



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105829002 A

(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480052749.9

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(22)申请日 2014.09.10

代理人 严志军 肖日松

(30)优先权数据

13186257.5 2013.09.26 EP

13186388.8 2013.09.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/069239 2014.09.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/043944 EN 2015.04.02

(71)申请人 阿尔法拉瓦尔股份有限公司

地址 瑞典隆德

(72)发明人 P·斯杰丁 K·瓦特

(51)Int.Cl.

B23K 1/00(2006.01)

B23K 1/19(2006.01)

B23K 1/20(2006.01)

B23K 20/02(2006.01)

B23K 20/16(2006.01)

F28F 3/02(2006.01)

F28D 9/00(2006.01)

B23K 1/008(2006.01)

B23K 35/365(2006.01)

B23K 35/00(2006.01)

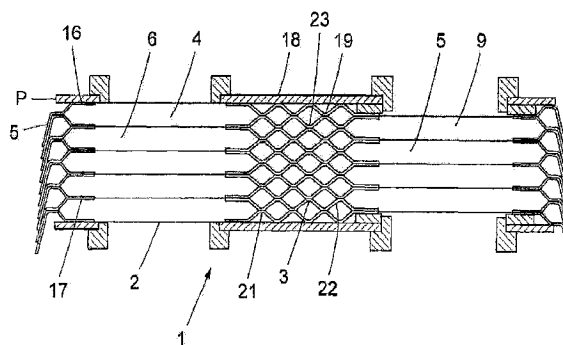
权利要求书3页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

板式换热器

(57)摘要

本发明涉及一种生产永久连结的板式换热器(1)的方法,板式换热器(1)包括具有高于1000℃的固相线温度的多个金属换热器板(2),其设在彼此旁边,并且形成板组(3),板组(3)具有用于第一介质的第一板空隙(4)和用于第二介质的第二板空隙(5),其中第一板空隙(4)和第二板空隙(5)以交错顺序设在板组(3)中,其中各个换热器板(2)包括热传递区域(10)和边缘区域(11),该边缘区域(11)包括围绕热传递区域(10)延伸的弯曲边缘(15),其中板(2)的第一表面(16)形成凸形形状,并且板的第二表面(17)形成凹形形状,其中热传递区域(10)包括凸部(18)和凹部(19)的波形,其中板的所述波形和弯曲边缘(15)通过压制板来提供。本发明还涉及由该方法生产的板式换热器(1)。



1. 一种用于生产永久连结的板式换热器(1)的方法,所述板式换热器(1)包括具有高于1000℃的固相线温度的多个金属换热器板(2),其设在彼此旁边并且形成板组(3),所述板组(3)具有用于第一介质的第一板空隙(4)和用于第二介质的第二板空隙(5),其中所述第一板空隙(4)和所述第二板空隙(5)以交错顺序设在所述板组(3)中,

其中各个换热器板(2)包括热传递区域(10)和边缘区域(11),所述边缘区域(11)包括围绕所述热传递区域(10)延伸的弯曲边缘(15),

其中所述板(2)的第一表面(16)形成凸形形状,并且所述板的第二表面(17)形成凹形形状,

其中所述热传递区域(10)包括凸部(18)和凹部(19)的波形,

其中所述板的所述波形和所述弯曲边缘(15)通过压制所述板(2)来提供,

所述方法包括

将熔化抑制成分(20)施加在第一板(21)的所述第一凸面(16)的至少一部分上,所述熔化抑制成分(20)包括

- 熔化抑制组分,其包括磷和硅,用于降低所述第一板(21)的熔化温度,以及
- 可选地,用于便于将所述熔化抑制成分(20)施加(201)在所述第一凸面(16)上的粘合剂组分,

通过将所述板(21,22)堆叠成板组(3)来使第二板(22)的第二凹面(17)与所述第一板(21)的所述第一凸面(16)上的所述熔化抑制成分(20)接触(202),

将所述第一板(21)和所述第二板(22)加热(203)至高于1000℃的温度,所述第一板(21)的所述第一凸面(16)由此熔化,使得所述第一板(21)的表面层(24)熔化,并且连同所述熔化抑制组分(20),形成熔化金属层(25),其在所述第一板(21)与所述第二板(22)之间的接触点(23)处与所述第二板(22)接触,以及

允许所述熔化金属层(25)凝固,并且在所述板组(3)中的所述板(2)之间在所述接触点(23)处形成接头(26),并且使得所述弯曲边缘(15)形成所述板组(3)中的所述板(2)的所述弯曲边缘(15)之间的紧密配合,所述接头(26)包括至少50wt%金属,其在所述加热(203)之前为所述第一板(21)和所述第二板(22)中的任一个的一部分。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述磷源自选自以下化合物中的至少任一种的磷化合物: Mn_xP_y 、 Fe_xP_y 和 Ni_xP_y 。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其特征在于,所述硅源自元素硅和选自以下化合物中的任一种的硅化合物的硅中的任一种:碳化硅、硼化硅和硅铁。

4. 根据权利要求1至权利要求3中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制组分包括至少25wt%、至少35wt%和至少55wt%中的任一个的磷和硅。

5. 根据权利要求1至权利要求4中任一项所述的方法,其特征在于,磷构成所述熔化抑制组分的磷和硅含量的至少10wt%。

6. 根据权利要求1至权利要求5中任一项所述的方法,其特征在于,磷构成所述熔化抑制组分的磷和硅含量的至少55wt%。

7. 根据权利要求1至权利要求6中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制组分包括小于50wt%的金属元素。

8. 根据权利要求1至权利要求7中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制组分

包括小于10wt%的金属元素。

9. 根据权利要求1至权利要求8中任一项所述的方法,其特征在于,所述第一板具有0.3到0.6mm的厚度,并且所述熔化抑制成分(20)的施加(201)包括在所述第一板(21)的所述第一凸面(16)上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅。

10. 根据权利要求1至权利要求8中任一项所述的方法,其特征在于,所述第一金属部分包括0.6到1.0mm的厚度,并且所述熔化抑制成分(20)的施加(201)包括在所述第一板(21)的所述第一凸面(16)上每 mm^2 施加平均0.02到2.0mg的磷和硅。

11. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)包括

加热(203)所述板(2),直到所述熔化抑制组分粘合于所述第一板(21)的所述第一凸面(16),以及

在所述熔化抑制成分(20)中的所有磷和硅与所述第一板(21)中的金属形成化合物之前,降低所述板(2)的温度。

12. 根据权利要求1至权利要求11中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)在所述板的压制之前进行。

13. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)在所述板的压制之后进行。

14. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)在将所述板堆叠成板组(3)之后通过使包含所述熔化抑制成分的悬液冲过所述板组来进行。

15. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)借助于丝网印刷进行。

16. 根据权利要求1至权利要求10中任一项所述的方法,其特征在于,所述熔化抑制成分(20)的施加(201)借助于溅射到切割成板(2)的卷材上来进行。

17. 根据权利要求1至权利要求16中任一项所述的方法,其特征在于,所述第一表面(16)具有大于由所述第一表面(16)上的所述接触点(23)限定的面积(A2)的面积(A1),使得所述熔化金属层(25)中的金属在允许(204)所述接头(26)形成时流至所述接触点(23)。

18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,所述凸面(16)的面积(A1)为由所述接触点(26)限定的面积(A2)的至少3倍。

19. 根据权利要求17或权利要求18所述的方法,其特征在于,所述表面(16)的面积(A1)为所述接头(26)的截面面积(A3)的至少10倍。

20. 根据权利要求1至权利要求19中任一项所述的方法,其特征在于,所述板(2)包括以下中的一个:

- >50wt%Fe, <13wt%Cr, <1wt%Mo, <1wt%Ni 和 <3wt%Mn,
- >90wt%Fe,
- >65wt%Fe 和 >13wt%Cr,
- >50wt%Fe, >15.5wt%Cr 和 >6wt%Ni,
- >50wt%Fe, >15.5wt%Cr, 1-10wt%Mo 和 >8wt%Ni,
- >97wt%Ni,

- $>10\text{wt}\% \text{Cr}$ 和 $>60\text{wt}\% \text{Ni}$,
- $>15\text{wt}\% \text{Cr}$, $>10\text{wt}\% \text{Mo}$ 和 $>50\text{wt}\% \text{Ni}$,
- $>70\text{wt}\% \text{Co}$,
- $>80\% \text{Cu}$, 以及
- $>10\text{wt}\% \text{Fe}$, $0.1\text{-}30\text{wt}\% \text{Mo}$, $0.1\text{-}30\text{wt}\% \text{Ni}$ 和 $>50\text{wt}\% \text{Co}$ 。

21. 一种永久连结的板式换热器(1), 包括具有高于 1000°C 的固相线温度的多个金属换热器板(2), 其设在彼此旁边, 并且形成板组(3), 所述板组(3)具有用于第一介质的第一板空隙(4)和用于第二介质的第二板空隙(5), 其中所述第一板空隙(4)和所述第二板空隙(5)以交错顺序设在所述板组(3)中,

