

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C23C 4/06

C22C 45/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106300.0

[45]授权公告日 2000年2月16日

[11]授权公告号 CN 1049457C

[22]申请日 1993.5.22 [24]颁证日 1999.11.27

[21]申请号 93106300.0

[30]优先权

[32]1992.5.22 [33]FR [31]9206535

[73]专利权人 尼毕克公司

地址 法国格勒诺勃市

[72]发明人 让-玛丽-杜波依斯

菲利普-普英杜克斯 让-皮埃尔-霍茵

让-玛丽-罗曼

[56]参考文献

EP0223135 1987.5.27 C23C4/08

EP0224724 1987.10.6 C23C408

EP207874 1987.1.1 C23C408

审查员 魏保志

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 耐磨耐腐蚀非晶型合金金属涂层及基制备方法

[57]摘要

本发明涂层主要包含具有通式(I)的金属合金:



其中 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 原子百分数;

T 是 Ni, Co, Ni-Co, 或 Ni 和 Co 中至少一种与 Fe 的任何混合物, 其中 $3 < Fe < 82$ 原子% 和 $20 \leq a < 85$ 原子%;

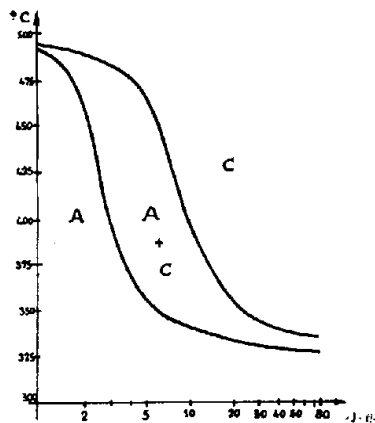
M 是一种或多种下列基团: Mn, Cu, V, Ti, Mo, Ru, Hf, Ta, W, Nb 和 Rh, 其中 $0 < e < 12$ 原子%。

M' 是一种或多种稀土金属, 包括 Y, 其中 $0 < f < 4$ 原子%;

X 是一种或多种准金属, 选自 C, P, Ge 和 Si, 其中 $0 < g < 17$ 原子%;

I 代表不可避免的杂质, 其中 $h < 1$ 原子%;

$5 \leq b \leq 25, 5 \leq c \leq 15$ 和 $5 \leq d \leq 18$ 。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种非晶型金属涂层,其特征在于具有耐磨损和腐蚀性,主要含有具有下列通式的合金:



其中 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 原子百分数;

T 是 Ni、Co、Ni-Co, 或者至少 Ni 和 Co 之一与 Fe 的混合物, 其中 $3 < Fe < 82$ 原子%, $20 \leq a < 85$;

M 是一种或多种选自 Mn、Cu、V、Ti、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Nb 和 Rh 的元素, 其中 $0 < e < 12$ 原子%;

M'是一种或多种稀土元素, 包括 Y, 其中 $0 < f < 4$ 原子%;

X 是一种或多种选自 C、P、Ge 和 Si 的准金属, 其中 $0 < g < 17$ 原子%;

I 代表不可避免的杂质, 其中 $h < 1$ 原子%;

$5 < b < 25$, $5 < c < 15$, $5 < d < 18$.

2.如权利要求 1 所述的非晶型金属涂层,其特征在于所述金属合金具有下述通式:



其中 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 原子百分数, M, M', X 和 I 所代表的元素和式(I) 中的相同, 其组份如上述.

3.如权利要求 1 所述的非晶型金属涂层,其特征在于所述金属合金具有下列通式:



其中 $20 < a+a' < 85$ 原子百分比,

其它所有符号的意义均和式(I) 中所述的相同.

4.如权利要求1所述的非晶型金属涂层,其特征在于所述金属合金具有下列通式:



其中 $53 < a+a' < 85$ 原子百分数,

其它所有符号的意义均和式(I)中所述的相同.

5.如权利要求1所述的非晶型金属涂层,其特征在于所述金属合金具有下述通式:



其中: $30 < a + a'+a'' < 85$ 原子%;

其它符号的意义均与式(I)中所述的相同.

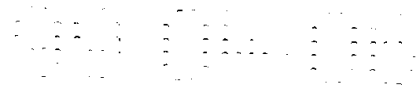
6.制得如权利要求1所述的非晶型金属涂层的方法,其特征在于所述涂层是通过在需要淀积的基质上淀积通过雾化得到的金属合金粉末而形成的,所述金属合金粉末的颗粒大小在 $20 \mu\text{m}$ 和 $150 \mu\text{m}$ 之间.

