

自蔓延冶金法制备粉体与合金的研究进展

豆志河, 张延安

(东北大学冶金学院 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 随着现代技术的不断发展和学科间的交叉融合以及外场技术在冶金过程中的应用, 形成了一门新的冶金交叉学科——“特殊冶金”。“自蔓延冶金”是特殊冶金学科分支的重要研究领域之一, 自蔓延冶金利用反应体系自身快速释放的化学反应热可快速形成一个超高瞬变温场, 从而实现了高熔点金属和化合物的快速、高效制备。系统论述了高熔点超细金属粉体、超细硼化物陶瓷粉体的生产、应用现状以及自蔓延冶金在高熔点超细金属粉体、超细硼化物陶瓷粉体制备方面的最新研究成果。此外, 目前钛合金、铜铬难混溶合金的应用现状及其制备过程中存在着生产成本低、工艺流程长、操作复杂等缺点, 介绍了基于铝热还原的多级深度还原法直接制备钛基合金和铜铬难混溶合金的最新研究进展。

关键词: 特殊冶金; 自蔓延冶金; 超细粉体; 钛基合金; 难混溶合金

中图分类号: TF123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2016)08-0598-08

Research Progresses on the Preparation of Powders and Alloys by SHS-Metallurgy

DOU Zhihe, ZHANG Tingan

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: With the continuous development of modern technology and the intersection between different disciplines, as well as the application of outfield technology in metallurgical process, a new interdisciplinary subject—“special metallurgy” was formed. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) metallurgy, as a branch of special metallurgy, is one of the most important research fields. Based on the chemical reaction heat that immediately released by the reaction system itself, SHS-Metallurgy method can quickly form an ultra high transient temperature field, thus realizing fast and efficient preparations of the high melting point metals and compounds. This paper systematically discusses the productions and present application situations of the high melting point ultrafine metal powder and ultra-fine boride ceramic powder, as well as the latest research results of SHS-Metallurgy on the preparations of the high melting point ultrafine metal powder and ultra-fine boride ceramic powder. Moreover, the productions and present application situations of titanium-based alloys and copper-chromium immiscible alloys, have some disadvantages such as high cost, long process and complex operation. Herein, the latest research results on aluminothermic reduction-multistage depth reduction in the direct preparations of titanium-based alloys and copper-chromium immiscible alloys are introduced.

Key words: special metallurgy; self-propagating metallurgy; ultra-fine powder; titanium-based alloys; immiscible alloy

1 前言

随着现代技术的不断发展和学科间的交叉融合, 新的冶金方法、理论与技术不断出现, 使得传统的冶金技术已从狭义的在矿石提取金属, 发展为广义的冶金与材料制备过程。随着外场技术的广泛应用, 形成了一门新的冶金交叉学科——“特殊冶金”, 即利用电磁场、微波场、超高温场等非常规外场实现对传统冶金过程的强化, 使得冶金产品质量实现质的飞跃, 又叫“外场冶金”^[1]。国家自然科学基金委“十三五”发展规划中明确提出“特殊冶金”是有色金属

收稿日期: 2015-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51422403, 51274064); “973”计划项目(2013CB632606); 教育部中央高校基本业务费项目(N140204013, N130102002, N130702001); 辽宁省教育厅高校重点实验室项目(LZ2014021)

第一作者: 豆志河, 1978年生, 教授, 博士生导师

通讯作者: 张延安, 1960年生, 教授, 博士生导师,
Email: zta2000@163.net

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.08.06

冶金学科的五大分支学科之一，是目前冶金学术界最热的研究领域之一。因此，特殊冶金学科的主要科学问题及研究内容包括：(1) 外场作用下焙烧矿物微观结构的变化及其传质规律，由于不同外场对矿物焙烧过程的作用力不同，引起的矿物微观结构的变化也不尽相同；(2) 特殊外场作用下的物理化学与界面现象，通常的热力学参数及其性质都是在常压和重力场下测定的，因此，在特殊外场下尤其是在超强磁场下物质的热力学性质的研究显得十分必要；(3) 外场作用下的物质迁移的传输参数与传输规律，通常的扩散系数传热系数是在重力场中测得，当外场达到一定的强度时，这些参数就会变化，从而影响传递规律；(4) 多场（电磁场、高压、微波、超声波、热场、流场、浓度场等）协同作用下的多相耦合及反应过程规律，多个反应间的耦合过程中各种反应动力学间和传质动力学匹配问题，多种极端条件下（高温、高压、高浓度）物质传递规律进行研究；(5) 特殊外场作用下的新型冶金反应器理论，包括多元多相复杂体系的多尺度结构与效应（微米级固相颗粒、

