

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H05B 3/12 (2006.01)

C22C 38/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01104996.0

[45] 授权公告日 2006 年 5 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1256004C

[22] 申请日 1996.4.19 [21] 申请号 01104996.0
分案原申请号 96105132.9

[30] 优先权

[32] 1995.4.20 [33] US [31] 08/426,006

[71] 专利权人 菲利普莫里斯美国公司

地址 美国 弗吉尼亚州

[72] 发明人 M·R·哈佳里宫

G·S·弗莱希豪尔 S·C·迪威

V·K·斯卡 A·C·利利

审查员 徐红岗

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 龙传红

权利要求书 2 页 说明书 39 页 附图 27 页

[54] 发明名称

由铁铝金属化合物合金制成的电阻加热元件

[57] 摘要

公开了一种由铁铝金属化合物合金制成的电阻加热元件，包括(以重量计)，大于4%Al，≤1%Cr和有效量的Zr，其量足以形成沿垂直于加热元件一个裸露表面取向的氧化锆肋条，并在从室温到超过500℃的热循环中能钉扎加热元件表面的氧化物。还公开了一种电阻加热元件的粉末冶金制备方法。

1.一种由铁铝金属化合物合金制成的电阻加热元件，按重量计包括，大于 4% Al, ≤1% Cr, 和有效量的 Zr, 其量足以形成沿垂直于加热元件一个裸露表面取向的氧化锆肋条，并在从室温到超过 500°C 的热循环中能钉扎加热元件表面的氧化物。

2.根据权利要求 1 的电阻加热元件，其中该合金是无 Cr, 无 Mn, 无 Si 和/或无 Ni.

3.根据权利要求 1 或 2 的电阻加热元件，其中，该合金具有无奥氏体的铁素体微观结构。

4.根据权利要求 1 或 2 的电阻加热元件，其中，该合金按重量计包括 ≤30% 的电绝缘和/或导电的共价陶瓷颗粒或纤维。

5.根据权利要求 1 或 2 的电阻加热元件，其中，该合金不含陶瓷颗粒。

6.根据权利要求 1 或 2 的电阻加热元件，其中该合金包括 0.2-2.0% 的 Mo 和 0.001-0.1% 的 B。

7.根据权利要求 1 的电阻加热元件，其中该合金按重量计包括 ≤2% Mo, ≤2% Ti, ≤1% Zr, ≤2% Si, ≤30% Ni, ≤0.5% Y, ≤0.1% B, ≤1% Nb 和 ≤1% Ta。

8.根据权利要求 1 的电阻加热元件，其中该合金按重量计基本组成为 20.0 - 31.0 % Al, 0.05-0.15% Zr, ≤0.1% B, 0.01-0.1% C, 余量为 Fe.

9.根据权利要求 1 的电阻加热元件，其中该合金按重量计基本组成为 14.0-20.0%Al, 0.3-1.5%Mo, 0.05-1.0%Zr, ≤0.1%C, ≤0.1% B, ≤2% Ti, 余量为 Fe.

10.根据权利要求 1 的电阻加热元件，其中该合金按重量计基本组成为 20.0-31.0%Al, 0.3-0.5%Mo, 0.05-0.3%Zr, ≤0.1% B, ≤0.1% C, ≤0.5% Y, 余量为 Fe.

11.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，其室温电阻率为 $80 - 400\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

12.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，其中，当合金加上达到 10 伏的电压，并通以达到 6 安的电流时，该元件在 1 秒钟之内加热到 900°C 。

13.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，当在空气中加热至 1000°C 3 小时时，该元件表现出小于 4% 的增重。

14.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，当通过室温至 900°C 之间的一个热循环时，该元件的电阻为 0.5 至 7 欧姆。

15.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，当通过室温至 900°C 之间的一个热循环时，该元件具有 $80 - 200\Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

16.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，其中该合金的室温面压缩率至少 14%，室温伸长率至少 3%，室温屈服强度至少 350MPa ，并且室温抗拉强度至少 560MPa 。

17.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，其中该合金 800°C 下的高温面压缩率至少为 30%， 800°C 下的高温伸长率至少为 30%， 800°C 下的高温屈服强度至少 50MPa ，并且 800°C 下的高温抗拉强度至少 70MPa 。

18.根据权利要求 1, 2 或 7 至 10 中任一项的电阻加热元件，其中，当从室温加热至 1000°C ，每次循环为 0.5 至 5 秒，该元件表现出 10,000 次以上循环不裂的耐热疲劳性。

由铁铝金属化合物合金制成的电阻加热元件

本申请是申请日为 1996 年 4 月 19 日、申请号为 96105132.9、发明创造名称为“用作电阻加热元件的铁铝金属化合物”的中国发明专利申请的分案申请。

在本专利中，美国政府有根据美国能源部和 Martin Matietta Energy Systems, Inc. 之间的合同 No.DE - AC05 - 84OR21400 规定的权利。

本专利是 1994 年 12 月 29 日提出的共有的美国专利申请序列号 No.08/369, 952 的部分继续。同时提出的美国专利申请题目为“**Heater For Use In An Electrical Smoking System**”(PM1768)。

技术领域

本发明涉及用作电阻加热元件的含铝铁基合金。

背景技术

含铝铁基合金可以具有有序的和无序的体心晶体结构，例如，具有金属间合金化合物组成的铁铝金属化合物合金含有各种原子比的铁和铝，如 Fe_3Al , FeAl , FeAl_2 , FeAl_3 , 和 Fe_2Al_5 。在美国专利 Nos: 5, 320, 802; 5, 158, 744; 5, 024, 109; 和 4, 961, 903 中提出 Fe_3Al 金属间铁铝化合物具有体心立方有序晶体结构。这样的有序晶体结构一般含有 25 到 40 原子 % 的 Al 和如 Zr, B, Mo, C, Cr, V, Nb, Si 和 Y 等合金添加剂。

在美国专利 5, 238, 645 中提出了一种具有无序体心晶体结构的铁铝化合物合金，其中，该合金包括（以重量 % 计），8 - 9.5Al, ≤ 7Cr, ≤ 4Mo, ≤ 0.05C, ≤ 0.5Zr 和 ≤ 0.1Y，优选的是 4.5 - 5.5Cr, 1.8 - 2.2Mo, 0.02 - 0.032C 和 0.15 - 0.25Zr。除了三种分别含有 8.46, 12.04 和 15.90wt % Al 的二元合

金以外，在美国专利 5， 238， 645 中提出的所有的具体合金组成都包括最小量为 5wt % 的 Cr。此外，美国专利 5， 238， 645 说明这些合金元素可改善强度，室温延展性，高温抗氧化性，耐水侵蚀性和抗点蚀性。美国专利 5， 238， 645 没有涉及电阻加热元件，也没有提到耐热疲劳性，电阻率或高温抗熔垂性等性能。

在美国专利 3， 026， 197 和加拿大专利 648， 140 中提出含有 3 – 18wt % Al, 0.05 – 0.5wt% Zr, 0.01-0.1wt% B 和任选的 Cr, Ti 和 Mo 的铁基合金。说明了 Zr 和 B 可使晶粒细化，优选的 Al 含量是 10 – 18wt %，并提出这些合金具有抗氧化性和可加工性。然而，象美国专利 5， 238， 645 一样，美国专利 3， 026， 197 和加拿大专利 648， 140 没有涉及电阻加热元件，也没有提到耐热疲劳性，电阻率或高温抗弯性等性能。

美国专利 3,676,109 提出了含有 3 – 10wt % Al, 4 – 8wt % Cr, 约 0.5wt % Cu, 小于 0.05wt % 的 C, 0.5 – 2wt % Ti 和任选的 Mn 和 B 的一种铁基合金。美国专利 3, 676, 109 提出铜改善抗点蚀性，Cr 避免脆性，Ti 提供沉淀硬化。美国专利 3, 676, 109 说明该合金用于化学处理设备。在美国专利 3, 676, 109 中提出的所有具体实施例包括 0.5wt % Cu 和至少 1wt % Cr，优选的合金含有总量至少为 9wt% 的 Al 和 Cr，Cr 或 Al 的最小量至少 6wt%，Al 和 Cr 含量差小于 6wt%。但是，象美国专利 5， 238， 645 一样，美国专利 3， 676， 109 没有涉及电阻加热元件，也没有提到的耐热疲劳性，电阻率或高温抗熔垂性等性能。

在美国专利 1， 550， 508； 1， 990， 650； 2， 768， 915 中和在加拿大专利 648， 141 中提出了用作电阻加热元件的含铝铁

基合金.在美国专利 1, 550, 508 中提出的合金包括 20wt%Al, 10wt%Mn 的合金; 12 - 15wt%Al,6-8wt%Mn 的合金; 或 12 - 16wt%Al, 2 - 10wt%Cr 的合金. 在美国专利 1, 550, 508 中提出的所有具体实施例包括至少 6wt%Cr 和至少 10wt%Al. 在美国专利 1, 990, 650 中提出的合金包括 16 - 20wt%Al,5-10wt%Cr, < 0.05wt%C, < 0.25wt%Si,0.1-0.5wt%Ti, < 1.5wt%Mo 和 0.4-1.5wt%Mn, 唯一的具体实施例包括 17.5wt%Al,8.5wt%Cr,0.44wt%Mn,0.36wt%Ti,0.02wt%C 和 0.13wt%Si. 在美国专利 2, 768, 915 中提出的合金包括 10 - 18wt%Al,1 - 5wt%Mo,Ti,Ta,V,Cb,Cr,Ni,B 和 W, 唯一的具体实施例包括 16wt%Al 和 3wt%Mo. 在加拿大专利中提出的合金包括 6 - 11wt%Al,3 - 10wt%Cr, < 4wt%Mn, < 1wt%Si, < 0.4wt%Ti, < 0.5wt%C,0.2-0.5wt%Zr 和 0.05-0.1wt%B, 唯一的具体实施例包括至少 5wt%Cr.

在美国专利 5, 249, 586 和美国专利申请 07/943,504,08/118,665,08/105,346 和 08/224, 848 中提出了各种材料的电阻加热器.

美国专利 4, 334, 923 提出了含有 < 0.05 % C, 0.1-2%Si,2-8%Al,0.02-1%Y,<0.009%P,<0.006%S 和 < 0.009 % O 的用于催化转化器的一种可冷轧的抗氧化铁基合金.

美国专利 4, 684, 505 提出了含有 10 - 22 % Al,2 - 12 % Ti,2-12%Mo,0.1-1.2%Hf, < 1.5%Si, < 0.3%C, < 0.2%B, < 1.0%Ta, < 0.5%W, < 0.5%V, < 0.5%Mn, < 0.3%Co, < 0.3%Nb, 和 < 0.2 % La 的耐热铁基合金. 该专利公开的一种具体合金

含 16 % Al, 0.5% Hf, 4% Mo, 3% Si, 4% Ti 和 0.2 % C.

日本专利申请公开 53 - 119, 721 提出了具有良好可加工性的耐磨损，高透磁率的一种合金，含有 1.5-17% Al, 0.2-15% Cr 和总量为 0.01-8% 的任选的

<4% Si, <8% Mo, <8% W, <8% Ti, <8% Ge, <8% Cu, <8% V, <8 % Mn, <8% Nb, <8% Ta, <8% Ni, <8% Co, <3% Sn, <3% Sb, <3% Be, <3% Hf, <3% Zr, <0.5% Pb, 和 <3% 的稀土金属。除了一种 16 % Al，其余为 Fe 的合金外，在日本专利申请公开 53 - 119, 721 中提出的所有具体实施例包括至少 1 % Cr，除了一种 5 % Al, 3 % Cr，其余为 Fe 的合金以外，在日本专利申请公开 53 - 119, 721 中的其余实施例包括 > 10% Al。

由 J.R.Knibloe 等人 1990 年在 Advances in Powder Metallurgy, Vol.2 中 219 - 231 页发表的题为 “Microstructure And Mechanical Properties of P/M Fe₃Al Alloys” 的文章提出了用惰性气体雾化制备含有 2 和 5 % Cr 的 Fe₃Al 的粉末冶金过程。该文中解释了 Fe₃Al 合金在低温下具有 DO₃ 结构，在约 550 °C 以上转变为 B₂ 结构。为了制造板材，把粉末封装在低碳钢中，抽真空并在 1000 °C 热挤压到面压缩率为 9 : 1。从钢套中移出后，热挤压的合金在 1000 °C 热锻到 0.340 (8.636mm) 英寸厚，在 800 °C 轧制成约 0.10 英寸 (2.54mm) 厚的板材，在 650 °C 精轧到 0.030 英寸 (0.762mm)。根据该文，雾化的粉末一般是球形的，提供了密实的挤压块，通过使 B₂ 结构的量达到最大，可取得接近 20 % 的室温延展性。

V.K.Sikka 在 1991 年出版的 Mat.Res.Symp.Proc., Vol.213 中第

901 - 906 页发表的题为 “ Powder Processing of Fe₃Al-Based Iron-Aluminide Alloys,” 的文章提出了含 2 和 5 % Cr 的可制成板材的 Fe₃Al 基铁铝金属化合物粉末的一个制备方法。该文说明了用氮气气体雾化和氩气气体雾化制备粉末。氮气雾化的粉末具有较低的氧 (130ppm) 和氮 (30ppm)。为了制造板材，把粉末封装在低碳钢内；在 1000 °C 热挤压到面压缩率为 9:1。热挤压的氮气气体雾化的粉末晶粒尺寸为 30 μ m。除去钢套并在 1000 °C 烧造棒材 50 %，在 850 °C 轧制 50 %，在 650 °C 精轧 50 % 成为 0.76mm 的板材。

由 V.K.Sikka 等人在 1990 Powder Metallurgy conference Exhibition in Pittsburgh,PA 第 1 - 11 页发表的题为 “ Powder Production,Processing, and Properties of Fe₃Al ” 的论文提出通过在保护气氛下熔融组分金属，使金属通过计量喷嘴，用氮气雾化气体与熔体流碰撞来雾化熔体，从而制得 Fe₃Al 粉末的一种方法。该粉末具有低的氧含量 (130ppm) 和氮含量 (30ppm) 而且是球形的。把粉末充填在 76mm 的低碳钢套中，抽真空，在 1000 °C 加热 1½ 小时，把钢套挤压通过一个 25mm 的模嘴产生 9:1 的面压缩率，得到一个挤压出的棒材。挤压的棒材的晶粒尺寸是 20 μ m。除去钢套，在 1000 °C 烧造 50 %，850 °C 轧制 50 %，在 650 °C 精轧 50 %，生产出 0.76mm 厚的板材。

在美国专利 4, 391, 634 和 5, 032, 190 中提出了氧化物弥散强化的铁基合金。美国专利 4, 391, 634 提出了含 10 - 40 % Cr, 1 - 10 % Al 和 < 10 % 氧化物弥散物的不含钛的合金。美国专利 5, 032, 190 提出了从含有 75 % Fe, 20%Cr, 4.5%Al, 0.5%Ti 和 0.5 % Y₂O₃ 的合金 MA956 制造板材的

方法。

A.LeFort 等人在 1991 年 6 月 17 - 20 日在 Sendai,Japan 召开的学术会议 “the Proceedings of International Symposium on Intermetallic Compounds-Structure and Mechanical Properties(JIMIS-6) 中第 579 - 583 页发表的题为 “Mechanical Behavior of FeAl₄₀ Intermetallic Alloys” 的论文中提出了添加硼, 锆, 铬和铈的 FeAl 合金 (25wt%Al) 的各种性质。通过真空浇注并在 1100 °C 挤压或在 1000 °C 和 1100 °C 压制制得该合金。该文解释了 FeAl 化合物优异的抗氧化性和抗硫化性是由于高的 Al 含量和 B2 有序结构的稳定性。

D.Pocci 等人在 1993 年 2 月 27 日 - 3 月 3 日在 San Francisco,California 召开的学术会议(“ Processing,Properties and Applications of Iron alumimides ”) Minerals, Metals and Materials Society Conference (1994 TMS Conference) 中第 19 - 30 页发表的题为 “ Production and Properties of CSM FeAl Intermetallic Alloys ” 的论文中提出了用不同技术制备的 Fe₄₀Al 金属间化合物的各种性能, 这些技术如铸造和挤压, 粉末的气体雾化和挤压及粉末的机械合金化和挤压; 机械合金化用细氧化物弥散来强化材料。该文表明制造的合金具有 B2 有序晶体结构, Al 含量范围从 23 到 25wt % (约 40at %), 并含有合金添加剂 Zr,Cr,Ce,C,B 和 Y₂O₃。该文说明了这种材料是高温腐蚀环境下的结构材料的候选材料, 可以在热机, 喷气发动机的压缩器, 煤的气化工厂和石油化工中找到用途。

J.H.Schneibel 在 1994 TMS Conference 的 329-341 页发表的题

为“Selected Properties of Iron Aluminides”的论文中提出了铁铝金属化合物的性能。该文报导了各种 FeAl 组合物的熔化温度，电阻率，热导率，热膨胀和力学性能等性能。

J.Baker 在 1994 TMS Conference 的 101 – 115 页发表的题为“Flow and Fracture of FeAl,” 的论文中提出了 B2 结构 FeAl 化合物的流动和断裂的综述。该文说明以前的热处理强烈影响 FeAl 的力学性能，在升温退火后的较高的冷却速度由于产生多余的空位提供了较高的室温屈服强度和硬度但延展性较低。关于这样的空位，该文表明溶质原子的存在趋于减缓保留下来的空位的作用，长时间退火可用于除去过多的空位。

D.J.Alexander 在 1994 TMS Conference 的 193 – 202 页发表的题为“Impact Behavior of FeAl alloy FA-350”的论文中提出了铁铝金属化合物合金 FA – 350 的冲击和抗拉性能。FA – 350 合金包括（以原子%计）35.8 % Al, 0.2% Mo, 0.05% Zr 和 0.13% C。

C.H.Kong 在 1994 TMS Conference 的 231 – 239 页发表的题为“The Effect of Ternary Additions on the Vacancy Hardening and Defect Structure of FeAl.” 添加剂对 FeAl 合金的影响。该文表明这种 B2 结构的 FeAl 化合物表现出低的室温延展性和在 500 °C 以上的不能接受的低的高温强度。该文表明室温脆性是由高温热处理后留下来的高浓度空位引起的。该文讨论了如 Cu, Ni, Co, Mn, Cr, V 和 Ti 等各种三元合金添加剂以及高温退火和随后进行的低温消除空位的热处理的作用。

发明内容

本发明提供了用作电阻加热元件的一种含铝铁基合金。该合金改善了室温延展性，耐热氧化性，耐循环疲劳性，电阻率，低温强

度和高温强度和/或高温抗熔垂性。此外，优选地该合金具有低的热扩散性。

根据本发明的加热元件含有（以重量%计），大于4%Al,≤1%Cr,和有效量的Zr，其量足以形成沿垂直于加热元件一个裸露表面取向的氧化锆肋条，并在从室温到超过500°C的热循环中能钉扎加热元件表面的氧化物。

根据本发明的加热元件可以含有（以重量%计）超过4%Al,≥0.1%的氧化物弥散相颗粒或≤1%Cr和>0.05%Zr或ZrO₂的垂直于加热元件的一个裸露表面定向的肋条（Stringer）。该合金可以含有（以重量%计），14-32%Al,≤2.0%Ti,≤2.0%Si,≤30%Ni,≤0.5%Y,≤1%Nb,≤1%Ta,≤10%Cr,≤2.0%Mo,≤1%Zr,≤1%C,≤0.1%B,≤30%氧化物弥散相,≤1%稀土金属,≤1%氧,≤3%Cu,其余为Fe.