7.如权利要求6中所述的制得非晶型金属涂层的方法,其特征在于所述粉末是通过热喷射法淀积在金属基质上,厚度在 0.03mm 到 1.5mm 之间.

8.如权利要求7所述的非晶型金属涂层的方法,其特征在于所述厚度为 0.3mm 到 1.5mm 之间.

9.如权利要求7中所述制得非晶型金属涂层的方法,其特征在于所述粉末是在受控制的气氛和温度条件下用电弧等离子法淀积的.

10.如权利要求7中所述制得非晶型金属涂层的方法,其特征在于所述粉末通过电弧等离子法淀积,熔融颗粒路径通过环形氮气射流保护以避免氧化,该射流与远送颗粒的等离子流同心,只是略



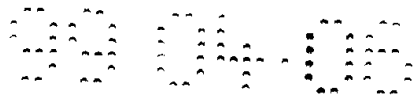
大一点。

11. 如权利要求 7 中所述制得非晶型金属涂层的方法, 其特征在于所述粉末在淀积后再通过一道低温冷却步骤。

12. 如权利要求 7 中所述制得非晶型金属涂层的方法, 其特征在于在热喷射法将粉末材料淀积到基质上进行一道压紧步骤。

13. 如权利要求 7 中所述制得非晶型金属涂层的方法, 其特征在于所述粉末通过热喷射法淀积在非金属基质上, 厚度为 0.03mm 到 1.5mm 之间, 在这步骤后进行一次低温冷却步骤。

14. 如权利要求 13 中所述的制得非晶型金属涂层的方法, 其特征在于所述厚度在 0.3 mm 到 1.5mm 之间。



说明书

耐磨耐腐蚀非晶型合金金属涂层及其制备方法

本发明涉及具有耐磨和耐腐蚀性能的非晶型合金金属涂层的制备方法，以及使用这些涂层以提供耐磨损的表面，尤其是供液压设备作涂层之用。

在下列叙述中，首先就这些金属涂层施用于金属底层加以说明。然而，在本发明范围内，还可以将这些金属涂层应用到，例如木材、纸、合成材料等非金属底层或基质。

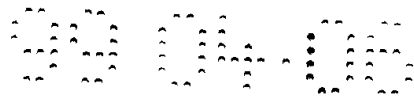
许多领域都在寻找克服涉及由于在不利环境中磨损腐蚀、擦伤、摩擦以及气蚀等造成的磨损问题。这些问题在液压设备例如涡轮机中尤为严重。

目前所用的材料一般都是很硬的，但它们都较脆，因而使用者转而寻求能提供具有下列改进性能的材料：(1) 具有较高的硬度以耐腐蚀，摩擦和伤痕；(2) 较高的韧性以耐冲击和变形小；和(3) 均匀的结构以确保具有均匀的、高的耐腐蚀性能。

目前可以得到的材料，例如具有高机械特性的钢，钨铬钴合金，陶瓷等，并不具有所有这些特性。尤其是那些具有高耐腐蚀的材料不具备足够的机械特性。

目前获得这些互有矛盾的特性的材料的拆衷办法之一是采用具有非晶形结构的、用快速冷却方法制得的金属合金。迄今所用的非晶形合金大都是通过铸造法制得的薄条形式或通过电化学法制得的非常薄的沉积物。

热喷射的方法，如电弧喷射等离子法，还不可能在几平方米的表面上形成厚的（即 $>0.5\text{mm}$ ）在 X 射线衍射级的完全非晶型合金，粉末沉积物涂层。



已知的非晶型合金中有诸铁基金属/ 准金属合金(Fe-B 或 Fe-Cr-P-B 合金) 等, 它们具有最佳的机械特性。但是, 这些合金中没有一种具有令人满意的、彼此互相矛盾的较高机械特性, 耐腐蚀性和高韧性。

本发明的目的是提供一种非晶型金属涂层, 它具有增加的机械性能, 一定程度的韧性, 较高的结晶温度, 而且具有通过热处理能除去残余制造应力, 而在结构和韧性产生明显变化的高生产率和包括可以暴露于卤素中的高的耐腐蚀性。本发明的涂层可以从以 10^5 k/s 的冷却速率形成的合金制得, 在大面积上涂层的厚度可以达到 0.03 mm 到 1.5 mm。

