



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113927038 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(21) 申请号 202111196005.2

(22) 申请日 2021.10.14

(71) 申请人 广东省科学院新材料研究所
地址 510000 广东省广州市天河区长兴路
363号

(72) 发明人 何鹏江 罗浩 符乃科 陆向玲
潘超梅 陈珊珊 曾克里

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463
代理人 陈秋梦

(51) Int. Cl.

B22F 9/14 (2006.01)

G22C 14/00 (2006.01)

B22F 1/065 (2022.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

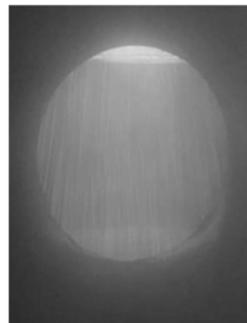
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

用于3D打印的TiAl合金粉末及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及TiAl合金的制备技术领域,具体而言,涉及用于3D打印的TiAl合金粉末及其制备方法。用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法包括:将TiAl复合丝材矫直后传送至多束等离子射流的汇聚中心熔融并进行原位合金化,同时,利用超音速等离子射流撞击TiAl复合丝材的熔融液滴,使得所述熔融液滴雾化破碎,接着,雾化破碎的所述熔融液滴飞出等离子射流后冷却凝固,形成用于3D打印的TiAl合金粉末。该方法有效改善了TiAl合金粉末球形度,降低粉末空心缺陷,提高了细粒径粉末的收得率,并且有效控制铝元素的烧损,继而有效改善了3D打印TiAl构件的力学性能。



1. 一种用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,包括:将TiAl复合丝材矫直后传送至多束等离子射流的汇聚中心熔融并进行原位合金化,同时,利用超音速等离子射流撞击TiAl复合丝材的熔融液滴,使得所述熔融液滴雾化破碎,接着,雾化破碎的所述熔融液滴飞出等离子射流后冷却凝固,形成用于3D打印的TiAl合金粉末。

2. 根据权利要求1所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,每束所述等离子射流的电流为500-600A。

3. 根据权利要求1所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,传送所述TiAl复合丝材的速度为3-5m/min。

4. 根据权利要求1所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,等离子枪采用的气体为高纯氩气,且氩气的流量为100-200SLPM。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,所述TiAl复合丝材为TiAl丝材,其中,所述TiAl丝材包括Ti和Al,以质量百分比计,Al含量35-37wt.%,Ti为余量。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,所述TiAl复合丝材为TiAlCrNb丝材。

7. 根据权利要求6所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,以质量百分比计,所述TiAlCrNb丝材包括Ti、Al、Cr和Nb,Al含量33-34wt.%,Cr含量2-3wt.%,Nb含量4-5wt.%,Ti为余量。

8. 根据权利要求1-4任一项所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,其特征在于,所述TiAl复合丝材的直径为2.4-2.6mm,所述TiAl复合丝材通过冷拉丝工艺制备得到。

9. 一种用于3D打印的TiAl合金粉末,其特征在于,其通过权利要求1-7任一项所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法制备得到。

10. 根据权利要求9所述的用于3D打印的TiAl合金粉末,其特征在于,所述TiAl合金粉末包含 γ -TiAl和 α_2 -Ti₃Al相。

用于3D打印的TiAl合金粉末及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及TiAl合金的制备技术领域,具体而言,涉及用于3D打印的TiAl合金粉末及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,TiAl合金粉末主要通过惰性气体雾化技术(EIGA)和等离子旋转电极技术(PREP)制备。例如,德国GKSS研究中心采用将金属熔炼后利用惰性气体雾化方法制备TiAl合金粉末。氩气雾化制备的TiAl合金粉末形貌近球形,但含卫星球缺陷,大粒径粉末(150 μ m)含有粗大层片组织缺陷,这可能是由于熔池中局部元素成分波动造成的;而且氩气雾化TiAl合金粉末含有微观孔隙缺陷,这主要是由于在雾化粉末过程中氩气被卷入粉末中造成的。相较于粉末表面的吸附气体,这些粉末内部残留气体难以通过脱气工艺彻底消除,继而存在遗留到制品中的风险,降低打印构件的力学性能。而等离子旋转电极技术雾化TiAl合金粉末形貌呈球形,不含空心粉缺陷,但粉末粒径较粗,细粒径粉末($\leq 53\mu$ m)收得率偏低,粗粒径粉末(75-105 μ m)表面为树枝晶结构导致表面粗糙,而且在制粉过程中存在铝元素烧损(文献报道铝元素烧损2at.%)。