根据本发明的各个优选的方面，该合金可以是无Cr的，无Mn的，无硅的，和/或无Ni的。优选的是该合金具有完全铁素体的无奥氏体的微观结构，其中可以任选地含有按重量计≤30%的电绝缘的和/或导电的陶瓷颗粒如Al₂O₃, Y₂O₃, SiC, SiN, AlN, 等。优选的合金包括20.0-31.0%Al, 0.05-0.15%Zr, ≤0.1%B和0.01-0.1%C的合金；14.0-20.0%Al, 0.3-1.5%Mo, 0.05-1.0%Zr和≤0.1%C, ≤0.1%B和≤2.0%Ti的合金；和20.0-31.0%Al, 0.3-0.5%Mo, 0.05-0.3%Zr, ≤0.1%C, ≤0.1%B和≤0.5%Y的合金。

电阻加热元件可以用于如加热器，烘炉，点火器，电点烟系统（electrical cigarette smoking system）的加热元件等产品，其中该合金具80-400 μΩ•cm的室温电阻率，优选的是90-200 μΩ•cm。优选的是当电压达到10伏，电流达到6安时，该合金在1秒内加热到900°C。当在空气中加热到1000°C 3个小时时，优选的是该合金表现出小于4%的增重，更优选的是小于2%。该合金可以有小于0.05欧姆的接触电阻，通过在室温至900°C之间的一个

热循环。总加热电阻在 0.5 到 7 范围内，优选的是 0.6 到 4 欧姆。

当从室温到 1000 °C 脉冲加热 0.5 到 5 秒时，优选的是该合金表现出超过 10,000 次循环不裂的耐热疲劳性。

关于机械性能，该合金有高的强度重量比（即，高比强度）且表现出至少 3% 的室温伸长率。例如，该合金可以表现出至少 14% 的室温面压缩率，和至少 15% 的室温伸长率。优选的是该合金表现出至少 50ksi (350MPa) 的室温屈服强度和至少 80ksi (560MPa) 的室温抗拉强度。关于高温性能，优选的是该合金表现出在 800 °C 有至少 30% 的高温面压缩率，在 800 °C 有至少 30% 的高温伸长率在 800 °C 有至少 7ksi (50MPa) 的高温屈服强度，在 800 °C 有至少 10ksi (70MPa) 的高温抗拉强度。

根据本发明的一个方面，从一种铁铝金属化合物合金制得的一种电阻加热元件包括（以重量%计）超过 4% Al 而且 Zr 的量可以有效地在室温和超过 500 °C 的温度之间进行热循环时，形成垂直于加热元件的一个裸露表面的氧化锆肋条和在加热元件表面形成针状表面氧化物。

根据本发明的另一个方面，一种铁基合金的电阻加热元件包括（以重量百分数计）超过 4% Al 和至少 0.1% 的氧化物弥散相，以离散的氧化物弥散相颗粒存在的氧化物尺寸为 0.01 到 0.1 μm, 总量最高达到 30%，弥散相颗粒由 Al_2O_3 和 Y_2O_3 等氧化物组成。

本发明还提供了制备适用于电阻加热元件的合金的一个方法。该方法包括用水雾化含铝铁基合金形成氧化物涂覆的粉末并在粉末上形成氧化物涂层，使一定量的粉末成形为坯体，使坯体产生足够大的变形使氧化物涂层破碎成颗粒，把氧化物颗粒分散在塑性

变形坯体内作为肋条。根据该方法的各个方面，把粉末放在金属套内，用所述粉末密封该金属套可以形成坯体，另外，把粉末与粘合剂混合形成粉末混合物可以形成坯体。通过热挤压该金属套形成挤压件或挤压粉末混合物形成挤压件可以进行变形工序。挤压件可以冷轧和/或烧结。铁基合金可以是二元合金并且粉末可以含有超过0.1wt%的氧。例如，氧含量可以是0.2 - 5%，优选的是0.3 - 0.8%。为了提供当电压达到10伏，电流达到6安时在不到1秒内可以加热到900℃的电阻加热元件，优选的是塑性变形的坯体有80 - 400 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的室温电阻率。由于粉末的水力雾化，粉末形状是不规则的，氧化物颗粒基本由 Al_2O_3 组成。粉末可以有任何合适的颗粒尺寸如5 - 30 μm 。

电阻加热材料可以用各种方法制造。例如，原始配料可以在热机械加工材料（如热挤压）之前与烧结助剂混合。材料可以通过混入在烧结工序中反应形成绝缘的和/或导电的金属化合物的元素制得。例如，原始配料可以包括Mo,C和Si等元素，Mo,C和Si在烧结工序中形成 MoSi_2 和 SiC 。材料可以通过机械合金化和/或混合预合金粉末制得，这种预合金粉末含有纯金属或Fe、Al、合金元素的化合物和/或元素周期表中IVb族，Vb族和VIb族的元素等金属元素的碳化物，氮化物，硼化物，硅化物和/或氧化物。碳化物可以包括Zr,Ta,Ti,Si,B等的碳化物，硼化物可以包括Zr，Ta，Ti,Mo等的硼化物，硅化物可以包括Mg,Ca,Ti,V,Cr,Mn,Zr,Nb,Mo,Ta,W等的硅化物，氮化物可以包括Al,Si,Ti,Zr等的氮化物，氧化物可以包括Y,Al,Si,Ti,Zr等的氧化物。在FeAl合金是用氧化物弥散强化的情况下，氧化物可以加到粉末混合物中或通过向熔融金属熔体中

加入纯金属（如 Y），而 Y 可在熔融浴内，或在熔融金属雾化成为粉末和/或通过后续的粉末处理过程中被氧化而原位形成氧化物。

本发明还提供了制备电阻加热元件的一个粉末冶金方法，该方法是雾化含铝铁基合金，使一定量粉末成形为坯体，使坯体变形成电阻加热元件。把粉末放在金属套中，用里边粉末密封然后对金属套进行热等静压可以制得坯体。坯体也可以用注浆法形成，其中粉末与粘合剂混合形成粉末混合物。变形工序可以用各种方法进行，例如用冷等静压或挤压该坯体。该方法还可以包括轧制该坯体并在惰性气氛中烧结粉末，优选的是在氢气氛中。如果压制粉末，优选的是把粉末压制到至少 80 % 的密度以提供不大于 20 %（以体积计）的气孔率，优选的是至少 95 % 的密度且气孔率不大于 5 %。粉末可以有各种形状，例如不规则的形状或球形。

附图说明

图 1 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的室温性能的影响。

图 2 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的室温和高温性能的影响。

图 3 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的高温拉伸应力的影响。

图 4 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的断裂（蠕变）应力的影响。

图 5 表示 Si 含量的变化对含铝和硅的铁基合金的室温抗拉性能的影响。

图 6 表示 Ti 含量的变化对含 Al 和 Ti 的铁基合金的室温性能的影响。

图 7 表示 Ti 含量的变化对含 Ti 铁基合金的蠕变断裂性能的影

响。

图 8a-b 表示放大倍数分别为 200 和 1000 时的气体雾化的 Fe_3Al 粉末的形貌。

图 9a-b 表示放大倍数分别为 50 和 100 时的水雾化的 Fe_3Al 粉末的形貌。

图 10a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时在含 16wt % Al、余量为铁的铁铝金属化合物的水雾化粉末的挤压棒材上，未腐蚀的纵向断面上存在的氧化物肋条。

图 11a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时经过侵蚀的，靠近边缘的纵向断面上的图 10 的挤压棒材的微观结构；

图 12a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的挤压棒材在经过侵蚀后靠近中心的纵向剖面；

图 13a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时未侵蚀的横断面上的图 10 的挤压棒材。

图 14a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时经过侵蚀的横断面的图 10 的挤压棒材。

图 15a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时经过侵蚀的靠近中心横断面的图 10 的挤压棒材。

图 16a-d 表示了图 10 的挤压棒材的显微照片，其中图 16a 表示氧化物形貌的背散射电子像，图 16b 表示的是铁的图形、其中暗的区域是铁含量低的区域，图 16c 是铝的图形，表示的区域铁含量低铝含量高，图 16d 表明其浓度的氧的图形，其中铝含量高铁含量低。

图 17a-c 表示合金 23, 35, 46 和 48 的屈服强度，最大抗拉强度和总的伸长率。

图 18a-c 表示商业合金 Haynes 214 和合金 46 和 48 的屈服强度，最大抗拉强度和总伸长率。

图 19a-b 表示对于合金 57, 58, 60 和 61 在伸长应变速率分别为 $3 \times 10^{-4}/s$ 和 $3 \times 10^{-2}/s$ 时的最大抗拉强度，图 19c-d 表示对于合金 57, 58, 60 和 61 在应变速率分别为 $3 \times 10^{-4}/s$ 和 $3 \times 10^{-2}/s$ 时的到断裂的塑性伸长率。

图 20a-b 分别表示对于合金 46, 48 和 56 在 850 °C 时的屈服强度和最大抗拉强度与退火温度的函数关系。

图 21a - e 表示合金 35, 46, 48 和 56 的蠕变数据，其中图 21a 表示合金 35 在真空中 1050 °C 退火 2 小时后的蠕变数据，图 21b 表示合金 46 在 700 °C 退火 1 小时空冷后的蠕变数据，图 21c 表示合金 48 在真空中 1100 °C 退火 1 小时后的蠕变数据，其中试验在 800 °C, 1ksi (7MPa) 下进行。图 21d 表示图 21c 的试样在 800 °C, 3ksi (21MPa) 下试验的情况，图 21e 表示在真空中 1100 °C 退火 1 小时后，在 800 °C 3ksi (21MPa) 下试验的合金 56。

图 22a-c 表示合金 48, 49, 51, 52, 53, 54 和 56 的硬度 (Rockwell C) 值的图，其中图 22a 表示合金 48 的硬度与在 750 - 1300 °C 温度下退火 1 小时的温度的关系；图 22b 表示合金 49, 51 和 56 的硬度与 400 °C 下退火 0 - 140 小时的时间之间的关系；图 22c 表示合金 52, 53 和 54 的硬度与在 400 °C 下退火 0 - 80 小时的时间的关系。

图 23a-e 表示合金 48, 51 和 56 的蠕变应变数据与时间的关系图，其中图 23a 表示合金 48 和合金 56 在 800 °C 的蠕变应变的比较，图 23b 表示合金 48 在 800 °C 下的蠕变应变，图 23c 表示合金 48 在

1100 °C 退火 1 小时后在 800 °C, 825 °C 和 850 °C 时的蠕变应变, 图 22d 表示合金 48 在 750 °C 退火 1 小时后在 800 °C, 825 °C 和 850 °C 时的蠕变应变, 图 23e 表示合金 51 在 400 °C 退火 139 小时后在 850 °C 时的蠕变应变;

图 24a-b 表示合金 62 的蠕变应变数据与时间的关系图, 其中图 24a 表示板材形式的合金 62 在 850 °C 和 875 °C 蠕变应变的比较, 图 24b 表示棒材形式的合金 62 在 800 °C, 850 °C 和 875 °C 时的蠕变应变;

图 25a-b 表示合金 46 和 43 的电阻率与温度的关系图, 其中图 25a 表示合金 46 和 43 的电阻率, 图 25b 表示热循环对合金 43 的电阻率的影响。

具体实施方式

本发明涉及含有至少 4 % (以 wt% 计) 的铝的改进的含铝铁基合金, 其特征是 Fe_3Al 相具有 DO_3 结构或 FeAl 相具有 B2 结构。本发明的合金优选地是没有奥氏体微观结构的铁素体并且可能含有一种或多种合金元素, 这些合金元素选自钼, 钛, 碳, 及稀土金属如钇或铈, 硼, 铬, 氧化物如 Al_2O_3 或 Y_2O_3 和碳化物形成元素(如锆, 镍和/或钽), 这些碳化物形成元素是为了控制晶粒尺寸和/或沉淀强化并能与与碳结合在固溶体基质内形成碳化物相。

根据本发明的一个方面, Fe-Al 合金中的铝浓度可以在 14 到 32 % (以重量计, 名义组成) 的范围内, 当采用锻造或粉末冶金法时, 通过在大于约 700 °C (如 700 °C – 1100 °C) 的选定的温度下在合适的气氛下退火该合金, 然后随炉冷却, 空冷或油淬可以制得能提供理想水平上的选定的室温延展性的 Fe-Al 合金而能保持屈服强度和最大抗拉强度, 抗氧化性和抗水侵蚀性。

用于形成本发明的 Fe-Al 合金的合金组分的浓度在这里用名义重量百分数表示。然而，与这些合金中铝的名义重量相对应，合金中铝的实际重量至少为其 97 %。例如，在优选组成的铁铝合金中，如下而将要叙述的那样，名义为 18.46wt% 的铝可能提供实际为 18.27wt % 的铝，这大约是名义浓度的 99 %。

为了改善强度，室温延展性，抗氧化性，耐水侵蚀性，抗点蚀性，耐热疲劳性，电阻率，高温抗熔垂性或抗蠕变性及抗增重性能，本发明的 Fe-Al 合金可以用一种或多种选定的合金元素进行加工或合金化。各种合金添加剂和工艺的影响用附图，表 1 - 6 和下面的讨论说明。

根据本发明，可以提供用于电阻加热元件的含铝铁基合金。例如，本发明的合金可以用来制造加热元件，该加热元件在同时提出的美国专利申请中题为 “Heater For Use In An Electrical Smoking System” (PM1768) 有描述。然而这里提出的合金组合物可以用于其它用途，如用于热喷涂应用，其中该合金可用作抗氧化耐腐蚀涂层。同时该合金也可用在化学工业中用作耐腐蚀电极，炉子元件，化学反应器，耐硫化材料，耐腐蚀材料，输送煤浆或煤焦油的管子，催化转化器的基本材料，汽车发动机的排气管，多孔过滤器等。

根据本发明的一个方面，合金的几何形状可以根据公式 $R = \rho (L/W \times T)$ 变化以优化加热器的电阻，其中 R = 加热器的电阻， ρ = 加热器材料的电阻率， L = 加热器的长度， W = 加热器的宽度， T = 加热器的厚度。通过调整合金的铝含量，合金的工艺或在合金中加入的合金添加剂可以改变加热器材料的电阻率。例如，通

过在加热器材料中混入氧化铝颗粒可明显增大电阻率。该合金可以任选地包括其它陶瓷颗粒以增强抗蠕变性和/或热导率。例如，为了提供高达 1200 °C 的优良的抗高温蠕变性和优异的抗氧化性，加热器材料可以含有导电材料如过渡金属（Zr,Ti,Hf）的氮化物，过渡金属的碳化物，过渡金属的硼化物和 MoSi₂的颗粒或纤维。为了使加热器材料在高温下具有抗蠕变性并增大热导性和/或减小加热器材料的热膨胀系数，加热器材料中也可混入 Al₂O₃, Y₂O₃, Si₃N₄, ZrO₂ 等电绝缘材料的颗粒。电绝缘/导电颗粒/纤维可以加入到 Fe, Al 和粉末混合物中或铁铝金属化合物中，或者通过在加热元件的制造过程中能发生放热反应的元素粉末的反应合成形成这样的颗粒/纤维。

加热器材料可以用各种方法制造。例如，加热器材料可以从预合金化的粉末制备或通过合金组分的机械合金化制备。材料的抗蠕变性可以用各种方法改善。例如，预合金化的粉末可以与 Y₂O₃，混合并进行机械合金化以便在预合金化的粉末中形成夹层。机械合金化的粉末可以用传统的粉末冶金技术加工，如封装和挤压，注浆，离心浇铸，热压和热等静压等。另一种方法是使用 Fe,Al 和任选的合金元素的纯元素粉末，加入或不加 Y₂O₃ 和氧化铈等陶瓷颗粒，对这样的组分进行机械合金化。除了上述的以外，上面提到的电绝缘的和/或导电的颗粒可以混入粉末混合物中以满足加热器材料的物理性能和抗高温蠕变性。

加热器材料可以用传统的铸造或粉末冶金技术制备。例如，加热器材料可以从具有不同粒度的粉末混合物制得，但是优选的粉末混合物由小于 100 目筛下料尺寸的颗粒组成。根据本发明的一个方

面，粉末可以通过气体雾化制得，此情况下，粉末可能具有球形的形貌。根据本发明的另一方面可用水雾化生产粉末，此时粉末可能有不规则的形貌。此外，水雾化生产的粉末可能包括在粉末颗粒上的氧化铝涂层，这样的氧化铝在粉末热机械加工形成板材，棒材等形状的过程中被破碎并混入加热器材料中。氧化铝颗粒可有效地增大铁铝合金的电阻率，而氧化铝可有效地提高强度和抗蠕变性，但减小合金的延展性。

当用钼作为合金组分之一时，其加入量的有效范围是从大于偶然带入的杂质质量到约 5.0 %，有效量是足以促进合金的固溶硬化并改善合金暴露在高温时的抗蠕变性。钼的浓度范围为从 0.25 到 4.25 %，在一个优选的实施方案中是在约 0.3 至 0.5 % 的范围内。大于约 2.0 % 的钼的添加降低室温延展性，这里由于以这样浓度存在的钼引起相对高程度的固溶硬化。

钛的添加量应有效地改进合金的蠕变强度，其存在量可高达 3 %。当存在钛时，其浓度范围优选的是在 ≤ 2.0 % 的范围内。

当在合金中使用碳和碳化物形成元素时，碳存在的有效范围是从大于偶然带入的杂质质量到约 0.75 %，碳化物形成元素的有效范围是从大于偶然带入的杂质质量到约 1.0 % 或更多。碳浓度优选的是在约 0.03 % 到约 0.3 % 范围内。碳和碳化物形成元素的有效量是足以一起提供形成足够的碳化物，在暴露于升温环境中能在合金中控制晶粒长大。碳化物在合金中也提供一些沉淀强化。碳和碳化物在合金中的浓度可以是使得碳化物添加剂提供化学计量比或接近化学计量比的碳与碳化物形成元素的比例，使得在最后的合金中基本不会保持多余的碳。