本发明的非晶型涂层可通过混合不同比率的某些组成成份和基质组成成份而制得, 尤其是 B 和 Zr 与 Fe-Ni 和/ 或 Co 基质混合而制得。

此外, 从较低的准金属浓度和浸有高熔点的金属间化合物可以获得满意的韧性。钴的存在可获得较高的结晶温度。最后加入适当的 Cr 和 Zr 能提供耐腐蚀的性能。

本发明的非晶型金属涂层的特征在于具有耐磨损和腐蚀性, 它基本上由具有下列通式的合金组成:



其中 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 原子%。

T 是 Ni, Co, Ni-Co, 或者至少是 Ni 和 Co 之一与 Fe 的混合物, 其中 $3 < Fe < 82$ 原子% 和 $20 < a < 85$ 原子%。

M 是一种或多种选自 Mn、Cu、V、Ti、Mo、Ru、Hf、Ta、W、Nb 和 Rh 的元素, 其中 $0 < e < 12$ 原子%。

M'是一种或多种稀土元素, 包括 Y, 其中 $0 < f < 4$ 原子%。

X 是一种或多种准金属, 选自 C、P、Ge 和 Si, 其中 $0 < g < 17$ 原子%。

I 代表不可避免的杂质, 其中 $h < 1$ 原子%。



另外, $5 < b < 25$, $5 < c < 15$, 和 $5 < d < 18$.

这些合金粉末通过雾化制得, 其颗粒大小在 $20\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 之间, 其中对小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒, 经 X 射线衍射测定, 具有完全的非晶型结构.

本发明的非晶型金属涂层是通过在所需要淀积的基质上淀积通过雾化得到的金属合金粉末而形成的.

用热喷射的粉末沉积法淀积时, 淀积物的性质和结构均具有可再现性.

用于本发明金属非晶型涂层的合金是耐磨损和腐蚀的, 并具有许多优于已有技术的优点. 首先, 由于本发明合金中同时存在硼和 Zr, 硼原子小于 T 组分原子的大小, Zr 原子大于 T 组份原子的大小, 因而能容易地形成非晶型结构.

加入其他成份, 如稀土和/或准金属的目的是促进合金形成非晶型结构的趋势.

此外, 与已有技术中的合金, 如 Fe-B, Fe-B-C 和 Fe-B-Si 相比, 本发明合金的结晶温度也提高很多. 这种作用归因于锆的存在, 如果再加入高熔点元素如 Mo、Ti、V、Nb、Rh 等, 或准金属, 则结晶温度还可以进一步提高.

铬和锆提供了极好的耐腐蚀性, 如果再加上 Rh、Nb、Ti、稀土金属和 P, 还可以进一步提供这种性能.

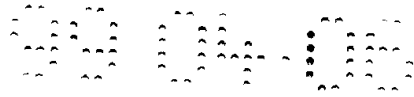
最后, 本发明的金属玻璃在低准金属浓度范围中, 即 $b+g < 24$ 原子% 时是韧性的, 因而, 本发明合金具有满意的耐脆性, 而通常其他合金在结晶温度下进行热处理时, 往往会发生脆裂.

上述通式(I)中, T 成份元素可适当变化以提供不同的、具有上述本发明性能的合金族.

当 T 为镍时, 可获得通式 (II) 所示的合金:



其中 $a+b+c+d+e+f+g+h=100$ 原子百分率



M, M', X 和 I 与(I) 所列的元素相同, 其组成如上所述.

在式 (II) 的合金中, 如果部分镍原子被铁原子所取代, 则可获得如通式 (III) 所示的合金, 即:



其中 $20 < a+a' < 85$ 原子%. 其他符号所代表的元素与上述相同.

在上述式 (II) 中, 如果部分镍原子代之以钴原子, 则可获得如通式 (IV) 所示的合金:



其中 $53 < a+a'' < 85$ 原子%, 其他符号所代表的元素与式(I) 相同.

如果部分镍原子代之以铁和钴原子, 则可获得如 V 所示的合金:



其中 $30 < a+a'+a'' < 85$ 原子% .

下列实施例将说明本发明的几个不同的方面, 包括其特征和优点.

实施例 1

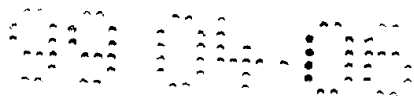
式 (II) 合金的制备

式 (II) 所示的合金以液态从各个成份制备. 工业纯元素以液态在冷盘架炉中和氦和氩下进行合金化. 将合金加入到具有直径 250 mm 铜轮的, 切向速度为 35 m/s 的带式铸造器的感应器中. 含有轮子的外壳部分置于氦气氛中. 坩锅由石英构成, 开口直径为 0.8 mm. 液态金属的注入压力为 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ (0.5 巴). 液态金属的温度是用光学高温计在金属顶表面测得的.