其中各个换热器板(2)包括热传递区域(10)和边缘区域(11), 所述边缘区域(11)包括围绕所述热传递区域(10)延伸的弯曲边缘(15),

其中所述板(2)的第一表面(16)形成凸形形状, 并且所述板的第二表面(17)形成凹形形状,

其中所述热传递区域(10)包括凸部(18)和凹部(19)的波形,

其中所述板的所述波形和所述弯曲边缘(15)通过压制所述板(2)来提供,

其中所述板式换热器由根据权利要求1至权利要求20中任一项所述的方法生产。

22. 根据权利要求21所述的板式换热器(1), 其特征在于, 所述板式换热器(1)包括第一板(21), 其由接头(26)与第二板(22)连结, 所述板(2)具有高于 1000°C 的固相线温度, 其中所述接头(26)包括至少 $50\text{wt}\%$ 的金属元素, 其从包绕所述接头(26)的区域(A1)取得, 并且为所述第一板(1)和所述第二板(2)中的任一个的一部分。

板式换热器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于生产板式换热器的方法,以及由该方法生产的板式换热器。

背景技术

[0002] 不同方法可用于连结具有高熔化温度的合金。在该上下文中,“高熔化温度”是高于900°C的熔化温度。焊接是常用方法,其中母体金属与或不与附加材料一起熔化,即,铸造产品通过熔化和再凝固产生。

[0003] 硬钎焊是用于通过引入高于450°C熔化的液体金属来连结紧邻的固体金属的过程。当选择适合的填料合金,母体金属表面清洁并且在加热至硬钎焊合金的流动温度期间保持清洁,并且使用适合的接头设计时,大体上导致硬钎焊接头。在该过程期间,硬钎焊填料在高于450°C的温度下熔化,即,在低于待连结的母体金属的液相线温度的温度下形成液体界面。为了实现硬钎焊,液体界面应当具有良好润湿和流动。

[0004] 软钎焊是其中两个或多个金属物件通过使填料金属(即,焊料)熔化和流动成接头来连结的过程,焊料具有低于工件的熔点。在硬钎焊中,填料金属在高于焊料的温度下熔化,但工件金属不熔化。软钎焊与硬钎焊之间的差别基于填料合金的熔化温度。450°C的温度通常用作软钎焊与硬钎焊之间的实际划分点。

[0005] 大体上,硬钎焊的程序涉及将硬钎焊填料施加成与待连结的母体金属之间的间隙或空隙接触。在加热过程期间,硬钎焊填料熔化并且填充待连结的间隙。在硬钎焊过程中,存在三个主要阶段,其中第一阶段称为物理阶段。物理阶段包括硬钎焊填料的润湿和流动。第二阶段通常在给定连结温度下发生。在该阶段期间,存在固体-液体相互作用,这由大致的传质实现。在该阶段中,紧密邻接液体填料金属的母体金属体积溶解,或与填料金属反应。同时,来自液相的少量元素渗透到固体母体金属中。接头区域中的成分的该再分配导致了填料金属成分的变化,并且有时导致填料金属开始凝固。与第二个重叠的最后阶段特征在于最终接头微结构的形成,并且在接头的凝固和冷却期间发展。

[0006] 用于连结两个金属部分(母体材料)的另一方法为过渡液相扩散联结(TLP联结),其中扩散在来自夹层的熔点抑制元素在联结温度下移入金属部分的晶格和晶粒边界中时发生。固态扩散过程接着导致联结界面处的成分变化,并且不相似的夹层在低于母体材料的温度下熔化。因此,液体的薄层沿界面扩散以在低于金属部分中的任一个的熔点的温度下形成接头。联结温度降低导致了熔体的固化,并且该相可随后通过保持在联结温度下达一定时间段来扩散到金属部分中。

[0007] 连结方法如焊接、硬钎焊和TLP联结成功地连结金属部分。然而,焊接具有其局限性,因为其可为非常昂贵的或甚至不可能在大数量的接头难以接近时产生大数量的接头。硬钎焊也具有其局限性,例如,其可难以适当地应用或甚至确定最适合的填料金属。TLP联结在其连结不同金属时是有利的,但具有其局限性。例如,通常难以找到适合的夹层,并且该方法不容易适于在将填充大间隙的情况下或在将形成相对大接头时产生接头。

[0008] 因此,在选择某一连结方法时,涉及许多因素。还关键的因素为连结金属部分的接

头的成本、生产率、安全性、处理速度和性质,以及在连结之后金属部分本身的性质。尽管前述方法具有它们的优点,但仍需要一种连结方法来用作当前方法的补充,特别是如果考虑像成本、生产率、安全性和处理速度的因素。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于改进以上技术和现有技术。具体而言,目的在于提供一种以简单且可靠的方式生产永久连结的板式换热器同时仍在板式换热器的板之间产生强接头的方法。

[0010] 为了解决这些目的,提供了一种用于生产永久连结的板式换热器的方法,其包括具有高于1000°C的固相线温度的多个金属换热器板。板设在彼此旁边,并且形成板组,该板组具有用于第一介质的第一板空隙和用于第二介质的第二板空隙,其中第一板空隙和第二板空隙以交错顺序设在板组中。各个换热器板包括热传递区域和边缘区域,该边缘区域包括围绕热传递区域延伸的弯曲边缘。板的第一表面形成凸形形状,并且板的第二表面形成凹形形状,并且热传递区域包括凸部和凹部的波形。板的所述波形和弯曲边缘通过压制板来提供。该方法包括以下步骤:

[0011] 将熔化抑制成分施加在第一板的第一凸面的至少一部分上,熔化抑制成分包括

[0012] • 熔化抑制组分,其包括至少25wt%的磷和硅,用于降低第一板的熔化温度,以及

[0013] • 可选地,用于便于将熔化抑制成分施加在第一表面上的粘合剂组分,

[0014] 通过将板堆叠成板组来使第二板的第二凹面与第一板的所述第一凸面上的熔化抑制成分接触,

[0015] 将第一板和第二板加热至高于1000°C的温度,第一板的所述第一凸面由此熔化,使得第一板的表面层熔化,并且连同熔化抑制组分,形成熔化金属层,其在第一板与第二板之间的接触点处与第二板接触,以及

[0016] 允许熔化金属层凝固,使得在板组中的板之间的接触点处获得接头,并且使得弯曲边缘形成板组中的板的弯曲边缘之间的紧密配合。

[0017] 板的金属可具有例如铁基、镍基和钴基金属合金的形式,因为它们典型地具有高于1000°C的固相线温度。板可不是纯铝或铝基合金,其不具有高于1000°C的固相线温度。金属板中的金属或甚至金属板自身可称为“母体金属”或“母体材料”。在该上下文中,“铁基”合金为其中铁具有合金中的所有元素的最大重量百分比(wt%)的合金。对应的情形也适用于镍基、钴基、铬基和铝基合金。

[0018] 如指示的,熔化抑制成分包括至少一种组分,其为熔化抑制组分。可选地,熔化抑制成分包括粘合剂组分。有助于降低至少第一板的熔化温度的熔化抑制成分的所有物质或部分认作是熔化抑制组分的一部分。在降低至少第一板的熔化温度中未涉及而是改为“结合”熔化抑制成分使得其形成例如糊剂、涂料或浆料的熔化抑制成分的部分认作是粘合剂组分的一部分。当然,熔化抑制组分可包括其它组分,如,少量填料金属。然而,此类填料金属可不表示熔化抑制组分的75wt%以上,因为熔化抑制组分的至少25wt%包括磷和硅。如果填料金属包括在熔化抑制成分中,则其总是为熔化抑制组分的一部分。

[0019] 在该上下文中,“磷和硅”意思是如以wt%计算的熔化抑制组分中的磷和硅的和。此处,wt%意思是重量百分比,其通过使质量分数乘以100来确定。如已知的,组分中的物质

的质量分数为该物质的质量浓度(组分中的该物质的密度)与组分的密度之比。因此,例如,至少25wt%的磷和硅意思是在100g熔化抑制组分的样本中,磷和硅的总重量为至少25g。明显地,如果粘合剂组分包括在熔化抑制成分中,则熔化抑制成分中的磷和硅的wt%可小于25wt%。然而,至少25wt%的磷和硅总是存在于熔化抑制组分中,其如指示那样还包括可包括的任何填料金属,即,填料金属总是看作是熔化抑制成分的一部分。

[0020] “磷”包括熔化抑制组分中的所有磷,其包括元素磷以及磷化合物中的磷。对应地,“硅”包括熔化抑制组分中的所有硅,其包括元素硅以及硅化合物中的硅。因此,磷和硅两者在熔化抑制组分中可由各种磷和硅化合物中的磷和硅表示。

[0021] 明显地,熔化抑制成分非常不同于常规硬钎焊物质,因为它们相对于熔化抑制物质像磷和硅具有更多填料金属。大体上,硬钎焊物质具有少于18wt%的磷和硅。

[0022] 该方法的有利之处在于,填料金属可减少或甚至排除,并且其可应用于由不同材料制成的金属板。当然,熔化抑制成分也可应用于第二金属板上。

[0023] 磷可源自元素磷和选自以下化合物中的至少任一种的磷化合物的磷中的任一种:磷化锰、磷化铁和磷化镍。硅可源自元素硅和选自以下化合物中的至少任一种的硅化合物的硅中的任一种:碳化硅、硼化硅和硅铁。

[0024] 熔化抑制组分可包括至少25wt%、至少35wt%和至少55wt%中的任一个的磷和硅。这意味着,如果任何填料金属存在,则其以小于75wt%、小于65wt%或小于45wt%的量存在。

[0025] 磷可构成熔化抑制化合物的磷和硅含量的至少10wt%。这意味着,当熔化抑制组分包括至少25wt%的磷和硅时,则熔化抑制组分包括至少2.5wt%的磷。硅可构成熔化抑制化合物的磷和硅含量的至少55wt%。

