[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1100034A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93118996.9

[51]Int.Cl[5]

[43]公开日 1995 年 3 月 15 日

B32B 18／00

[22]申请日 93.9.6

[71]申请人 克鲁伯·韦狄亚有限公司

地址 联邦德国埃森

[72]发明人 U·科尼哥 R·泰伯斯基

H·冯德伯格

[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 黄泽雄

C04B 41／87

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 金属陶瓷制品及其应用

[57]摘要

由硬质合金、钢、陶瓷、尤其是烧结陶瓷或金属陶瓷基体或者金刚石或镍基钴基合金的基体和一层或多层表面涂层组成的金属陶瓷制品，该表面涂层至少有一层，尤其是外层由 Al_2O_3 组成，为了改善其耐磨性建议，Al_2O_3 层具有细晶组织，该层是借助等离子体化学汽相淀积法在 400—750℃，尤其是 450—550℃的基体温度下，用一种在该方法中作为阴极连接的基体，以引起等离子体激化的脉冲直流电压涂覆上去的。这种 Al_2O_3 层由细晶的 γ-和／或 α-Al_2O_3 构成，在有些情况下还结合有一部分非晶态 Al_2O_3。该金属陶瓷制品尤其适合用于成型模具。

权 利 要 求 书

1、金属陶瓷制品，它由硬质合金、陶瓷、 尤其是烧结陶瓷或金属陶瓷基体或者由金刚石基体或者镍基或钴基合金基体和一层或多层表面涂层组成，其中，至少有一层涂层，最好是外层涂层由Al_2O_3组成，所述的氧化铝具有细晶组织，它是借助于等离子体化学汽相淀积法，在基体温度400－750℃，尤其是450－550℃的情况下，用一种在该方法中作为阴极连接的基体，以引起等离子体激化的脉冲直流电压涂覆上去的。

2、权利要求1所述的金属陶瓷制品，其特征在于， Al_2O_3涂层由晶粒度＜50nm的细晶γ－Al_2O_3和／或α－Al_2O_3组成，或者由这些变体与部分非晶态Al_2O_3组成。

3、权利要求1或2所述的金属陶瓷制品，其特征在于， 由氧化铝组成的涂层的电子衍射图具有干涉环，干涉环可以对应于γ－Al_2O_3或α－Al_2O_3的各个晶面。

4、权利要求1－3中任一项所述的金属陶瓷制品，其特征在于。α－Al_2O_3具有细晶组织，其通过用CuK_α X－射线辐射测量的衍射线的半值宽度至少三倍于具有如一种由α－Al_2O_3组成的粉末状致密体或由用化学汽相淀积法在1000－1100℃ 涂覆的α－Al_2O_3层的半值宽度。

5、权利要求1－4中任一项所述的金属陶瓷制品，其特征在于，由密勒指数(113)表示的并在2θ标度的43.4° 衍射角、在CuK_α X－射线辐射的产生的X－射线衍射线具有至少三倍于， 尤其至少四倍于粉末状α－Al_2O_3的相应X－射线衍射线的半值宽度。

6、权利要求1－5中任一项所述的金属陶瓷制品，其特征在于，Al_2O_3涂层的厚度是0.5－10μm，尤其是1－5μm。

7、权利要求1－6中任一项所述的金属陶瓷制品，其特征是，由Al_2O_3构成的涂层由49－52.5%(质量)铝、46－47.5%(质量)氧和0.5－3.5%(质量)氯组成。

8、权利要求1－7中任一项所述的金属陶瓷制品，其特征在于，还有一层或多层的其他涂层由周期表中IVa至IVa族元素的碳化物、碳氮化物、氮化物、硼化物和／或氧化物组成。

9、权利要求8的金属陶瓷制品，其特征在于， 至少一层由TiC和／或TiN组成。

10、权利要求8或9所述的金属陶瓷制品，其特征在于，与基体邻接的涂层是权利要求1－6所述的氧化铝层。

11、权利要求1－10中任一项所述的金属陶瓷制品， 尤其是具有硬质合金或钢基体的金属陶瓷制品的应用，用作切削加工的刀具材料；作为高温材料，尤其是燃烧室中的高温材料；用作相互摩擦部件的耐磨材料，尤其是凸轮轴；或者作为成型模具，尤其是铸模或挤压模。