化学元素的原子% 浓度如下:

$50 < \text{Ni} < 75$	$0 < \text{Mo} < 5$
$5 < \text{Cr} < 25$	$0 < \text{Hf} < 5$
$5 < \text{Zr} < 15$	$0 < \text{Si} < 5$
$5 < \text{B} < 15$	$0 < \text{La} < 4$

用较精密的化学分析得到: Ni_{58} ; Cr_{30} ; Zr_{10} ; B_{10} ; Mo_2 , 该



合金的熔融温度(T_f)经光学高温计测得为 1127 °C, 硬度为 480 Hv₃₀.

实施例 2

式 (III) 合金的制备

通式 (III) 所示合金用实施例 1 中形成合金所用的同样方法形成带状。

化学元素的原子% 浓度如下:

$$\begin{array}{lll} 10 < \text{Fe} < 75 & 5 < \text{Zr} < 15 & 0 < \text{Hf} < 4 \\ 10 < \text{Ni} < 60 & 5 < \text{B} < 15 & 0 < \text{Nb} < 4 \\ 5 < \text{Cr} < 15 & 0 < \text{Mo} < 12 & 0 < \text{La} < 4 \\ 0 < \text{Ti} < 10 & & \end{array}$$

用较精密的化学分析得到: Fe₅₁; Ni₁₈; Cr₈; Zr₁₀; B₁₂; Mo_{0.3}; Si_{0.5}; Hf_{0.2}.

该合金的熔融温度(T_f)经光学高温计测得由 1100 °C, 硬度为 585 Hv₃₀.

实施例 3

式 (IV) 合金的制备

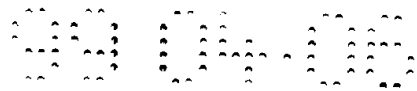
通式 (IV) 所示合金用实施例中 1 中形成合金所用的相同方法形成带状。

化学元素的原子% 浓度如下:

$$\begin{array}{lll} 50 < \text{Co} < 82 & 5 < \text{B} < 15 & 5 < \text{Zr} < 15 \\ 3 < \text{Ni} < 35 & 0 < \text{Mo} < 12 & \\ 5 < \text{Cr} < 15 & 0 < \text{La} < 4 & \end{array}$$

用较精密的化学分析得到: Co₆₅; Ni₁₀; Cr₅; Zr₁₂; B₈.

该合金的熔融温度(T_f)经光学高温计测得为 1020 °C, 硬度为 550 Hv₃₀.



实施例 4

式 (V) 合金的制备

通式 (V) 所示合金用实施例 1 中形成合金所用的同样方法形成带状。

化学元素的原子% 浓度如下:

$$\begin{array}{lll} 10 < \text{Fe} < 65 & 5 < \text{Cr} < 15 & \\ 10 < \text{Co} < 65 & 5 < \text{B} < 15 & 5 < \text{Zr} < 15 \\ 10 < \text{Ni} < 65 & 1 < \text{C} < 5 & 0 < \text{Si} < 5 \\ 1 < \text{P} < 9 & & \end{array}$$

用较精密的化学分析得到: Fe_{36} ; Co_{14} ; Ni_{17} ; Cr_{13} ; Zr_7 ; B_7 ; C_3 ; $\text{Si}_{0.3}$, $\text{P}_{2.7}$.

该合金的熔融温度(T_f)经光学高温计测得由 $1065\text{ }^\circ\text{C}$, 硬度为 685 Hv_{30} .

实施例 5

式 (V) 合金的制备

通式 (V) 所示合金用实施例 1 中形成合金所用的同样方法形成带状。

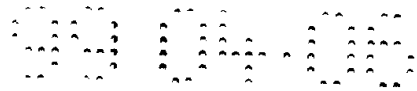
化学元素的原子% 浓度如下:

$$\begin{array}{lll} 10 < \text{Fe} < 50 & 5 < \text{Cr} < 15 & 1 < \text{P} < 9 \\ 10 < \text{Co} < 50 & 5 < \text{B} < 15 & 5 < \text{Zr} < 15 \\ 10 < \text{Ni} < 50 & 0 < \text{C} < 5 & 0 < \text{Si} < 17 \end{array}$$

用较精密的化学分析得到: Fe_{15} ; Co_{16} ; Ni_{20} ; Cr_{10} ; Zr_{10} ; B_{14} ; Si_{14} .

该合金的熔融温度(T_f)经光学高温计测得由 $1080\text{ }^\circ\text{C}$, 硬度为 1430 Hv_{30} .