在合金中可以渗入锆来改善高温抗氧化性。如果合金中存在碳，在合金中锆等多余的碳化物形成元素是有利的，它可以帮助形成在空气中进行高温热循环时的抗剥落性的氧化物。锆比 Hf 更有效，因为 Zr 形成垂直于合金暴露表面的氧化物肋条，可以钉扎表面氧化物，而 Hf 形成平行于表面的氧化物肋形。

碳化物形成元素包括锆，铌，钽和铪及其混合物等碳化物形成元素。碳化物形成元素优选的是锆，其浓度足以与合金内存在的碳形成碳化物，该量的范围为约 0.02 % 到 0.6 %。铌，钽和铪用作碳化物形成元素的浓度基本相当于锆的浓度。

除了前面提到的合金元素外，有效量的稀土元素如约 0.05 – 0.25 % 的铈或钇在合金中的使用是有利的，因为已经发现这样的元素能改善合金的抗氧化性。

通过添加不超过 30wt % 的氧化物弥散相颗粒如 Y_2O_3 , Al_2O_3 或类似的物质也可以获得性能的改善。氧化物弥散相颗粒可以加到熔体中或 Fe, Al 和其它合金元素的粉末混合物中。另外，通过水雾化含铝铁基合金可原位合成氧化物，其中在铁-铝粉末上获得氧化铝或氧化钇的涂层。在粉末的加工过程中，氧化物破碎并在最终产物中排列成为条形。在铁-铝合金中掺入氧化物颗粒可有效地增加合金的电阻率。例如，通过在合金中掺入约 0.5-0.6wt% 的氧，电阻率可以从 $100 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 左右提高到约 $160 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ 。

为了改善热导率和/或合金的电阻率，可以在合金中掺入导电的和/或电绝缘的金属化合物的颗粒。这样的化合物包括选自元素周期表中的 IVb 族，Vb 族和 VIIb 族中元素的氧化物，氮化物，硅化物，硼化物和碳化物。碳化物可以包括 Zr,Ta,Ti,Si,B 等的碳化物，硼化

物可以包括 Zr,Ta,Ti,Mo 等的硼化物，硅化物可以包括 Mg,Ca,Ti,V,Cr,Mn,Zr,Nb,Mo,Ta,W 等的硅化物，氮化物可以包括 Al,Si,Ti,Zr 等的氮化物，氧化物可以包括 Y,Al,Si,Ti,Zr 等的氧化物。在 FeAl 合金用氧化物弥散强化的情况下，氧化物可以加入到粉末混合物中，或者通过向熔融的金属熔体中加入 Y 等纯金属原位形成，这里 Y 可在熔体中，在熔融金属雾化形成粉末过程中和/或通过粉末的后续处理而氧化。例如，为了提供达到 1200 °C 时的优良的抗高温蠕变性和优异的抗氧化性，加热器材料可以包括过渡金属（Zr,Ti,Hf）的氮化物，过渡金属的碳化物，过渡金属的硼化物和 MoSi₂ 等导电材料的颗粒。为了提高加热器材料在高温下的抗蠕变性并增加导热性和/或降低加热器材料的热膨胀系数，加热器材料也可掺入 Al₂O₃, Y₂O₃, Si₃N₄, ZrO₂ 等电绝缘材料的颗粒。

根据本发明，可以添加到合金中的附加元素包括 Si,Ni 和 B。例如，不超过 2.0 % 的少量的硅可以改善低温强度和高温强度，但是 Si 的添加量大于 0.25wt% 时，合金的室温和高温延展性受到不利的影响。不超过 30wt%Ni 的添加可以通过第二相强化改善合金的强度，但是 Ni 提高了合金的成本并降低室温和高温延展性，从而导致特别是在高温下的制造困难。少量的 B 可以改善合金的延展性，B 可以用于与 Ti 和/或 Zr 结合提供硼化钛和/或硼化锆沉淀物使晶粒细化。Al,Si 和 Ti 的影响表示于图 1 - 7。

图 1 表示铝含量的变化对含铝铁基合金的室温性能的影响。具体地，图 1 表示含铝量不超过 20wt% 的铁基合金的抗拉强度，屈服强度，面压缩率，伸长率和 Rockwell A 硬度值。

图 2 表示铝含量的变化对含铝铁基合金的高温性能的影响。具

体地，图 2 表示含铝量不超过 18wt % 的铁基合金在室温，800 ° F，1000 ° F，1200 ° F 和 1350 ° F 的抗拉强度和比例极限值。

图 3 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的高温伸长应力的影响，具体地，图 3 表示含铝量不超过 15 – 16wt % 的铁基合金在 1 小时内伸长 1/2 % 时的应力和伸长 2 % 时的应力。

图 4 表示 Al 含量的变化对含铝铁基合金的蠕变性能的影响，具体地，图 4 表示含铝量不超过 15 – 18wt % 的铁基合金在 100 小时内和 1000 小时内断裂的应力。

图 5 表示 Si 含量的变化对含 Al 和 Si 的铁基合金对室温伸长性能的影响。具体地，图 5 表示含铝量 5.7 或 9wt %，含硅量不超过 2.5wt % 的铁基合金的屈服强度，抗拉强度和伸长率。

图 6 表示 Ti 含量的变化对含 Al 和 Ti 的铁基合金的室温性能的影响。具体地，图 6 表示含铝量不超过 12wt %，含钛量不超过 3wt % 的铁基合金的抗拉强度和拉伸率。

图 7 表示 Ti 含量的变化对含钛铁基合金的蠕变断裂性能的影响。具体地，图 7 表示含钛量不超过 3wt % 的铁基合金在 700 到 1350 ° F 的断裂应力值。

图 8a-b 表示放大倍数分别为 200 和 1000 的气体雾化的 Fe₃Al 粉末的形貌。如这些图中所示，气体雾化的粉末具有球形的形貌。通过在如氩或氮等惰性气体内雾化熔融金属流可以得到气体雾化的粉末。

图 9a-b 表示放大倍数分别为 50 和 100 的时候，水雾化 Fe₃Al 粉末的形貌。如图所示，水雾化的粉末具有高度不均匀的形状。此外，当用水雾化粉末时，粉末颗粒表面产生氧化铝涂层。这样的粉

末若不预先进行热机械加工而进行烧结可产生含有尺寸为 $0.1\text{--}20\mu\text{m}$ 氧化物颗粒的产品。然而，通过热机械加工该粉末，有可能破碎氧化物，在最终产品中提供尺寸为 $0.01\text{--}0.1\mu\text{m}$ 的细得多的氧化物弥散相。图 10 - 16 表示含 16wt% Al，其余为 Fe 的铁铝金属化合物合金的水雾化粉末的详细情况。由于水雾化该粉末，该粉末含有 0.5wt % 左右的氧化铝，而基本没有氧化铁。

图 10a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时，在含 16wt % Al，其余为 Fe 的铁铝金属化合物的水雾化粉末的挤压棒材上未腐蚀的纵向断面上存在的氧化物肋条。图 11a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的挤压棒材在靠近边缘的纵向断面上的显微结构。图 12a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的试样在腐蚀过的靠近中心的纵向断面。图 13a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的挤压棒材的未腐蚀的横断面。图 14a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的挤压棒材的腐蚀的横断面。图 15a-b 表示放大倍数分别为 100 和 1000 时图 10 的挤压棒材的腐蚀过的靠近中心的横断面。图 16a-d 表示图 10 的挤压棒材的显微照片，其中图 16a 表示氧化物形貌的背散射电子像，图 16b 是铁的图形，其中暗的区域是铁含量低的区域，图 16c 是铝的图形，表示了铝含量高铁含量低的区域，图 16d 是表示其浓度的氧的图形，其中铝含量高铁含量低。

图 17 - 25 表示表 1a 和 1b 中合金性能的曲线，图 17a-c 表示合金 23, 35, 46 和 48 的屈服强度，最大抗拉强度和总伸长量。

图 18a-c 表示与商业合金 Haynes 214 相比较的合金 46 和 48 的屈服强度，最大抗拉强度和总伸长量。图 19a-b 表示合金 57, 58, 60

和 61 在拉伸应变速率分别为 $3 \times 10^{-4}/\text{s}$ 和 $3 \times 10^{-2}/\text{s}$ 时的最大抗拉强度；图 19c-d 表示合金 57, 58, 60 和 61 在应变速率分别为 $3 \times 10^{-4}/\text{s}$ 和 $3 \times 10^{-2}/\text{s}$ 时的到断裂时的塑性伸长量。图 20a-b 分别表示合金 46, 48 和 56 在 850 °C 时的屈服强度和最大抗拉强度与退火温度的函数关系。图 21a-e 表示合金 35, 46, 48 和 56 的蠕变数据。图 21a 表示合金 35 在真空中 1050 °C 退火 2 小时后的蠕变数据。图 21b 表示合金 46 在 700 °C 退火 1 小时空冷后的蠕变数据。图 21c 表示合金 48 在真空中 1100 °C 退火 1 小时后的蠕变数据，其中试验在 800 °C 1ksi (7MPa) 下进行。图 21d 表示图 21c 的试样在 800 °C, 3ksi (21MPa) 下试验的情况，图 21e 表示在真空中退火 1 小时后，在 800 °C, 3ksi (21MPa) 下试验的合金 56。

图 22a-c 表示合金 48, 49, 51, 52, 53, 54 和 56 的硬度值 (Rockwell c) 的曲线，其中图 22a 表示合金 48 的硬度与在 750 – 1300 °C 温度下退火 1 小时的温度的关系；图 22b 表示合金 49, 51 和 56 在 400 °C 下退火 0 – 140 小时的时间的关系；图 22c 表示合金 52, 53 和 54 的硬度与在 400 °C 下退火 0 – 80 小时的时间的关系。

图 23a-e 表示合金 48, 51 和 56 的蠕变应变数据与时间的关系图，其中图 23a 表示合金 48 和 56 在 800 °C 的蠕变应变的比较，图 23b 表示合金 48 在 800 °C 下的蠕变应变，图 23c 表示合金 48 在 1100 °C 退火 1 小时后在 800 °C, 825 °C 和 850 °C 的蠕变应变，图 23d 表示合金 48 在 750 °C 退火 1 小时后在 800 °C, 825 °C 和 850 °C 时的蠕变应变，图 23e 表示合金 51 在 400 °C 退火 139 小时后在 850 °C 下的蠕变应变。图 24a-b 表示合金 62 的蠕变应变数据与时间的关系图，

其中，图 24a 表示板材形式的合金 62 在 850 °C 和 875 °C 下的蠕变应变的比较，图 24b 表示棒材形式的合金 62 在 800 °C，850 °C 和 875 °C 的蠕变应变。图 25a-b 表示合金 46 和 43 的电阻率与温度的关系图，其中。图 25a 表示合金 46 和 43 的电阻率，图 25b 表示热循环对合金 43 的电阻率的影响。

本发明的 Fe-Al 合金优选的是用粉末冶金技术制造，或在 ZrO₂ 质的或类似材料的合适的坩埚内在约 1600 °C 温度下用电弧熔融，空气感应熔融或真空感应熔融选定的合金组分的粉末和/或固体块来制造。优选的是把熔融的合金铸入具有所需产品的形状的石墨或类似材料的模具中，或者制备用于通过加工该合金来制造合金制品的一炉合金。

如果需要，把将要加工的合金熔体切成合适的尺寸，然后通过在约 900 °C 到 1100 °C 的温度范围内锻造，在约 750 °C 到 1100 °C 的温度范围内热轧，在约 600 °C 到 700 °C 的温度范围内温轧，和/或在室温下冷轧来减小厚度。每次冷轧可以使合金厚度减小 20 到 30 %，接着在空气中，在惰性气体中或在真空中在约 700 ° 到 1050 °C 的温度范围内，优选的是约 800 °C 对合金进行 1 小时的热处理。

在下列表中提出的可锻造合金试样是通过电弧熔融合金组分形成各种合金的方法制备的。把这些合金切成 0.5 英寸（1.77mm）厚，在 1000 °C 锻使合金试样的厚度减小到 0.25 英寸（0.89mm）（减小 50 %），然后在 800 °C 热轧使合金试样的厚度进一步减小到 0.1 英寸（0.25mm）（减小 60 %），然后在 650 °C 温轧为这里所描述的和试验的合金试样提供 0.030 英寸（0.762mm）（减小 70 %）的最终厚度。对于拉伸试验，试样被冲压成与板材轧制方向一

致的具有 1/2 标准试样长度的 0.030 英寸（ 0.762mm ）平板。

在下列表中还提出了用粉末冶金技术制备的试样。一般地，通过气体雾化或水雾化技术获得粉末。依赖于所应用的技术，能够获得从球形（气体雾化粉末）到不规则形状的（水雾化粉末）的粉末形貌。水雾化的粉末包括氧化铝涂层，在对粉末进行热机械加工形成板，条，棒等有用的形状的过程中，这些氧化铝涂层被破碎成为氧化物颗粒的肋条。通过在导电的 Fe-Al 基质中作为离散的绝缘体，氧化物可以调整合金的电阻率。

为了对根据本发明制备的合金组合物进行互相比较并与其它 Fe-Al 合金比较，在表 1a-b 中列出了根据本发明的合金组合物和用于比较的合金组合物。表 2 列出了在表 1a-b 中选定的合金组合物在低温和高温下的强度和延展性能。

各种合金的抗熔垂数据列于表 3。抗熔垂试验是用一端支撑或两端支撑的各种合金的条进行的。在空气气氛下在 900 °C 加热试条达到说明的时间后测量弯曲量。

各种合金的蠕变数据列于表 4。蠕变试样是用拉伸 试验进行的，以确定在试验温度下试样在 10h, 100h 和 1000h 内断裂时的应力。

选定的合金的室温电阻率和晶体结构列于表 5，如其中所示，电阻率受合金的组成和加工方法影响。

表 6 列出了根据本发明的氧化物弥散强化合金的硬度数据。具体地，表 6 表示合金 62，63 和 64 的硬度（ Rockwell C ）。如其中所示，甚至高达 20 % Al₂O₃（合金 64），材料的硬度仍保持在 Rc45 以下。然而，为了提供可加工性，优选的是材料的硬度保持在 Rc35

以下。因此，当需要用氧化物弥散强化材料做电阻加热材料时，可以进行合适的热处理降低材料的硬度来改善材料的可加工性能。

表 7 表示了可通过反应合成形成的选定的金属间化合物的形成热。仅有铝化物和硅化物表示于表 7 中，而反应合成可以用来形成碳化物，氮化物，氧化物和硼化物。例如，混合在加热过程中可以发生放热反应的成分粉末可以形成颗粒形式的或纤维形式的铁铝金属化合物和/或电绝缘的或导电的共价陶瓷的基质。因此，根据本发明，这样的反应可以在挤压或烧结所用的粉末形成加热元件时进行。

表 1a

合 金 编 号	组成 (wt%)														
	Fe	Al	Si	Ti	Mo	Zr	C	Ni	Y	B	Nb	Ta	Cr	Ce	Cu
1	91.5	8.5													
2	91.5	6.5	2.0												
3	90.5	8.5		1.0											
4	90.27	8.5		1.0			0.2	0.03							
5	90.17	8.5	0.1	1.0			0.2	0.03							
6	89.27	8.5		1.0	1.0		0.2	0.03							
7	89.17	8.5	0.1	1.0	1.0		0.2	0.03							
8	93	6.5	0.5												
9	94.5	5.0	0.5												
10	92.5	6.5	1.0												
11	75.0	5.0								20.0					
12	71.5	8.5								20.0					
13	72.25	5.0	0.5	1.0	1.0		0.2	0.03	20.0	0.02					
14	76.19	6.0	0.5	1.0	1.0		0.2	0.03	15.0	0.08					
15	81.19	6.0	0.5	1.0	1.0		0.2	0.03	10.0	0.08					
16	86.23	8.5		1.0	4.0		0.2	0.03		0.04					
17	88.77	8.5		1.0	1.0		0.6	0.09		0.04					

表 1a (续)

合 金 编 号	组成(wt%)														
	Fe	Al	Si	Ti	Mo	Zr	C	Ni	Y	B	Nb	Ta	Cr	Ce	Cu
18	85.77	8.5		1.0	1.0	0.6	0.09	3.0	0.04						
19	83.77	8.5		1.0	1.0	0.6	0.09	5.0	0.04						
20	88.13	8.5		1.0	1.0	0.2	0.03		0.04		0.5	0.5			
21	61.48	8.5						30.0	0.02						
22	88.90	8.5	0.1	1.0	1.0	0.2	0.3								
23	87.60	8.5	0.1	2.0	1.0	0.2	0.6								
24	余量	8.19									2.13				
25	余量	8.30									4.60				
26	余量	8.28									6.93				
27	余量	8.22									9.57				
28	余量	7.64									7.46				
29	余量	7.47	0.32								7.53				
30	84.75	8.0						6.0	0.3	0.1		0.25	0.1		
31	85.10	8.0						6.0	0.3	0.1					
32	86.00	8.0						6.0							

表 1b
组成 (wt %)

合金 编号	Fe	Al	Ti	Mo	Zr	C	Y	B	Cr	Ce	Cu	O	陶瓷
33	78.19	21.23	-	0.42	0.10	-	-	0.060	-	-	-	-	-
34	79.92	19.50	-	0.42	0.10	-	-	0.060	-	-	-	-	-
35	81.42	18.00	-	0.42	0.10	-	-	0.060	-	-	-	-	-
36	82.31	15.00	1.0	0.60	0.09	-	-	-	-	-	-	-	-
37	78.25	21.20	-	0.42	0.10	0.03	-	0.005	-	-	-	-	-
38	78.24	21.20	-	0.42	0.10	0.03	-	0.010	-	-	-	-	-
39	84.18	15.82	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40	81.98	15.84	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	78.66	15.88	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
42	74.20	15.93	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
43	78.35	21.10	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	-	-	-
44	78.35	21.10	-	0.42	0.10	0.03	-	0.0025	-	-	-	-	-
45	78.58	21.26	-	-	0.10	-	-	0.060	-	-	-	-	-
46	82.37	17.12	-	-	-	-	-	0.010	-	-	-	-	-
47	81.19	16.25	-	-	-	-	-	0.015	2.22	-	-	-	-
48	76.450	23.0	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	-	-	-
49	76.445	23.0	-	0.42	0.10	0.03	-	0.005	-	-	-	-	-
50	76.243	23.0	-	0.42	0.10	0.03	0.2	0.005	-	-	-	-	-

表 1b (续)

