



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114406271 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 29

(21) 申请号 202210066613.X

C22C 21/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.20

B22F 10/28 (2021.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

(71) 申请人 山东省科学院新材料研究所

地址 250014 山东省济南市历下区科院路
19号

(72) 发明人 张素卿 耿克俭 于欢 孙翠翠
吴建华 杨化冰 周吉学 张新房
王西涛 高志杰 李海文

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 郑平

(51) Int. Cl.

B22F 9/08 (2006.01)

C22C 1/05 (2006.01)

C22C 1/10 (2006.01)

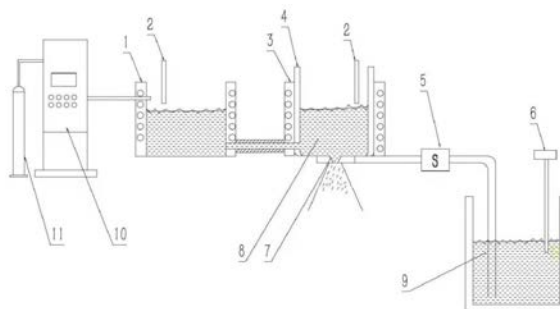
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法、装备与应用

(57) 摘要

本发明属于纳米碳材料增强金属基复合材料制备方法领域,涉及一种纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,包括:制备纳米碳材料悬浊液,待用;将金属基体熔化,保温,待用;将纳米碳材料悬浊液与金属熔液同时进行雾化,使雾化的纳米碳材料分散液滴与熔化的金属基体液滴接触,形成混合粉末,即得;将所述混合粉末进行后续加工,即得。本发明集成了水雾化法制粉技术与纳米材料分散技术,实现了连续化生产,利用高温金属熔体的热量进行干燥,避免了其他技术手段繁琐的工艺流程,有效降低了能耗,提高了制备效率。



1. 一种纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,包括:
制备纳米碳材料悬浊液,待用;
将金属基体熔化,保温,待用;
将纳米碳材料悬浊液进行雾化,使雾化的纳米碳材料分散液滴与熔化的金属基体液滴接触,形成混合粉末;
将所述混合粉末压制、烧结,即得。
2. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,所述纳米碳材料为碳纳米管、石墨烯、富勒烯、微晶碳中的一种或多种混合。
3. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,所述金属基体为铜、铁、铝、镁或其合金。
4. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,所述纳米碳材料悬浊液的制备方法为持续进行超声或机械搅拌,或同时进行超声和机械搅拌处理。
5. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,所述金属基体熔液升温至预定温度后,通过导流器导入到保温炉中保温。
6. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,纳米碳材料悬浊液通过雾化喷嘴形成分散液滴。
7. 如权利要求1所述的纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,其特征在于,所述雾化喷嘴处设置有直流电极。
8. 权利要求1-7任一项所述的方法制备的纳米碳材料-金属复合材料。
9. 一种用于纳米碳材料-金属复合材料宏量制备装置,其特征在于,包括:熔炼炉、保温炉、分散系统和雾化制粉系统,所述保温炉的底部设置有排液口,所述排液口为漏斗状,所述保温炉本体的底部还设置有雾化喷嘴,所述雾化喷嘴的进液口与纳米碳材料悬浊液储罐相连。
10. 如权利要求9所述的用于纳米碳材料-金属复合材料宏量制备装置,其特征在于,还包括保护气体、气体流量控制器与熔炼炉相连,测温装置分别与熔炼炉和保温炉相连,以及保温装置。

一种纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法、装备与应用

技术领域

[0001] 本发明属于纳米碳材料增强金属基复合材料制备方法领域,具体说是一种纳米碳材料增强金属基复合材料高效制备方法。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 近年来,以碳纳米管、石墨烯、富勒烯、微晶碳为典型代表的纳米碳材料由于其优异的力学性能,成为金属基复合材料理想的强化相。现有研究已证实,在金属基体中添加少量纳米碳材料,即可实现其性能大幅提升。另外,其优异的导电导热性能,以及耐蚀性能突出。纳米碳材料增强金属基复合材料具有广阔的工业应用前景。

[0004] 然而,由于高比表面积、高范德华力,纳米碳材料初始状态通常为大粒径团聚体。因此,纳米碳材料在与金属基体结合前,必须进行分散处理。目前,常用的分散技术手段主要有固相分散、液相分散两大类。