下面的例子将结合附图总结上述实施例所得的带式或化学粉末的结果, 其中



坐标代表强度。

图 8 为全等温退火曲线，其中横坐标标为时间 (小时)，纵坐标为温度(°C)。

图 9 为全等温退火曲线，其中横坐标为加热速率(°C/min)，纵坐标为结晶起始温度(°C)。

实施例 6

上述组分的带状合金具有非常高的热稳定性，因其结晶温度值 T_{x1} 极高，例如：

实施例 2	-	$T_{x1}=545\text{ °C}$
实施例 3	-	$T_{x1}=570\text{ °C}$
实施例 4	-	$T_{x1}=560\text{ °C}$

加热速率为 20 ° K/min 。

此外，组份： Fe_{20} ； Co_{20} ； Ni_{12} ； Zr_{10} ； B_{10} ，如在 400 °C 下热处理 3 小时，经 X 射线衍射证实原来的非晶型结构未变。

实施例 7

带状合金的耐腐蚀性

合金耐腐蚀性的特性为了证明测量了下列参数：

- (1) 静态和动态的溶解电势能；
- (2) 在动电位方式和/或在动电流方式中腐蚀电势的耐极化特性；和
- (3) 腐蚀电流强度。

这三种参数在下列条件下测量：

H_2SO_4 ， 0.1 N； NaOH ， 0.1 N； 和在 3%浓度水中的 NaCl 。

例如 Fe_{60} ； Ni_{10} ； Cr_{10} ； Zr_9 ； B_{12} 合金的结果是：

	E 腐蚀 (mV/ess)	E 腐蚀 (dyn)	i 腐蚀 (mA/cm)	RpK (ohm/cm ²)
H ₂ SO ₄ (0.1 N)	-556	-674	0.69	303
NaOH (0.1 N)	-654	-660	0	3465
NaCl(3%)	-210	-90	0	

实施例 8

通式 (II) 到 (V) 的合金的雾化在一个含铝—锆钨锅的雾化塔中和氮-氩混和气体中进行；得到颗粒大小为 20μm 到 150 μm 之间的粉末。当适当颗粒大小 < 100 μm 时，用 X 射线衍射(Cu-Kα 线)检测其结构，证实它是完全的非晶型结构。

对 Fe_{20.5}； Ni_{28.2}； Co_{20.9}； Zr_{16.2}； Cr_{11.4}； B_{2.4} 合金 (组份以 wt.% 计) 测得的结果是：

X 射线衍射峰出现在 35° < 2θ < 55° 之间。例如，如图 1 如示曲线是在 4 分钟的合模速度下测得的。

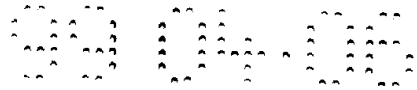
图 2 曲线显示了 Fe_{54.2}； Ni_{17.4}； Zr_{17.2}； Cr_{11.6}； B_{2.27} (wt.%) 的 X 射线射线测量结果。

实施例 9

式 (II) 到 (V) 的合金粉末用热喷射法淀积在不同的金属基质上如结构钢、不锈钢和铜基合金上，例如在控制的气氛和温度条件下用电弧等离子喷射法淀积。

粉末的颗粒大小在 30μm 和 100μm 之间。在喷砂的基质上所得到的淀积厚度为 0.03 mm 和 1.5 mm 之间。所覆盖的表面为几个平方米。

在与实施例 8 所述相同条件下得到的 X 射线衍射图显示在图



3(厚度为 0.1 mm), 图 4(厚度为 0.2 mm), 图 5(厚度 0.3 mm), 图 6(厚度 0.4 mm) 和图 7(厚度为 0.5 mm) 的曲线上, 无论是表面还是内部, 淀积物都呈完全非晶型结构。

这些粉末淀积也可在如 FR · A 83 07 135 文件中所述的条件下再进行一次低温冷却步骤。

实施例 10

按实施例 9 所述条件制得淀积物, 但根据本发明实施例方法之一, 不用经控制的气氛来避免粉免在熔融喷射时氧化的发生, 而是熔融颗粒是通过一环形氮气射流保护的, 它与运送颗粒的等离子流是同心的, 只是比其稍大一点。淀积在户外进行, 部分地用氮气保护。

