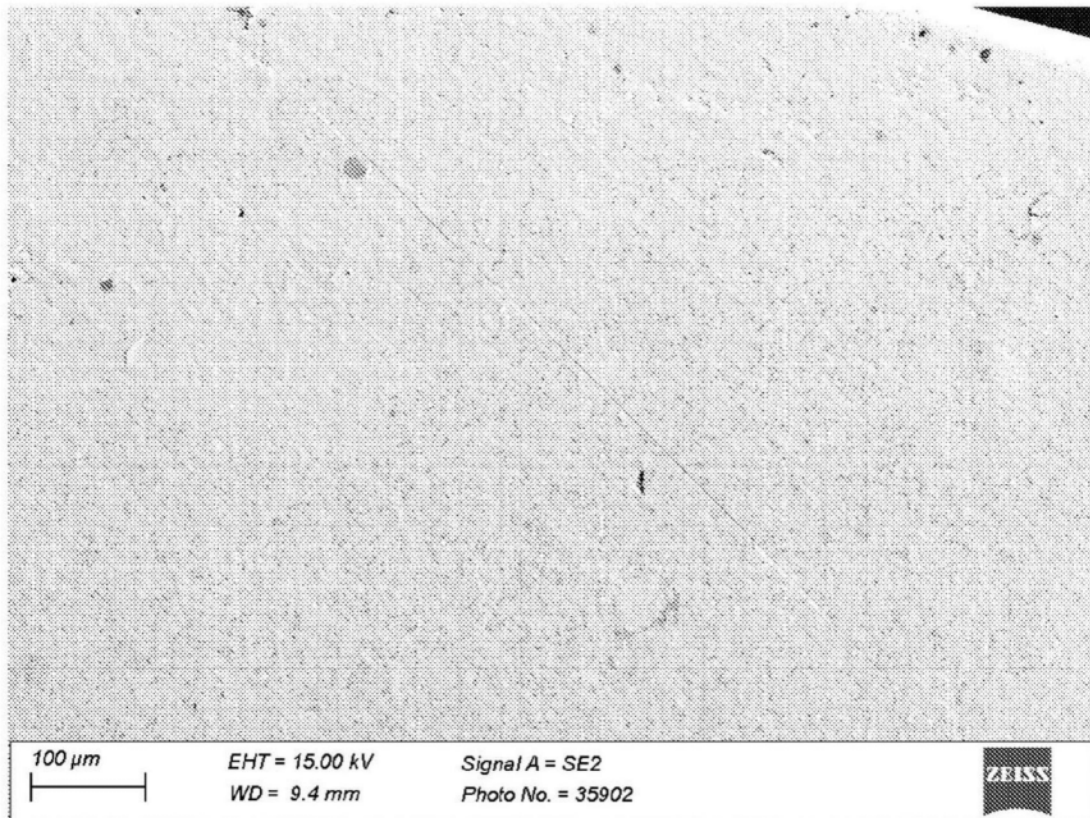


图22

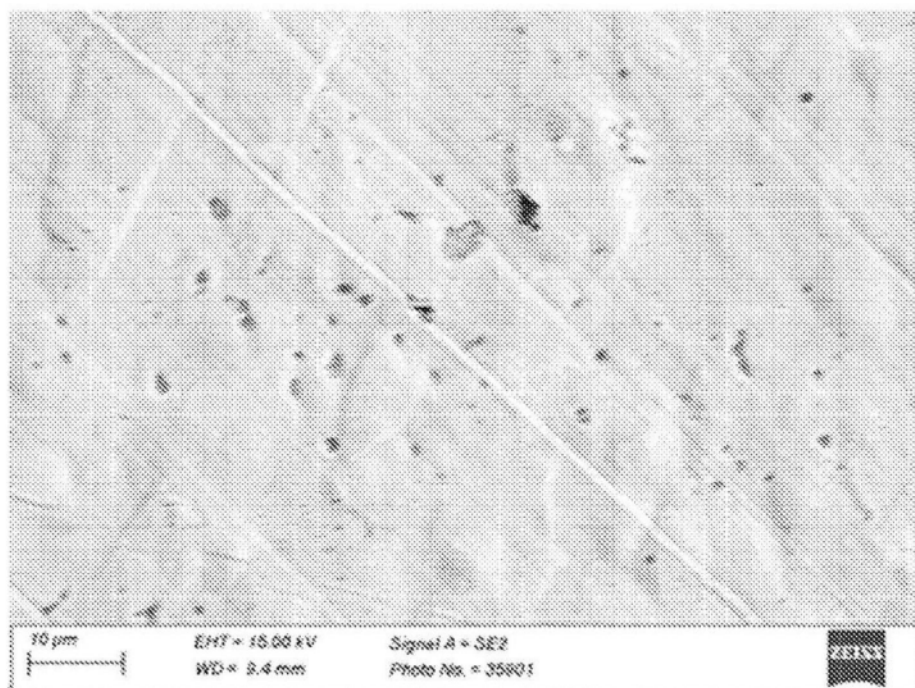