金属陶瓷制品及其应用

本发明涉及一种金属陶瓷制品及其应用，该金属陶瓷制品由硬质合金、陶瓷、尤其是烧结陶瓷或金属陶瓷基体或者是金钢石或镍基或钴基合金构成的基体与一层或多层表面涂层组成。

DE 2233700C2中提出， 在硬质合金基体上涂覆一层由氧化铝或氧化锆组成的涂层，所述硬质合金由至少一种用作粘结剂的金属和至少一种高硬度的金属碳化物组成的混合物构成。基体可由碳化钨、碳化钛、碳化钽或碳化铌组成或者由钽和铌的混合碳化物组成，金属钴、铁或镍用作粘结剂。在该文献中将以碳化钛或碳氮化钛为基的硬质合金称作金属陶瓷，像一种硬质合金与陶瓷的，也就是非金属的组分的纯组合那样，该金属陶瓷同样应理解为基体材料。按照DE 2233700C2， 所提到的由α氧化铝组成的涂层是借助化学汽相淀积在1000℃基体温度涂覆上去的。

相应的方法适用于按照DE 2253745A1的硬质合金体， 该硬质合金体由一种烧结硬质合金基体、一种由碳化钛组成的中间层和一种由氧化铝组成的外层构成，其中第一层碳化钛中间层应当在1000℃，第二层氧化铝层应当在1100℃借助化学汽相淀积法进行涂覆。如同DE2825009第2栏28行以下所描述的那样，多晶并致密的α氧化铝层通常只能在高于950℃的沉积温度才形成。根据现有技术， 在较低的沉积温度下得到疏松和粉末形的沉积层，该沉积层由氧化铝的γ变体和／或θ变体组成。然而在约1000℃和超过1000℃ 的沉积温度时，氧化铝相通常是被认为适合作为工具涂层的k变体的。 为

1003
81.7

了避免得到多相氧化铝涂层——该涂层据说在低于1000℃的沉积温度下产生，并具有显著的机械性能不足，因此是过早出现工具缺陷的原因——有人曾建议，氧化铝涂层完全或至少85%由k变体组成，并且在一定情况下由α变体组成的剩余部分在表面区而且形成最大10μm大小的质点。为了沉积建议化学汽相淀积法在约1000℃温度进行。但是，这种涂层在高温作用下倾向于转变成α变体，致使涂层中出现裂纹，这种裂纹在热气体腐蚀作用下导致过早出现失效。

为了防止在高沉积温度时出现的问题，DE 3234943中已论述了涂覆一种非晶态氧化铝层。 然而用PVD法沉积的非晶态氧化铝层进行的深入试验表明，纯非晶态氧化铝层具有玻璃状的断裂行为，因此不能显著改善磨损性能。在断续截面中这种涂层容易剥裂。

在DE2428530A1中推荐了一种用于保护金属部件抗腐蚀和磨损的方法，该方法以纯元素或合金状态至少含有一种属于元素周期表的IB族的元素，并且在该方法中，通过来自蒸汽相的化学沉积在该金属部件表面涂覆一层非晶态的透明的氧化铝涂层。但是， 在300℃和800℃ 之间涂覆的非晶态层的抗热作用的稳定性比例如作为氧化铝的已知刚至变体（$\alpha-Al_2O_3$）低得多。

氧化铝层用来作为抗热气体腐蚀的保护层，（例如在内燃机中使用）基本上也是已知的。在这种情况下，除了涂层的机械稳定性外，还特别要控制涂层的密度。 按照现有技术， 这可以通过相对较厚（约500μm）的、利用热喷涂形成的陶瓷层来实现。

因此，本发明的任务是改进开头所述的金属陶瓷制品的氧化铝层的保护作用和机械耐磨性。

这一任务是由权利要求1所述的金属陶瓷制品来实现的， 该金

属陶瓷制品由一种硬质合金、陶瓷、尤其是烧结陶瓷或金属陶瓷的基体，或者由一种金刚石基体或一种镍基或钴基合金与至少一个氧化铝表面层组成，该氧化铝表面层具有细结晶组织，它是借助等离子体化学汽相淀积法，在400－750℃，尤其在450－550℃的基体温度下，用一个在该方法中作为阴极连接的基体，以引起等离子体激活的脉冲直流电压进行涂覆的。这种金属陶瓷制品与其他具有借助等离子体汽相淀积或化学汽相淀积涂覆法涂覆的涂层的金属陶瓷制品相比具有显著的优点。尤其是钢，化学汽相淀积法必须在高温下进行沉积，由于必不可少的高涂覆温度使钢丧失硬化组织，因此在涂覆后要进行调质处理，这就有尺寸精确性变劣的缺点。反之，可在较低温度下进行的等离子体汽相淀积法具有如下缺点，即在复杂模制件的情况下，凹处和盲孔不能充分均匀地被涂覆。在涂覆时通过旋转夹紧的部件也难以避免这种遮蔽作用。