对于非常厚的块, 块体积本身足以保证冷却从而使沉积物具有非晶型结构, 因此, 在这种情况下, 不再需要低温冷却这一步骤。

实施例 11

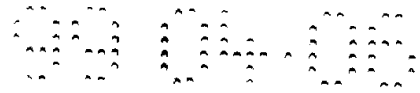
对粉末和淀积热稳定性的研究

对于对应于式(I)到(V)的合金淀积化学分析的淀积物, 全等温退火和非等温退火部表明非晶型合金有极好的热稳定性。图 8 曲线对应于 Fe₂₀; Ni₂₈; Co₂₀; Cr₁₂; Zr₁₀; B₁₀ 合金 (原子%)。

下表给出了原子% 与 wt% 浓度的对照:

	原子 %	原子量	合金中元素量	重量 %
Fe	20	56	1120	20
Ni	28	58.7	1643	29
Co	20	59	1180	21
Cr	12	52	624	11
Zr	10	91.2	912	16
B	10	10.8	108	2

总 量= 5587



等温退火在一给定的温度和时间条件下，形成了非晶型 (A)和结晶(B) 结构的稳定范围。

图 9 曲线示出了结晶起始温度相对于加热速率的非等温退火的结果。

这些结果显示了非晶型涂层在极高温下的极好的温度性，这点是本发明的一个重要优点。

实施例 12

测量了本发明的淀积物的特殊的机械性能，即淀积物的硬度和韧性。

例如，对 Fe_{20} ； Ni_{28} ； Co_{20} ； Cr_{12} ； Zr_{10} ； B_{10} 进行了“理想盘”测试，用来测量该材料和金刚石或铝硬度试验压头之间的平均摩擦系数，当淀积物在 400 °C 下退火 3 小时，得到干摩擦系数为 0.11。检测淀积物中压头的痕迹，则它们也是属于韧性材料型的裂痕。

含有相同组份，但是具有结晶结构的淀积物，其平均摩擦系数要高约 5%，此时，在检查压头痕时，还发现它们有裂痕，而此裂痕是属于易脆材料型的裂痕。

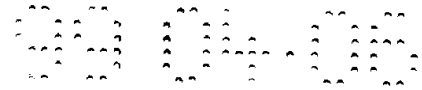
这些结果通过标准刻痕测试而得到核实，在试验中，所用压力高到材料破裂极限的范围，但未发现裂痕迹象。

实施例 13

本发明热喷射法所得厚 0.5 mm 的淀积物，在未完善的淀积状态中，具有 8%的孔隙率，它是用图像处理法测量的。

这种孔隙百分率可以通过将直径为 1 mm 到 1.6 mm 的碳钢或不锈钢球使淀积物粒化而减少到几乎 0。固定成粒强度 (金属发展公司的 Halman) 为 16 到 18，回收率为 600 % (金属改进法)。

该结论通过电化学法，对淀积物进行渗透测试而得到了证实。



在强的腐蚀条件下，必须将无腐蚀作用的碳钢作为基材用在淀积中，淀积物对于电解质是不渗透的。

实施例 14

淀积物在其磨损侵蚀相当于含有细的固体颗粒如石英的带水的环境下工作的液压机械中发生的磨损情况下进行了测试。

同时对其他材料在下列条件下进行了对比测试：

- (1) 切向流，并带有液态/部件入射角 $<45^\circ$
- (2) 流速 $> 48 \text{ m/s}$ ；和
- (3) 石英浓度为 20 g/l ，颗粒大小为 $200 \mu\text{m}$ 。