合金 编 号	组成 (wt %)										陶瓷
	Fe	Al	Ti	Mo	Zr	C	Y	B	Cr	Co	
51	75.445	23.0	1.0	0.42	0.10	0.03	-	0.005	-	-	-
52	74.8755	25.0	-	-	0.10	0.023	-	0.0015	-	-	-
53	72.8755	25.0	-	-	0.10	0.023	-	0.0015	-	2.0	-
54	73.8755	25.0	1.0	-	0.10	0.023	-	0.0015	-	-	-
55	73.445	26.0	-	0.42	0.10	0.03	-	0.0015	-	-	-
56	69.315	30.0	-	0.42	0.20	0.06	-	0.005	-	-	-
57	余量	25	-	-	0.10	0.023	-	0.0015	-	-	-
58	余量	24	-	-	-	0.010	-	0.0030	2	-	-
59	余量	24	-	-	-	0.015	-	0.0030	<0.1	-	-
60	余量	24	-	-	-	0.015	-	0.0025	5	0.5	-
61	余量	25	-	-	-	-	-	0.0030	2	0.1	-
62	余量	23	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	0.20 Y ₂ O ₃
63	余量	23	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	10 Al ₂ O ₃
64	余量	23	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	20 Al ₂ O ₃
65	余量	24	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	2 Al ₂ O ₃
66	余量	24	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	4 Al ₂ O ₃
67	余量	24	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	2 TiC
68	余量	24	-	0.42	0.10	0.03	-	-	-	-	2 ZrO ₂

表 2

合金 编号	热处理	试验 温度 (°C)	屈服强度 (ksi)	抗拉强度 (ksi)	拉伸率 (%)	面压缩率 (%)
1	A	23	60.60	73.79	25.50	41.46
1	B	23	55.19	68.53	23.56	31.39
1	A	800	3.19	3.99	108.76	72.44
1	B	800	1.94	1.94	122.20	57.98
2	A	23	94.16	94.16	0.90	1.55
2	A	800	6.40	7.33	107.56	71.87
3	A	23	69.63	86.70	22.64	28.02
3	A	800	7.19	7.25	94.00	74.89
4	A	23	70.15	89.85	29.88	41.97
4	B	23	65.21	85.01	30.94	35.68
4	A	800	5.22	7.49	144.70	81.05
4	B	800	5.35	5.40	105.96	75.42
5	A	23	73.62	92.68	27.32	40.83
5	B	800	9.20	9.86	198.96	89.19
6	A	23	74.50	93.80	30.36	40.81
6	A	800	9.97	11.54	153.00	85.56
7	A	23	79.29	99.11	19.60	21.07
7	B	23	75.10	97.09	13.20	16.00
7	A	800	10.36	10.36	193.30	84.46
7	B	800	7.60	9.28	167.00	82.53
8	A	23	51.10	66.53	35.80	27.96
8	A	800	4.61	5.14	155.80	55.47

合金 编 号	热处理	试验 温 度 (°C)	屈服强度 (ksi)	抗拉强度 (ksi)	拉伸率 (%)	面压缩率 (%)
9	A	23	37.77	59.67	34.20	18.88
9	A	800	5.56	6.09	113.50	48.82
10	A	23	64.51	74.46	14.90	1.45
10	A	800	5.99	6.24	107.86	71.00
13	A	23	151.90	185.88	10.08	15.98
13	C	23	163.27	183.96	7.14	21.54
13	A	800	9.49	17.55	210.90	89.01
13	C	800	25.61	29.90	62.00	57.66
16	A	23	86.48	107.44	6.46	7.09
16	A	800	14.50	14.89	94.64	76.94
17	A	23	76.66	96.44	27.40	45.67
17	B	23	69.68	91.10	29.04	39.71
17	A	800	9.37	11.68	111.10	85.69
17	B	800	12.05	14.17	108.64	75.67
20	A	23	88.63	107.02	17.94	28.60
20	B	23	77.79	99.70	24.06	37.20
20	A	800	7.22	11.10	127.32	80.37
20	B	800	13.58	14.14	183.40	88.76
21	D	23	207.29	229.76	4.70	14.25
21	C	23	85.61	159.98	38.00	32.65
21	D	800	45.03	55.56	37.40	35.08
21	C	800	48.58	57.81	8.40	8.34
22	C	23	67.80	91.13	26.00	42.30
22	C	800	10.93	11.38	108.96	79.98
24	E	23	71.30	84.30	23	33
24	F	23	69.30	84.60	22	40
25	E	23	73.30	85.20	34	68
25	F	23	71.80	86.90	27	60
26	E	23	61.20	83.25	15	15
26	F	23	61.20	84.20	21	27

合金 编 号	热处理	试验 温 度 (°C)	屈服强度 (ksi)	抗拉强度 (ksi)	拉伸率 (%)	面压缩率 (%)
27	E	23	59.60	86.90	13	15
27	F	23	-	88.80	18	19
28	E	23	60.40	77.70	35	74
28	E	23	59.60	79.80	26	58
29	F	23	62.20	76.60	17	17
29	F	23	61.70	86.80	12	12
30		23	97.60	116.60	4	5
30		650	26.90	28.00	38	86
31		23	79.40	104.30	7	7
31		650	38.50	47.00	27	80
32		23	76.80	94.80	7	5
32		650	29.90	32.70	35	86
35	C	23	63.17	84.95	5.12	7.81
35	C	600	49.54	62.40	36.60	46.25
35	C	800	18.80	23.01	80.10	69.11
46	G	23	77.20	102.20	5.70	4.24
46	G	600	66.61	66.61	26.34	31.86
46	G	800	7.93	16.55	46.10	32.87
46	G	850	7.77	10.54	38.30	32.91
46	G	900	2.65	5.44	30.94	31.96
46	G	23	62.41	94.82	5.46	6.54
46	G	800	10.49	13.41	27.10	30.14
46	G	850	3.37	7.77	33.90	26.70
46	G	23	63.39	90.34	4.60	3.98
46	G	800	11.49	14.72	17.70	21.65
46	G	850	14.72	8.30	26.90	23.07

合金 编号	热处理	试验 温度 (°C)	屈服强度 (ksi)	抗拉强度 (ksi)	拉伸率 (%)	面压缩率 (%)
43	H	23	75.2	136.2	9.2	
43	H	600	71.7	76.0	24.4	
43	H	700	58.8	60.2	16.5	
43	H	800	29.4	31.8	14.8	
43	I	23	92.2	167.5	14.8	
43	I	600	76.8	82.2	27.6	
43	I	700	61.8	66.7	21.6	
43	I	800	32.5	34.5	20.0	
43	J	23	97.1	156.1	12.4	
43	J	600	75.4	80.4	25.4	
43	J	700	58.7	62.1	22.0	
43	J	800	22.4	27.8	21.7	
43	N	23	79.03	95.51	3.01	4.56
43	K	850	16.01	17.35	51.73	34.08
43	L	850	16.40	18.04	51.66	32.92
43	M	850	18.07	19.42	56.04	31.37
43	N	850	19.70	21.37	47.27	38.85
43	O(棒材)	850	26.15	26.46	61.13	48.22
43	K(板材)	850	12.01	15.43	35.96	28.43
43	O(板材)	850	13.79	18.00	14.66	19.16
43	P	850	22.26	25.44	26.84	19.21
43	Q	850	26.39	26.59	28.52	20.96
43	O	900	12.41	12.72	43.94	42.24
43	S	23	21.19	129.17	7.73	7.87
49	S	850	23.43	27.20	102.98	94.49
51	S	850	19.15	19.64	183.32	97.50
53	S	850	18.05	18.23	118.66	97.69
56	R	850	16.33	21.91	74.96	95.18
56	S	23	61.69	99.99	5.31	4.31
56	K	850	16.33	21.91	74.96	95.18
56	O	850	29.80	36.68	6.20	1.91
62	D	850	17.34	19.70	11.70	11.91

合金 编号	热处理	试验 温度 (°C)	屈服强度 (ksi)	抗拉强度 (ksi)	拉伸率 (%)	面压缩率 (%)
63	D	850	18.77	21.52	13.84	9.77
64	D	850	12.73	16.61	2.60	26.88
65	T	23	96.09	121.20	2.50	2.02
		800	27.96	32.54	29.86	26.52
66	T	23	96.15	124.85	3.70	5.90
		800	27.52	35.13	29.20	22.65
67	T	23	92.53	106.86	2.26	6.81
		800	31.80	36.10	14.30	25.54
68	T	23	69.74	83.14	2.54	5.93
		800	20.61	24.98	33.24	49.19

试样的热处理

A = 800°C/1 hr./空冷

K = 750°C/1 hr. 真空中

B = 1050°C/2 hr./空冷

L = 800°C/1 hr. 真空中

C = 1050°C/2 hr. 真空中

M = 900°C/1 hr. 真空中

D = 轧制

N = 1000°C/1 hr. 真空中

E = 815°C/1 hr./油淬

O = 1100°C/1 hr. 真空中

F = 815°C/1 hr./炉冷

P = 1200°C/1 hr. 真空中

G = 700°C/1 hr./空冷

Q = 1300°C/1 hr. 真空中

H = 在 1100°C 挤压

R = 750°C/1 hr. 慢冷

I = 在 1000°C 挤压

S = 400°C/139 hr.

J = 在 950°C 挤压

T = 700°C/1 hr. 油淬

合金 1—22, 35, 43, 46, 56, 65—68 用 0.2 英寸/分钟的应变速率试验

合金 49, 51, 53 用 0.16 英寸/分的应变速率试验

表 3

试样的支持端	试样厚度 (mil)	加热时间 (h)	弯曲量(英寸)				
			合金17	合金20	合金22	合金45	合金47
I ^a	30	16	1/8	-	-	1/8	-
I ^b	30	21	-	3/8	1/8	1/4	-
两端	30	185	-	0	0	1/16	0
两端	10	68	-	-	1/8	0	0

附加条件

a=在试样自由端悬持线型重物使试样具有相同的重量

b=在试样上放置相同长度和宽度的金属泊使试样具有相同的重量

表 4

试样	试验温度		蠕变断裂强度(ksi)		
	°F	°C	10 h	100 h	1000 h
1	1400	760	2.90	2.05	1.40
	1500	816	1.95	1.35	0.95
	1600	871	1.20	0.90	-
	1700	925	0.90	-	-
4	1400	760	3.50	2.50	1.80
	1500	816	2.40	1.80	1.20
	1600	871	1.65	1.15	-
	1700	925	1.15	-	-
5	1400	760	3.60	2.50	1.85
	1500	816	2.40	1.80	1.20
	1600	871	1.65	1.15	-
	1700	925	1.15	-	-

试样	试验温度		蠕变断裂强度(ksi)		
	°F	°C	10 h	100 h	1000 h
6	1400	760	3.50	2.60	1.95
	1500	816	2.50	1.90	1.40
	1600	871	1.80	1.30	-
	1700	925	1.30	-	-
7	1400	760	3.90	2.90	2.15
	1500	816	2.80	2.00	1.65
	1600	871	2.00	1.50	-
	1700	925	1.50	-	-
17	1400	760	3.95	3.0	2.3
	1500	816	2.95	2.20	1.75
	1600	871	2.05	1.65	1.25
	1700	925	1.65	1.20	-
20	1400	760	4.90	3.25	2.05
	1500	816	3.20	2.20	1.65
	1600	871	2.10	1.55	1.0
	1700	925	1.56	0.95	-
22	1400	760	4.70	3.60	2.65
	1500	816	3.55	2.60	1.35
	1600	871	2.50	1.80	1.25
	1700	925	1.80	1.20	1.0

表 5

合金	条件	室温电阻率 μΩ • cm	晶体结构
35		184	DO ₃
46	A	167	DO ₃
46	A+D	169	DO ₃
46	A+E	181	B ₂
39		149	DO ₃

合金	条件	室温电阻率 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$	晶体结构
40		164	DO_3
40	B	178	DO_3
41	C	190	DO_3
43	C	185	B_2
44	C	178	B_2
45	C	184	B_2
62	F	197	
63	F	251	
64	F	337	
65	F	170	
66	F	180	
67	F	158	
68	F	155	

试样的条件

A=水雾化的粉末

B=气体雾化的粉末

C=铸造并加工

D=700°C退火 1/2hr+油淬

E=750°C退火 1/2hr+油淬

F=反应合成形成共价陶瓷添加物

表 6

硬度数据			
条件	材料		
	合金 62	合金 63	合金 64
挤压	39	37	44
750°C退火 1 小时后缓冷	35	34	44

合金 62: 1100°C在碳钢中挤压到压缩比为 16:1(2—到 1/2—英寸的模嘴);

合金 63 和合金 64: 1250°C在不锈钢中挤压到压缩比为 16:1(2 到 1/2—英寸模嘴)。

表 7

金属间化合物	$\Delta H^{\circ}298$ (K cal/mole)	金属间化合物	$\Delta H^{\circ}298$ (K cal/mole)	金属间化合物	$\Delta H^{\circ}298$ (K cal/mole)
NiAl ₃	-36.0	Ni ₂ Si	-34.1	Ta ₂ Si	-30.0
NiAl	-28.3	Ni ₃ Si	-55.5	Ta ₅ Si ₃	-80.0
Ni ₂ Al ₃	-67.5	NiSi	-21.4	TaSi	-28.5
Ni ₃ Al	-36.6	NiSi ₂	-22.5	--	--
--	--	--	--	Ti ₅ Si ₃	-138.5
FeAl ₃	-18.9	Mo ₃ Si	-27.8	TiSi	-31.0
FeAl	-12.0	Mo ₅ Si ₃	-74.1	TiSi ₂	-32.1
--	--	MoSi ₂	-31.5	--	--
CoAl	-26.4	--	--	WSi ₂	-22.2
CoAl ₄	-38.5	Cr ₃ Si	-22.0	W ₅ Si ₃	-32.3
Co ₂ Al ₃	-70.0	Cr ₅ Si ₃	-50.5	--	--
--	--	CrSi	-12.7	Zr ₂ Si	-81.0
Ti ₃ Al	-23.5	CrSi ₂	-19.1	Zr ₅ Si ₃	-146.7
TiAl	-17.4	--	--	ZrSi	-35.3
TiAl ₃	-34.0	Co ₂ Si	-28.0	--	--
Ti ₂ Al ₃	-27.9	CoSi	-22.7	--	--
--	--	CoSi ₂	-23.6	--	--

NbAl ₃	-28.4	--	--	--	--
--	--	FeSi	-18.3	--	--
TaAl	-19.2	--	--	--	--
TaAl ₃	-26.1	NbSi ₂	-33.0	--	--

以上已经阐述了本发明的原理，优选的实施方案和操作方法。然而，不应该认为本发明局限于讨论的具体实施方案。因此，上述实施方案应该认为是说明性的而不是限制性的，本领域熟练技术人员在不离开下列权利要求所确定的本发明的范围对那些实施方案做出各种变化是容易的。