图23

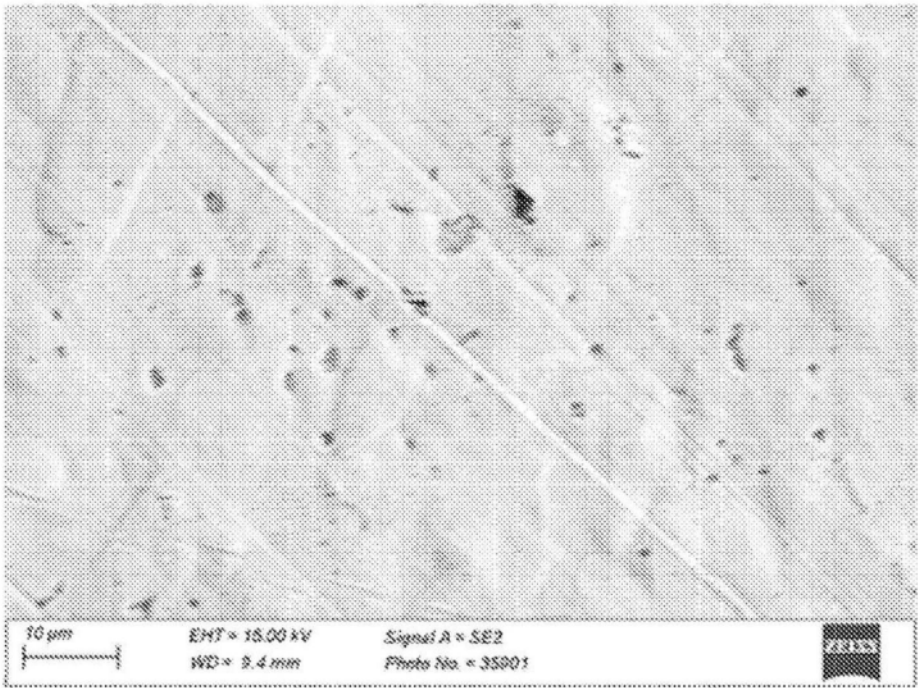


图24

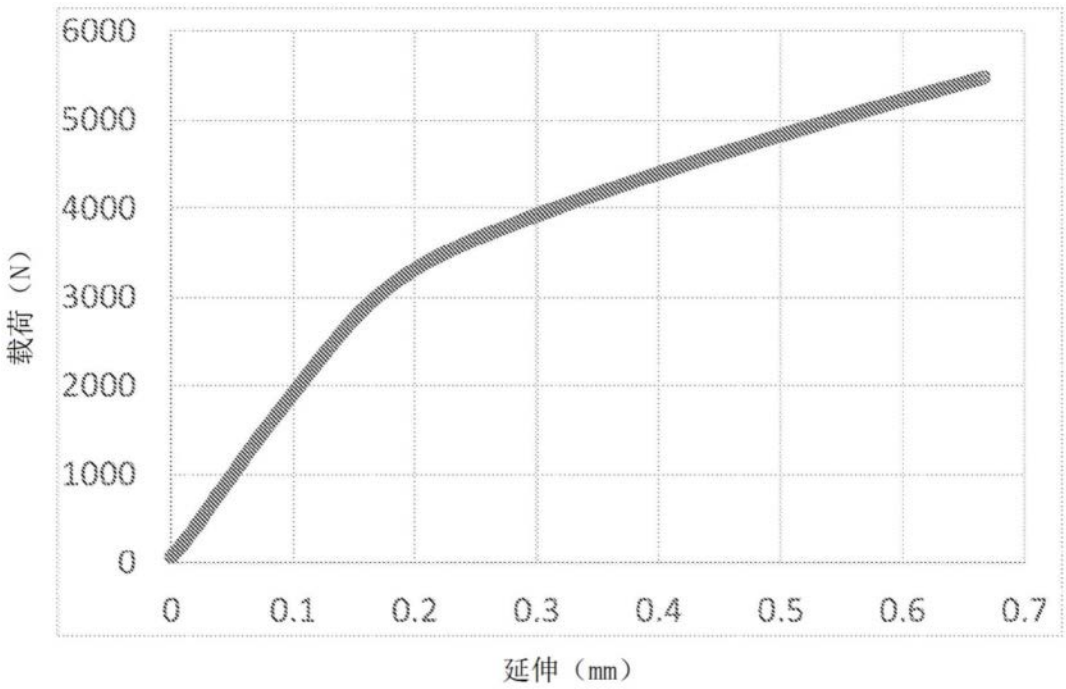