本发明的氧化铝层出乎意外地显示出完全不同的特性，这些特性可以归因于其细晶组织。与其他理论上可能的具有氮化钛、碳化钛或碳氮化钛的涂层相比，以其α和／或γ变体的氧化铝具有突出的耐磨性。

氧化铝层最好是由晶粒度≤50μm的细晶α－Al_2O_3和／或γ－Al_2O_3组成，或者由这些变体与一部分非晶态氧化铝组成。

为了保护金属部件不受腐蚀和磨损，金属部件至少应具有铜、铁或金中的一种元素， 虽然在DE2428530A1中已推荐在金属部件的表面涂覆一层由非晶态的透明的氧化铝，但是通过化学汽相淀积沉积获得的。不过，该文献中提到这一涂层用于钟表和宝石制品以及上水道配件。该文献指出努氏显微硬度为900－1200kg.mm^{-2}。 按

照在DE2428530A1中所描述的化学汽相淀积法，在500℃至700℃ 温度之间制成的氧化铝涂层根据特定试验得出800－1100HVO. 05的硬度值，但此时表面涂层在钢上的粘附不好(划痕试验中的极限载荷Lo＝10N)。此外，表面涂层上有细的裂纹， 这显然是由拉应力造成的。相反按照本发明的涂层显示出压应力而且是致密的，没有形成裂纹的迹象。测定的硬度值在1900至2400HVO.05之间，因而达到致密的氧化铝的硬度值。用极限载荷Lo＝60－80N进行划痕试验， 涂层在基体材料钢上的粘附是优良的。具有本发明的氧化铝层按照所述的脉冲等离子体化学汽相淀积法涂覆的成型部件也显示出明显较少的被液态热铝或铝合金润湿，并且丝毫没有化学分解或溶解迹象。本发明的成形工具就其磨蚀磨损也表现出明显的优越性。

这种金属陶瓷制品涂层最好应是这样，即由氧化铝组成的涂层的电子衍射图形具有干涉环， 例如各个晶面可以归于γ－Al_2O_3和／或α－Al_2O_3。所现察到的干涉图形(Debye－Scherrer环)明确地指定所涉及结晶相的各个晶面。

金属陶瓷制品最好具有氧化铝的特细结晶组织的涂层。 X－射线衍射方法提供测定晶体尺寸。 在使用CuK_α幅射和在记录幅射的计数管的相同2θ角以及在相同的幅射平行光管的孔径下，X－射线衍射图的干涉线的线宽度越窄，干涉的单晶晶体越大或者多晶材料(例如α氧化铝)的平均晶粒度越大。这种关系可由W.Scherrer推导出的公式$B_{1/2}=\kappa\cdot\lambda/(\langle d\rangle\cdot\cos\theta)$表示。λ是X－射线波长，<d>是反射晶体的平均线性膨胀，θ是布喇格角，K是常数。因此，在极细小的超显微晶体情况下，X－射线衍射图的线宽度可以用来作为易于得到的平均晶粒大小的量度。 用这种X－射线辐射测定的衍射

线的半值宽度在一种粉末状体的试验中适合作为比较值，所述粉末状体由α－Al_2O_3或由一种以化学汽相淀积法在1000－1100℃ 涂覆的α－Al_2O_3层组成。

由密勒指数(113)表示的并在2θ标度为43.4° 的衍射角在CuK_α X－射线放射时产生的X－射线衍射线尤其作为测量基础，其半值宽度，尤其是粉末状氧化铝的相应的X－射线衍射线的至少4倍的半值宽度作为测量氧化铝的六方密排晶体结构的细粒度的基础。 另外一种用于本发明涂层的特细晶粒的检定方法是基于电子显微镜的电子衍射。当晶粒尺寸基本上小于电子束的直径(通常约300nm)时，就出现具有所谓Debye－Scherrer环的衍射图。 由电子波长和环直径可以计算出晶体的晶面间距，进而明确地归入一定的晶体结构。用这种方法确定，涂层是由细晶的α－Al_2O_3或γ－$Al_2O_3$4组成。在一些涂层中也曾确定有两种变体。