气泡、颗粒团聚、设备尺度等），新型冶金反应器的结构特征及优化，新型冶金反应器的放大依据及其放大规律。

根据外场及能量作用形式的不同，特殊冶金又可分为电磁冶金、微波冶金、超声波冶金等形式，具体如表 1 所示。其中，“自蔓延冶金”^[2]作为特殊冶金学科分支的重要研究领域之一，充分利用反应自身形成的超高瞬变温场，实现了对高熔点金属和化合物的快速、高效制备，因此受到冶金材料界越来越广泛的关注。20 世纪 90 年代东北大学“特殊冶金”创新团队率先提出了“自蔓延冶金”的概念，出版了首部自蔓延冶金专著《自蔓延冶金法制备 TiB₂ 和 LaB₆ 陶瓷微粉》^[2]，并开发出自蔓延冶金制粉和自蔓延冶金熔铸制备铜基合金和钛基合金等技术。国内武汉理工大学、兰州理工大学近 10 年来均开始尝试采用自蔓延冶金工艺制备超细陶瓷粉体，大连理工大学、天津大学等单位利用自蔓延冶金制粉工艺制备出无定形硼粉等超细粉体，中国科学院金属研究所、华中科技大学等利用自蔓延冶金熔铸工艺制备出铜基难混溶合金等。

表 1 特殊冶金统计简表^[1]Table 1 Simple list of special metallurgy technologies^[1]

Special metallurgy	Outfield	Form of energy	Application fields
Electromagnetic metallurgy	Electromagnetic field	Electromagnetic force and electromagnetic heat effect	Electromagnetic stirring, electromagnetic smelting, electromagnetic atomization, etc.
Microwave metallurgy	Microwave field	Microwave energy	Microwave roasting, microwave synthesis etc.
Ultrasonic metallurgy	Ultrasonic wave	Mechanical mass transfer and cavitation	Ultrasonic smelting, ultrasonic extraction, ultrasonic refining, ultrasonic filtration ultrasonic leaching etc.
Laser metallurgy	Laser wave	HEDB	Laser surface metallurgy, photochemical metallurgy, laser material synthesis, etc.
Plasma melting	Plasm	High temperature plasma	Plasma smelting, plasma processing waste, plasma powder preparation, etc.
SHS	Transient temperature field	Strong reaction heat (Chemical energy of system)	SHS powder metallurgy, SHS smelting, etc.
Oxygen-enriched metallurgy and hydrogen metallurgy	Concentration field	Chemical potential	Oxygen-rich leaching, oxygen-enriched smelting, hydrogen reduction for metal oxide, etc.
High pressure metallurgy	Pressure field	Pressure energy	High pressure leaching of sulfide minerals, high pressure leaching of oxidation; high pressure synthesis, etc

2 自蔓延冶金法制备超细粉体的研究进展

2.1 自蔓延冶金法制备硼化物陶瓷粉

无定形硼粉是固体火箭推进剂燃料、汽车安全气囊用高活性延期药，CaB₆ 是无氧铜高效脱氧剂、高端碳质耐火材料添加剂^[3]，TiB₂ 是高熔点导电陶瓷，LaB₆ 和 CeB₆ 等稀土硼化物是高端发射阴极的首选材料^[4]，B₄C 是耐磨材料、防弹装甲材料以及核屏蔽材料的首选。由此可见，硼及硼化物是关乎国民经济与国家安全的重要战略物质，但我国作为第四大硼资源大国，开发的含硼产品仅 30 余种，不足美、日发达国家的 1/4。国内

急需的无定形硼粉、六硼化钙、六硼化铜、碳化硼等战略型高端含硼产品，由于产品品质差以及缺乏规模化清洁制备技术而依赖进口，每年消耗外汇数百亿元人民币。即便如此，发达国家仍对我国采取严格的技术、产品出口限制，严重威胁着国家战略安全。

东北大学的张延安、豆志河将自蔓延高温合成技术与湿法冶金浸出和氯化镁热解技术进行集成创新，发明了自蔓延冶金法制备超细硼化物粉体的清洁生产新技术。即，以金属氧化物、氧化硼、镁粉为原料，采用自蔓延高温合成技术获得产物弥散分布在泡沫状 MgO 基体的燃烧产物，然后用稀 HCl 密闭强化浸出燃烧产物中的 MgO，

过滤、洗涤、干燥得硼化物纳米/微米粉；氯化镁浸出液直接热解得 MgO 粉末，热解尾气吸收制酸返回浸出段利用，实现了清洁生产^[5-13]。

图 1 是采用自蔓延冶金法制备金属硼化物粉末的 SEM 照片。由图 1 可知，CaB₆ 的颗粒粒度 < 2 μm，CeB₆ 的颗粒粒度 < 200 nm，LaB₆ 的颗粒粒度 < 1 μm，NdB₆ 的颗粒粒度 <