图25

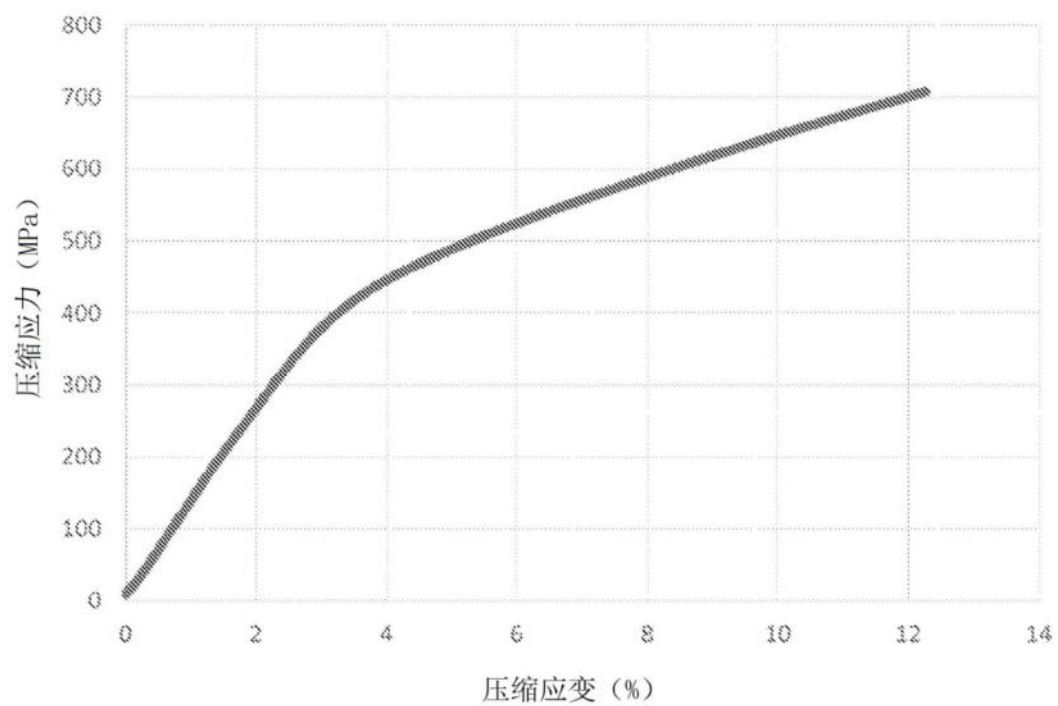


图26