[0026] 熔化抑制组分可包括少于50wt%的金属元素,或小于10wt%的金属元素。此类金属元素对应于上文所论述的“金属填料”。此类少量金属元件或金属填料的熔化抑制成分与例如已知硬钎焊成分完全不同,因为它们包括至少60wt%的金属元素。此处,例如,“金属元素”包括所有过渡金属,其为周期表中的d区中的元素,其包括周期表上的3到12组。这意味着例如,(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)和钼(Mo)为“金属元素”。不是“金属元素”的元件为惰性气体、卤素和以下元素:硼(B)、碳(C)、硅(Si)、氮(N)、磷(P)、砷(As)、氧(O)、硫(S)、硒(Se)和碲(Te)。应当注意的是,例如,如果磷来自化合物磷化锰,则该化合物的锰部分为金属元素,其包括在金属元素中,该金属元素在一个实施例中应当小于50wt%并且在其它实施例中小于10wt%。

[0027] 板可包括0.3到0.6mm的厚度,并且熔化抑制成分的施加接着可包括在第一金属部分的表面上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅。在第一板的表面上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅包括例如经由第二板的任何间接施加,例如,从第二板传递至第一板的磷和硅。因此,本文中提到的磷和硅只要其仍有助于第一板的表面层的熔化,则必须不必直接地施加在第一金属部分上。

[0028] 第一板可包括0.6到1.0mm的厚度,并且熔化抑制成分的施加接着可包括在第一板的表面上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅。如之前,施加还包括经由第二板的间接“施加”。

[0029] 第一板可包括大于1.0mm的厚度,并且熔化抑制成分的施加接着可包括在第一板

的表面上每 mm^2 施加平均0.02到5.0mg的磷和硅。

[0030] 熔化抑制成分的施加可在板的压制之前进行。熔化抑制成分的施加可作为备选在板的压制之后进行。

[0031] 熔化抑制成分的施加还可在将板堆叠成板组之后通过使包含熔化抑制成分的悬液冲过板组来进行。

[0032] 熔化抑制成分的施加可借助于丝网印刷或借助于溅射到切割成板的卷材上来进行。

[0033] 第一表面可具有大于由所述第一表面部分上的接触点限定的面积的面积,使得熔化金属层中的金属在允许接头形成时流至接触点。此类流典型地由毛细管作用引起。

[0034] 表面的面积可为由接触点限定的面积的至少3倍。表面的面积可甚至更大(或接触点相对较小),如由接触点限定的面积的至少10、20或30倍。表面的面积是指熔化金属从其流动来形成接头的表面的面积。

[0035] 表面的面积可为接头的截面面积的至少3倍或至少10倍。表面的面积可甚至更大(或接头的截面面积相对较小),如其为由接触点限定的面积的至少6倍或10倍。接头的截面面积可限定为在接头具有其最小延伸(截面面积)的位置处接头横跨平面具有的截面面积,该平面平行于接触点所位于的表面。

[0036] 板可包括以下中的任一个:

[0037] i) $>50\text{wt}\% \text{Fe}$, $<13\text{wt}\% \text{Cr}$, $<1\text{wt}\% \text{Mo}$, $<1\text{wt}\% \text{Ni}$ 和 $<3\text{wt}\% \text{Mn}$;

[0038] ii) $>90\text{wt}\% \text{Fe}$;

[0039] iii) $>65\text{wt}\% \text{Fe}$ 和 $>13\text{wt}\% \text{Cr}$;

[0040] iv) $>50\text{wt}\% \text{Fe}$, $>15.5\text{wt}\% \text{Cr}$ 和 $>6\text{wt}\% \text{Ni}$;

[0041] v) $>50\text{wt}\% \text{Fe}$, $>15.5\text{wt}\% \text{Cr}$, $1-10\text{wt}\% \text{Mo}$ 和 $>8\text{wt}\% \text{Ni}$;

[0042] vi) $>97\text{wt}\% \text{Ni}$;

[0043] vii) $>10\text{wt}\% \text{Cr}$ 和 $>60\text{wt}\% \text{Ni}$;

[0044] viii) $>15\text{wt}\% \text{Cr}$, $>10\text{wt}\% \text{Mo}$ 和 $>50\text{wt}\% \text{Ni}$;

[0045] ix) $>70\text{wt}\% \text{Co}$; 以及

[0046] x) $>10\text{wt}\% \text{Fe}$, $0.1-30\text{wt}\% \text{Mo}$, $0.1-30\text{wt}\% \text{Ni}$ 和 $>50\text{wt}\% \text{Co}$ 。

[0047] 上文意味着第一板以及第二板可由大数量的不同合金制成。明显地,以上实例如本行业内常见那样剩余有其它金属或元素。

[0048] 根据另一方面,提供了一种板式换热器,其包括具有高于 1000°C 的固相线温度的多个金属换热器板。板设在彼此旁边,并且形成板组,该板组具有用于第一介质的第一板空隙和用于第二介质的第二板空隙,其中第一板空隙和第二板空隙以交错顺序设在板组中。各个换热器板包括热传递区域和边缘区域,该边缘区域包括围绕热传递区域延伸的弯曲边缘。板的第一表面形成凸形形状,并且板的第二表面形成凹形形状,并且热传递区域包括凸部和凹部的波形。板的所述波形和弯曲边缘通过压制板来提供。板式换热器根据以上方法或其实施例中的任一个生产。

[0049] 根据本发明的另一方面,板式换热器包括由接头与第二板连结的第一板,板具有高于 1000°C 的固相线温度,其中接头包括至少 $50\text{wt}\%$ 的金属元素,其从包绕接头的区域(A1)取得,并且为提供的第一板和第二板中的任一个的一部分。

[0050] 方法、产品和熔化抑制成分的不同目的、特征、方面和优点将从以下详细描述以及从附图显而易见。

附图说明

[0051] 现在将经由实例参照示意性附图描述本发明的实施例,在该示意性附图中:

[0052] 图1为现有技术的板式换热器的侧视图,

[0053] 图2为根据图1的板式换热器的平面视图,

[0054] 图3为根据图1的板式换热器的截面视图,

[0055] 图4为根据本发明的方法的用于连结板式换热器中的板的方法的流程图,

[0056] 图5示出了用于描述两个金属部分可如何连结的一定数量的实例中的压制的板,

[0057] 图6为图5中所示的板与平板之间的接头的截面的照片,

[0058] 图7示出了图表,其中测得的接头宽度绘制为随熔化抑制成分的施加量变化,包括趋势线,

[0059] 图8-12示出了在SEM(扫描电子显微镜)中研究的接头的截面,以及电子扫描的位置。

具体实施方式

[0060] 参照附图,公开了板式换热器,分别见图1、2和3。板式换热器1包括多个换热器板2,其设在彼此旁边,用于形成具有用于第一介质的第一板空隙4和用于第二介质的第二板空隙5的板组3。第一板空隙4和第二板空隙5以交错顺序设在板组3中,即,每隔一个板空隙为第一板空隙4,并且每隔一个板空隙为第二板空隙5,见图3。

[0061] 图1-3中公开的板式换热器1具有永久地连结于彼此的换热器板2。最外两个换热器板可形成端板或由端板替换。

[0062] 板式换热器1还包括入口和出口通道6-9,它们布置成将第一介质传送到第一板空隙4中,并且从其传送出,并且将第二介质传送到第二板空隙5中,并且从其传送出。各个换热器板2延伸主要延伸平面p,并且包括热传递区域10和围绕热传递区域10延伸的边缘区域11。各个换热器板1还包括两个端口孔区域12和13,其分别设在换热器板1的第一端1A处和换热器板1的第二端1B处。端口孔区域12和13位于边缘区域11内,并且更具体是在边缘区域11与热传递区域10之间。各个端口孔区域12,13包括至少两个端口孔14,其与相应的入口和出口通道6-9对准。各个换热器板1还包括包绕的外凸缘或弯曲边缘15。弯曲边缘或凸缘15设在外侧或者形成边缘区域11的外部。将注意的是,换热器板2也可具有外弯曲边缘15,其沿换热器板1的外周的一部分延伸。因此,板2均具有带凸形形状的第一表面16和带凹形形状的第二表面17。

[0063] 热传递区域10包括凸部18和凹部19的波形。此类凹部和凸部例如可形成为凸脊和凹槽或凹座。

[0064] 板2可由例如铁基、镍基和钴基金属合金制成,因为它们典型地具有高于1000°C的固相线温度。板可不由纯铝或铝基合金制成,其不具有高于1000°C的固相线温度。例如,板典型地可由铁基、镍基和钴基合金制成。

[0065] 板2中的金属或甚至板2本身可称为“母体金属”或“母体材料”。在该上下文中,“铁

基”合金为其中铁具有合金中的所有元素的最大重量百分比(wt%)的合金。例如,对应的情形也适用于镍基、铜基、钴基、铬基和铝基合金。

[0066] 参照图4,示出了用于连结用于板式换热器1的板2的方法的流程图。板2可由如上文所述的不同材料制成。

[0067] 在第一步骤201中,熔化抑制成分20施加在板的第一凸面16的至少一部分上。熔化抑制成分20可施加在凸面16的仅一部分或凸面16的大致全部上。在备选实施例中,熔化抑制成分20还可施加在板2的第二凹面17上,但接着以小于施加在第一凸面16上的熔化抑制成分的量的量施加。

[0068] 施加本身可通过常规技术完成,例如,在熔化抑制成分包括粘合剂组分的情况下通过喷雾、丝网印刷、滚动或涂抹,通过PVD或CVD,或在未使用粘合剂组分的情况下仅以熔点抑制剂。