在环境温度下测得沉积物磨损特性与陶瓷磨损特性相当，如 Cr_2O_3 ，大大小于钨铬钴型金属合金，复式型或马氏体-铁素体不锈钢和耐磨普通钢。

干的磨损侵蚀测试在 0° 到 90° 入射角之间进行，测试表明，本发明的非晶型合金与陶瓷和其它金属合金相比具有较好的性能。

对结构进行的 X 射线衍射测试表明，淀积物在测量后仍保持与他们原来结构一样的非晶型结构。

此外，当淀积物应用于非金属物质如木材、纸和合成的基质上时也能得到极佳效果。

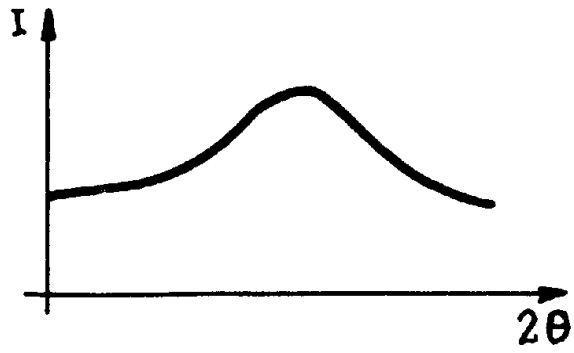


图 1

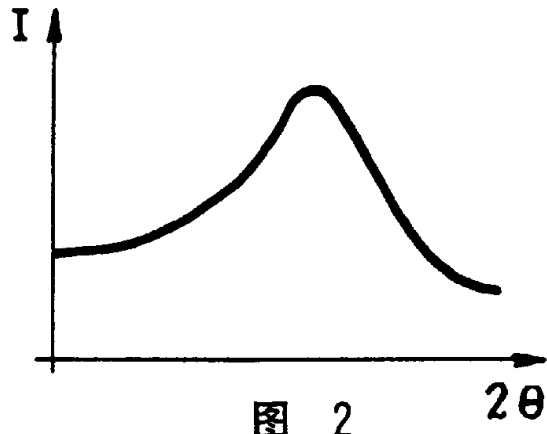


图 2

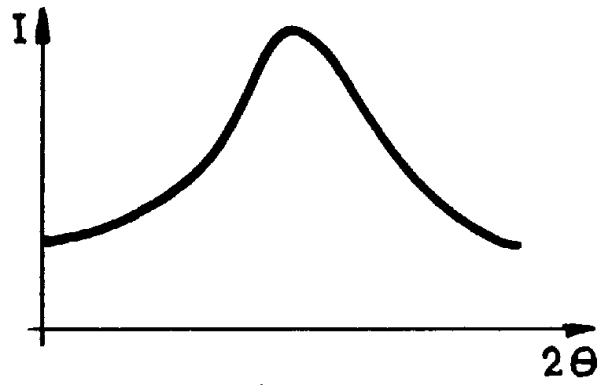
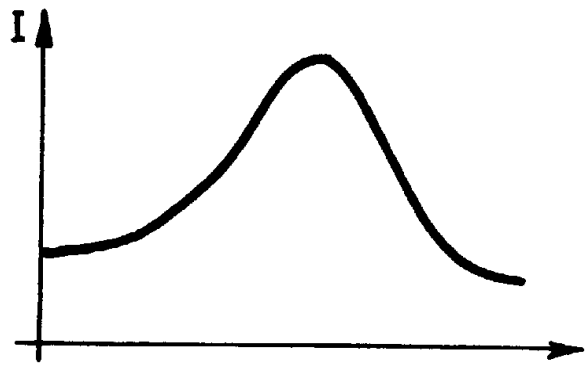