按照本发明的另一个构成，氧化铝涂层的厚度应是0.5－10μm，尤其是1－5μm。按照本发明的另一种安排，氧化铝涂层由49－52.5%(质量)铝、46－47.5%(质量)氧和0.5－3.5%(质量)氯组成。

根据使用目的，下述的保护层也是有效的，它可与由元素周期表的IVa至VIa族元素的碳化物、碳氮化物，氮化物、硼化物和／或氧化物组成的其他层相结合。同时应特别强调指出，由氧化铝和碳化钛及氮化钛组成的多层涂层是令人满意的。

为了制造细晶粒的氧化铝涂层，按照本发明使用基体温度为400－700℃的等离子体化学汽相淀积法，在该方法中在作为阴极连接的基体上用一脉冲直流电压配合等离子体激化。由于选择等离子体化学汽相淀积法，低的涂覆温度导致改善氧化铝表层的粘附力。整

个基体除了支承点外被涂层完全且均匀地覆盖，没有在等离子体汽相淀积法中出现的遮蔽作用。涂覆最好在450℃和550℃温度之间进行。脉冲直流电压的最大值在200V至900V之间。

通过以下措施可进一步改善涂层质量，即在正的直流电压脉冲(矩形脉冲)之间在脉冲间隔中保留一个剩余直流电压，该剩余直流电压大于参与化学汽相淀积过程的气体分子的最低电离势，但是不大于脉冲直流电压最大值的50%。在这方面， 重要的不在于电压波形或剩余直流电压的均匀性，而在于在两个矩形脉冲之间的整个时间内剩余直流电压始终大于所述的电离势。下面给出一些用于氧化铝化学汽相淀积过程的标准电离势：

H: 13.5eV, H_2: 15.8eV,

Ar: 15.7eV,

O: 13.6eV, O_2: 12.1eV,

$AlCl_3$: 11.0eV.

剩余直流电压与脉冲直流电压最大值之比最好在0.02和0. 5之间。

脉冲直流电压的周期最好应在20微秒和20毫秒之间，所述的周期指的是一个矩形脉冲和一个脉冲间隔的时间。脉冲间隔时间与周期之比在0.1—0.6之间选择。这些参数最终应调整到使涂层增长速度达到0.5—10μm／h。

所述的氧化铝涂覆方法虽然原则上已在DE3841730A1中描述过，并且也可以用于由各种其它硬质材料，如具有极高硬度和高熔点的碳化物、氮化物、硼化物、硅化物和氧化物，也就是例如碳化钛、氮化钛、碳氮化钛、氧化锆、碳化硼、碳化硅和二硼化钛组成的涂

层，但是，出人意料的是，与属于现有技术文献中所说的担心相反，该保护涂层具有出乎意料细晶粒的α和/或γ氮化铝变体。

最好是使用通过辉光放电而部分电离的氯化铝、二氧化碳和氢作为形成硬质材料的反应气氛。 涂覆时的气体压力最好调节到200—400帕。

本发明的金属陶瓷制品可以用于各种技术目的。具有硬质合金或金属陶瓷基体的金属陶瓷制品尤其适合用作切削加工作业的切削刀具材料，特别是以旋转切削刀片形式使用。另一种应用是基于保护涂层的致密性和抗氧化稳定性。由于用本发明方法制成的涂层具有压应力，因此，即使在高温及由此而引起的基体膨胀的情况下，涂层仍保持致密，即不出现裂纹。因此，这种保护层适用于燃烧室内衬或保护燃烧室中的转动部件，尤其是其基体由钢或镍基或钴基合金组成的金属陶瓷制品的保护层。

出人意料地还发现，本发明的保护层在金属材料，特别是钢材上具有极好的附着力。由于氧化铝对作为相接件的钢具有很低的摩擦系数，因此本发明的保护层也能用于降低相互摩擦的部件，例如凸轮轴的摩擦和磨损。