[0005] 中国发明专利CN111172421A公开了一种粉末冶金法制备技术,依靠球磨产生的剪切力,将富勒烯均匀分散到金属基体中,然后压实得到块体金属基复合材料。

[0006] 中国发明专利CN111996410A公开了一种液相分散技术,在溶液中将石墨烯与金属基体混合,依靠机械搅拌产生的剪切力打破石墨烯间范德华力,得到均匀分散的悬浊液,然后采用喷雾干燥搜集混合粉体。

[0007] 中国发明专利CN107058786A公开了一种超声分散技术,依靠超声产生的空化作用得到石墨烯超声分散液,继续加入镁合金粉末,采用超声和机械搅拌得到均匀分散的石墨烯、镁复合粉末。最后,过滤、真空干燥。

[0008] 中国发明专利CN106622029A公开了一种塔式金属雾化制粉设备,包括金属熔炼室、等离子雾化装置、高温化合塔室、冷却塔室、粉末分级收集装置、抽真空系统、冷却水循环装置、控制柜和塔式安装平台支架;金属熔炼室安装在等离子雾化装置上方,且与金属送料机构连接;等离子雾化装置安装在高温化合塔室顶部;高温化合塔室的上端与安装在塔式安装平台支架底层的抽真空系统连接,其下端与冷却塔室,通过塔式安装平台支架中的移动支架进行固定;冷却塔室的中部、底端均与粉末分级收集装置连接;冷却水循环装置与金属熔炼室、高温化合塔室和冷却塔室连接。

[0009] 中国发明专利CN109420770A公开了一种碳化钒钛金属陶瓷粉末的生产方法,包括如下步骤:a、配料:按设定配比称取碳化钒、金属钛和碳;b、装炉:将混合料装入真空熔炼炉中;c、熔炼:在真空条件下将混合料加热至熔融状态,得到合金液,并保温;d、水雾法制粉:熔炼后,将合金液过热,然后进行水雾化制粉;e、真空吸滤:雾化后进行真空吸滤,得到碳化钒钛金属陶瓷粉末和雾化水;碳化钒钛金属陶瓷粉末经过干燥和筛分后得到成品。

[0010] 由此可以看出,基于球磨的固相分散技术难以实现连续化、大规模生产;基于超

声、机械搅拌的液相分散技术需要进行干燥处理,工艺流程繁琐,成本较高;水雾化法制粉技术无法实现金属基复合材料制备。

发明内容

[0011] 针对上述问题,需要开发一种低成本、短流程、工业化的纳米碳材料增强金属基复合材料制备方法与装置。为此,本发明提供了一种纳米碳材料增强金属基复合材料制备方法与装置。

[0012] 为实现上述技术目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 本发明的第一个方面,提供了一种纳米碳材料-金属复合材料宏量制备方法,包括:

[0014] 制备纳米碳材料悬浊液,待用;

[0015] 将金属基体熔化,保温,待用;

[0016] 将纳米碳材料悬浊液和熔化的基体金属同时进行雾化,使雾化的纳米碳材料分散液滴与熔化的金属基体液滴接触,快速干燥并凝固形成混合粉末,即得;

[0017] 将所述混合粉末进行后续加工,得到纳米碳材料金属基复合材料制品。

[0018] 本发明开发了一种低成本、短流程、工业化制备方法。

[0019] 本发明的第二个方面,提供了上述的方法制备的纳米碳材料-金属复合材料。

[0020] 本发明的第三个方面,提供了一种用于纳米碳材料-金属复合材料宏量制备装置,包括:熔炼炉、保温炉、分散系统和雾化制粉系统,所述保温炉的底部设置有排液口,所述排液口下方设置有漏斗,漏斗可控制金属液流量大小,所述保温炉本体的底部还设置有雾化喷嘴,所述雾化喷嘴的进液口与纳米碳材料悬浊液储罐相连。

[0021] 本发明的有益效果在于:

[0022] (1)短流程:本发明集成了水雾化法制粉技术与纳米材料分散技术,利用高温金属熔体的热量进行干燥,避免了其他技术手段繁琐的工艺流程,有效降低了能耗,提高了制备效率。