1 μm。化学成份分析结果表明：CaB₆ 的纯度 > 98.5%，CeB₆ 的纯度 > 99.0%，LaB₆ 的纯度 > 99.0%，NdB₆ 的纯度 > 99.0%。

图 2 是采用该方法制备的无定形硼粉 TEM 照片及 B₄C 粉末的 SEM 照片。由图 2 可知，无定形硼粉的晶体粒度不足 50 nm，B₄C 粉末的晶体粒度 < 1 μm。成分分析结果表明：无定形硼粉纯度 > 95%，B₄C 的纯度 > 98.5%。

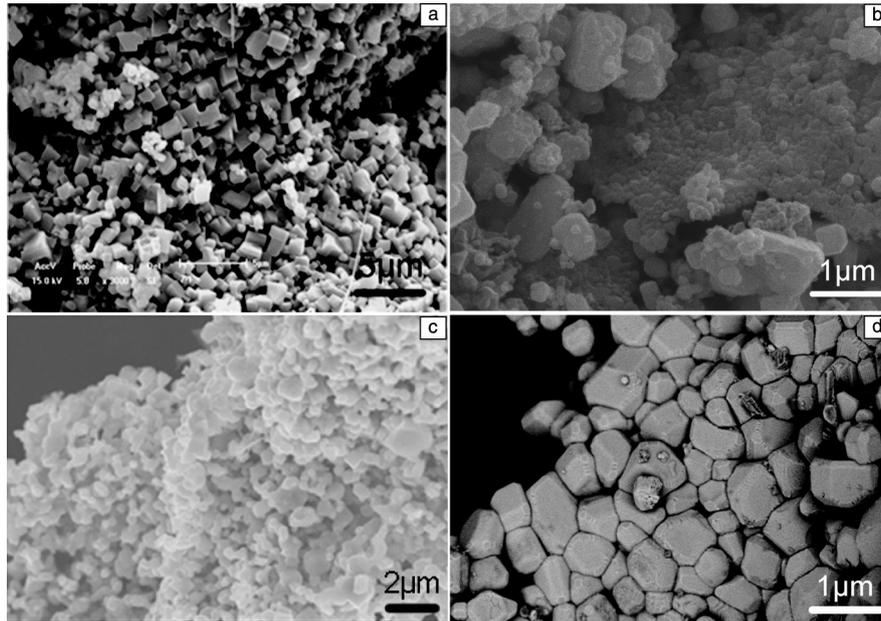


图 1 金属硼化物粉末的 SEM 照片：(a) CaB₆，(b) CeB₆，(c) LaB₆，(d) NdB₆

Fig. 1 SEM micrographs of metal borides powders: (a) CaB₆，(b) CeB₆，(c) LaB₆，(d) NdB₆

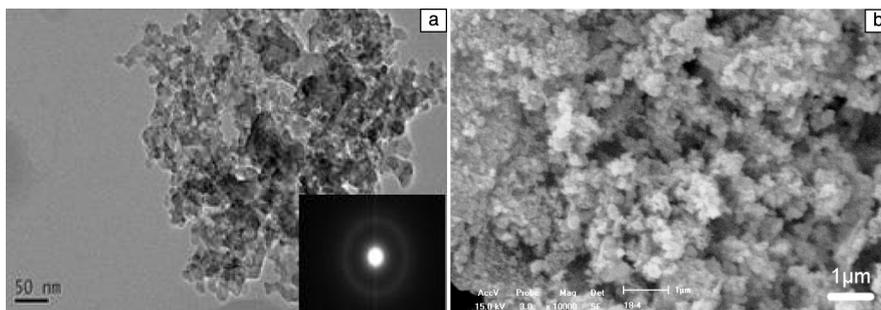


图 2 无定形硼粉 TEM 照片 (a)，及 B₄C 的 SEM 照片 (b)

Fig. 2 TEM micrographs of amorphous boron powder (a) and SEM micrographs of B₄C (b)

2.2 自蔓延冶金法制备高熔点金属超细粉

1986 年 Charles Hull 开发出第一台商业 3D 印刷机，2005 年 ZCorp 公司研制出首个高清 3D 打印机 Spectrum Z510，2010 年 11 月美国打印出第一辆 3D 打印汽车 Urbee，2011 年 7 月第一台 3D 巧克力打印机被开发出来，2011 年 8 月第一架 3D 打印飞机研制成功，2012 年 11 月首次采用 3D 打印技术制备出人造肝脏组织，2014 年 8 月美国宇航局 3D 打印火箭喷射器性能测试试验获得成功，2014 年 8 月北京大学附属医院首次为 12 岁男孩植入了 3D 打印脊