这种复合工具的另一种优选的应用可能性是用作成型工具，特别是铸型或挤压模具，尤其使用具有硬质合金或钢基体的复合工具。在铸造及挤压铝和铝合金时，本发明的成型工具与具有氮化钛、碳化钛或碳氮化钛层的工具的对比试验表明，氮化物、碳化物和碳氮化物在热液态铝或铝合金作用下发生化学分解，而本发明的成型工具保持抵抗上述作用。因此，保证了要成型的材料在表面上粘附，并且工具具有良好的耐磨性。

一般地说，成型是指由一种无定形状的材料形成一定形状的固体，尤其是由液体状态，例如通过铸造，由粘滞的或糊状状态，例如通过挤出，或由粒状或粉末状态，例如通过烧结成形。

灰口铸铁、可锻铸铁或铸钢的制造以及有色合金尤其是铝和铝合金的成形，不管是采用压力铸造、普通铸造或离心铸造，都是基于下述原理，即将液态材料导入一个空腔，也就是铸模，该铸模由两部分或多部分构成并可作为永久铸模多次使用。铸模材料必须适合要浇注的金属，尤其是铝或铝合金。由于好的抗压性、易于加工性和良好的耐热性，基于成本考虑通常选择钢作为铸模材料。例如在压力铸造铝和铝合金时经常用工具钢1.2343作为铸模材料。

为了避免由铸造金属引起的粘附，在(压力)铸造过程之前，铸模必须涂以一种压力铸造涂料，即一种分离剂，这种铸造涂料或分离剂保证容易解决铸件从铸模中取出，并因此应当减少铸模的磨损。

由于在铸造时需要高温，因此尽管使用分离剂仍可能发生铸件与铸模的限于局部的牢固结合。在成形时于是材料按顺序或者脱离已成形的铸件或者脱离铸模，当时的残余材料必须费劲地从铸模或铸模部分去除，在后一种情况下甚至使铸模不能使用。

在类似压铸工艺过程的挤压中，在连续生产流程中制造半成品，如型材。液态物质被挤压通过一个挤压模具，该挤压模具常常具有一个限制型腔的拉模或压模以及在有的情况具有一个同轴设置的芯轴。尤其是在将铝或铝合金加工成型材时，采用挤压是适宜的。但是与在上面所述的铸造不同，在挤压时不可能将分离剂涂在迄今为止大多数由钢制造的模具上。因此在与挤压料直接接触的钢模具上特别受到磨损，在个别情况下还发生粘着，用本发明的涂层可以减

少这些情况。

下面借助附图说明本发明的其他安排和与现有技术相比所产生的优点。

图1表示具有本发明的细晶α－Al_2O_3涂覆在由硬质合金组成的基体上的涂层的组织；扫描电子显微镜照片，放大率8000:1，

图2表示现有技术已知的致密氧化铝样品的谱线轮廓，

图3是表示在钢基体上的本发明的α氧化铝保护层的谱线轮廓，

图4表示本发明的γ－Al_2O_3层的电子衍射图。

沉积的氧化铝具有极细的晶粒组织结构。利用扫描电子显微镜可以显示出这种组织结构。如图1所示那样， 本发明的保护层具有极细的、无孔隙和裂纹的组织。应当先说明用于解释图2和图3的注解，即每种晶体组织，例如α－Al_2O_3或γ－Al_2O_3，在一定的衍射角2θ时，通过所谓密勒指数表征的干涉线表示。 例如在不同的衍射角2θ时， 在γ－Al_2O_3的情况下总是出现不同于α－Al_2O_3的结构特殊的干涉线， 因此X－射线衍射图被认为可以作为鉴别结晶组织和固体材料的变体的指纹。

如上面已经提到的那样，半值宽度与反射的晶体的平均尺寸直接成比例关系。

图3表示来自致密氧化铝体的谱线轮廓的片段。 在使用CuK_α辐射时，(113)反射的半值线宽度是2θ标度的0.2° 。

与此相反，按照本发明制成的样品的(113)反射的α－Al_2O_3线的半值宽度是2θ标度的1.05° (见图3)。因此具有本发明的细晶α－Al_2O_3涂层的金属陶瓷制品具有一个线宽度， 该线宽度至少是约三倍，在所述情况下是五倍于在致密体(见图3)中当然出现的线宽