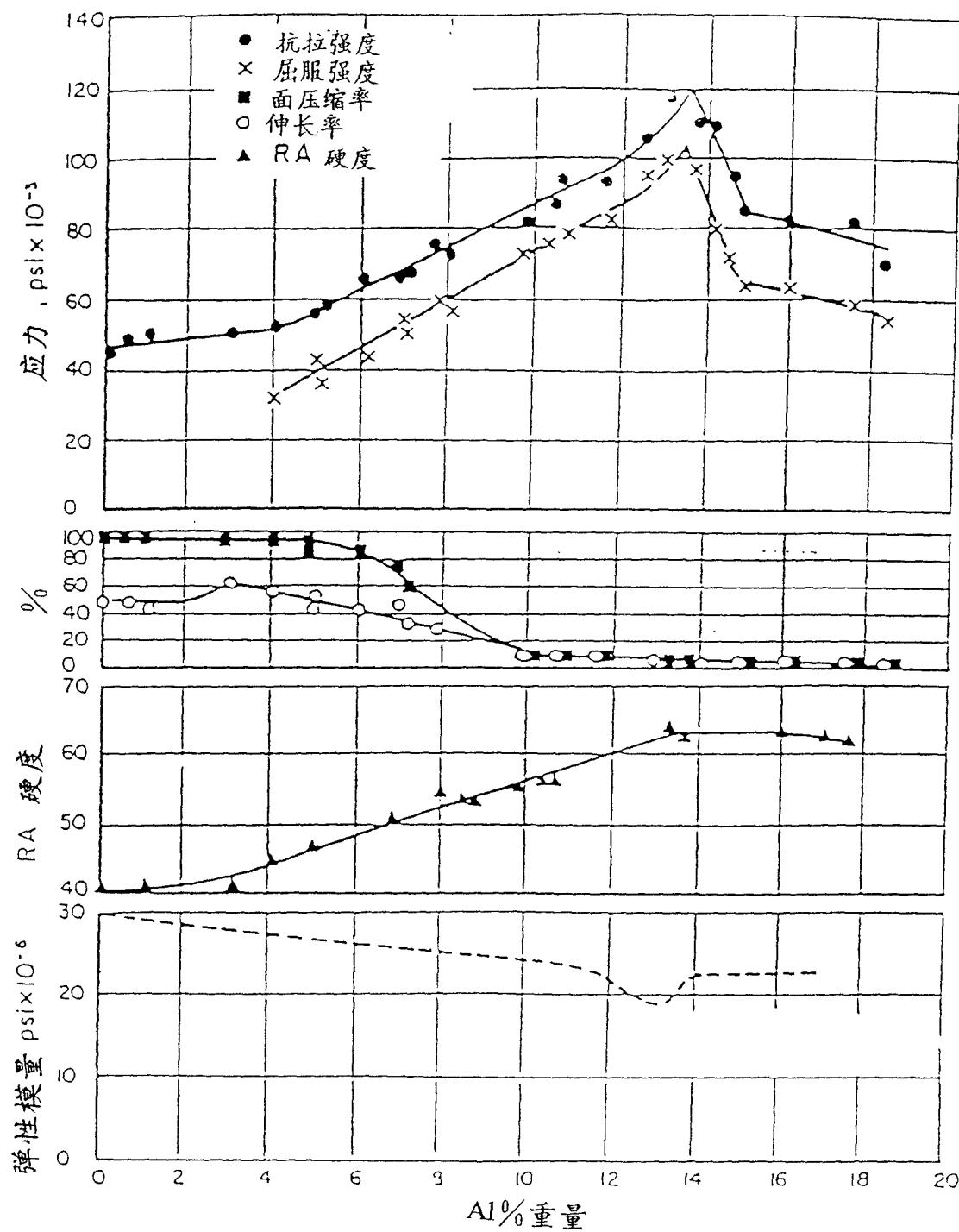


图 1

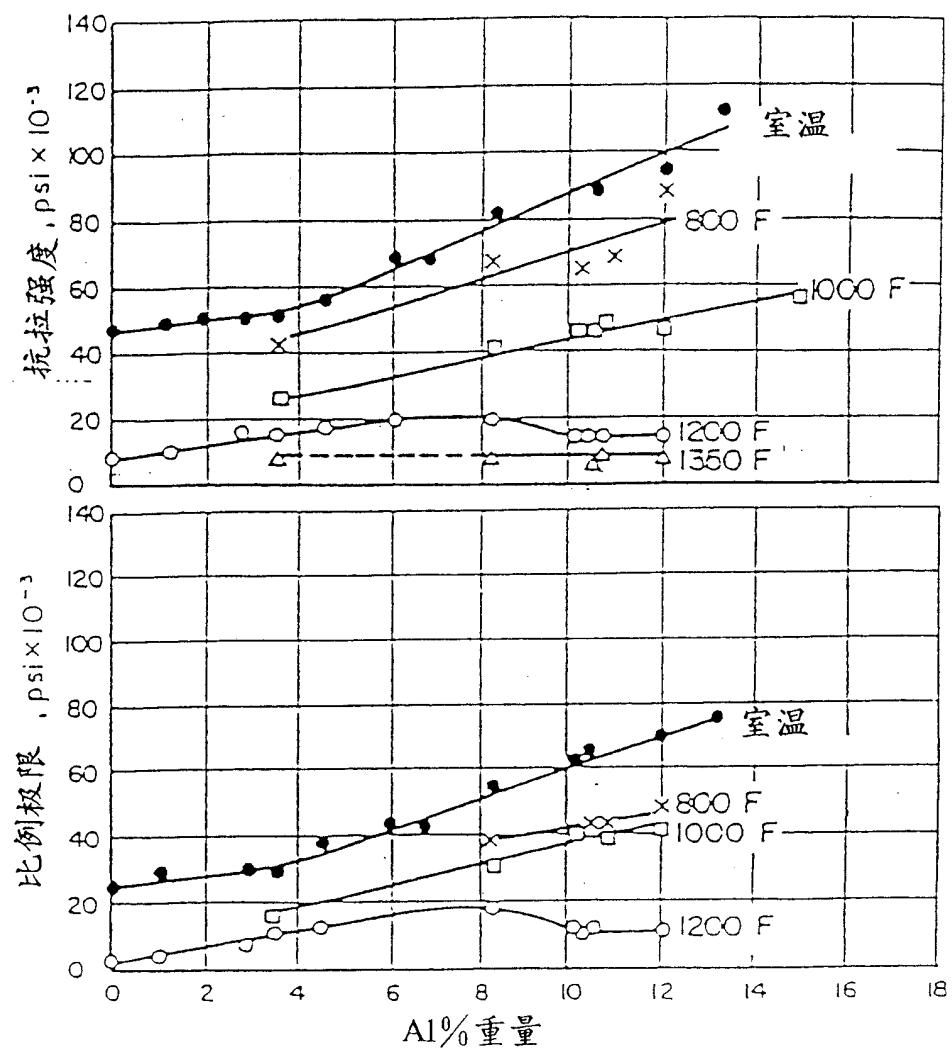


图 2

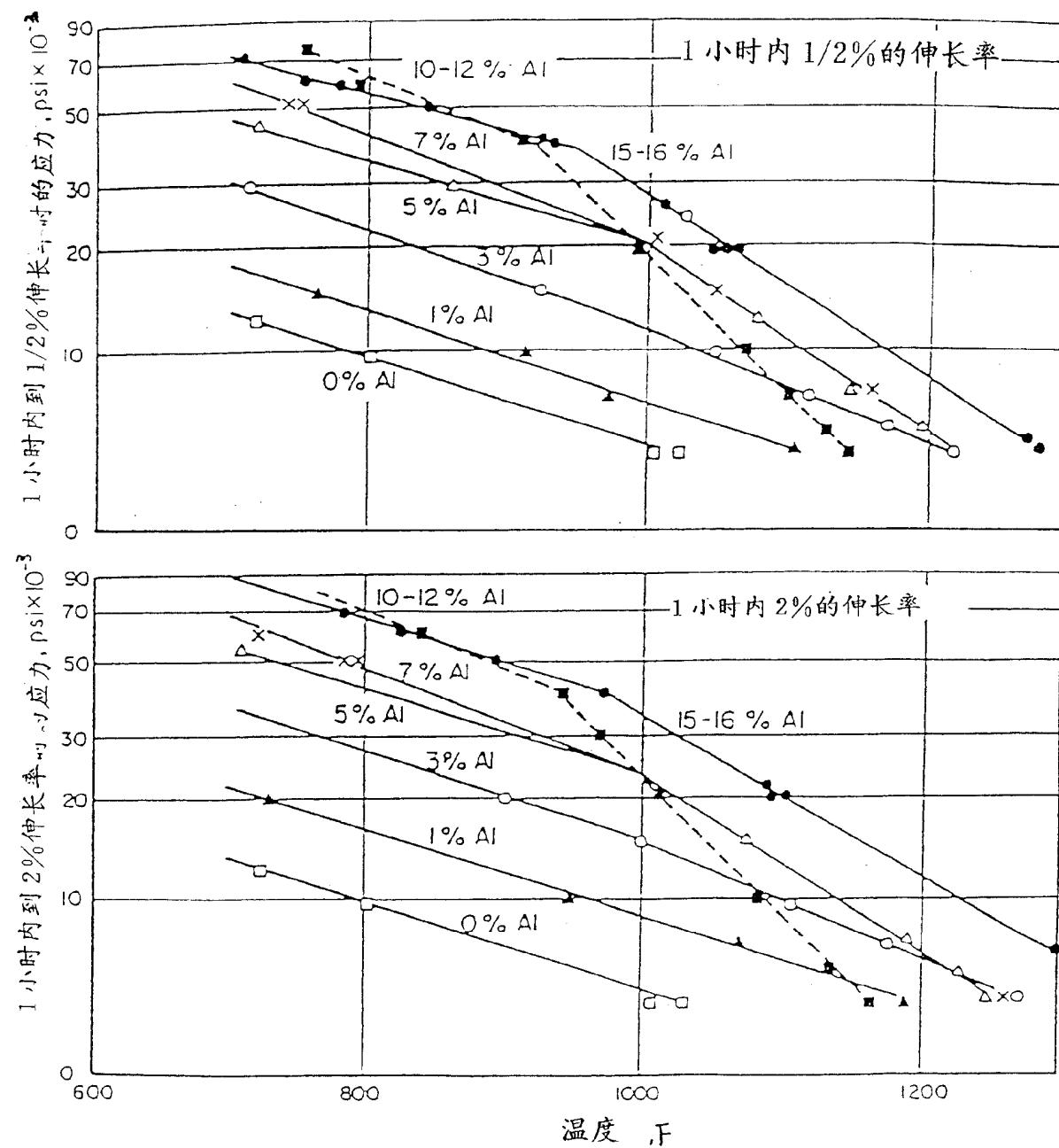


图 3

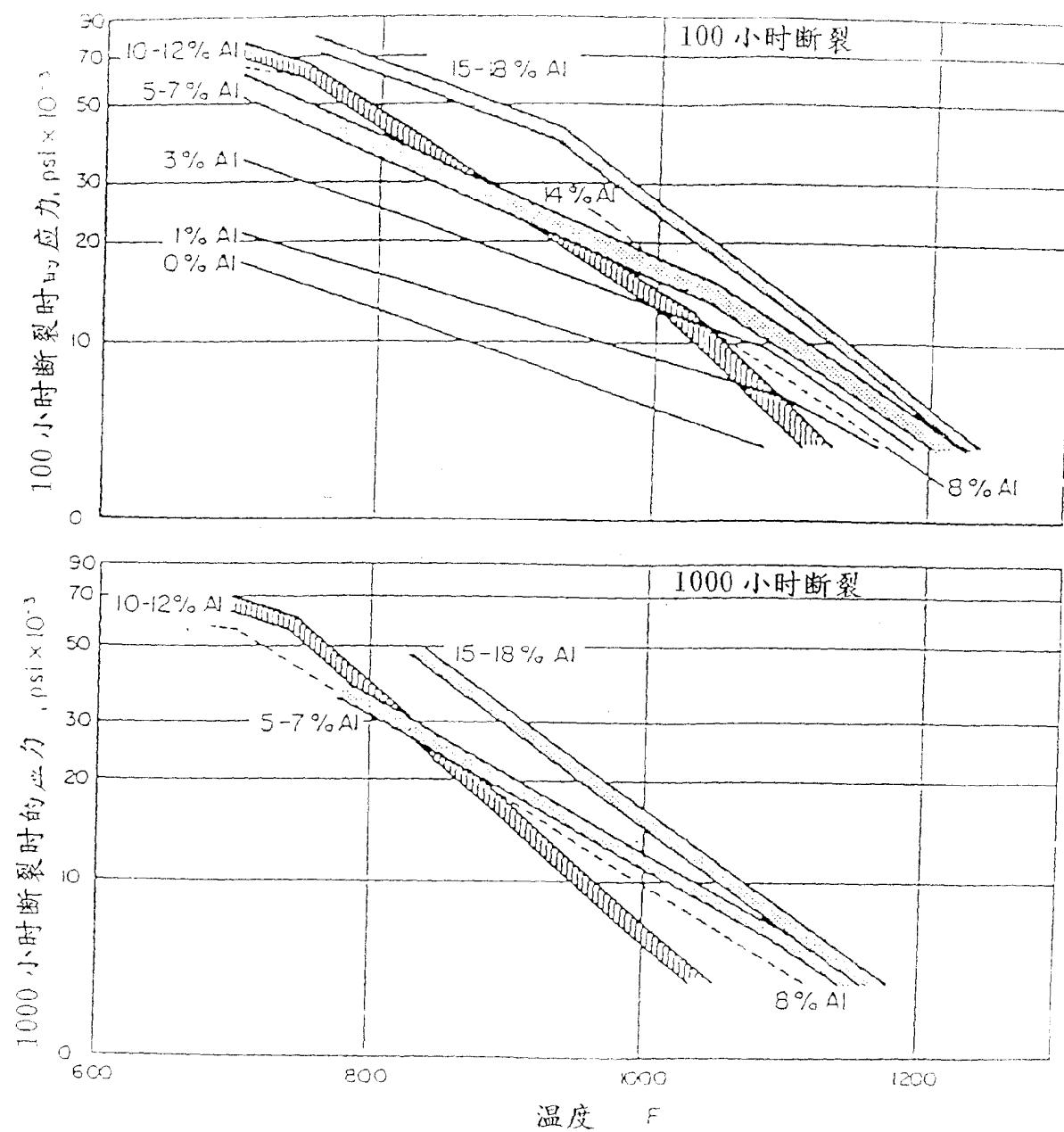


图4

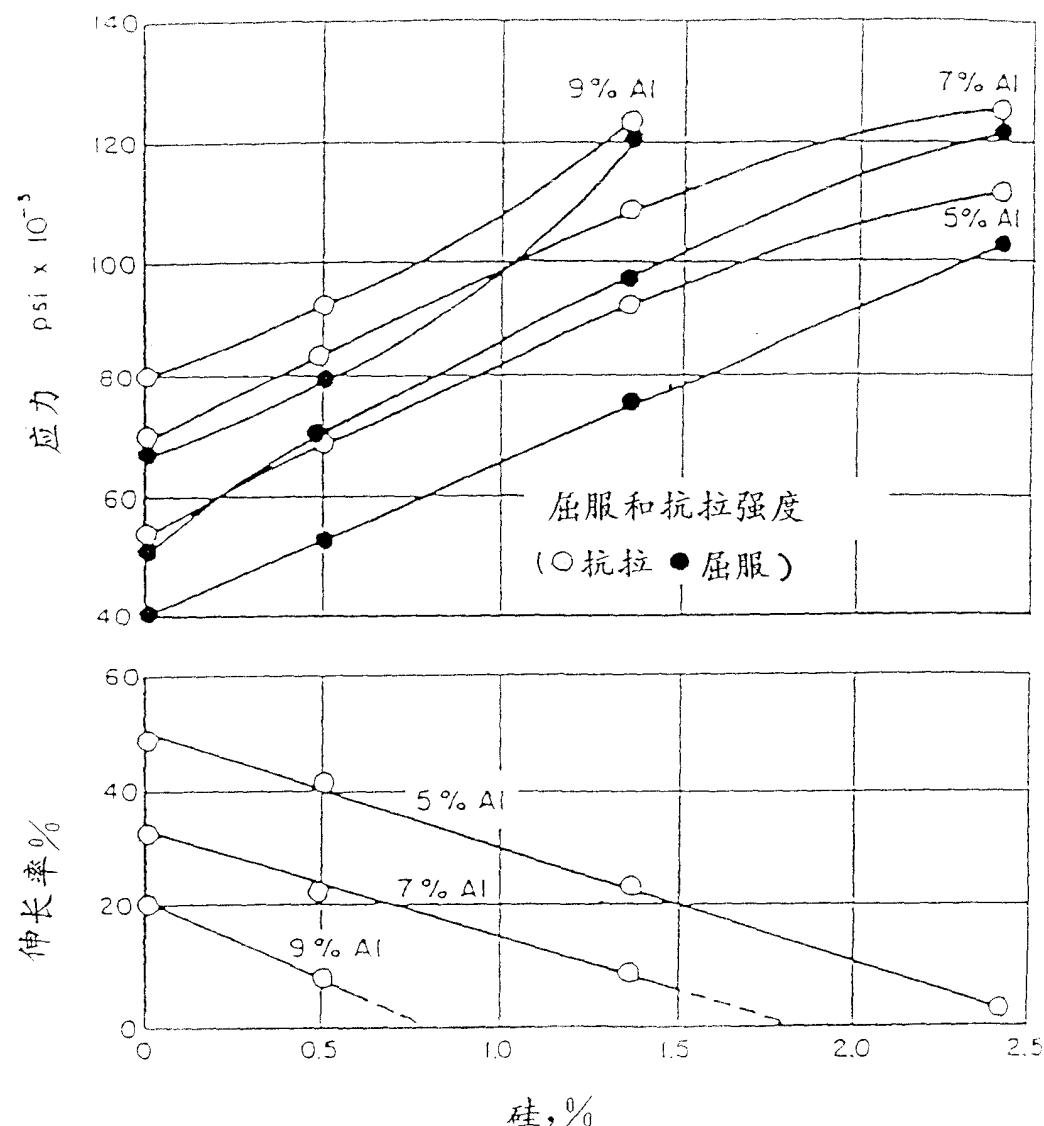


图 5

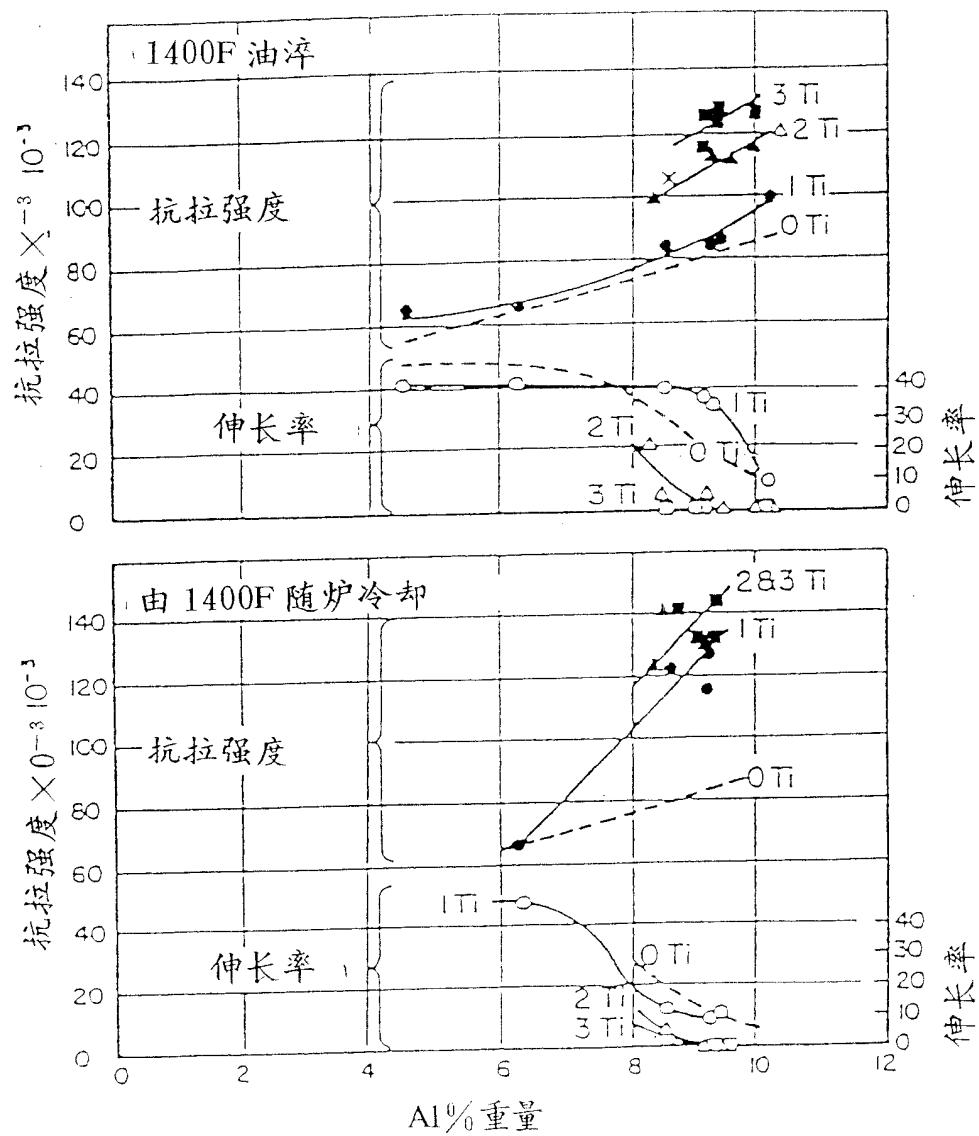


图 6

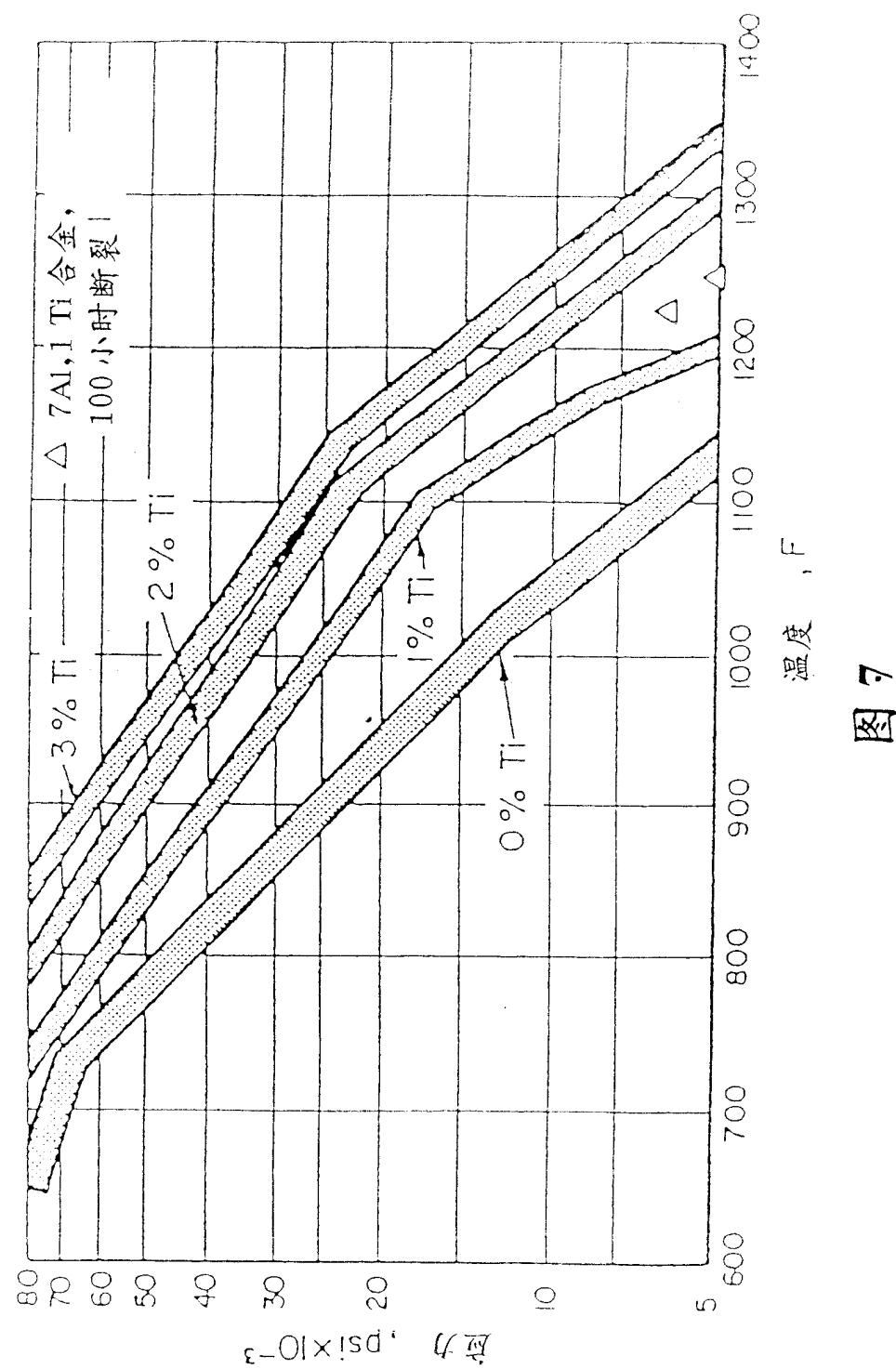


图 7

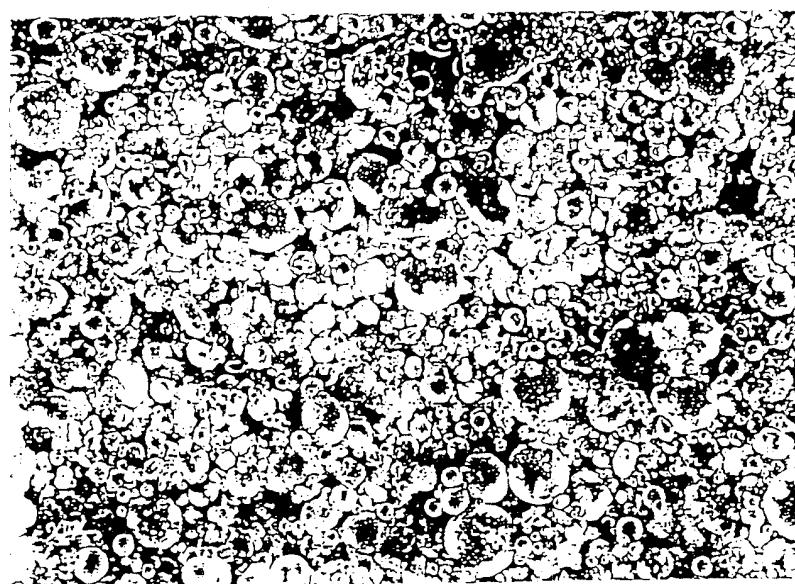


图 8a

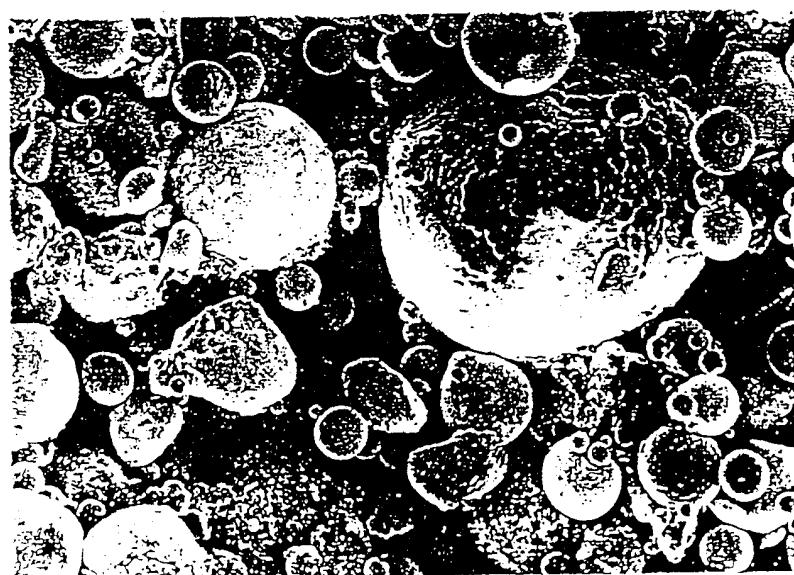


图 8b

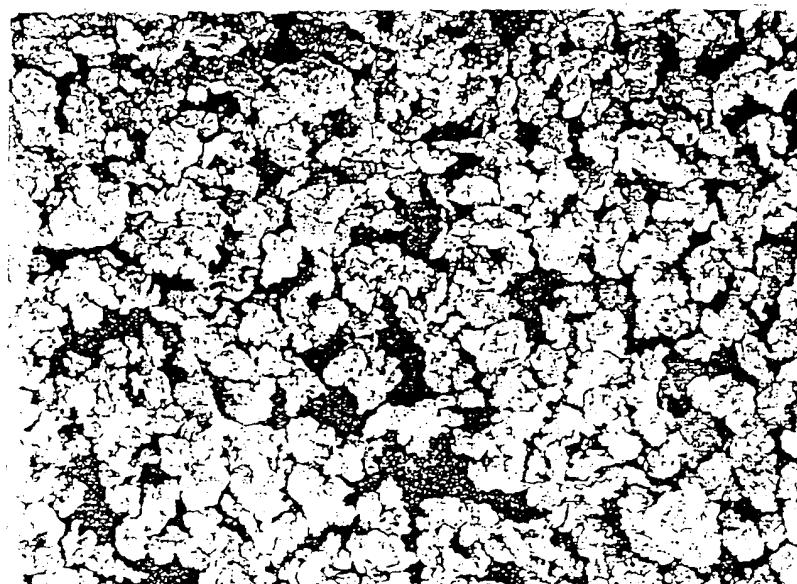


图 9a

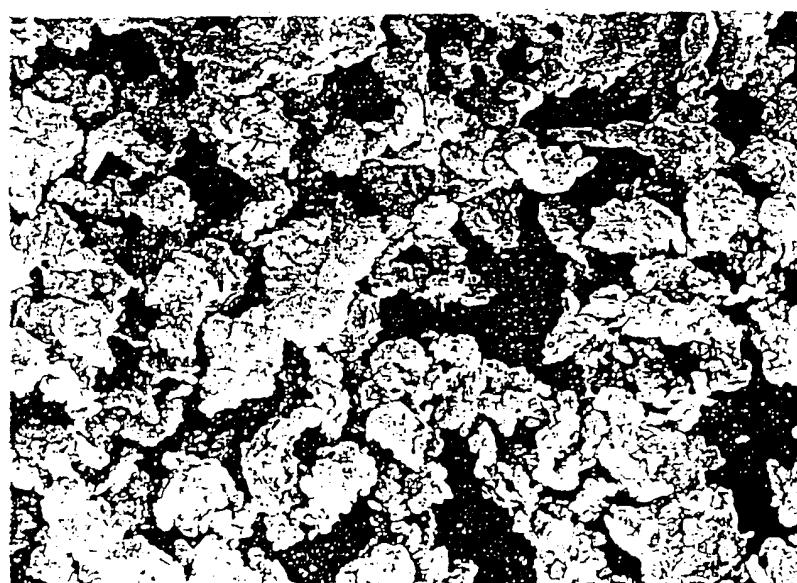


图 9b

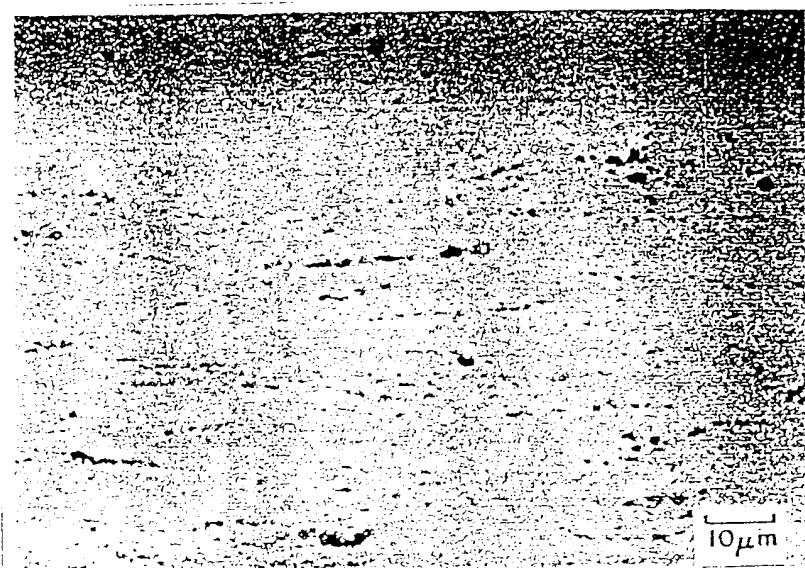


图 10 b

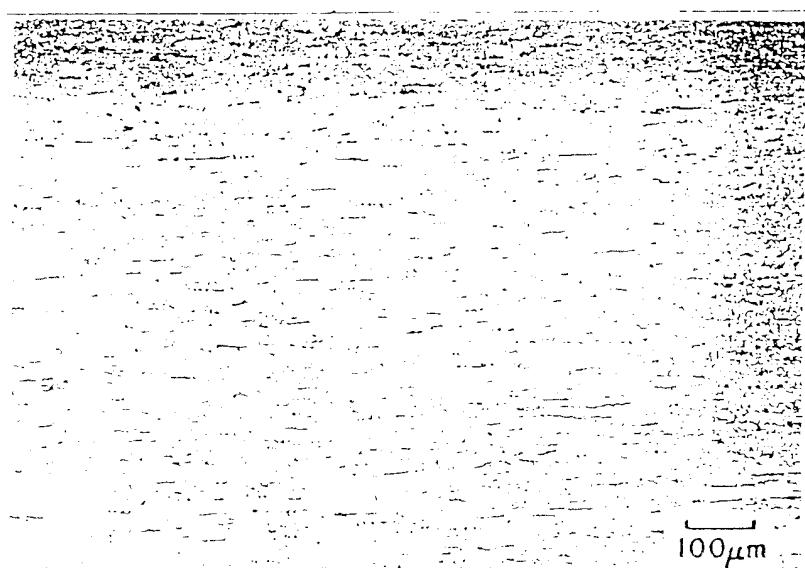