椎，2014 年 11 月 10 日全球首款 3D 打印笔记本开始预售，2015 年 7 月 DM 公司推出首款 3D 打印超级跑车“刀锋 (Blade)”，其百米加速时间只有 2.2 s。可见，3D 打印技术已广泛影响到社会经济和日常生活的各个领域。

3D 打印受到世界各国的越来越高的关注和竞争，2015 年 8 月 21 日中国工程院院士卢秉恒在中南海给国家领导人做了题为“先进制造与 3D 打印”的专题讲座。我国 3D 打印技术起步较晚，但针对主流技术的研发水平已处于世界领先地位。如 2015 年 9 月 3 日大阅兵的舰载

机都是采用自主知识产权的 3D 打印技术制备的，我国在航空航天和医疗领域的 3D 打印水平已领先国外 10 年。目前，中国 3D 打印产业发展面临的主要问题主要在于：产业链尚未形成、原创技术太少、产业化的应用规模远远不够。如国内 3D 打印最大规模不足 1 亿元人民币/年，而国外企业产值可达 10 亿美元/年。

东北大学的豆志河等人经过多年的研究，发明了以金属氧化物、镁粉为原料，自蔓延冶金法制备球形金属粉体的清洁制备技术。即，首先对原料进行球磨活化预处理；然后压制成坯样，并将坯样进行自蔓延反应，得

到产物弥散分布在 MgO 基体中的燃烧产物；再把燃烧产物不经破碎，进行密闭强化浸出以除去 MgO 基体，经过滤、洗涤、干燥得到超细金属粉体；最后将酸浸过程产生的酸性 MgCl₂ 溶液进行直接热解得到 MgO 副产品，热解尾气制酸，返回浸出段循环利用，实现了无废清洁生产。成功制备出用于 3D 打印的钨粉、钽粉、钼粉、钛粉等超细金属粉体（见图 3）^[7]。其中，钨粉纯度>99.0%，平均粒径为 0.87 μm，氧含量为 0.12%；钽粉纯度>99.0%，平均粒径为 1.0 μm，杂质镁含量<0.04%；钼粉纯度>99.0%，粒径<1 μm，杂质镁含量<0.03%。

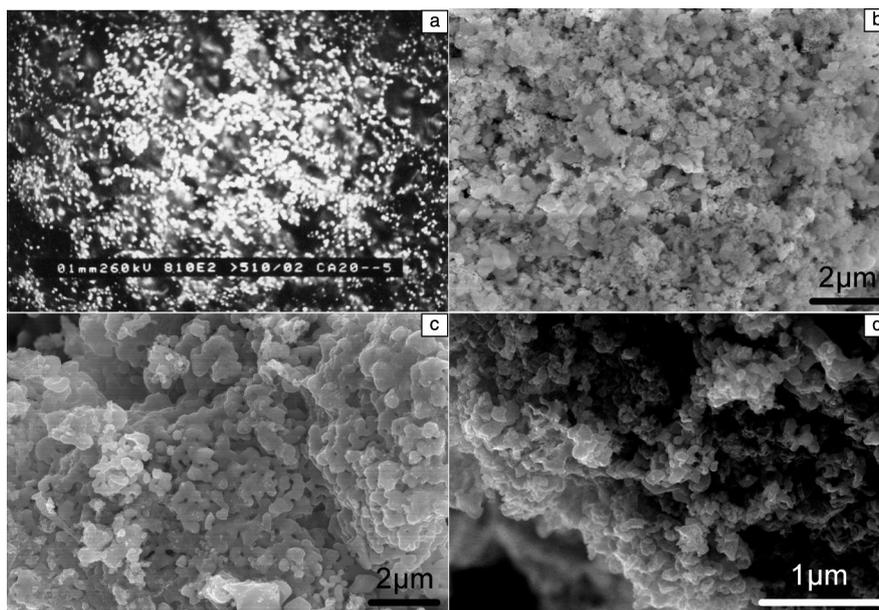


图 3 自蔓延冶金法制备的超细金属粉体的 SEM 照片：(a) 钨粉，(b) 钽粉，(c) 钼粉，(d) 钛粉^[7]

Fig. 3 SEM micrographs of ultrafine metal powders prepared by SHS: (a) Tungsten powder, (b) Tantalum powder, (c) Molybdenum powder, (d) Titanium powder^[7]

3 自蔓延熔铸法直接制备高熔点合金

3.1 深度多级还原直接冶炼钛基合金

钛是国家安全、社会经济发展的物质保障。例如一架波音 B787 飞机用钛量达到 136 t；空客 A380 用钛量将达到 146 t；一架空客 A320、A330、A340 的用钛量分别为