[0003] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供用于3D打印的TiAl合金粉末及其制备方法。本发明实施例提供的制备方法能够有效改善了粉末球形度、降低粉末空心缺陷,提高细粒径粉末收得率,并且有效控制铝元素的烧损,继而有效改善了3D打印TiAl合金构件的力学性能。

[0005] 本发明是这样实现的:

[0006] 第一方面,本发明提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,包括:将TiAl复合丝材矫直后传送至多束等离子射流的汇聚中心熔融并进行原位合金化,同时,利用超音速等离子射流撞击TiAl复合丝材的熔融液滴,使得所述熔融液滴雾化破碎,接着,雾化破碎的所述熔融液滴飞出等离子射流后冷却凝固,形成用于3D打印的TiAl合金粉末。

[0007] 在可选的实施方式中,每束所述等离子射流的电流为500-600A。

[0008] 在可选的实施方式中,传送所述TiAl复合丝材的速度为3-5m/min。

[0009] 在可选的实施方式中,等离子枪采用的气体为氩气,且氩气的流量为100-200SLPM。

[0010] 在可选的实施方式中,所述TiAl复合丝材为TiAl丝材,其中,所述TiAl丝材包括Ti和Al,以质量百分比计,Al含量35-37wt.%,Ti为余量。

[0011] 在可选的实施方式中,所述TiAl复合丝材为TiAlCrNb丝材。

[0012] 在可选的实施方式中,以质量百分比计,所述TiAlCrNb丝材包括Ti、Al、Cr和Nb,Al含量33-34wt.%,Cr含量2-3wt.%,Nb含量4-5wt.%,Ti为余量。

[0013] 在可选的实施方式中,所述TiAl复合丝材的直径为2.4-2.6mm,所述TiAl复合丝材

通过冷拉丝工艺制备得到。

[0014] 第二方面,本发明提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末,其通过前述实施方式任一项所述的用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法制备得到。

[0015] 在可选的实施方式中,所述TiAl合金粉末包含 γ -TiAl和 α_2 -Ti₃Al相。

[0016] 本发明具有以下有益效果:本发明实施例通过采用等离子将金属熔融,同步进行原位合金化,随后熔融液滴被超音速等离子射流雾化破碎,冷却凝固形成用于3D打印的TiAl合金粉末,该方法为丝材等离子雾化法,能够有效改善了粉末球形度,降低粉末空心缺陷,提高细粒径粉末收得率,并且有效控制铝元素的烧损,继而有效改善3D打印TiAl合金构件的力学性能。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0018] 图1为本发明实施例1提供的等离子雾化TiAl合金的效果图;

[0019] 图2为本发明实施例1提供的等离子雾化制备得到的TiAl粉末形貌和截断面组织图;

[0020] 图3为本发明实施例1提供的等离子雾化制备得到的TiAl粉末截断面元素分布图;

[0021] 图4为本发明实施例1提供的等离子雾化制备得到的TiAl合金粉末EDS结果图及Ti和Al含量;

[0022] 图5为本发明实施例1提供的等离子雾化制备得到的TiAl粉末XRD结果;

[0023] 图6为本发明实施例2提供的等离子雾化制备得到的Ti4822粉末形貌和截断面图;

[0024] 图7为本发明实施例2提供的等离子雾化制备得到的Ti4822粉末截断面元素分布图;

[0025] 图8为本发明实施例2提供的等离子雾化制备得到的Ti4822粉末颗粒截面EDS结果图及Ti、Al、Cr和Nb含量;

[0026] 图9为本发明实施例2提供的等离子雾化制备得到的Ti4822粉末XRD结果;

[0027] 图10为本发明对比例1提供的等离子雾化制备得到的AlSi10Mg粉末XRD结果。

具体实施方式

[0028] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0029] 本发明实施例提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,包括:

[0030] 将TiAl复合丝材矫直后传送至多束等离子射流的汇聚中心熔融并进行原位合金化,同时,利用超音速等离子射流撞击TiAl复合丝材的熔融液滴,使得所述熔融液滴雾化破碎,接着,雾化破碎的所述熔融液滴飞出等离子射流后冷却凝固,形成用于3D打印的TiAl合

金粉末。相较于现有氩气雾化方法和等离子旋转电极方法所采用TiAl合金棒料(直径60-80mm,长度500-900mm),本发明丝材等离子雾化方法采用TiAl复合丝材(直径2.4-2.6mm)作为原材料进行雾化制粉,由于丝材端部熔池尺寸远远小于气雾化和等离子旋转电极两种工艺熔化的熔池,有效降低熔炼过程中铝元素的烧损;同时没有采用高压氩气雾化粉末,粉末不含空心缺陷和卫星球缺陷,而且提高细粒径粉末收得率,改善了TiAl合金粉末品质,继而有效改善了3D打印TiAl合金构件的力学性能。