[0023] (2)连续化生产:针对不同产能需求,配置不同数量熔炼炉、分散容器,可实现不间断连续化生产。

[0024] (3)复合材料设计自由度高:针对不同产品与性能需求,以及应用场景需求,可设计不同含量、多种强化相协同增强金属基复合材料。金属基体成分设计自由度高。金属粉末粒径可通过高压水泵改变压力、雾化喷嘴改变流量大小进行自由调控。

[0025] (4)技术普适性强:与其他加工技术衔接友好。

附图说明

[0026] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。

[0027] 图1为本发明装备示意图。

[0028] 图2为本发明分散处理前后的富勒烯粉末形貌。

[0029] 图3为本发明生产石墨烯增强铝基复合粉末形貌。

[0030] 图4为本发明生产石墨烯增强铝基复合材料微观组织。

[0031] 其中,1熔炼炉、2测温装置、3保温炉、4保温装置、5高压水泵、6分散装置、7雾化喷嘴、8金属液、9碳材料悬浊液、10气体流量控制器、11保护气体。

具体实施方式

[0032] 应该指出,以下详细说明都是示例性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本发明使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0033] 本发明所述纳米碳材料为碳纳米管、石墨烯、富勒烯、微晶碳等纳米材料中的一种或多种混合。

[0034] 本发明所述金属基体为铜、铁、铝、镁等材料纯金属或其合金。

[0035] 将纳米碳材料装入分散容器中,加入溶液,持续进行超声或机械搅拌,或同时进行超声和机械搅拌处理。利用超声的空化作用或机械搅拌的强剪切力,打破纳米碳材料之间的范德华力,得到纳米碳材料悬浊液,待用。同时,将金属基体装入熔炼炉熔化,待用。

[0036] 金属基体熔液升温至预定温度后,通过导流器导入到保温炉中保温。同时,将分散后的纳米碳材料悬浊液用高压水泵抽取,通过雾化喷嘴形成分散液滴。纳米碳材料在通过雾化喷嘴时,由于流体的剪切作用再次被分散。

[0037] 雾化喷嘴处设计直流电极,避免纳米碳材料雾化粉末聚集团聚。

[0038] 本发明所述熔炼炉、保温炉为中频电炉或电阻电炉,熔炼与保温过程可采用惰性气体对熔体进行保护。

[0039] 打开保温炉下方漏斗,金属熔体从漏斗流出,在高压水雾作用下,形成金属液滴。

[0040] 通过控制纳米碳材料悬浊液浓度和高压水泵压力和流速,实现碳质强化相在金属基体中的含量调控。

[0041] 漏斗可控制金属熔体流量,高压水雾可通过高压水泵控制压强与流速。通过金属熔体流量与高压水雾压力控制,实现金属粉末颗粒粒径的控制。

[0042] 金属液滴与纳米碳材料液滴相互接触,并快速凝固形成混合粉末。

[0043] 搜集混合粉末并进行后续加工。得到纳米碳材料增强金属基复合材料或制品。

[0044] 本发明所述后续加工方式包括烧结、挤压、锻造、热等静压、3D打印等加工方式一种或多种结合。

[0045] 本发明所获得的混合粉末可直接用于金属制品制造,也可作为炉料在铸造过程中添加使用。

[0046] 本发明对可制备纳米碳材料增强金属基复合材料,也同样可用于制备其他纳米颗粒增强金属基复合材料,包括但不限于SiC、TiC等增强颗粒。

[0047] 下面结合具体的实施例,对本发明做进一步的详细说明,应该指出,所述具体实施例是对本发明的解释而不是限定。

[0048] 实施例1

[0049] (1) 将石墨烯与水放入分散炉中进行机械搅拌,机械搅拌转速为8000rpm/min,搅拌时间60min,获得石墨烯悬浊液。

[0050] (2) 将高纯铝锭装入熔炼炉,加热至750℃,保温60min,随后,通过导流器将熔化的铝液导入到保温炉中保温,保温温度720℃。所述熔炼炉为自制设备,功率12.5Kw,控温精度

±5℃。

[0051] (3) 打开保温炉下方漏斗,所述保温炉与熔炼炉同一型号,铝熔体从漏斗不断流出,流量大小为20Kg/min。同时,将分散后的石墨烯悬浊液用高压水泵抽取,水泵压力10MPa,石墨烯悬浊液通过保温炉底部雾化喷嘴形成分散液滴,同时,铝液在漏斗流出时,经过雾化喷嘴,形成雾化液滴。铝液滴与石墨烯悬浊液滴接触,并快速凝固,得到石墨烯、铝复合粉末。