图 10 a

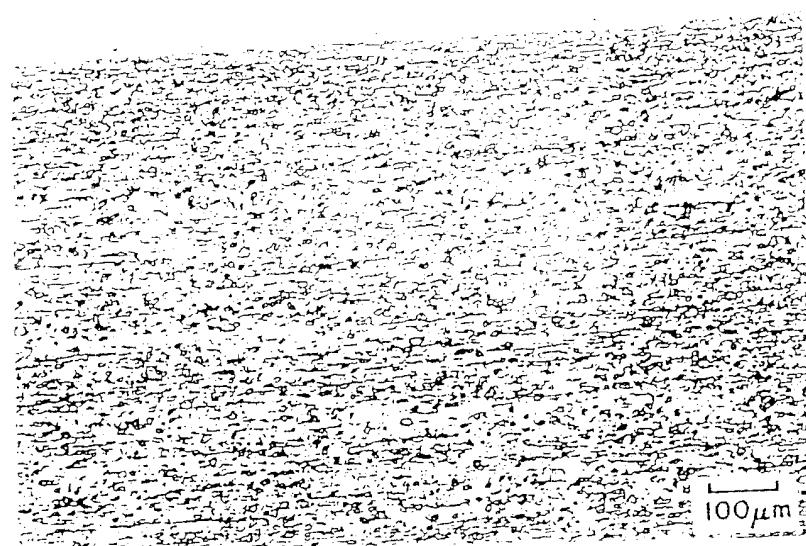


图 11 a



图 11 b



图 12 a



图 12 b



图 13a

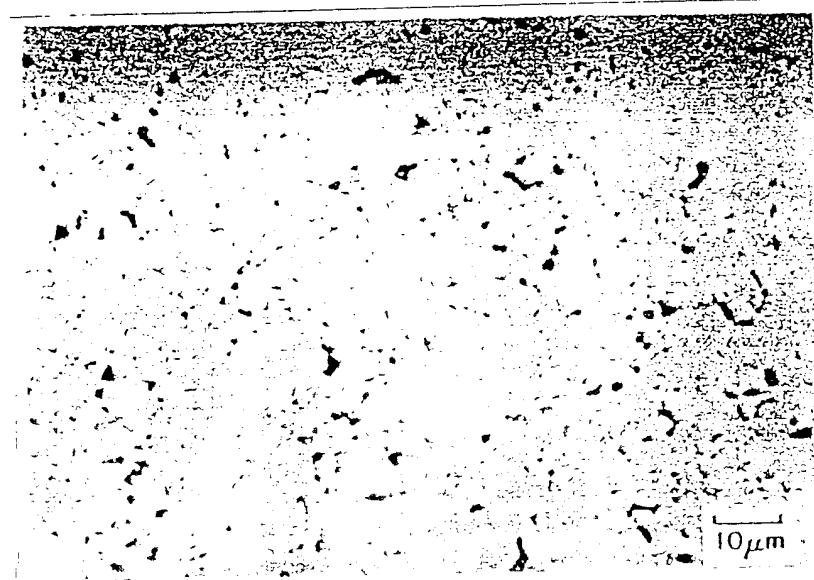


图 13 b

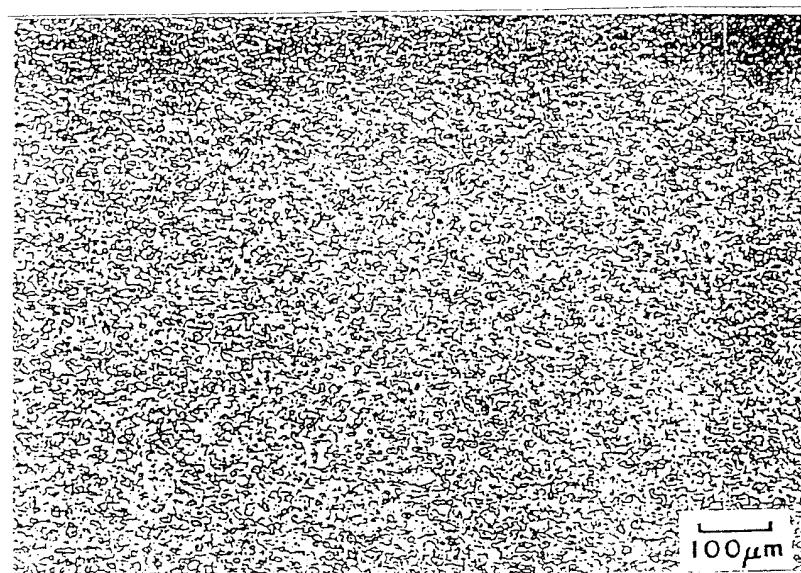


图 14a

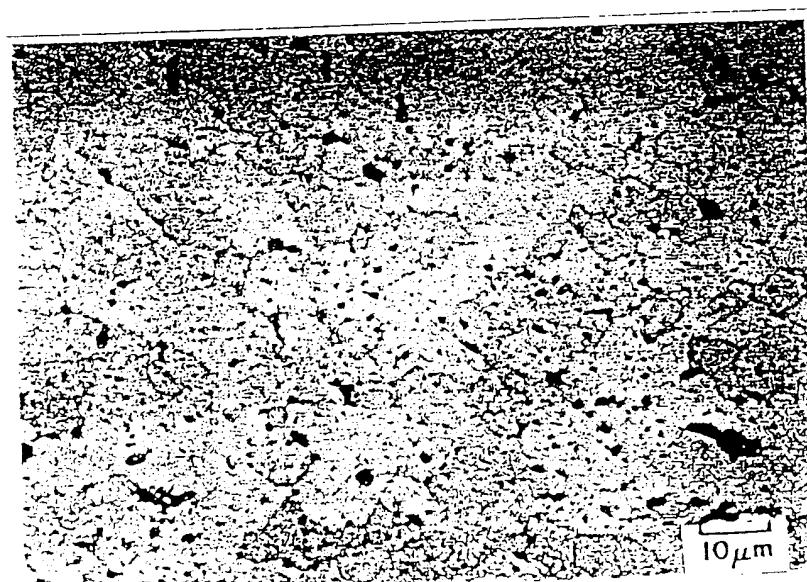


图 14b

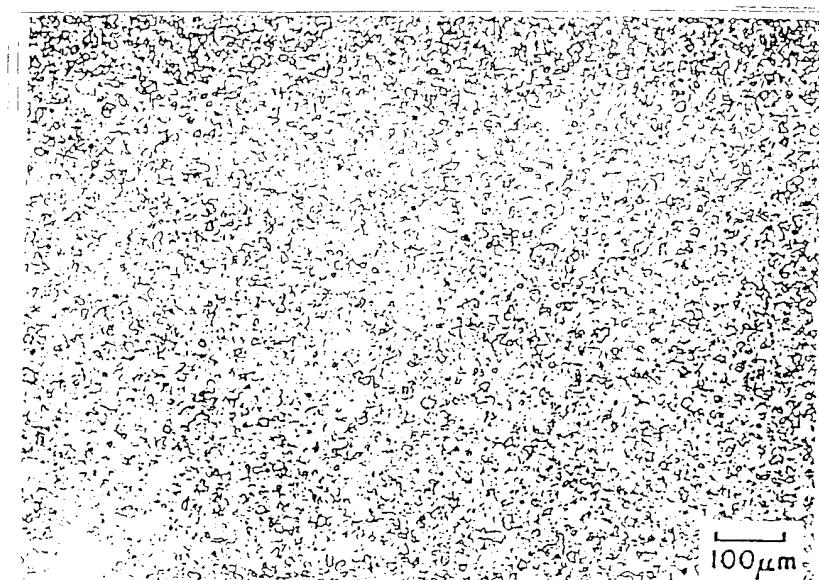


图 15 a

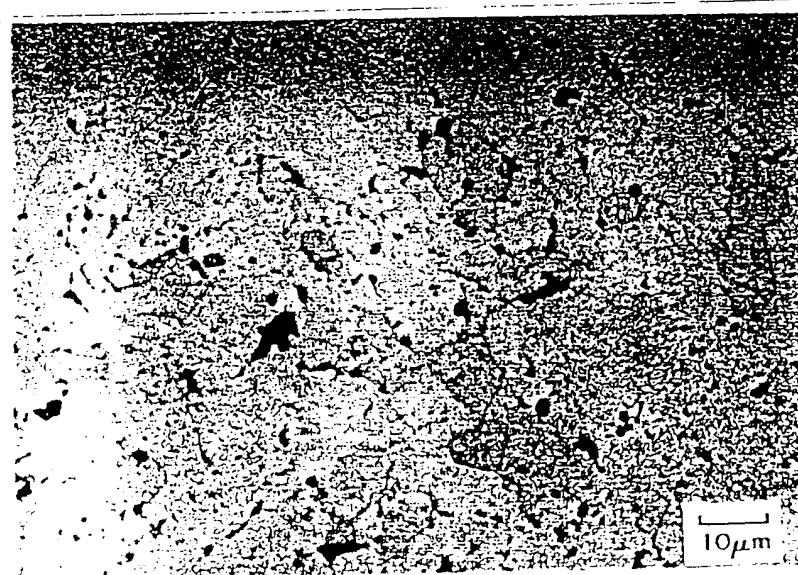


图 15 b

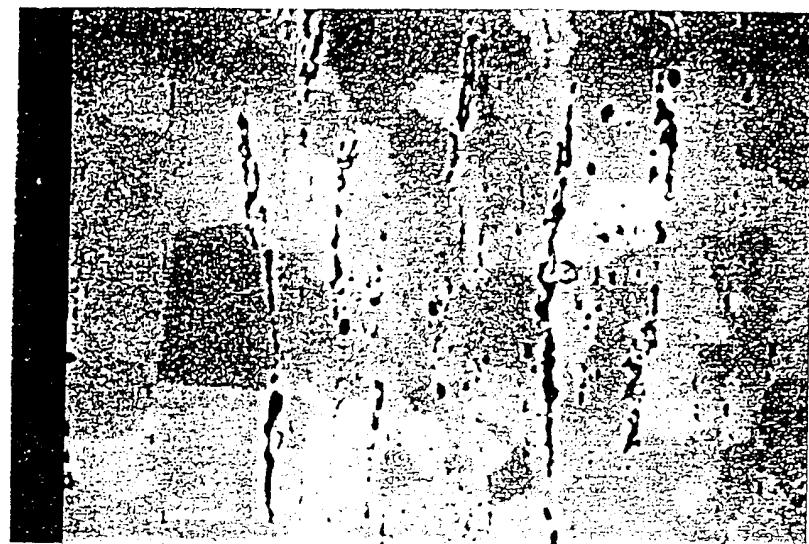


图16 a

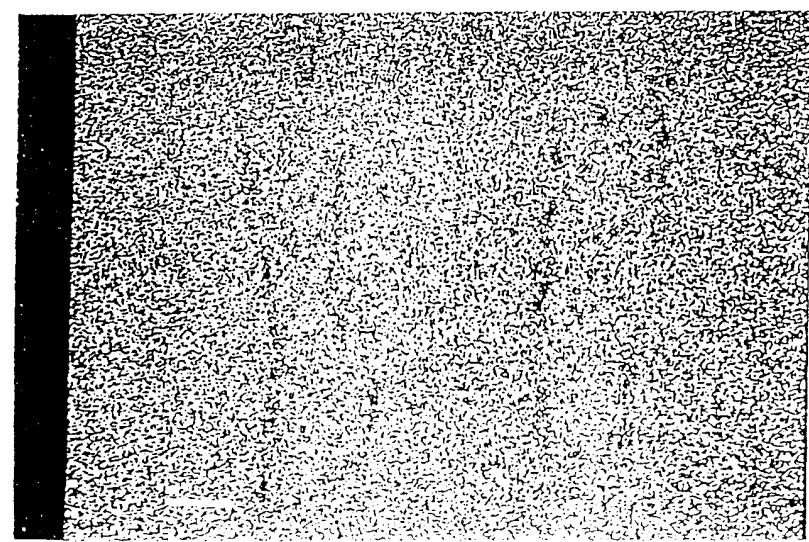


图16 b

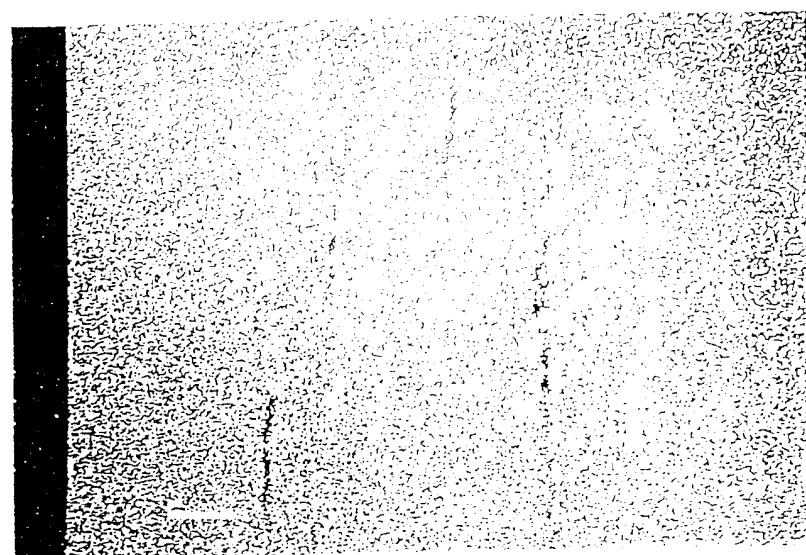


图16c

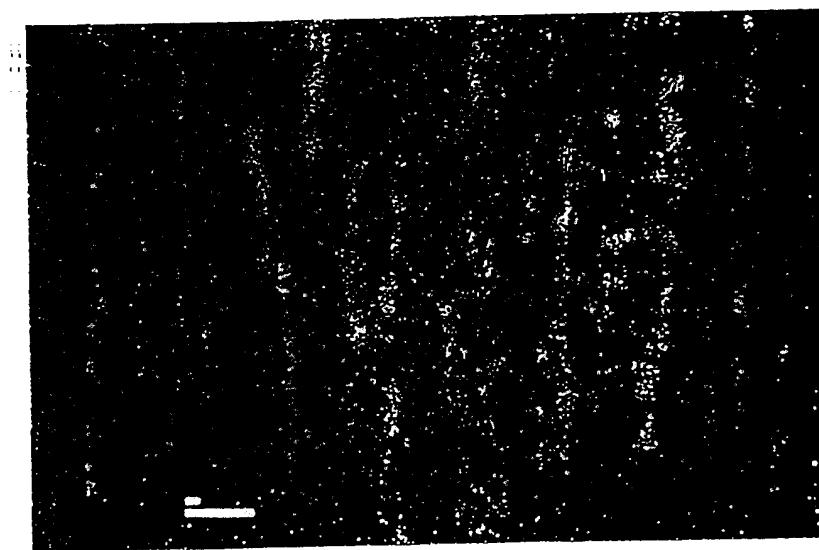


图16d

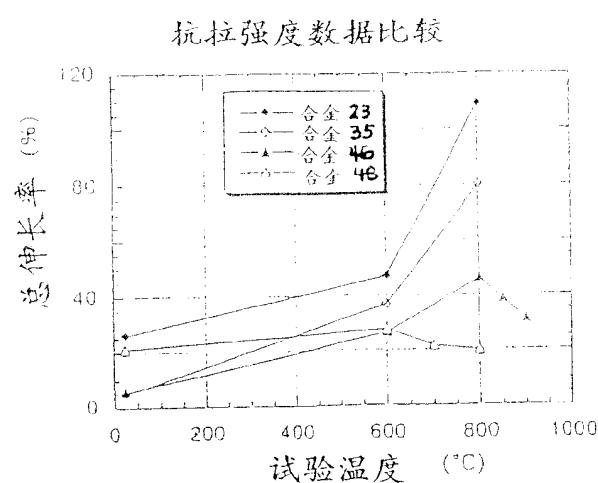


图 17 a

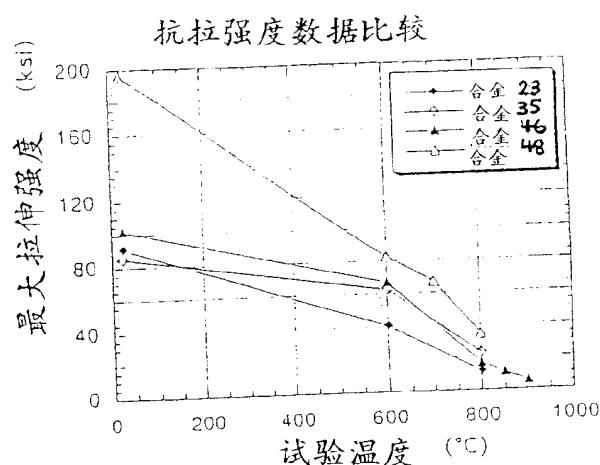