[0031] 其中,每束所述等离子射流的电流为500-600A;传送所述TiAl复合丝材的速度为3-5m/min;等离子枪采用的气体为高纯氩气,且氩气的流量为100-200SLPM。采用上述条件更有利于等离子雾化,有利于TiAl合金粉末的形成,并有利于降低铝元素的烧损,有效降低TiAl合金粉末的孔隙缺陷,提高细粒径粉末收得率。

[0032] 进一步地,上述TiAl复合丝材为TiAl丝材,其中,以质量百分比计,所述TiAl丝材包括Ti和Al,Al含量35-37wt.%,Ti为余量。或者所述TiAl复合丝材为TiAlCrNb丝材,以质量百分比计,所述TiAlCrNb丝材包括Ti、Al、Cr和Nb,Al含量33-34wt.%,Cr含量2-3wt.%,Nb含量4-5wt.%,Ti为余量。

[0033] 且所述TiAl复合丝材的直径为2.4-2.6mm,所述TiAl复合丝材通过冷拉丝工艺制备得到。TiAl复合丝材的直径根据实施该方法的设备决定的,若更改导丝管孔径也可以适当增减,例如,本发明实施例中实施该等离子雾化的设备可以采用CN110039061A中记载的装置。具体地,用于3D打印用TiAl合金粉末雾化的操作步骤如下:

[0034] 步骤一:调整等离子枪与丝材轴线夹角为15-45°;

[0035] 步骤二:调整矫丝机构,使其平稳均匀将TiAl丝材通过导丝管送入三束等离子射流汇聚位置;

[0036] 步骤三:打开机械泵、罗茨泵抽雾化室真空度低于1Pa;填充氩气,使得雾化室压力维持在高于1atm;并同时打开雾化室冷却水循环系统;

[0037] 步骤四:氧传感器检测雾化室含氧量,保证气氛氧含量小于10ppm;

[0038] 步骤五:打开氩气开关,依次分别点火等离子炬,调整氩气流量和电流到设定值,并同时打开维持泵,维持系统压力为微正压;

[0039] 步骤六:打开送丝机开关,调整送丝速度,开始雾化;

[0040] 步骤七:雾化完成后依次关闭维持泵、送丝机、等离子电源;

[0041] 步骤八:湿法钝化处理TiAl合金粉末,并真空干燥,随后经过惰气保护筛分,合批后真空包装,将包装袋放置在氩气气氛粉罐中储存。

[0042] 本发明实施例主要是利用丝材等离子雾化法制备用于3D打印的TiAl合金粉末,该TiAl复合丝材采用现有的技术制备,也可以直接购买。

[0043] 本发明实施例还提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末,其通过上述用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法制备得到。其中,TiAl合金粉末包含 γ -TiAl和 α_2 -Ti₃Al相。

[0044] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0045] 实施例1

[0046] 本发明实施例提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,包括:

[0047] S1、制备TiAl复合丝材;

[0048] 钛管选择TA1材质,氧含量低于600ppm,钛管外径10mm,壁厚1-1.5mm;高纯铝棒

(99.999wt.%) 直径5-7mm。首先将所用钛管浸泡在酸洗液(30% HNO_3 +10% HF +40%去离子水)中酸洗,去除钛管内外表面杂质,然后用清水冲洗酸液,随即通过压缩空气吹干表面残留液体。

[0049] 首先,将铝棒放置于钛管内部,然后采用氩弧焊接纯钛堵头封住钛管一端,另一端焊接连接真空泵的接头。开启真空泵,使得含有铝棒的钛管真空度低于1Pa,然后封住接头,进行冷拉拔。第一次拉丝,模具孔径分别为9.8mm,9.4mm,9.0mm,退火温度660℃,退火时间1小时;第二次拉丝,模具孔径分别为8.5mm,8.0mm,7.5mm,退火温度660℃,退火时间1小时;第三次拉丝,模具孔径分别为7mm,6.5mm,6mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第四次拉丝,模具孔径分别为5.5mm,5mm,4.5mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第五次拉丝,模具孔径分别为4mm,3.5mm,3mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第六次拉丝,模具孔径分别为2.8mm,2.6mm,并同时扒屑去除表面氧化皮。将多根冷拉丝材顺序氩弧焊接,在700℃退火20min后绕制成盘,丝材直径2.4-2.6mm。