12 t、18 t、25 t；一架 F22 用钛量 36 t，F35 用钛量 25 t；一艘“台风”级核潜艇每艘用钛量高达 9000 t；一套日产 13 万 t 的海水淡化装置用钛 1500 t。由此可见，钛是关系到国家安全的战略物质，钛及钛合金亦是社会经济发展的物质保障。现有钛材利用原则流程如图 4 所示^[14-15]。

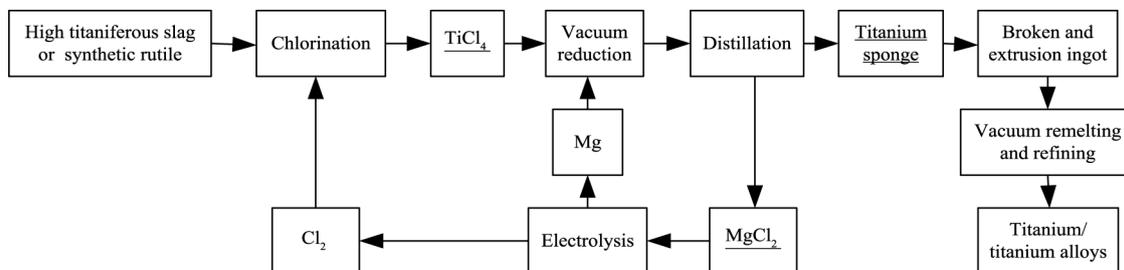


图 4 钛的应用工艺流程图^[14-15]

Fig. 4 Process flow chart of titanium application^[14-15]

由图 4 可知, 现有钛材的利用首先需要经过高温氯化、真空还原、高温精馏得到海绵钛, 然后再将海绵钛破碎、压锭, 最后再经真空重熔得到钛及钛合金。存在着工艺流程长、操作复杂、投资成本高等缺陷; 高温氯化过程污染严重, 固废排放为 $1.5 \text{ t/t}_{\text{海绵钛}}$; 能耗高、生产成本低, 需要经过高温氯化、真空还原、精馏精制等高温过程, 能耗高、生产成本低是制约现有钛材大规模利用的技术瓶颈。因此, 开发钛及钛合金短流程清洁制备新理论、新方法制备仍旧是现在钛工业界研究的热点和难点^[16-21]。豆志河等人经过系统研究发明了深度多级还原直接制备钛基合金的新思路, 即提出了不同价态金属氧化物采用不同

电负性强弱的还原剂进行还原的“多级深度还原”理论, 解决了高价金属氧化物用单一还原剂难以直接彻底还原的科学难题。完成了 10 kg 级规模的多级深度还原放大试验, 突破传统铝热还原法无法制备低氧钛基合金的技术瓶颈, 成功制备出低氧高钛铁、钛铝、钛铝钒合金等。

由图 5 知, 一步还原法制备高钛铁合金时, 尽管达到了降低氧含量的目的 (降至 0.59%), 但合金中铝残留却高达 7.8% 。而先铝热还原后钙热深度多级还原法制备高钛铁合金时, 不但达到降低氧含量的目的 (降至 0.23%), 同时实现了合金中铝残留杂质的有效控制 (铝残留量仅为 1.5%)。

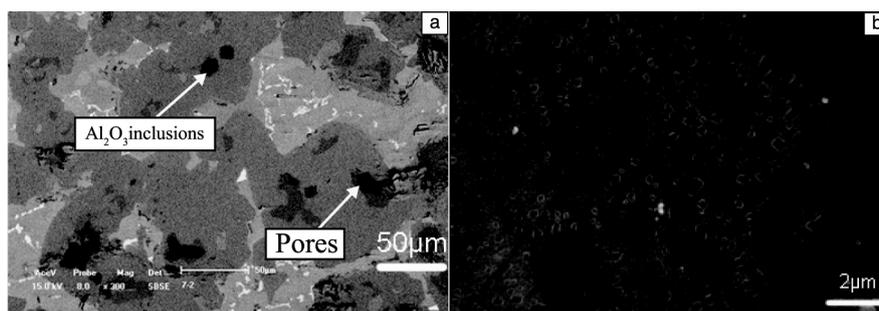


图 5 不同工艺制备的高钛铁的 SEM 照片: (a) 一步还原, (b) 多级还原

Fig. 5 SEM micrographs of high titanium free alloy prepared by different processes:

(a) one step strengthened reduction, (b) two-step multistage reduction

由图 6 知, 采用一步铝热还原制备的钛铝合金中氧含量高达 4.85% , 且存在 Al_2O_3 夹杂, 以及明显的微观结构缺陷 (合金中铝 18.6% , 钛 76.30%)。而采用先