[0069] 熔化抑制成分20包括至少一个组分,其为熔化抑制组分。可选地,熔化抑制成分包括粘合剂组分。有助于降低至少第一金属部分的熔化温度的熔化抑制成分的所有物质或部分认作是熔化抑制组分的一部分。在降低至少第一金属部分的熔化温度中未涉及而是改为“结合”熔化抑制成分使得其例如形成糊剂、涂料或浆料的熔化抑制成分的部分认作是粘合剂组分的一部分。当然,熔化抑制组分可包括其它组分,如,少量填料金属。然而,此类填料金属可不表示熔化抑制组分的75wt%以上,因为熔化抑制组分的至少25wt%包括磷和硅。如果填料金属包括在熔化抑制成分中,则其总是为熔化抑制组分的一部分。

[0070] 在该上下文中,“磷和硅”意思是如以wt%计算的熔化抑制组分中的磷和硅的和。此处,wt%意思是重量百分比,其通过使质量分数乘以100来确定。如已知的,组分中的物质的质量分数为该物质的质量浓度(组分中的该物质的密度)与组分的密度之比。因此,例如,至少25wt%的磷和硅意思是在100g熔化抑制组分的样本中,磷和硅的总重量为至少25g。明显地,如果粘合剂组分包括在熔化抑制成分中,则熔化抑制成分中的磷和硅的wt%可小于25wt%。然而,至少25wt%的磷和硅总是存在于熔化抑制组分中,其如指示那样还包括可包括的任何填料金属,即,填料金属总是看作是熔化抑制成分的一部分。

[0071] “磷”包括熔化抑制组分中的所有磷,其包括元素磷以及磷化合物中的磷。对应地,“硅”包括熔化抑制组分中的所有硅,其包括元素硅以及硅化合物中的硅。因此,磷和硅两者在熔化抑制组分中可由各种磷和硅化合物中的磷和硅表示。

[0072] 明显地,熔化抑制成分非常不同于常规硬钎焊物质,因为它们相对于熔化抑制物质如磷和硅具有更多填料金属。大体上,硬钎焊物质具有少于18wt%的磷和硅。

[0073] 该方法的有利之处在于,填料金属可减少或甚至排除,并且其可应用于由不同材料制成的金属部分。其还可在宽范围的应用内使用,例如,用于连结热传递板或任何适合的金属物体,其在其它情况下例如由焊接或常规硬钎焊连结。

[0074] 在本发明的另一个实施例中,熔化抑制成分20施加在随后切割成板2的卷材上。

[0075] 在以下步骤202中,第二板22的第二凹面17在第一板21的第一凸面16上在接触点23处与熔化抑制成分20接触。通过使第一板和第二板堆叠,产生了板组3。这可通过使用常规的自动制造系统来人工地或自动地完成。当然,熔化抑制成分20也可施加在第二板22的第二凹面17上。

[0076] 磷可源自元素磷和选自以下化合物中的至少任一种的磷化合物的磷中的任一种:

磷化锰、磷化铁和磷化镍。硅可源自元素硅和选自以下化合物中的至少任一种的硅化合物的硅中的任一种：碳化硅、硼化硅和硅铁。

[0077] 熔化抑制组分可包括至少25wt%、至少35wt%和至少55wt%的磷和硅。这意味着，如果任何填料金属存在，则其以小于75wt%、小于65wt%或小于45wt%的量存在。

[0078] 磷可构成熔化抑制化合物的磷和硅含量的至少10wt%。这意味着，当熔化抑制组分包括至少25wt%的磷和硅时，则熔化抑制组分包括至少2.5wt%的磷。硅可构成熔化抑制化合物的磷和硅含量的至少55wt%。

[0079] 熔化抑制组分可包括少于50wt%的金属元素，或少于10wt%的金属元素。此类金属元素对应于上文所述的“金属填料”。熔化抑制成分20的此类少量金属元件或金属填料与例如已知硬钎焊成分不同，因为它们包括至少60wt%的金属元素。此处，例如，“金属元素”包括所有过渡金属，其为周期表中的d区中的元素，其包括周期表上的3到12组。例如，这意味着铁(Fe)、镍(Ni)、钴(Co)、铬(Cr)和钼(Mo)为“金属元素”。不是“金属元素”的元件为惰性气体、卤素和以下元素：硼(B)、碳(C)、硅(Si)、氮(N)、磷(P)、砷(As)、氧(O)、硫(S)、硒(Se)和碲(Te)。应当注意的是，例如，如果磷来自化合物磷化锰，则该化合物的锰部分为金属元素，其包括在金属元素中，该金属元素在一个实施例中应当小于50wt%并且在其它实施例中小于10wt%。

[0080] 板2可具有0.3到0.6mm的厚度，并且熔化抑制成分20的施加201接着可包括在第一板21的第一凸面16上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅。在第一凸面16的表面上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅包括例如经由第二凹面17的任何间接施加，例如，从第二板22传递至第一板21的磷和硅。因此，本文中提到的磷和硅只要其仍有助于第一板21的第一凸面16的表面层的熔化，则必须不必直接地施加在第一板21上。

[0081] 板2可具有0.6到1.0mm的厚度，并且熔化抑制成分20的施加接着可包括在板2的表面上每 mm^2 施加平均0.02到1.00mg的磷和硅。

[0082] 板2可具有大于1.0mm的厚度，并且熔化抑制成分的施加接着可包括在板2的表面上每 mm^2 施加平均0.02到5.0mg的磷和硅。

[0083] 熔化抑制成分可施加在具有大于由接触点23限定的面积的面积的表面上，使得熔化金属层中的金属在允许形成接头时流至接触点。此类流典型地由毛细管作用引起。

[0084] 熔化组分表面的面积可为由接触点23限定的面积的至少3倍。表面的面积可甚至更大(或接触点相对较小)，如由接触点限定的面积的至少10、20或30倍。表面的面积是指熔化金属从其流动来形成接头的表面的面积。当然，熔化抑制成分可施加在第一板21的所有第一凸面16上。

[0085] 表面的面积可为接头的截面面积的至少3倍或至少10倍。表面的面积可甚至更大(或接头的截面面积相对较小)，如其为由接触点限定的面积的至少6倍或10倍。接头的截面面积可限定为在接头具有其最小延伸(截面面积)的位置处接头横跨平面具有的截面面积，该平面平行于接触点所位于的表面。

[0086] 第一板2可包括以下中的任一个：

[0087] i) $>50\text{wt}\% \text{Fe}$ ， $<13\text{wt}\% \text{Cr}$ ， $<1\text{wt}\% \text{Mo}$ ， $<1\text{wt}\% \text{Ni}$ 和 $<3\text{wt}\% \text{Mn}$ ；

[0088] ii) $>90\text{wt}\% \text{Fe}$ ；

[0089] iii) $>65\text{wt}\% \text{Fe}$ 和 $>13\text{wt}\% \text{Cr}$ ；

[0090] iv) >50wt%Fe, >15.5wt%Cr和>6wt%Ni;

[0091] v) >50wt%Fe, >15.5wt%Cr, 1-10wt%Mo和>8wt%Ni;

[0092] vi) >97wt%Ni;

[0093] vii) >10wt%Cr和>60wt%Ni;

[0094] viii) >15wt%Cr, >10wt%Mo和>50wt%Ni;

[0095] ix) >70wt%Co;以及

[0096] x) >10wt%Fe, 0.1-30wt%Mo, 0.1-30wt%Ni和>50wt%Co。

[0097] 上文意味着板2可由大数量的不同合金制成。明显地, 以上实例如本行业内常见那样剩余有其它金属或元素。

[0098] 在下一步骤203中, 板组3加热至高于1000°C的温度。准确温度可在以下实例中找出。在加热期间, 第一板21的第一凸面16熔化, 并且形成表面层24, 并且连同熔化抑制组分, 形成熔化的金属层25, 其在第一板21与第二板22之间的接触点23处与第二板22的第二凸面17接触。在这一切发生时, 熔化金属层的金属朝接触点23流动。

[0099] 在最后步骤204中, 允许熔化的金属层25凝固, 使得接头26在板组3中的板之间的接触点23处获得, 并且使得弯曲边缘15形成板组3中的板2的弯曲边缘15之间的紧密配合, 即, 流至接触点23的金属凝固。通过将熔化抑制成分20施加201在仅板2的凸面16上, 令人惊讶地发现, 板2的形状变化发生, 使得板2的凸形变得甚至更凸出, 即, 弯曲边缘15产生板组3中与彼此的非常紧密且紧贴的配合, 这变得比已知的硬钎焊技术的情况中的更紧密。实际上, 弯曲边缘15之间也比原来的距离更紧密。相比之下, 如果将熔化抑制成分20仅施加在凹面17上, 则间隙在弯曲边缘15之间增大。形状变化在混合物与表面成合金时发生, 还意味着表面中将由于合金化而存在压缩应力。如果熔化抑制成分施加在凸面16和凹面17两者上, 则将存在出现在两个表面中的压缩应力, 导致板2和板组3的疲劳强度的增大。

[0100] 凝固典型地包括将温度降低至正常室温。然而, 凝固还可在温度降低之前, 在接头区域中的组分(磷和硅)的再分配的物理过程期间发生。

[0101] 取决于待连结的金属部分的形状, 熔化抑制成分施加在其上的面积可大致等于随后形成的接头的面积。

[0102] 从以上描述得出的是, 虽然描述和示出了本发明的各种实施例, 但本发明不限于此, 而是还可以以以下权利要求中限定的主题的范围内的其它方式实施。各种熔化抑制成分还可与用于金属部分的各种金属组合。例如, 熔化抑制成分(混合物)A3.3可与316钢制成的金属部分组合。