[0050] S2、制备TiAl合金粉末;

[0051] 本发明采用的丝材等离子雾化粉末装置与专利号为:CN110039061A中装置为同一装置。首先,将TiAl复合丝材通过矫直机构矫直后送入多束等离子射流的汇聚中心,TiAl复合丝材发生熔化,进一步原位合金化,同时在超音速等离子射流的撞击下,熔融液滴发生雾化破碎(参见图1),随即破碎液滴在飞出等离子射流后冷却凝固,形成用于3D打印的TiAl合金粉末,粉末收得率(-150目)为82%。其中,每束所述等离子射流的电流为550A,电压50-60V;传送所述TiAl复合丝材的速度为3m/min,复合丝材的直径为2.6mm;等离子枪采用的气体为高纯氩气(99.999%),且氩气的流量为150SLPM,氩气压力为1.0MPa。

[0052] 对上述制备得到的TiAl合金粉末进行检测,参见图2-图5,图2为等离子雾化制备得到的TiAl粉末形貌和截断面组织图,图3为等离子雾化制备得到的TiAl粉末截断面元素分布图;图4为等离子雾化制备得到的TiAl合金粉末EDS结果图;图5为等离子雾化制备得到的TiAl粉末XRD结果。

[0053] 根据图2-图5可知,由于雾化液滴在等离子射流中有足够的停留时间,在表面张力作用下发生球形化,使得等离子雾化TiAl合金粉末具有优异的球形度,粉末致密且无空心缺陷(图2)。TiAl复合丝材在等离子射流中发生熔化合合金化,元素分布均匀(图3),对于实现均匀的打印组织有积极的意义。由单个粉末颗粒的能谱结果可知,铝元素含量为36.76wt.%,与设计的复合TiAl丝材中的铝含量基本一致,由此可知在等离子熔化雾化过程中,铝元素的烧损得到有效控制(图4),这主要归因于丝材在等离子射流中发生熔化后形成的熔融液池相较于现有工艺EIGA和PREP工艺的熔池尺寸较小。由TiAl复合丝材等离子雾化粉末XRD结果可知TiAl合金粉末主要由 γ -TiAl和 α_2 -Ti₃Al两相组成,未发现单质金属元素峰(图5),表明TiAl复合丝材在等离子熔化雾化过程中发生原位合金化,形成新相 γ -TiAl相(PDF:05-0678)和 α_2 -Ti₃Al相(PDF:14-0451)。

[0054] 实施例2

[0055] 本发明实施例提供一种用于3D打印的TiAl合金粉末的制备方法,包括:

[0056] S1、制备TiAl复合丝材;

[0057] 本实施例参照实施例1的方法制备TiAl复合丝材,具体地,将铝合金棒料(A1-6.56wt.%Cr-11.73wt.%Nb,直径5-7mm)置于钛管中制备TiAlCrNb复合丝材,进而通过冷

拉丝工艺制备TiAlCrNb复合丝材。其中,第一次拉丝,模具孔径分别为9.8mm,9.4mm,9.0mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第二次拉丝,模具孔径分别为8.5mm,8.0mm,7.5mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第三次拉丝,模具孔径分别为7mm,6.5mm,6mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第四次拉丝,模具孔径分别为5.5mm,5mm,4.5mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第五次拉丝,模具孔径分别为4mm,3.5mm,3mm,退火温度700℃,退火时间0.5小时;第六次拉丝,模具孔径分别为2.8mm,2.6mm,并同时扒屑去除表面氧化皮。将多跟冷拉丝材顺序氩弧焊接,在700℃退火20min后绕制成盘,丝材直径2.4-2.6mm。

[0058] S2、制备TiAl合金粉末;

[0059] TiAlCrNb复合丝材在高焓汇聚等离子射流中心发生熔化合合金化,并同时在汇聚超音速等离子射流撞击下发生雾化破碎,随即雾化液滴在飞出等离子射流后发生冷却凝固形成球形TiAlCrNb合金粉末,下文记为Ti4822粉末(Ti-48Al-2Cr-2Nb,Ti4822,原子百分比at.%),粉末收得率(-150目)为85%。其中,每束所述等离子射流的电流为600A,电压为50-60V;传送所述TiAl复合丝材的速度为4m/min;等离子枪采用的气体为高纯氩气(99.999%),且氩气的流量为150SLPM,氩气压力为1.0MPa。