铝热还原后钙深度多级还原制备的钛铝合金中氧含量仅为 0.18% , 且合金中的氧化铝夹杂消失 (合金中铝 17.5% , 钛 82.2%)。

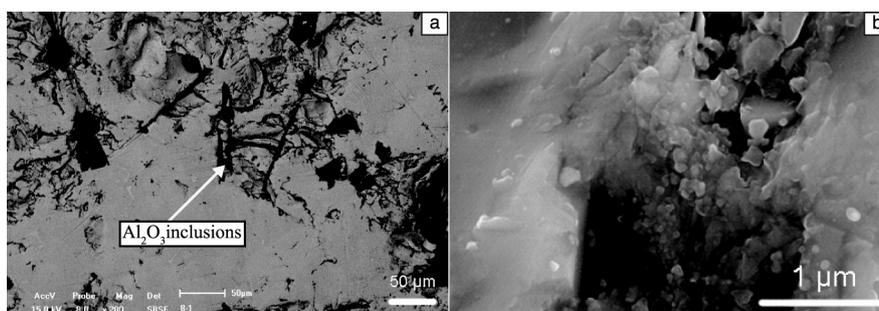


图 6 不同工艺制备的钛铝合金的 SEM 照片: (a) 一步还原, (b) 多级还原

Fig. 6 SEM micrographs of titanium aluminum alloys prepared by different processes:

(a) one step strengthened reduction, (b) two-step multistage reduction

由图 7 可知, 一步铝热还原法制备的钛铝钒合金中存在明显的 Al_2O_3 夹杂, 而先铝热后钙热多级深度还原制备的钛铝钒合金中不存在 Al_2O_3 夹杂。能谱分析结果可知: 多级深度还原法制备的钛铝钒合金基体相如图 7 (b) 中的区域 1 所示 (Ti 质量分数为 49.25% , Al 质量

分数为 47.63% , 钒的质量分数为 3.12%)。析出相如图 7 (b) 中的区域 2 所示 (Ti 质量分数为 75.84% , Al 质量分数为 18.87% , 钒的质量分数为 2.31% , 氧质量分数为 2.88%)。

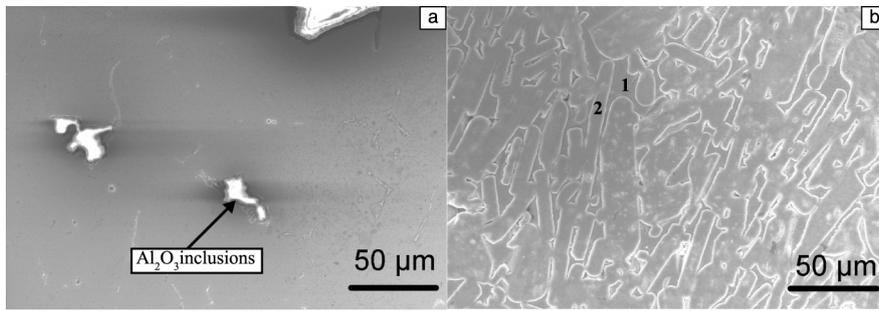


图 7 不同工艺制备的钛铝钒合金 SEM 照片：(a) 一步还原，(b) 多级还原

Fig. 7 SEM micrographs of Ti-Al-V alloys prepared by different processes:

(a) one step strengthened reduction, (b) two-step multistage reduction

3.2 铝热还原-熔渣精炼法制备大尺寸CuCr 合金^[22-26]

Cu-Cr 合金系中铬含量大于 5% 以上的高铬型 Cu-Cr 合金是大功率真空开关触头材料的首选材料，大功率高压开关触头全世界每年有 3000 万片以上需求量，国内每年有 1000 万片以上的市场需求，市场价值 10 亿元以上，主要为组成为 CuCr₃-CuCr₅₀ 系列合金。CuCr 是典型的难混溶合金，采用普通冶金铸造法制备时，合金铸锭宏观偏析严重。图 8 是目前工业生产 Cu-Cr 合金触头材料的典型工艺示意图，这几种方法均是以高纯金属铜粉、铬粉等金属粉体为原料，经过压锭、高真空二次烧结/重熔等处理，

存在着生产成本低、工艺复杂等缺陷，产品致密度差（熔渗法和粉末冶金法）以及产品成品率低等缺陷。张延安、豆志河等人从自蔓延冶金熔铸角度出发，提出以 CuO、Cr₂O₃、Al 为原料，首先采用铝热自蔓延获得高温熔体，然后将高温熔体保温进行熔渣精炼，最后快速凝固得到均质 Cu-Cr 合金铸锭。由图 9 知，采用铝热还原-熔渣二次精炼后制备的 CuCr₂₅ 合金的微观组织分布均匀，微观组织均匀致密。化学成份分析结果表明：合金中铜的质量分数 76.81%，铬的质量分数为 22.54%，满足工业标准 NC/GDC008-2013 的 CuCr₂₅ 合金的成份要求。