度。

图4表示本发明涂层的电子衍射图。 由衍射环直径确定下表中列出的晶面间距d_{obs}

指 数	d_{obs}	d_{calc}
nkl	nm	nm
311	0.2393	0.2384
400	0.1979	0.1977
511.333	0.1525	0.1522
440	0.1398	0.1398
622	0.1192	0.1192
444	0.1137	0.1142
800	0.0986	0.0988

借助由资料已知的$\gamma-Al_2O_3$的晶格常数(a＝0.7908nm)计算出晶面间距(dcalc)并与观测到的晶面间距dobs对比。dobs和dcalc的极好的相符证明涂覆层是由$\gamma-Al_2O_3$变体组成。

在一个具体应用例中，由钢1.2343构成的试样按照不同的方法涂覆各种涂层，将该试验浸渍在液态铝合金AlMgSi0.5(温度T＝700℃)中。

1.钢1.2343:

在铝熔体和钢的按触区有强烈的相互作用。在冷却后没有可溶的由铝组成的涂覆层。

2.钢1.2343＋5μm TiN(等离子体汽相淀积)：

TiN 层溶解在熔体中。

3.钢1.2343+5μm TiN(等离子体化学汽相淀积)：

TiN 层溶解在熔体中。

4.钢1.2343+4μm TiC(等离子体化学汽相淀积)：

TiC 层溶解在熔体中。

5.钢1.2343+5μm Ti(C, N)(等离子体化学汽相淀积)：

Ti(C,N)层溶解在熔体中。

6.钢1.2343+6μm氧化铝(化学汽相淀积，T<700℃)：

带有粘附在其上的已冷却的铝熔体的氧化铝层从基体上脱落下来。

7.钢1.2343+6μm氧化铝(等离子体化学汽相淀积，T=400—700℃)：

涂层保持稳定，丝毫没有层的分解、溶解或脱落。

在铝熔体与涂层之间的接触区有微小的相互作用，微小粘附，在从铸模中排出残留熔触物时，本发明的氧化铝牢固地粘附在基体材料上。

基于这些积极结果，未经涂覆的和按照所述的脉冲等离子体化学汽相淀积法用本发明氧化铝层涂覆的由钢1.2484构成的铸模被用于制造由GD—AlSi12构成的外壳部件。在T=500℃的温度下沉积氧化铝层。层厚是4μm。将一个经过涂覆的铸模及一个未经涂覆的铸模在铸造过程之前喷涂上一种商业上通用的分离剂。在成形后表明，在未涂覆的铸模中尽管有带有分离剂的精细衬里，但在许多部位仍发生一点一点的粘附。在用本发明氧化铝层涂覆的铸模中未发生粘附，铸件可以毫无问题地成形，并且如前所述没有给铸模清理带来

困难。相反在未涂覆的铸模中，由于有所述的粘附，清洗是相当困难和费时的。

在挤压铝型材时通常使用由钢1.2343制成的挤压模。

所述的型材由AlMgSi0.5合金在挤压温度T＝520℃下制成。 在一种复杂的方法中，挤压温度、挤压压力和流速利用计算机控制以小的公差保持恒定。在成型管中哪怕微小的偏差，例如由于挤压模磨损而引起的偏差都将导致质量损失，并因此导致挤压模使用寿命结束和更换。由于在这种方法中不能用分离剂进行加工，在挤压模材料和成形工件材料之间的直接相互作用具有重要意义。在制造上述铝型材时，用未经涂覆的和按照脉冲等离子体化学汽相淀积法、涂覆了本发明的氧化铝层的挤压模进行对比试验。涂覆温度是T＝450℃，层厚是3μm。使用涂覆了本发明的氧化铝层的挤压模，加工的型材总计达到10km的长度，而使用未涂覆的挤压模只能加工出总长度4km的型材。