[0060] 对上述制备得到的Ti4822合金粉末进行检测,参见图6-图8,图6为等离子雾化得到的Ti4822粉末形貌和截断面图,图7为等离子雾化制备得到的Ti4822粉末截断面元素分布图,图8为等离子雾化制备得到的Ti4822粉末颗粒截面EDS结果图,图9为等离子雾化制备得到的Ti4822粉末XRD结果。

[0061] 根据图6-图9可知,Ti4822合金粉末形貌呈球形,且无空心粉缺陷(图6),并且粉末元素分布均匀(图7)。由粉末截面EDS结果可知,等离子雾化Ti4822粉末铝元素含量为33.89wt.%(48.49at.%,图8),实现TiAlCrNb复合丝材中铝含量的控制(33-34wt.%),由此可知铝元素在等离子射流中的烧损得到有效控制。由丝材等离子雾化粉末XRD结果可知TiAl合金粉末主相为 α_2 -Ti₃Al,并含少量 γ -TiAl相,与等原子比TiAl形成的新相不同(主相为 γ -TiAl相),并且未发现单质金属元素峰(图9),表明复合丝材在等离子熔化雾化过程中发生原位合金化,形成新相 α_2 -Ti₃Al相(PDF:14-0451)和 γ -TiAl相(PDF:05-0678)。

[0062] 实施例3-实施例8

[0063] 实施例3-实施例8参照实施例2的制备方法制备Ti4822粉末,区别在于条件以及收得率不同,具体参见下表:

实施例	Ti4822	氩气流量 (SLPM)	电流 (A)	送丝速度 (m/min)	氧含量 (ppm)	收得率(-150 目)
3	1	100	600	3	<600	82%
4	2	100	600	5	<600	80%
5	3	120	600	3	<600	83%
6	4	120	600	5	<600	83%
7	5	150	600	3	<600	85%
8	6	150	600	5	<600	85%

[0065] 实验例1

[0066] 采用常规的真空感应惰性氩气雾化方法制备Ti4822合金粉末(成分与实施例2的Ti4822合金粉末的成分一致),分别将气雾化Ti4822合金粉末、实施例2的等离子雾化Ti4822合金粉末分别进行3D增材打印,打印样品和Ti4822铸态样品分别进行热等静压和热处理,得到拉伸样品。而后检测上述3种样品的力学性能,结果参见下表。

工艺	温度(°C)	屈服(MPa)	拉伸(MPa)	延伸率(%)	组织
[0067] 等离子雾化 Ti4822 合金粉末+热等静压+热处理	室温	352	469	1.1	双态
	650	342	419	1.35	双态
	700	330	463	1.5	双态
	750	328	479	1.55	双态
[0068] 真空感应惰气雾化 Ti4822 合金粉末+热等静压+热处理	室温	349	483	1.1	双态
	650	321	423	1.2	双态
	700	312	449	1.3	双态
		352	376	1	等轴
750	331	476	1.4	双态	
Ti4822 铸态+热等静压+热处理	室温	330	460	2.2	双态

[0069] 根据上表可知,3D打印等离子雾化和气雾化Ti4822合金粉末样品和铸造态Ti4822样品分别经过热等静压和热处理后,打印样品的拉伸、屈服性能与铸造态相当,但延伸率低于相应铸造态样品。在室温条件下,本发明实施例提供的等离子雾化制备得到的Ti4822合金粉末经过打印并热等静压和热处理后的力学性能与气雾化Ti4822合金相当,但在高温条件下,本发明实施例提供的等离子雾化制备得到的Ti4822合金粉末经过打印并热等径压和热处理后的延伸率高于相应气雾化制备的Ti4822所制备的样品,这主要归因于本发明实施例提供的等离子雾化制备得到的Ti4822合金粉末不含空心缺陷。

[0070] 对比例1

[0071] 同时将AlSi10Mg粉芯丝材(铝带包裹硅粉和镁粉)矫直后送入等离子射流中心,在高焓等离子射流加热条件下,粉芯丝材发生熔化合合金化,随即被超音速等离子射流雾化破碎,雾化液滴在飞出等离子射流后发生冷却凝固,形成球形AlSi10Mg粉末。由AlSi10Mg粉末XRD结果可知,粉末由两相 α -Al相(PDF:04-0787)和Si(Syn)相(PDF:27-1402)构成(图10),未发现对应单质元素峰,说明元素Al、Si和Mg在等离子射流中发生熔化合合金化。经过3D打印后,水平样品拉伸性能为451MPa,屈服强度323MPa,延伸率为9%。