图 3



2θ

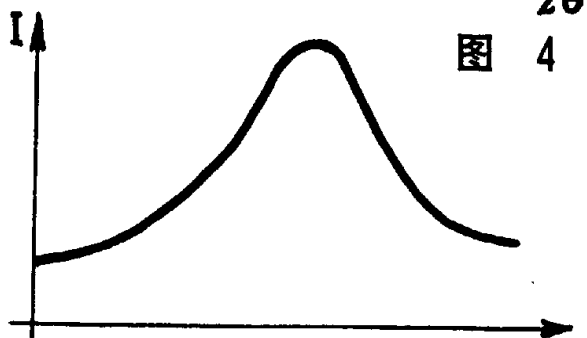


图 4

2θ

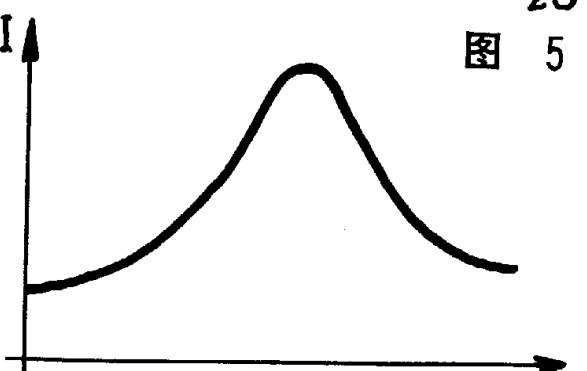


图 5

2θ



图 6

2θ

图 7

21

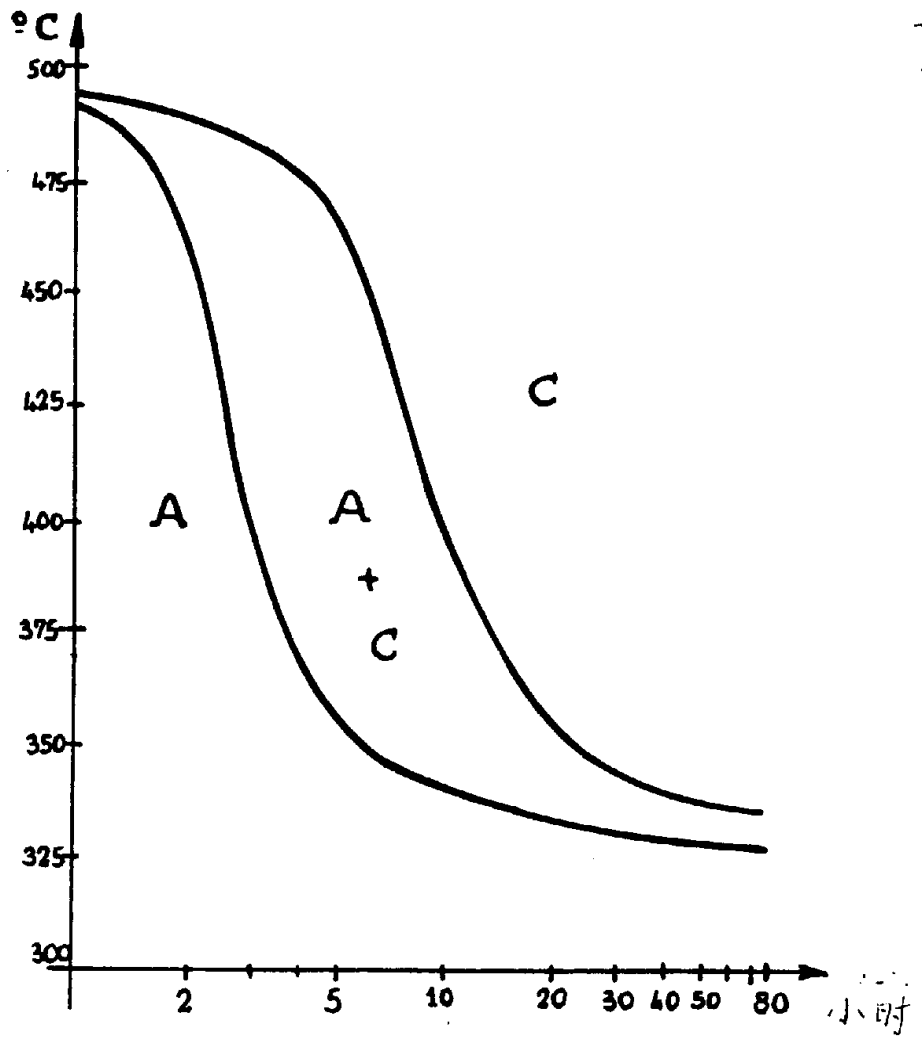


图 8

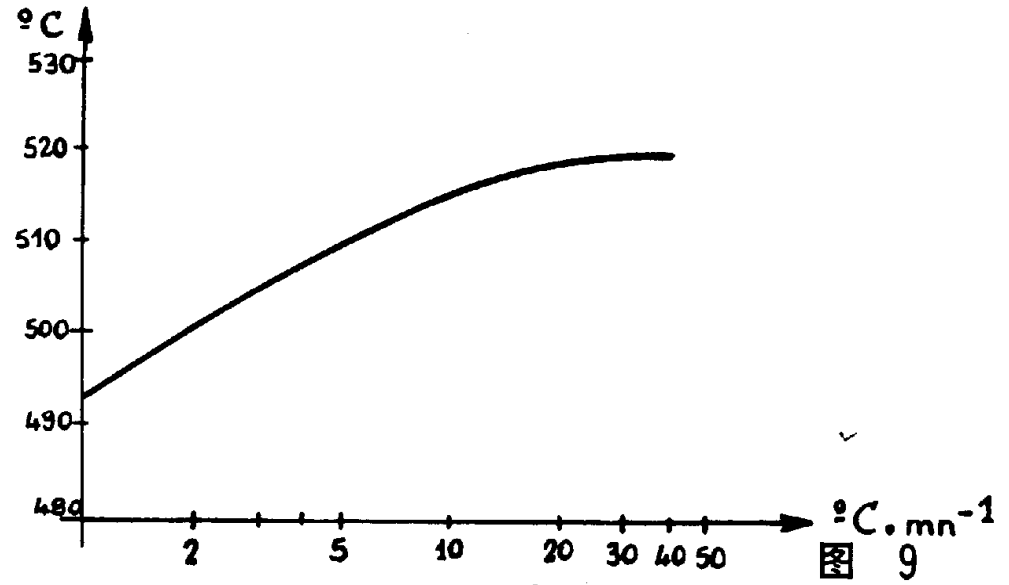


图 9