[0103] 实例

[0104] 现在提出一定数量的实验和实例用于描述用于板的适合材料, 熔化抑制成分23的成分、应当使用熔化抑制成分的多少量、用于加热的适合温度、应当进行多久加热等。因此, 这些实验和实例的结果用于前述实体, 像第一板、第二板、熔化抑制成分、接触点、接头等, 即, 所有前述实体可并入连同以下实验和实例描述的相应的相关特征。在下文中, 熔化抑制成分称为“混合物”。金属板可称为“母体金属”。

[0105] 测试了一定数量的适合熔化抑制成分, 即, 熔点温度抑制成分。熔化抑制成分中的有效成分为磷(P)。磷的化合物选择为磷源。化合物包括Fe₃P、NiP和Mn₃P₂, 其中Mn₃P₂为MnP和Mn₂P的混合物。也可仅使用包括磷的其它化合物, 它们仅必须相对于它们的有用性和相对

于它们提供的结果,以如对于 Fe_3P 、 NiP 和 Mn_3P_2 完成和下文略述的类似方式检验。

[0106] 也称为磷化铁的 Fe_3P 为从Alfa Aesar公司获得的常规化合物,其中CAS(Cheical Abstracts Service)号为12023-53-9,并且MDL(Molecular Design Limited)号为MFCD00799762。

[0107] 也称为磷化锰的 Mn_3P_2 为从Alfa Aesar公司获得的常规化合物,其中CAS(Cheical Abstracts Service)号为12263-33-1,并且MDL(Molecular Design Limited)号为MFCD00064736。

[0108] 也称为磷化镍的 NiP 为电镀在待连结的金属部分上的常规化合物。待连结的金属部分也称为基础金属或基础材料。电镀通过执行常规磷化镍电镀方法完成,如由例如Brink Fornicklingsfabriken AB公司(Norrkoping,Sweden)完成的。

[0109] 对于实例中的一些,使用Si或硅。硅为从Alfa Aesar公司获得的常规化合物,称为“硅粉末,晶体,-325目,99.5%(基于金属)”,其中CAS为7440-21-3并且MDL为MFCD00085311。

[0110] 在查看化合物的原子成分时,通过应用原子重量和通过使用常规计算技术,可确定:

[0111] Fe_3P 包括16wt%的P(磷),并且 Mn_3P_2 包括27wt%的P。在镍电镀时,大约11-14wt%的P包括在 NiP 层中。

[0112] 粘合剂用于将 Fe_3P 和 Mn_3P_2 施加在待连结的金属部分上。粘合剂(聚合物和溶剂)为由Wall Colmonoy在品名Nicorobraz S-20(S-20)下销售的粘合剂。粘合剂的样本置于金属板上,并且在22°C下干燥达24h。样本的重量在干燥之前为0.56g,并且在干燥之后为0.02g。因此,3.57wt%的粘合剂为干燥之后留下的组分。制备熔化抑制成分,其中 Mn_3P_2 和Si形成熔化抑制组分(熔点温度抑制组分),并且其中粘合剂S-20形成粘合剂组分。制备通过首先使 Mn_3P_2 与Si混合并且接着通过添加和混合粘合剂S-20来完成。制备具有不同量的Si的熔化抑制成分的两个变体,称为A1 Mn_3P_2 (A1)和B1 Mn_3P_2 (B1),如表1中所示。

[0113]

X:	A1 Mn_3P_2 (A1)	B1 Mn_3P_2 (B1)
X:	10.00g	10.00g
Si	4.07g	6.15g
X和Si的和	14.07g	16.15g
X:Si	2.46:1	1.63:1
S-20	16.80g	15.98g
总和	30.87g	32.13g

[0114] 表1

[0115] 在图5中,成分A1和A2施加在不锈钢类型316L(SAE钢级)且具有42mm的直径的平圆形测试件上。

[0116] 在每个测试件上放置了不同材料的另一件254SMO(SAE钢级)。该另一件在图5中示出,并且具有圆形压板150的形式,其在直径上为42mm并且具有0.4mm的厚度。压板150具有两个压梁v和h,其均大约20mm长。当具有梁的件置于平件上时,形成了接触点,其中,件150的梁抵靠另一平件。

[0117] 件(即,平圆形件和压板)称为样本,并且若干样本在用于各个样本的不同温度下在真空中热处理达2小时。表2示出了多少量的成分用于样本。

[0118] 对于样本A1:1到A1:3和样本B1:1到B1:3,热处理包括将样本在真空下保持在1120℃的温度下达2小时。

[0119] 对于样本A1:4到A1:6和样本B1:4到B1:6,热处理包括将样本在真空下保持在1140℃的温度下达2小时。

[0120] A1指示了成分A1Mn₃P₂,而B2指示了成分B1Mn₃P₂。在A1或B2指示不同样本之后的数字在表2中呈现。在该表中,呈现了样本的重量,其包括熔化抑制组分的重量和干粘合剂组分的重量。

样本	干粘合剂+熔化抑制组分(g)
A1:1	0.22
A1:2	0.13
A1:3	0.14
A1:4	0.33
A1:5	0.1
A1:6	0.16
B1:1	0.19
B1:2	0.09
B1:3	0.16
B1:4	0.16
B1:5	0.34
B1:6	0.14

[0121] 表2

[0122] 在热处理之后,允许样本冷却至室温(22℃),并且观察到两件样本沿压板150的梁的长度连结,即,样本沿梁连结。样本在两个区段处横跨接头切割,并且各个接头在其最宽区段X处测得,这在图6中示出。结果在表3中呈现,并且在图7的图表中示出,其中接头的宽度绘制为随熔化抑制成分的施加量变化。

[0125]

样本	施加量(g)	宽度(μm)
A1-2	0.13	1640
A1-2	0.13	1610
A1-3	0.14	2070
A1-3	0.14	2240
A1-1	0.22	2961
A1-1	0.22	3050
B1-2	0.09	1240
B1-2	0.09	1220
B1-3	0.16	2010
B1-3	0.16	1600
B1-1	0.19	2170
B1-1	0.19	2290
A1-5	0.1	1831.9
A1-5	0.1	1810.1
A1-6	0.16	2195.01
A1-6	0.16	2202.28
A1-4	0.33	3107.34
A1-4	0.33	2993.13
B1-5	0.14	1470.32
B1-5	0.14	1661.94
B1-6	0.16	1832.65

[0126]

B1-6	0.16	1810.9
B1-4	0.34	3264.29
B1-4	0.34	3237.96

[0127] 表3

[0128] 接着对接头进行冶金研究。这通过分析所谓的SEM-EDX中的接头的切割截面来完成,SEM-EDX为具有X射线检测器的常规且市售的扫描电子显微镜。图8示出了用于样本A1-6的三个测量的位置,并且表4示出了测量的结果。

[0129]

光谱标签(化学物质)	光谱 1	光谱 2	光谱 3
C	3.04	2.86	2.95
Si	0.40	2.40	1.52
P	-	1.43	0.76
Cr	16.11	18.00	17.33
Mn	1.50	1.63	1.35
Fe	62.90	50.54	51.15
Ni	13.88	18.00	20.76
Mo	2.17	5.16	4.17
总计	100.00	100.00	100.00

[0130] 表4

[0131] 研究示出了接头包括至少90wt%的金属,其在加热之前为第一金属部分和第二金属部分中的任一个的部分,即,样本的件。由于Mn和P一起表示小于2.2wt%,故这容易确定。

[0132] 还对样本B1-6进行了类似的研究。图9示出了用于样本B1-6的三个测量的位置,并且表5示出了测量的结果。

[0133]

光谱标签(化学物质)	光谱 1	光谱 2	光谱 3
C	2.87	2.86	2.77
Si	0.43	2.58	0.42

[0134]

P	0.17	1.76	
Cr	18.75	16.72	16.61
Mn	0.00	2.41	1.46
Fe	50.56	50.18	63.19
Ni	21.70	18.90	13.63
Mo	5.53	4.58	1.91
总计	100.00	100.00	100.00

[0135] 表5

[0136] 研究示出了接头包括至少90wt%的金属,其在加热之前为第一金属部分和第二金属部分中的任一个的部分,即,样本的件。由于Mn和P一起表示小于4.2wt%,故这容易确定。

[0137] 在下一测试中,称为316的具有42mm的直径的316型不锈钢的件施加有三种不同熔化抑制成分(相应件上一种成分):i)Mn₃P₂;ii)电镀在316上的NiP;以及iii)连同作为熔点抑制剂的Si电镀在316上的NiP。电镀的NiP的厚度为50μm。0.15g Si由常规涂抹施加。类似于图5的254型SMO的压制件置于每个件上。件形成样本,其在1120℃下在真空中热处理达2小时。接头形成在件之间。

[0138] 表6示出了通过使用用于具有50μm NiP电镀的样本的SEM-EDX的、接头的切割截面的分析。从结果显现的是,接头包括至少20wt%的金属,其在加热之前为件(第一金属部分)或第二件(第二金属部分)中的任一个的部分。图10示出了接头中的测量的位置。

[0139]