[0072] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

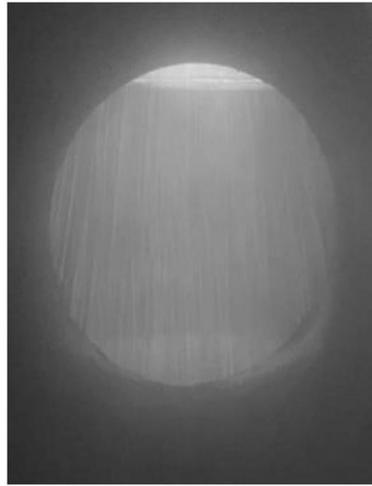


图1

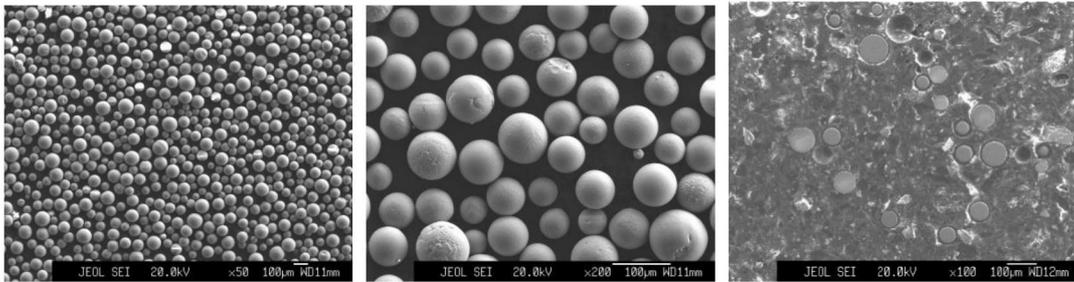


图2

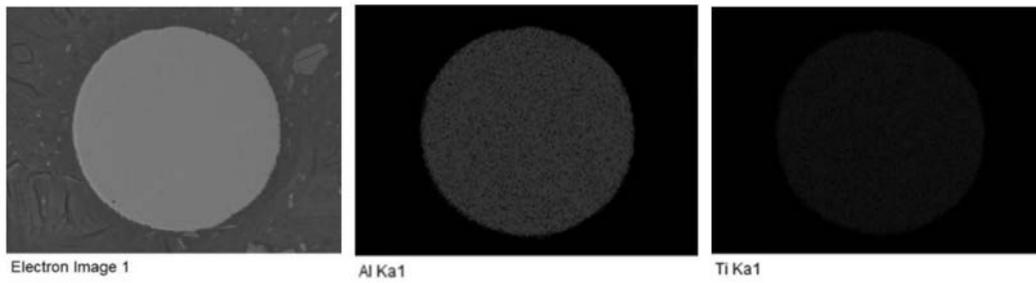


图3