说　明　书　附　图

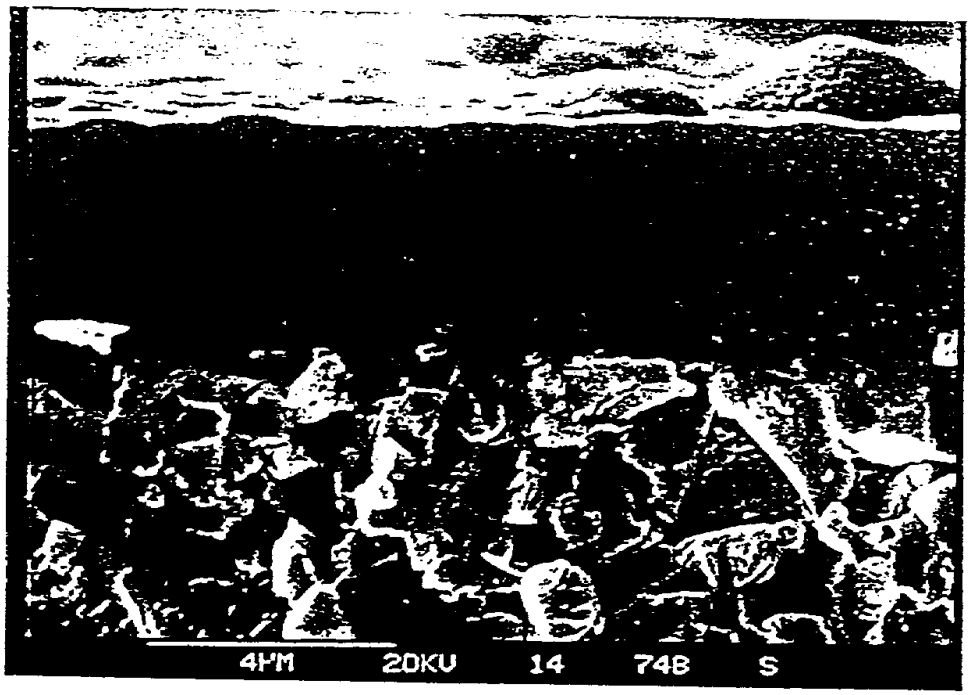

图 1

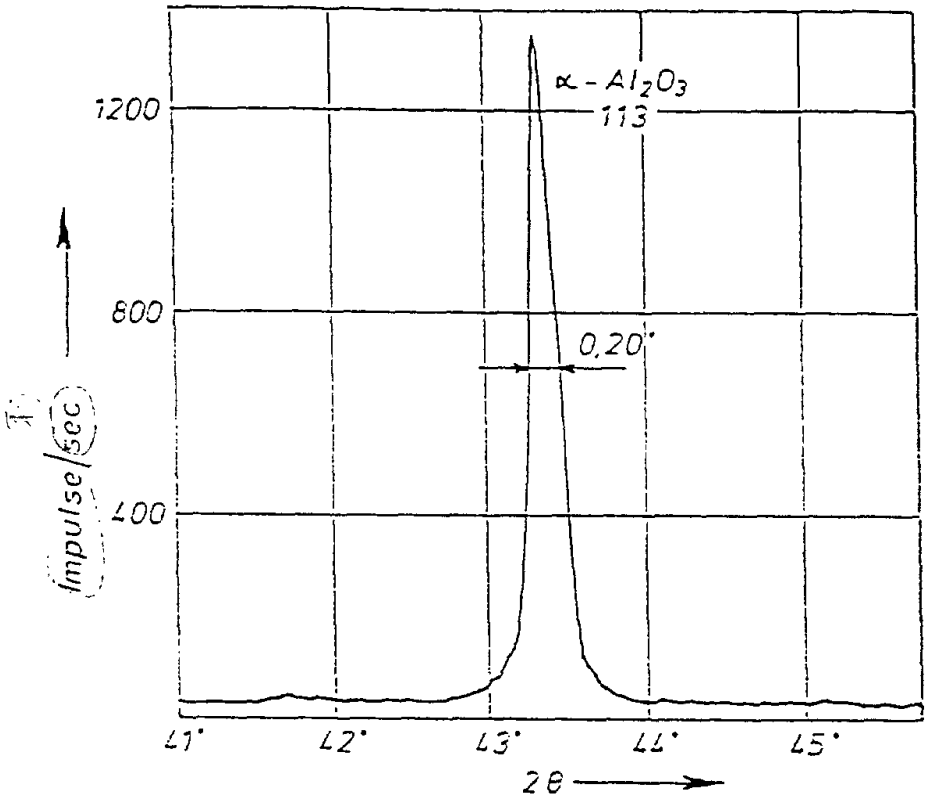
α-Al2O3
113
1200
800
400
0,20°
Impulse/sec
41°
42°
43°
44°
45°
2θ