[0052] (4) 将所制铝粉与石墨烯混合粉末在大气环境下进行室温压制,石墨烯含量1wt.%,随后分别在600℃温度下,烧结2h、4h和6h,得到Al-1wt.%C(石墨烯)复合材料。

[0053] 实施例1中,铝粉与石墨烯混合粉末进行微观形貌观察,如图3所示,石墨烯没有发生团聚现象。

[0054] 实施例1中,Al-1wt.%C(石墨烯)复合材料进行室温压缩实验,烧结2h、4h和6h,复合材料的屈服强度分别为171MPa、180MPa和177MPa,断裂应变分别为30%、40%和34%。对烧结4h制备的Al-1wt.%C(石墨烯)复合材料进行室温拉伸实验,材料抗拉强度为220MPa,相比于工业纯铝提高了83%~144%,相比于软态电缆导体用铝合金线(参见国家标准GB/T 30552-2014)提高了38%~124%。

[0055] 实施例1中,对烧结4h制备的Al-1wt.%C(石墨烯)复合材料进行微观组织观察,如图4所示,从图中可以看出石墨烯呈片状,在铝基体中均匀分布。

[0056] 实施例2

[0057] (1) 将富勒烯原灰与水放入分散炉中,利用低温恒温槽保持循环水的温度为10℃。将超声棒放入盛有富勒烯原灰和水的分散炉进行超声分散,超声功率为1200W,超声时间为10min,得到超声分散后的富勒烯原灰悬浊液。

[0058] (2) 将纯铝锭放入通有氩气保护的电阻炉中进行加热熔化,待熔化后,使铝熔体在720℃下保温30min。利用导流器将铝液导入到保温炉中保温。

[0059] (3) 打开保温炉下方漏斗,铝熔体从漏斗不断流出。同时,将分散后的富勒烯原灰悬浊液用高压水泵抽取,控制高压水流的压力为5MPa,通过雾化喷嘴形成分散液滴。铝液在高压雾化的富勒烯原灰水液滴的冷却下,快速凝固形成富勒烯原灰与纯铝粉的混合粉。

[0060] (4) 将富勒烯原灰与纯铝粉的混合粉进行室温压制,压力为500MPa,保压1min,得到Al-1wt.%C(富勒烯)复合材料。

[0061] (5) 将含有Al-1wt.%C(富勒烯)复合材料在400℃下保温60min,利用压力机进行挤压,得到直径为5mm的铝丝,挤压比为16/1。

[0062] (6) 取100g的A356.2铝合金,放入750℃并通有氩气保护的电阻中进行加热,待熔化后进行除杂除气。

[0063] (7) 取10g含有Al-1wt.%C(富勒烯)复合材料铝丝,放入熔化的A356铝液中,在750℃下保温20min,必要时施加机械搅拌。

[0064] (8) 将步骤(7)获得的A356.2铝液降温至720℃,保温10min,浇注如钢模中,得到A356.2-0.5wt.%C(富勒烯)铸锭。

[0065] 实施例2中,对A356.2-0.5wt.%C(富勒烯)铸锭及A356.2铸锭进行室温拉伸实验,A356.2-0.5wt.%C(富勒烯)的抗拉强度为170MPa,比A356.2合金的抗拉强度提高约9.7%。

[0066] 实施例3

[0067] (1) 将石墨烯与水放入分散炉中进行机械搅拌,机械搅拌转速为8000rpm/min,搅拌时间60min,获得石墨烯悬浊液。

[0068] (2) 将高纯铝锭装入熔炼炉,加热至720℃,保温60min,随后,通过导流器将熔化的铝液导入到保温炉中保温,保温温度720℃。

[0069] (3) 打开保温炉下方漏斗,铝熔体从漏斗不断流出。同时,将分散后的石墨烯悬浊液用高压水泵抽取,水泵压力5MPa,石墨烯悬浊液通过保温炉底部雾化喷嘴形成分散液滴,铝液得到雾化,得到铝粉与石墨烯混合粉末A。