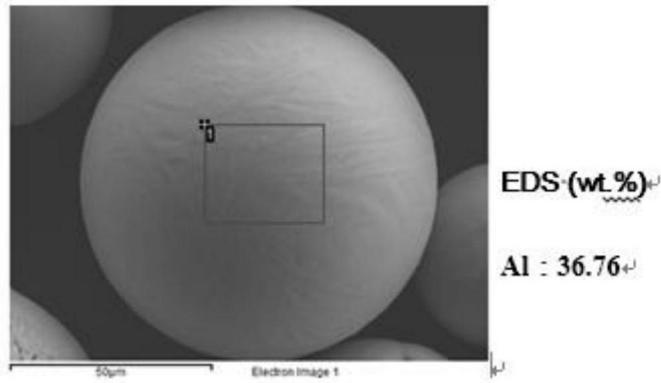


图4

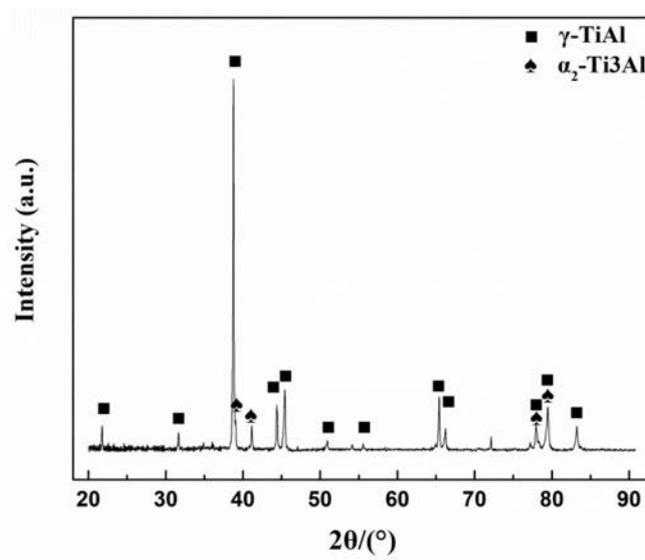


图5

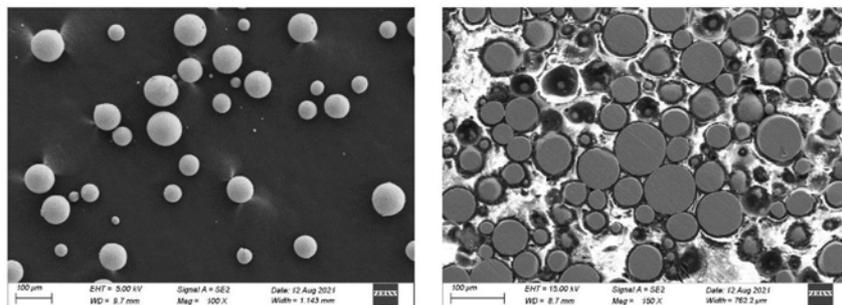


图6

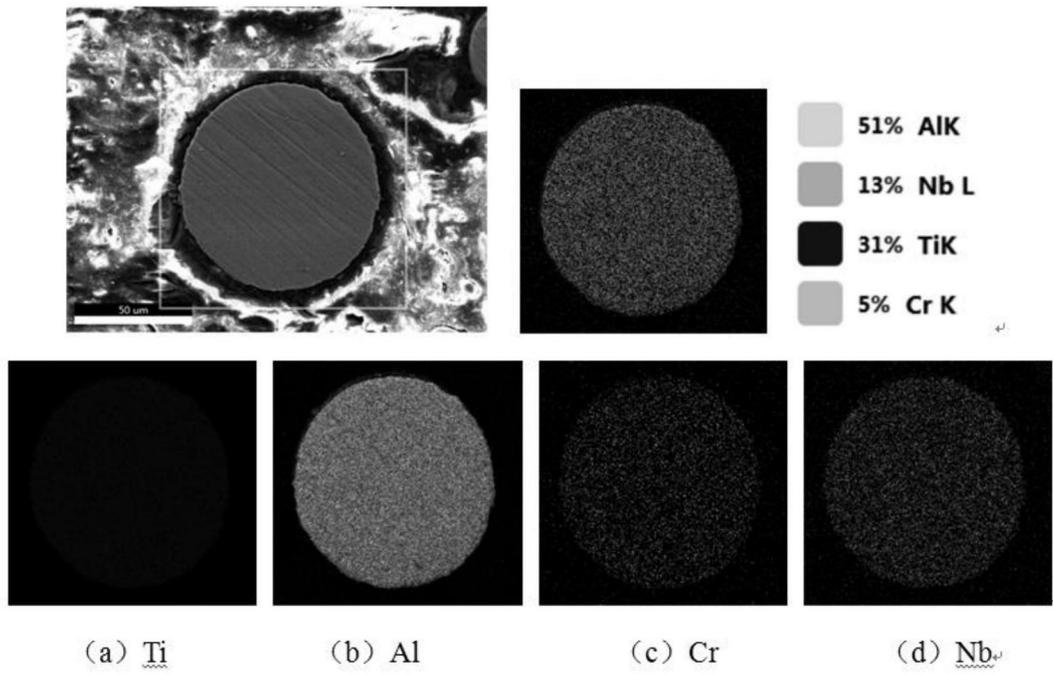
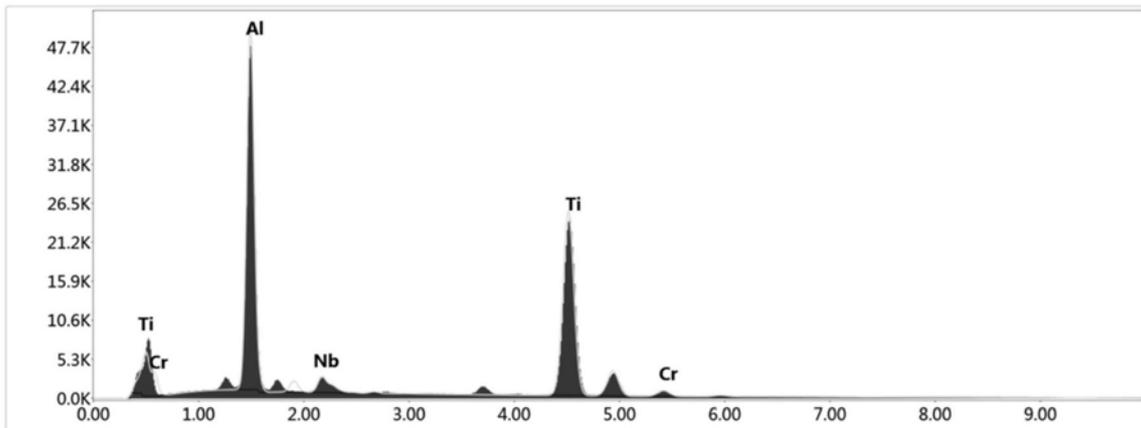