图 2

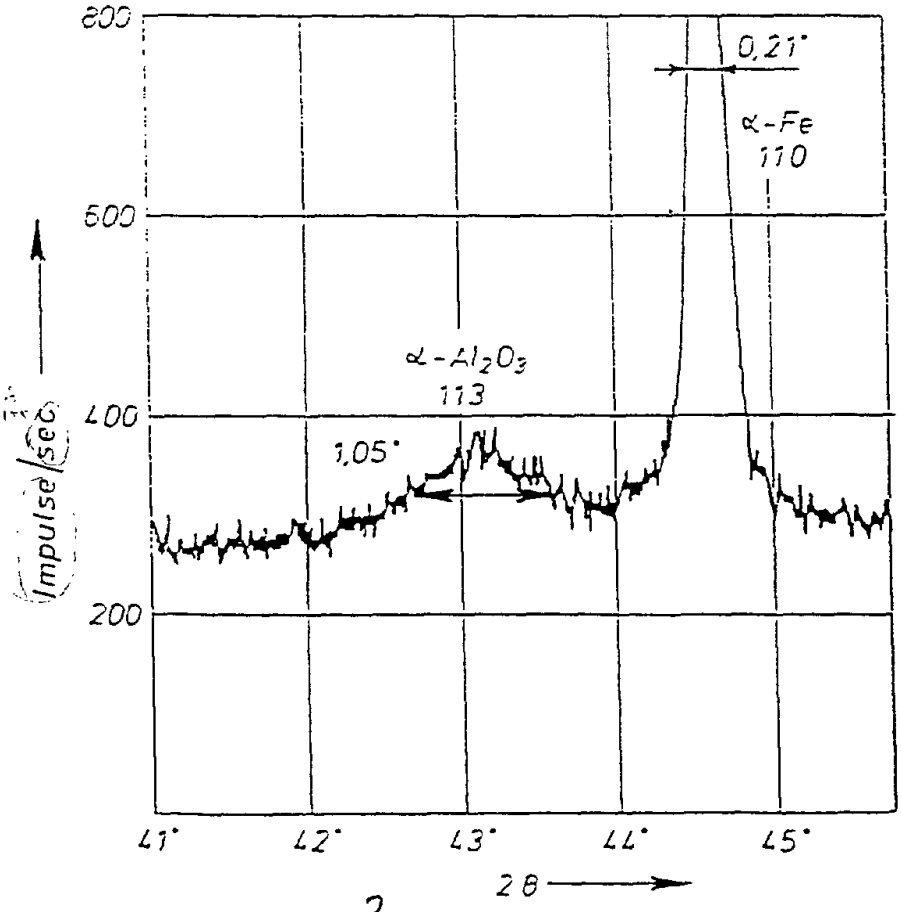
800
600
400
200
0,21°
α-Fe
110
α-Al2O3
113
1,05°
Impulse/sec
41°
42°
43°
44°
45°
2θ

图 3

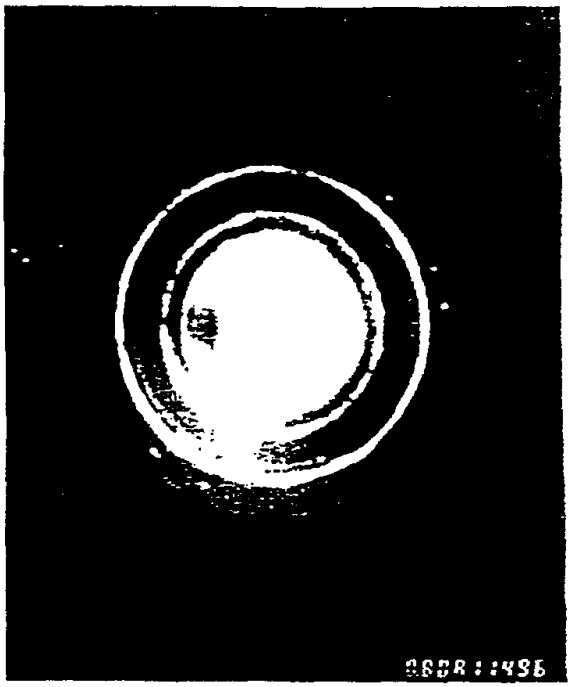

图 4