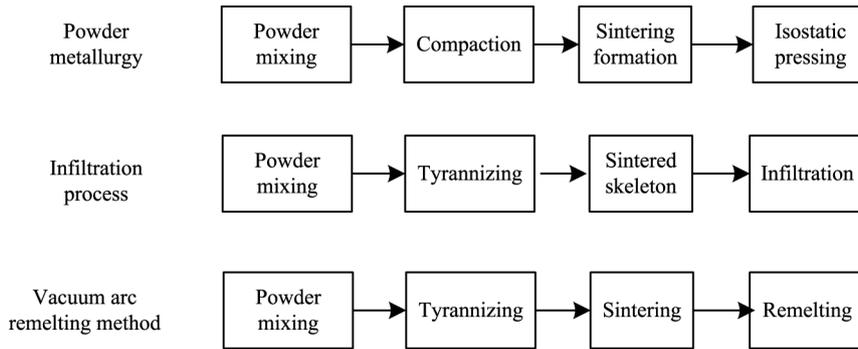


图 8 CuCr 合金触头材料的工业生产方法

Fig. 8 Industrial production process of copper-chromium alloy contactor

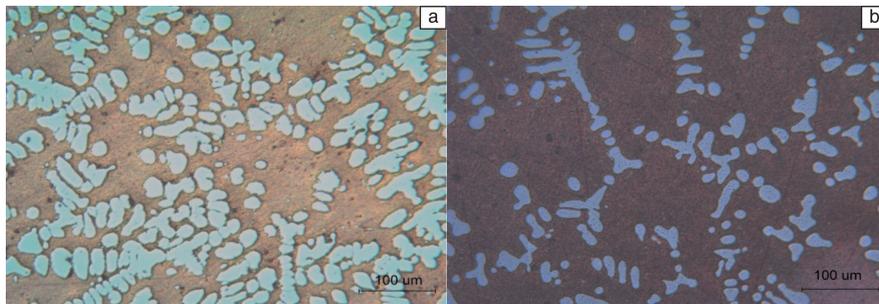


图 9 不同工艺制备的 CuCr₂₅ 合金的金相照片：(a) 铝热电磁铸造，(b) 铝热还原-二次精炼

Fig. 9 Metallographs of CuCr₂₅ alloys prepared by different processes: (a) Aluminothermic

reduction-electromagnetic casting, (b) Aluminothermic reduction-Refining

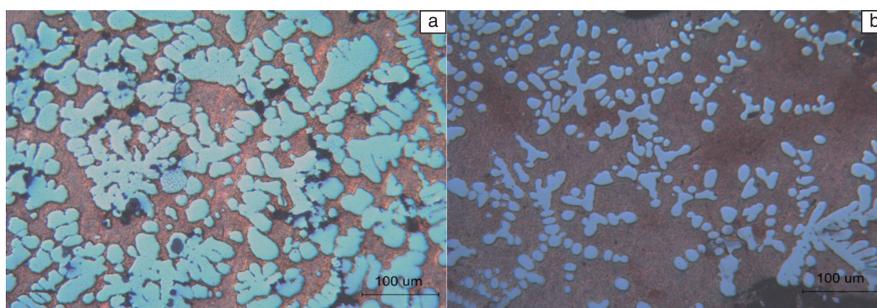


图 10 不同工艺制备的 CuCr_{40} 合金的金相照片: (a) 铝热电磁铸造, (b) 铝热还原-二次精炼

Fig. 10 Metallographs of CuCr_{40} alloys prepared by different processes: (a) Aluminothermic reduction-electromagnetic casting, (b) Aluminothermic reduction-Refining

由图 10 知, 采用铝热还原-熔渣二次精炼后制备的 CuCr_{40} 合金的微观组织分布均匀, 微观组织均匀致密。化学成份分析结果表明: 合金中铜的质量分数 58.21%, 铬的质量分数为 41.56%, 化学成份满足工业标准 NC/GDC008-2013 的 CuCr_{40} 合金的成份要求。

4 结 语

自蔓延冶金是利用反应体系快速释放的自身化学能, 形成超高瞬变温场, 实现了化学反应的高效转化。同时由于反应过程的快速升降温及热量密度集中等特点, 因此在合成高熔点金属粉体时, 合成的粉体具有粒度小、化学活性高等优点。此外, 由于自蔓延反应区的反应条件是一致的, 所以合成的超细粉体粒度分布均匀。在采用铝热自蔓延熔炼制备高附加值合金时, 制备合金微观组织致密均匀, 同时反应过程中形成的超高温场可强化除去原料中的挥发性杂质, 保证了合金的纯度。但是自蔓延反应过程本身属于强放热快速反应过程, 如何实现反应过程的精细调控, 才能保证产品的质量。