图7



Element	Weight %	Atomic %
AlK	33.89	48.49
TiK	58.94	47.53
CrK	3.05	2.26
NbL	4.13	1.71

图8

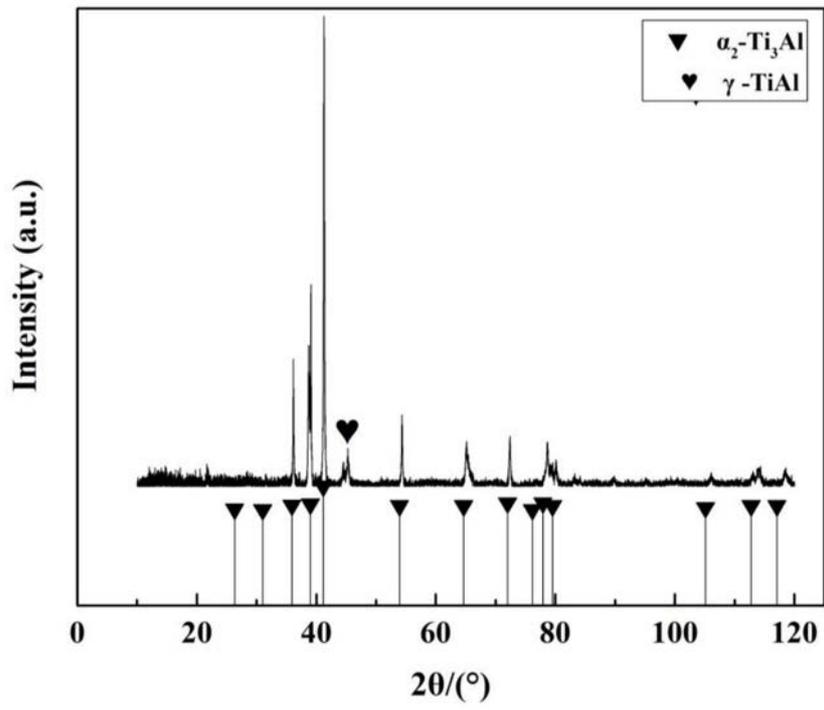


图9

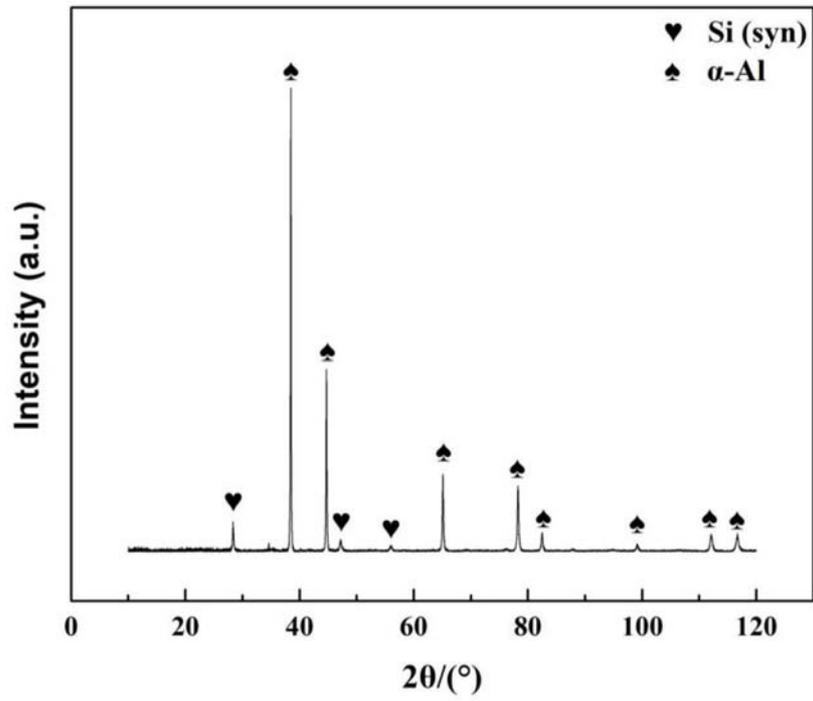


图10