光谱标签(化学物质)	光谱 10	光谱 5	光谱 6	光谱 7	光谱 8	光谱 9
O	0.91	1.48	0.67	1.20	0.99	2.34
Si	0.32	0.26	0.29	-	0.18	-
P	1.07	9.60	0.95	14.41	1.06	10.84
Cr	7.42	8.83	7.64	17.99	7.78	13.27
Mn	-	0.61	-	0.51	-	0.43

[0140]

Fe	33.22	23.11	33.69	20.17	33.60	23.03
Ni	56.01	54.25	55.61	40.95	55.06	46.83
Mo	1.06	1.86	1.16	4.77	1.33	3.25
总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0141] 表6

[0142] 图7示出了通过使用用于具有50μm NiP电镀的样本的SEM-EDX的、接头的切割截面的分析,其中近似0.15g的量的Si施加(涂抹)在电镀表面上。从结果显现的是,接头相比于其中没有使用Si的测试包括更多金属。Si的较高量将很可能增加来自测试件的接头中的金属的量。图11示出了接头中的测量的位置。

[0143]

光谱标签(化学物质)	光谱 11	光谱 12	光谱 13
C	7.44	6.41	6.34
O	1.48	1.71	1.06
Si	2.22	1.99	2.43
P	5.76	8.83	0.48
Cr	11.13	12.33	9.47
Mn	0.39	0.51	0.00
Fe	30.33	26.57	38.80
Ni	38.70	38.19	40.10
Mo	2.54	3.46	1.33
总计	100.00	100.00	100.00

[0144] 表7

[0145] 表8示出了通过使用用于具有 Mn_3P_2 的样本的SEM-EDX的、接头的切割截面的分析。 Mn_3P_2 与S-20粘合剂50wt:50wt混合,但不使用Si。施加了0.2g的量(在粘合剂组分干燥之后)。从结果显现的是,接头包括至少80wt%的金属,其在连结之前为连结的产品的一部分。图12示出了接头中的光谱1测量的位置。

[0146]

光谱标签(化学物质)	光谱 1	光谱 2
------------	------	------

[0147]

O	-	2.28
Si	0.29	0.31
P	6.33	7.23
S	-	0.54
Cr	21.70	22.65
Mn	1.08	1.40
Fe	51.93	46.63
Ni	12.02	12.19
Mo	6.65	6.78
总计	100.00	100.00