东北大学豆志河建立了自蔓延快速反应过程中超高瞬变温场和反应速度的精细化控制模型, 实现了自蔓延快速反应过程的精准控制和产品质量的精确调控。在此理论指导下, 实现了对自蔓延反应过程及核心装备的放大, 建立了 $0.5 \sim 1.0 \text{ m}^3$ 规模的镁热自蔓延用的核心装备, 实现了以氧化物为原料, 镁热自蔓延法规规模化清洁制备高活性超细粉体的技术突破。开发出基于铝热自蔓延-深度多级还原制备钛基合金技术及关键装备, 成功制备出氧含量 $< 0.5\%$ 的高钛铁和氧含量 $< 0.2\%$ 的钛铝合金, 打破多年来钛工业界一直认为的金属热还原法无法直接制备低氧钛基合金的观点。突破了现有钛材利用必须要经过高温氯化-精制-真空还原-海绵钛-精炼的高能耗、高污染的复杂流程的技术瓶颈, 为我国钛工业的可持续发展和技术升级提供了技术及设备保障。开发出铝热还原-深度精炼法制备大尺寸均质 CuCr 难混溶合金的

技术及装备, 制备出 $\Phi 50 \sim 120 \times 200 \text{ mm}$ 的符合工业标准 NC/GDC008-2013 的 CuCr_{25} 和 CuCr_{40} 的 2 kg 级均质铸锭, 实现了大尺寸均质难混溶合金的低成本高效制备。

参考文献 References

- [1] Zhang Tingan (张延安)、Niu Liping (牛丽萍)、Dou Zhihe (豆志河), et al. 外场技术在冶金过程中的应用—特殊冶金 [C] // *The Thirteenth (2009) Proceedings of Metallurgical Reaction Engineering Meeting* (第十三届 (2009 年) 冶金反应工程学术会议论文集). Chongqing: Chongqing University, 2009: 576-585
- [2] Zhang Tingan (张延安)、He Jicheng (赫冀成). *Ceramic micro-powders of TiB_2 and LaB_6 by SHS metallurgy* (自蔓延冶金法制备 TiB_2 和 LaB_6 陶瓷微粉) [M], Shenyang: Northeastern University Press, 1999.
- [3] Northeastern University (东北大学). China, ZI200510047297. 8 [P]. 2007-08-08.
- [4] Northeastern University (东北大学). China, ZI200510047308. 2 [P]. 2007-12-05.
- [5] Northeastern University (东北大学). China, ZI201010233478. 0 [P]. 2012-08-29.
- [6] Northeastern University (东北大学). China, ZI201010233471. 9 [P]. 2012-02-01.
- [7] Northeastern University (东北大学). China, ZI201310380803. 4 [P]. 2015-07-29.
- [8] Northeastern University (东北大学). China, ZI201310380754. X [P]. 2016-01-20.
- [9] Northeastern University (东北大学). China, ZI2014100034987 [P]. 2015-07-29.
- [10] Northeastern University (东北大学). China, ZI201410003245. x [P]. 2015-07-29.
- [11] Northeastern University (东北大学). China, ZI201310421791. 0 [P]. 2015-06-03.
- [12] Northeastern University (东北大学). China, ZI200510047338. 3 [P]. 2008-09-17.
- [13] Northeastern University (东北大学). China, ZI201310124443. 7 [P]. 2015-06-17.

- [14] Northeastern University (东北大学). China, ZL 201110103279. 2 [P]. 2012-08-29.
- [15] Northeastern University (东北大学). China, ZL201110104639. 0 [P]. 2013-01-30.
- [16] Northeastern University (东北大学). China, ZL200710011614. X [P]. 2009-07-01.
- [17] Northeastern University (东北大学). China, ZL200810230203. 4 [P]. 2012-12-01.
- [18] Northeastern University (东北大学). China, ZL201010514572. 3 [P]. 2012-07-04.
- [19] Northeastern University (东北大学). China, ZL201410345905. 2 [P]. 2015-07-15.
- [20] Northeastern University (东北大学). China, ZL201410345901. 4 [P]. 2016-04-06.
- [21] Northeastern University (东北大学). China, ZL201410345713. 1 [P]. 2016-04-06.
- [22] Northeastern University (东北大学). China, ZL200510047309. 7 [P]. 2007-10-24.
- [23] Northeastern University (东北大学). China, ZL200710011613. 5 [P]. 2009-06-01.
- [24] Northeastern University (东北大学). China, ZL 201410345271. 0 [P]. 2016-04-06.
- [25] Northeastern University (东北大学). China, ZL 201410345183. 0 [P]. 2016-04-06.
- [26] Northeastern University (东北大学). China, ZL 201410345084. 2 [P]. 2016-04-06.

(编辑 吴琛)