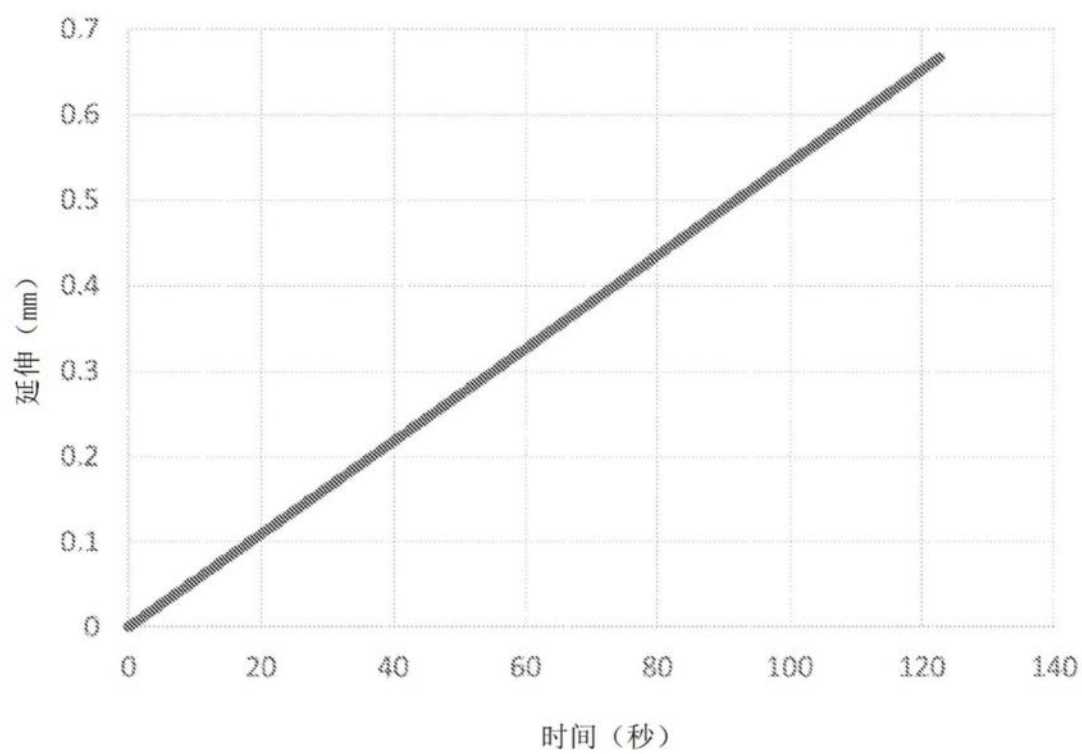


图27

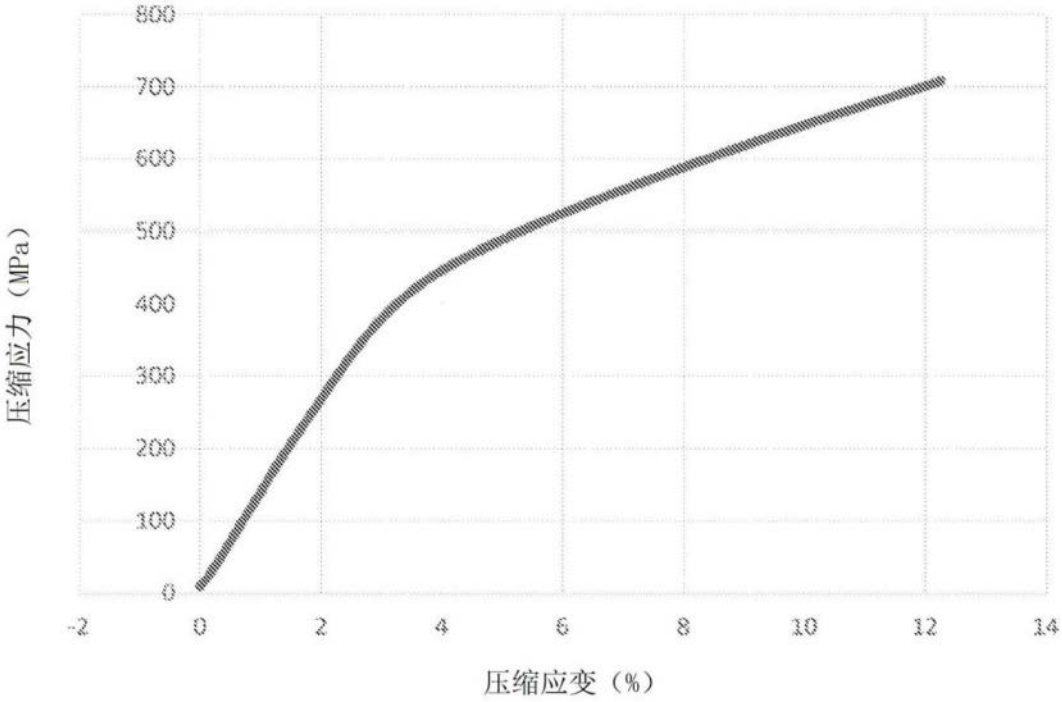


图28