[0148] 表8

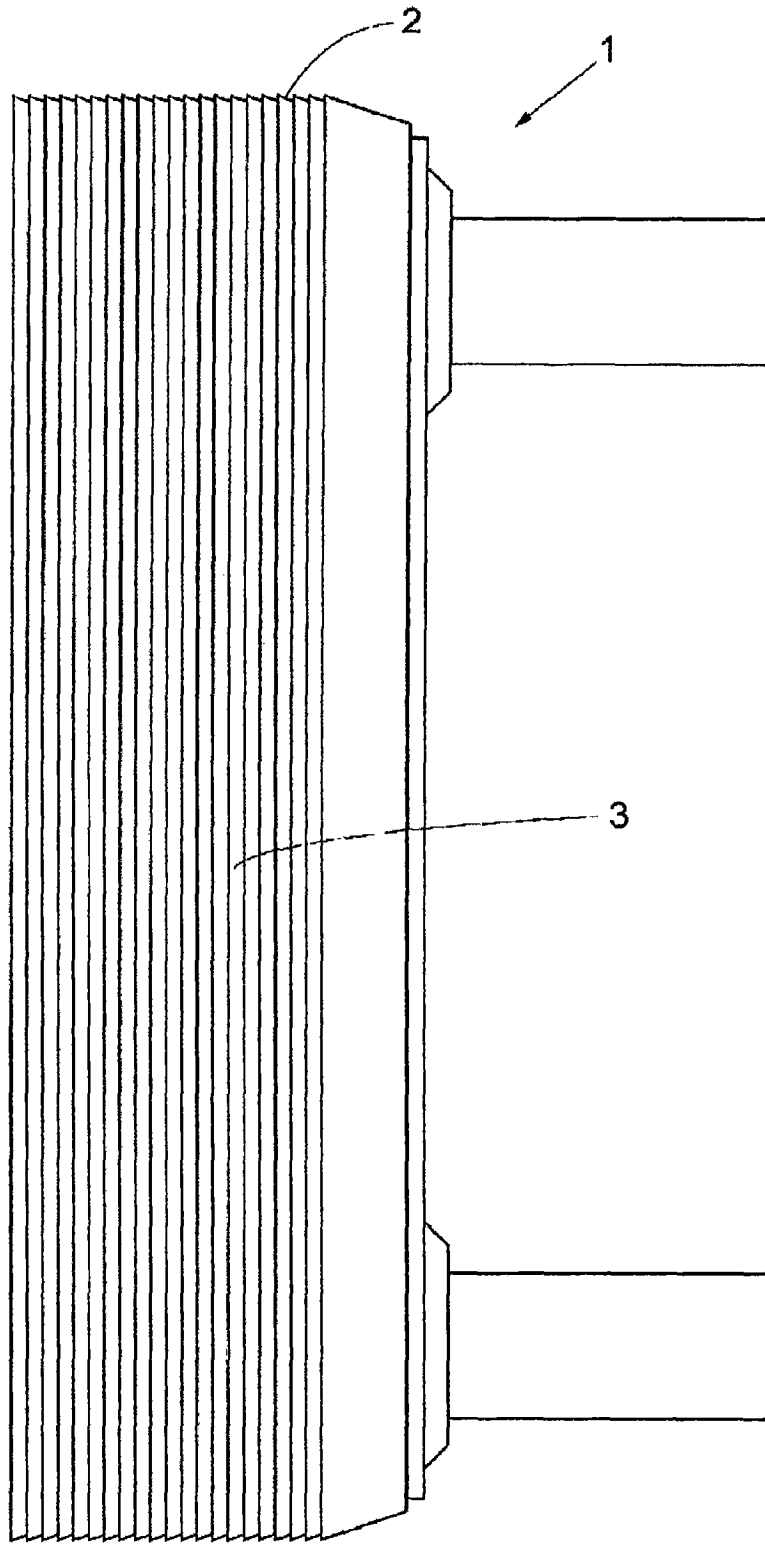


图1

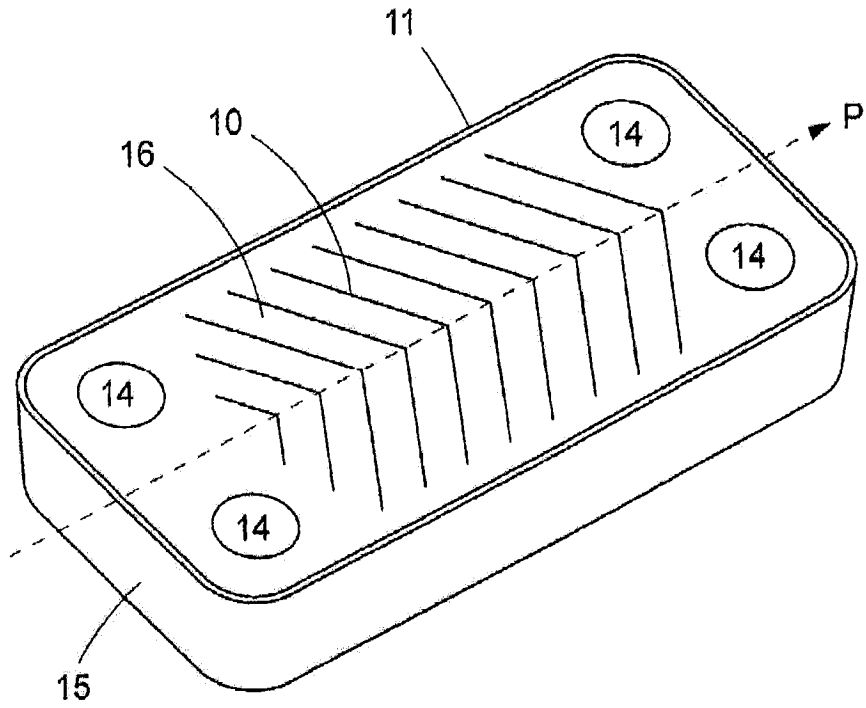


图2

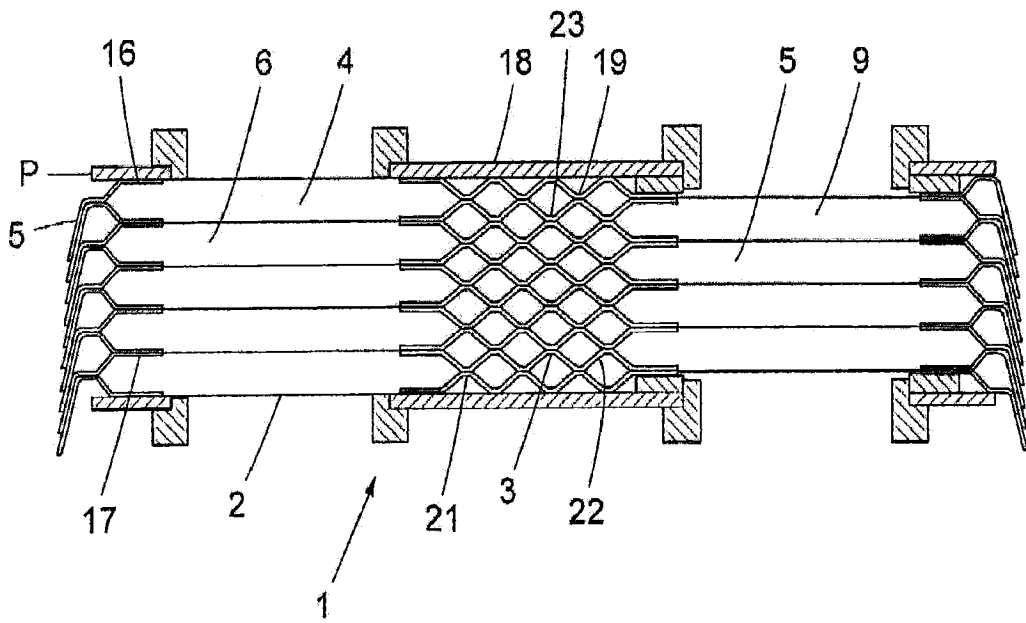


图3

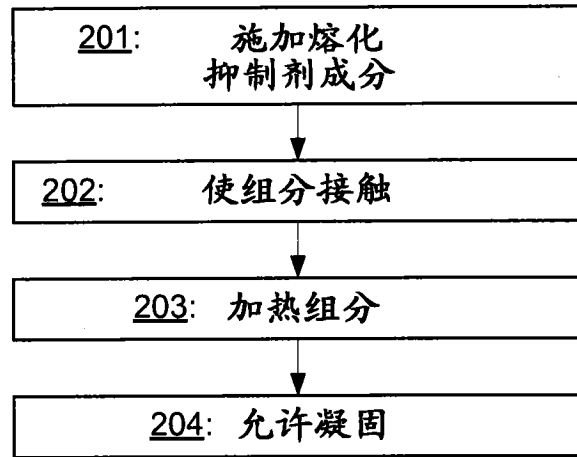


图4

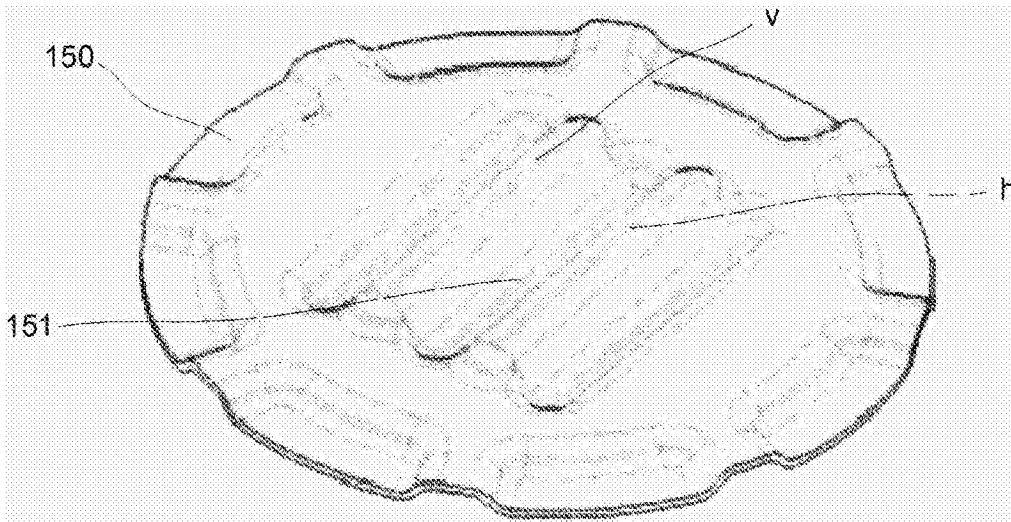


图5

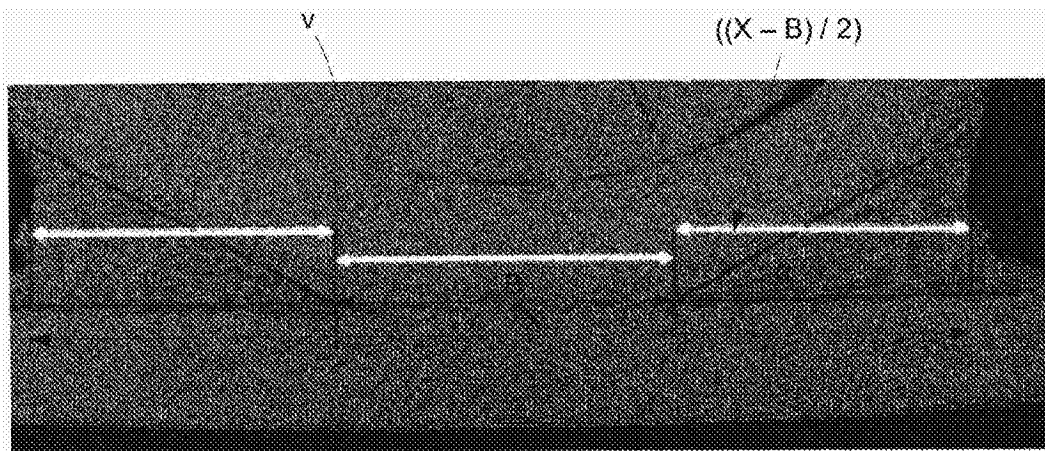