图 17 b

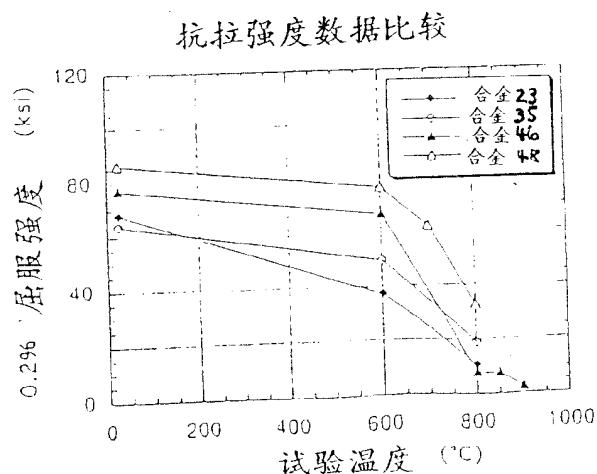


图 17 c

抗拉强度数据比较

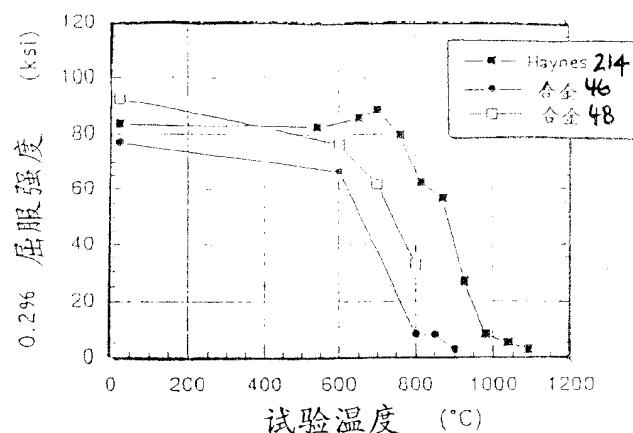


图 18a

抗拉强度数据比较

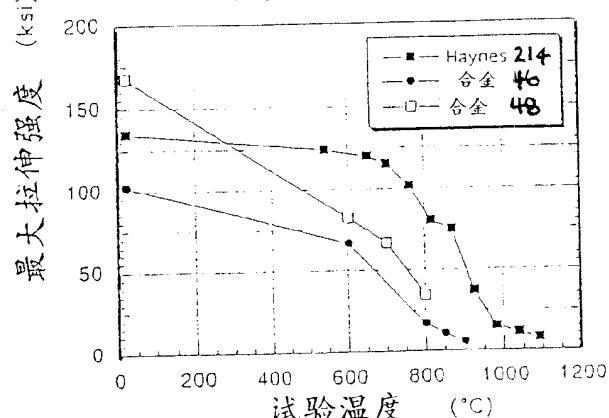


图 18b

抗拉强度数据比较

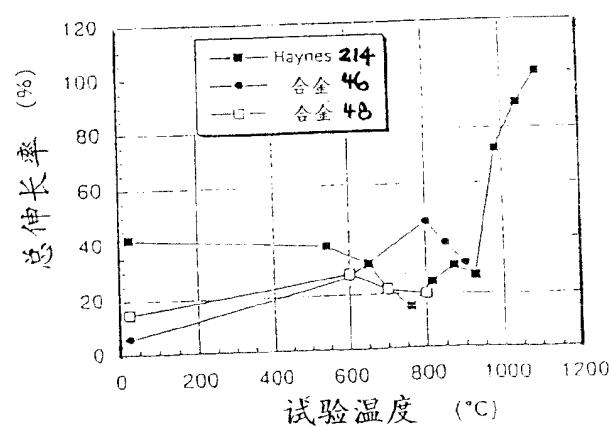


图 18c

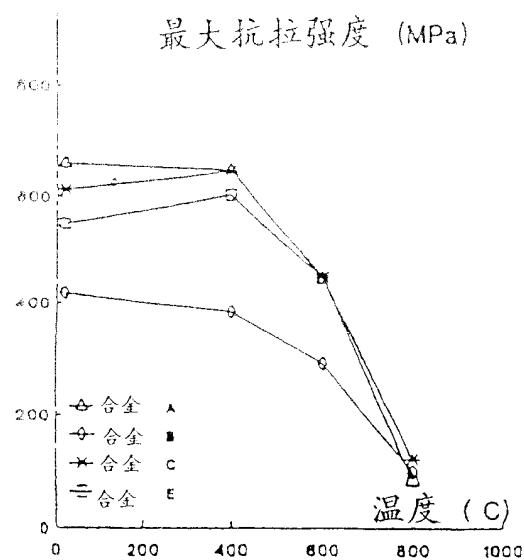


图19 a

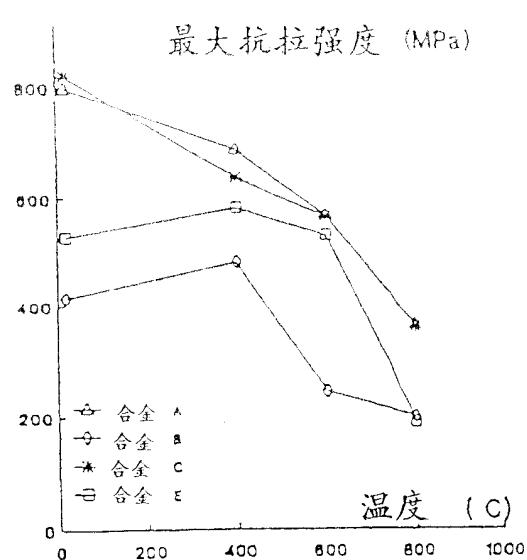


图19 b

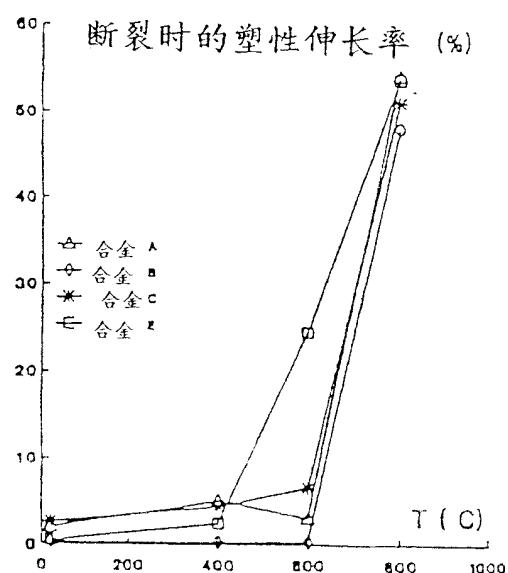


图19 c

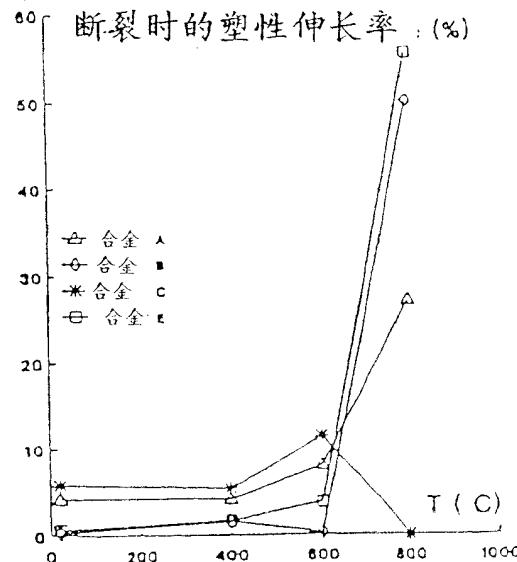


图19 d

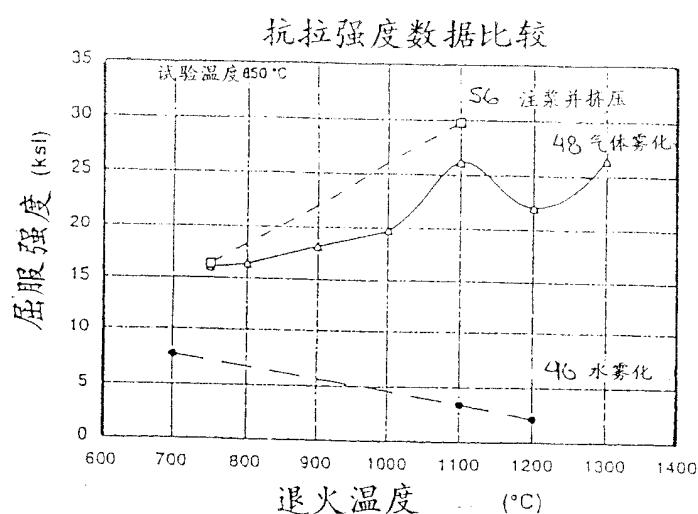


图 20 a

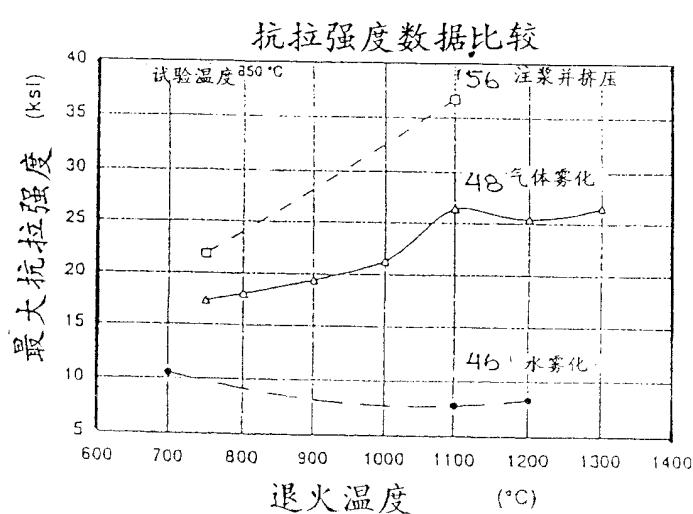
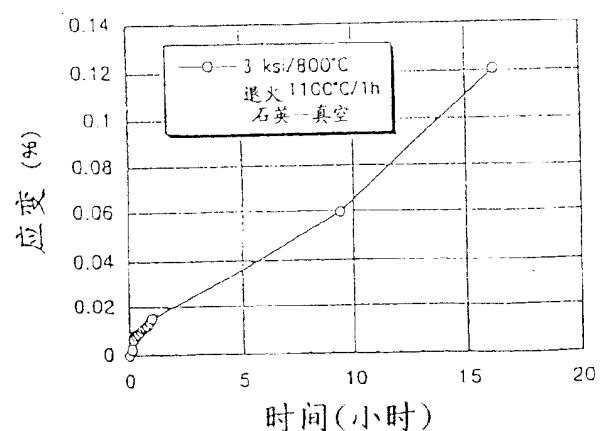
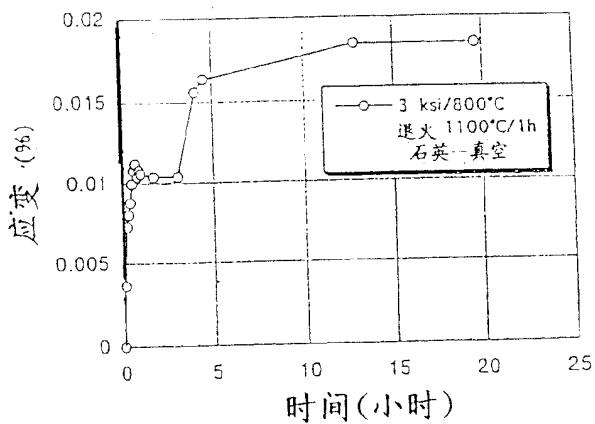