图6

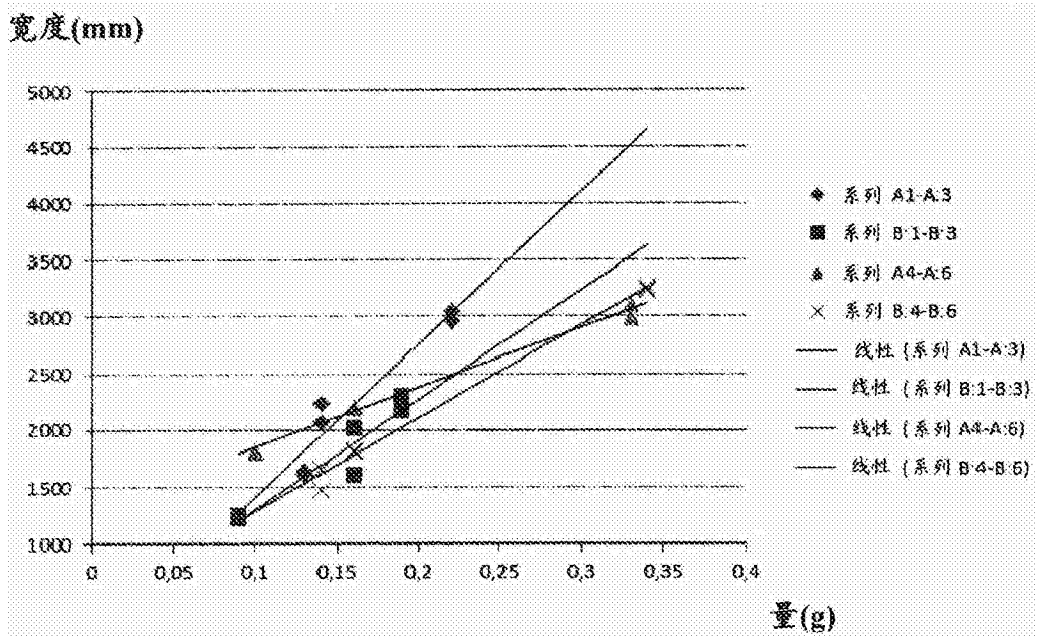


图7

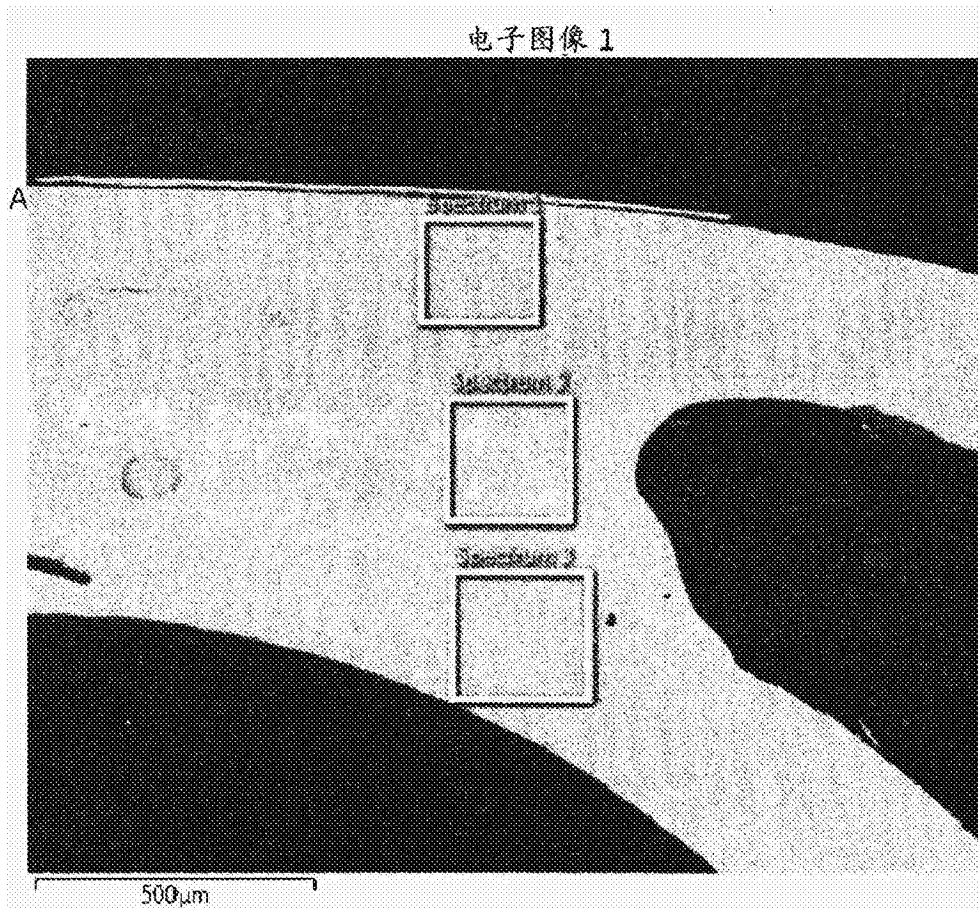


图8

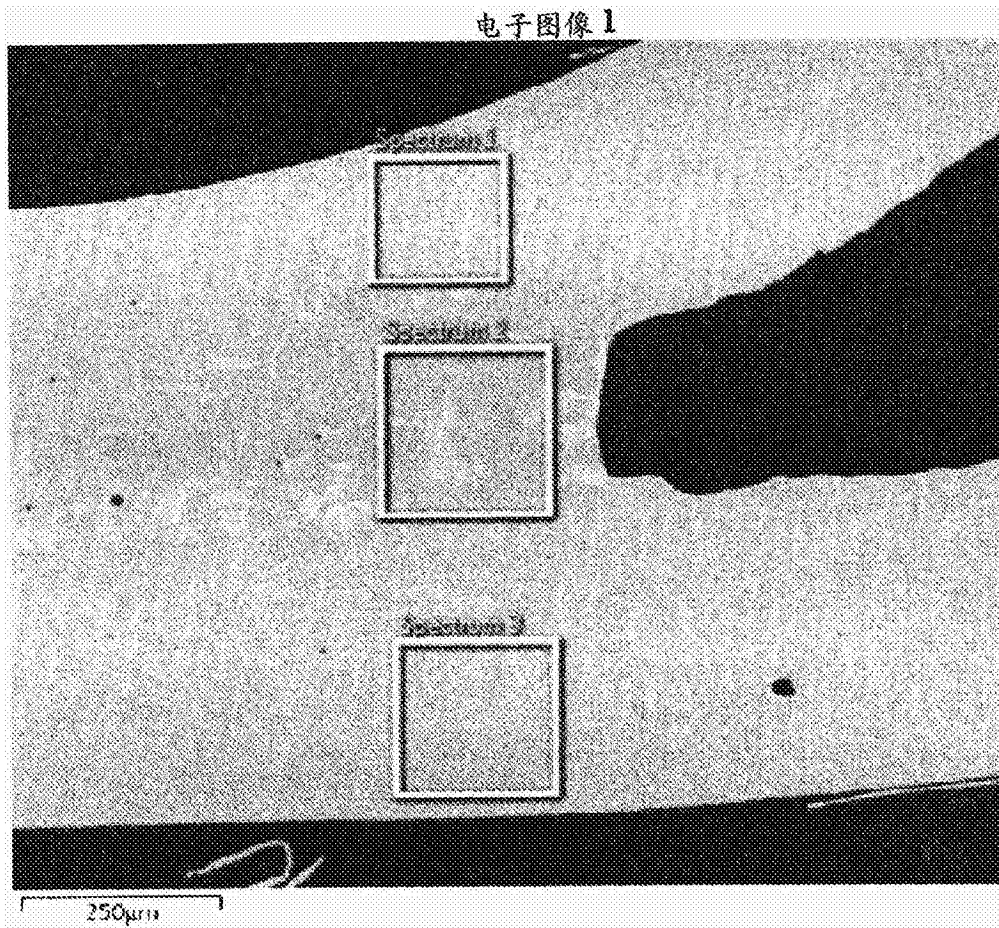


图9

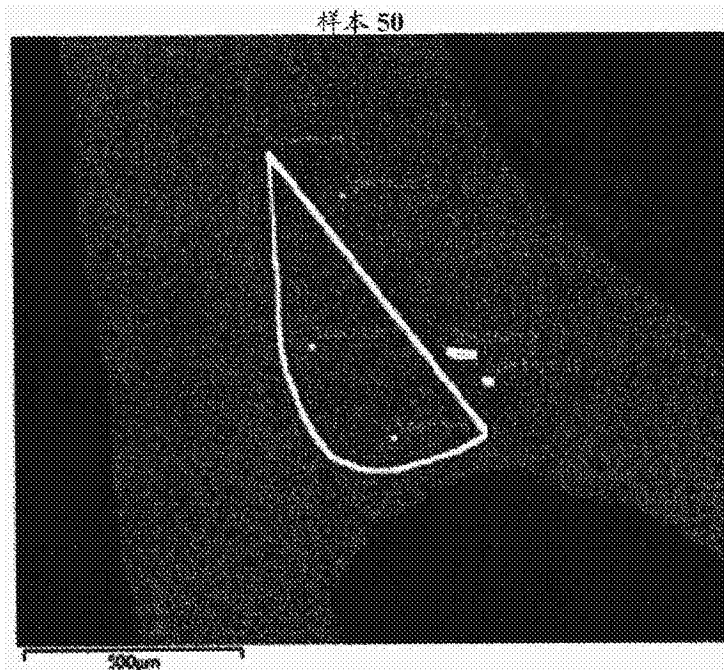


图10

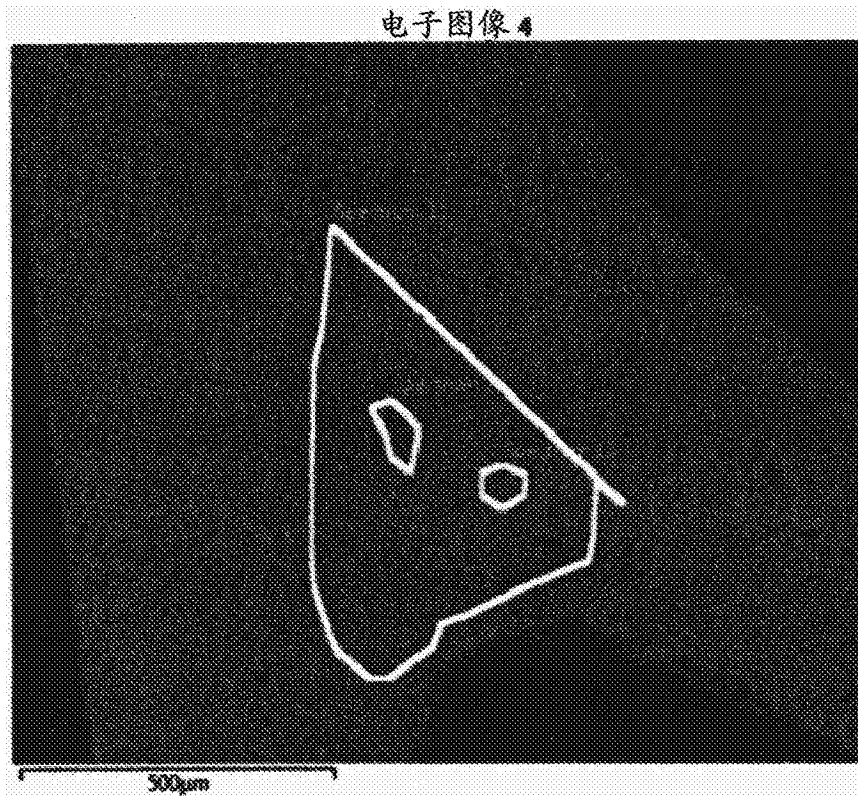


图11

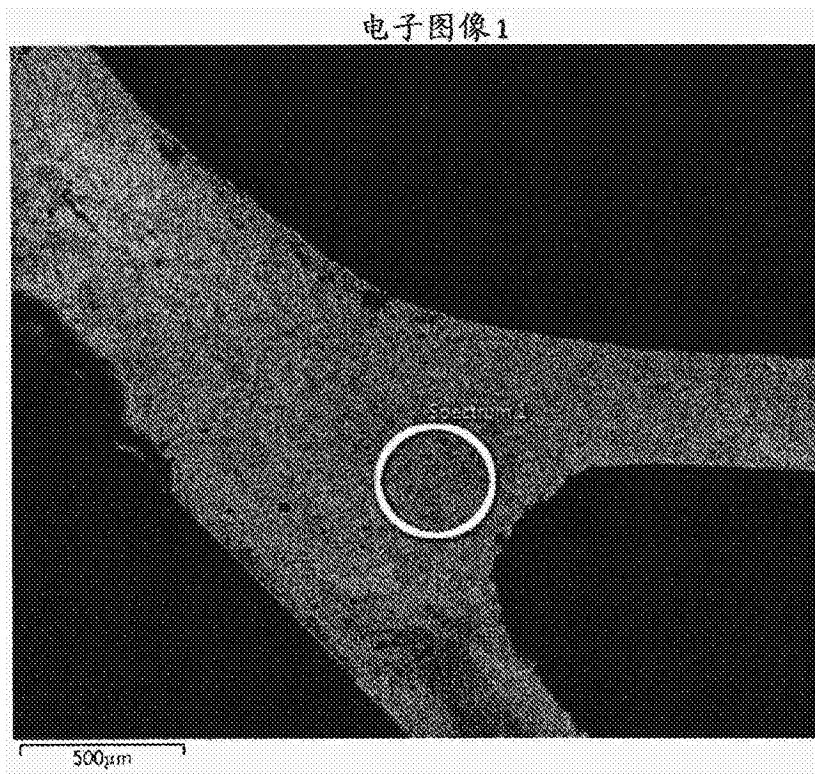


图12