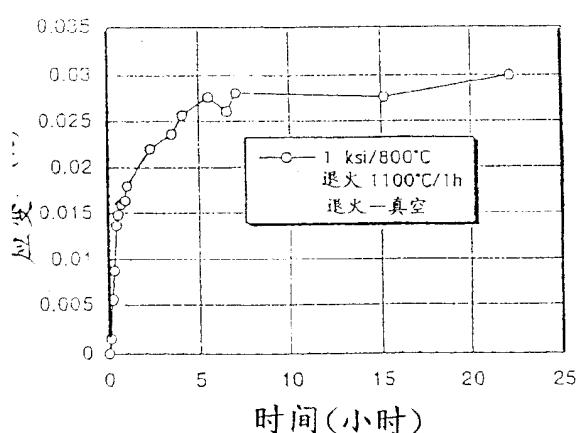
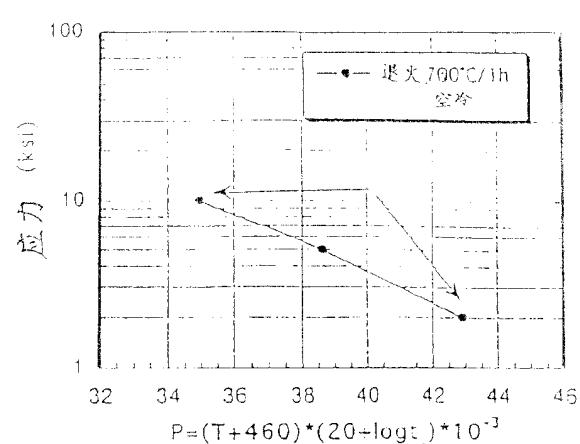
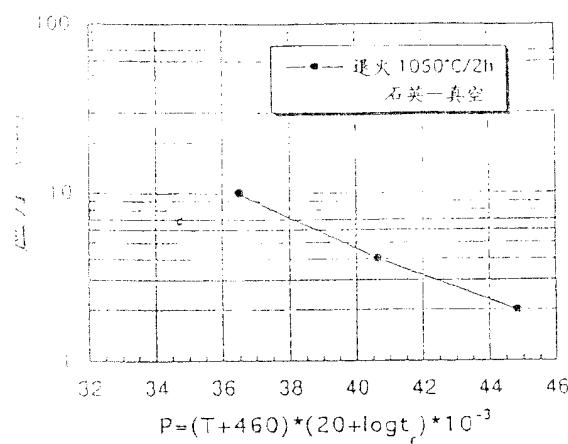


图 20 b



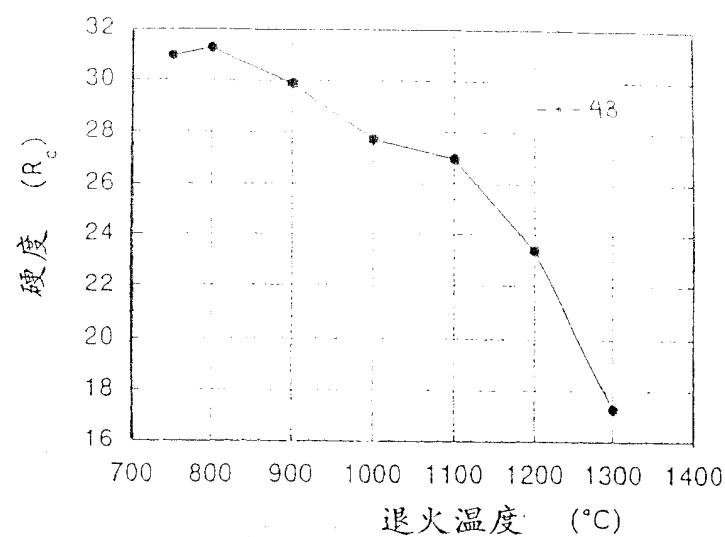


图 22 a

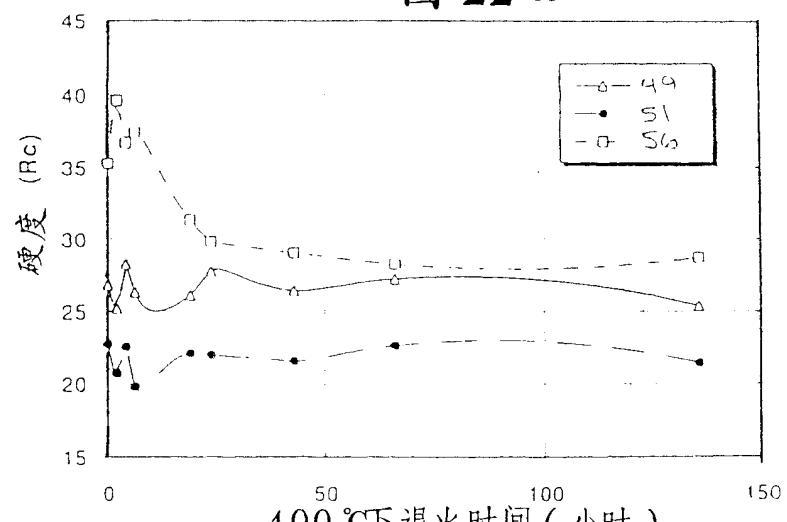


图 22 b

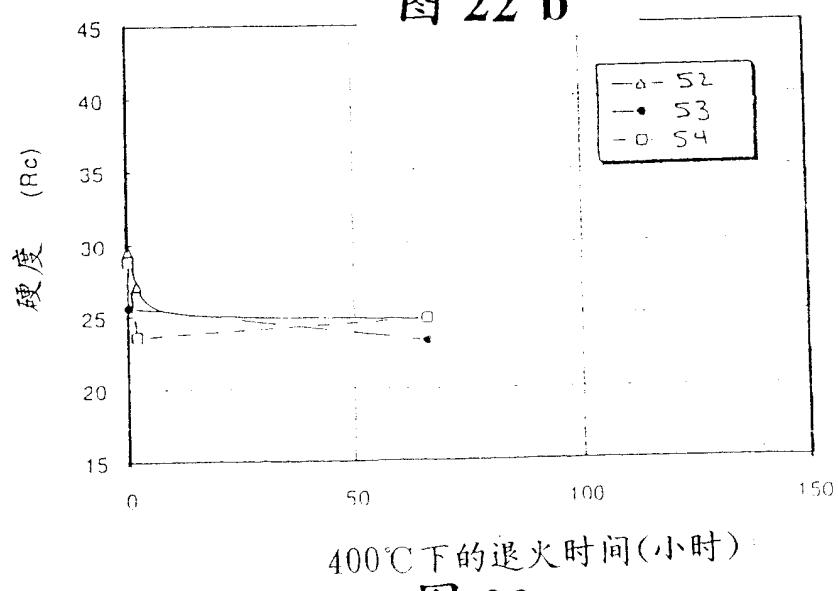
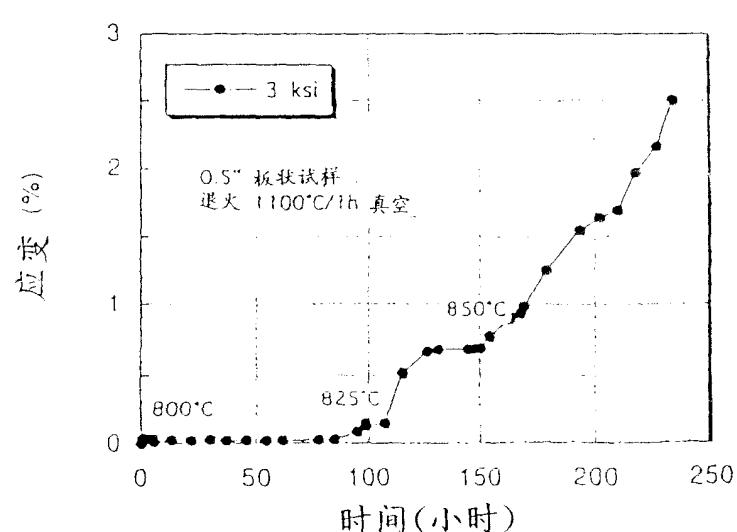
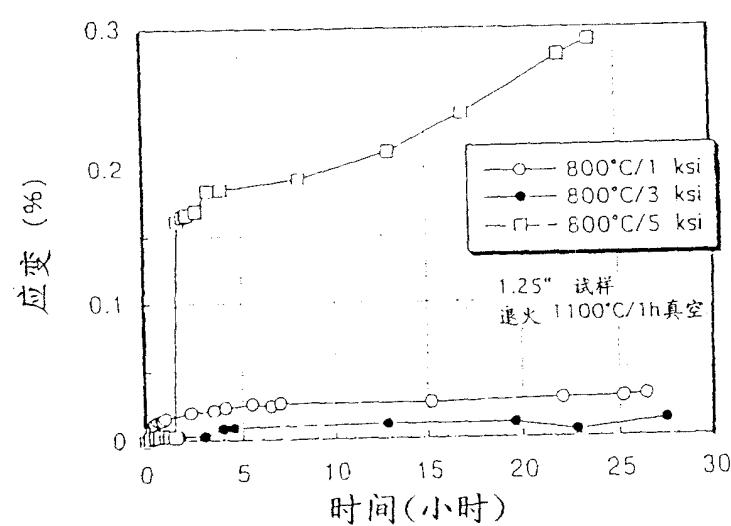
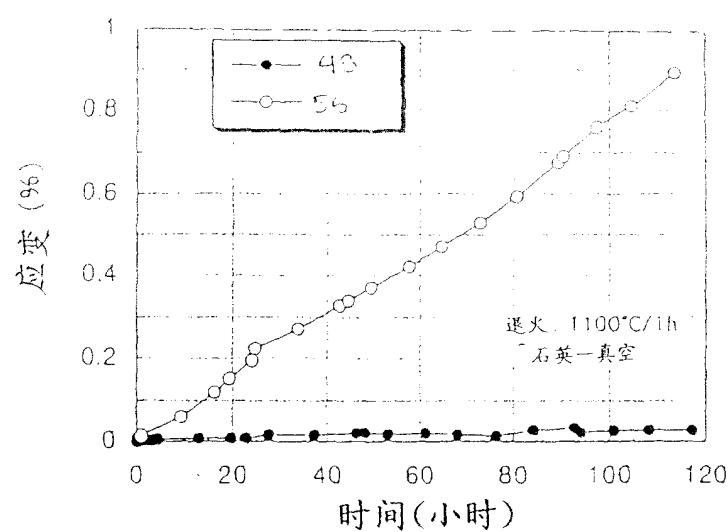


图 22 c



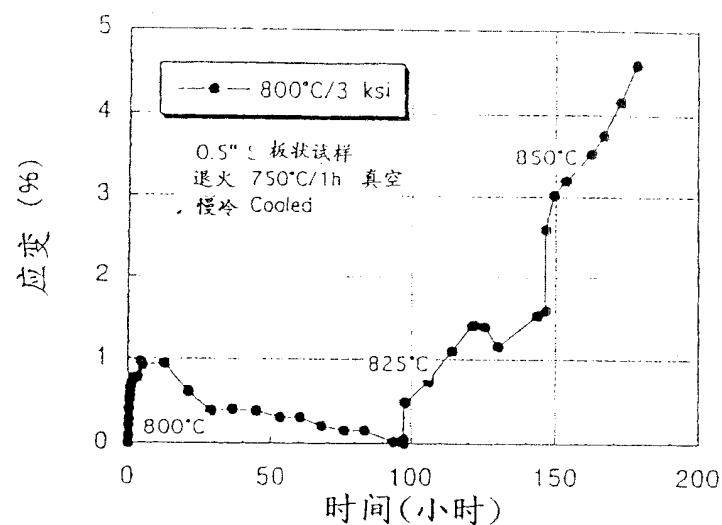


图 23 d

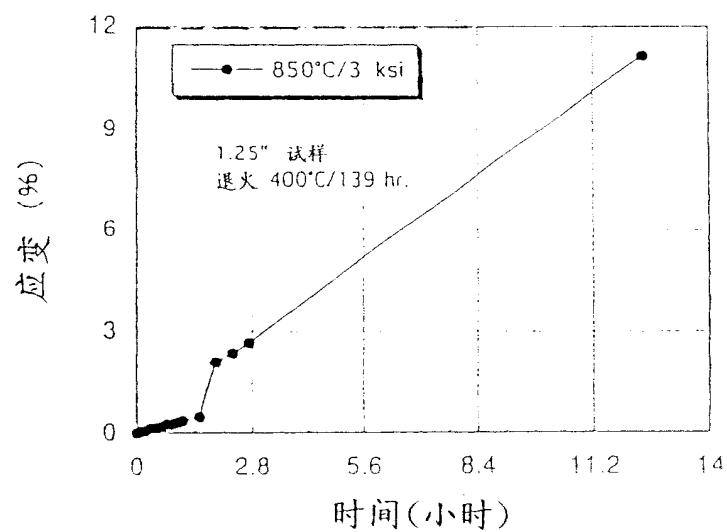


图 23 e

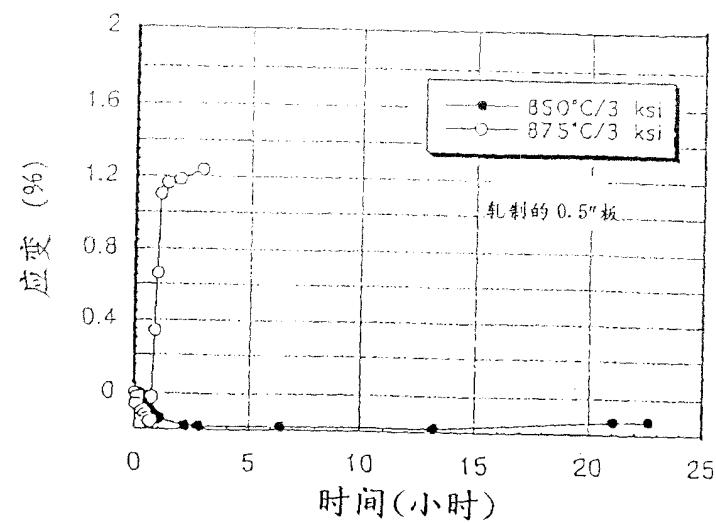


图 24 a

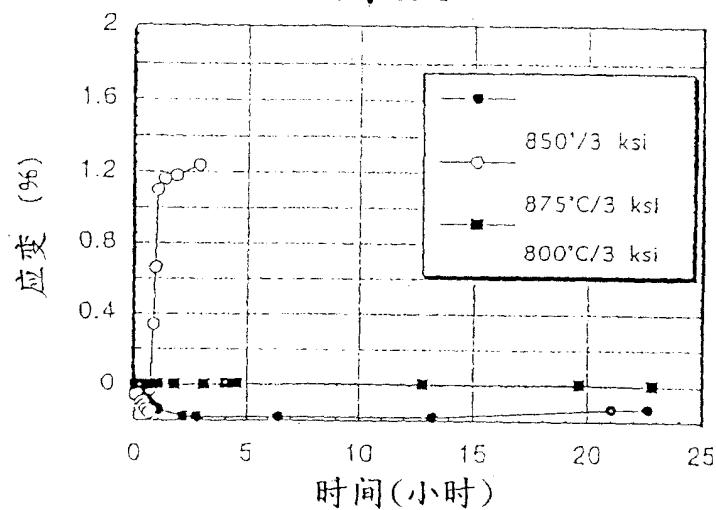


图 24 b