[0070] (4) 将所制得的铝粉与石墨烯混合粉末用100目筛网进行筛分,得到颗粒尺寸均匀的复合粉末B。

[0071] (5) 将复合粉末B加入至选区激光熔化成形设备进行3D打印成形,激光功率300W,扫描速度100mm/s,得到3D打印A1-C(石墨烯)复合材料零部件。

[0072] (6) 对3D打印A1-C(石墨烯)复合材料零部件进行烧结致密化处理,烧结工艺参数为600℃,保温2h。

[0073] 实施例3中,采用密度仪对烧结态3D打印制备的A1-C(石墨烯)复合材料进行密度测试,石墨烯含量0.5wt.%和1wt.%铝基复合材料密度分别为2.67g/cm³和2.65g/cm³,致密度分别为99.0%和98.3%,接近完全致密化。

[0074] 实施例4

[0075] (1) 将富勒烯原灰与水放入分散炉中,利用低温恒温槽保持循环水的温度为10℃。将超声棒放入盛有富勒烯原灰和水的烧杯中进行超声分散,超声功率为1200W,超声时间为15min,得到超声分散后的富勒烯原灰悬浊液。

[0076] (2) 将6061铝合金锭放入通有氩气保护的电阻炉中熔化加热至750℃,利用导流器将铝液导入到保温炉中保温。

[0077] (3) 打开保温炉下方漏斗,使铝熔体从漏斗中流出。同时,将分散后的富勒烯原灰悬浊液用高压水泵抽取,控制水流压力为5MPa,通过雾化喷嘴形成分散液滴。使铝液在分散液滴的冷却下快速凝固,形成6061-4wt.%C(富勒烯)混合粉末。

[0078] (4) 将上述混合粉末进行冷等静压成型,压力为200MPa,保压时间10min。

[0079] (5) 将上述压力成型后得到的坯锭加热至500℃并保温60min,利用挤压机进行挤压,得到直径为Φ9mm的铝丝,挤压比为45:1。

[0080] (6) 取25kg的6061铝合金,在保温炉中熔化加热至730℃,使用0.6%的六氯乙烷进行熔体精炼、除渣除气。

[0081] (7) 利用半连续铸造设备对6061合金熔体进行铸造,浇铸温度为730℃,同时利用送丝机向流槽中在线添加6061-4wt.%C(富勒烯)丝材,控制送丝机速度,使其成分为6061-0.2wt.%C(富勒烯),凝固后得到直径为Φ100mm的复合材料半连续铸锭。

[0082] (8) 将上述复合材料铸锭加热至450℃并保温60min,利用挤压机进行挤压,得到直径为Φ20mm的6061-0.2wt.%C(富勒烯)铝杆,挤压比为25:1。

[0083] (9) 将上述6061-0.2wt.%C(富勒烯)铝杆在热处理炉中加热至520℃(升温速度为200℃/h),保温30min后水冷淬火;将淬火后的样品加热至175℃(升温速度为100℃/h),保温8h,进行人工时效。

[0084] 实施例4中,利用万能试验机测试T6热处理后的6061-0.2wt.%C(富勒烯)复合材

料拉伸性能,其极限拉伸强度为350MPa,屈服强度为310MPa,延伸率为15%,比6061合金的力学性能分别提高9%,11%和8%。

[0085] 如图1所示,一种纳米碳材料-金属复合材料粉末制备装置,包括熔炼炉1、保温炉3、分散系统和雾化制粉系统,高压水泵5通过管道与雾化喷嘴7相连,碳材料悬浊液9将熔融的金属液8雾化为粉末,此过程中保持分散装置6持续运行。

[0086] 还包括保护气体11、气体流量控制器10与熔炼炉1连,测温装置2分别与熔炼炉1和保温炉3相连,以及保温装置4。

[0087] 对比例1

[0088] 中国发明专利CN104227007A公开了一种水雾化制备铝粉及铝合金粉的方法,用导流坩埚熔化铝锭或铝合金,使熔体的温度保持在700-1100℃,并保温30-60min。同时加热导流坩埚。将熔融的铝合金液倒入导流坩埚中,使其沿导流坩埚底部的导流管连续流出。打开高压水泵,控制高压水流的压力为2-16MPa,水温为10-40℃之间,使添加有抑制剂的pH为4.0-5.0的高压水流沿雾化室顶部的喷嘴喷出,雾化铝液并得铝及铝合金粉末。与实施例1的不同之处在于:(1)实施例1目的在于制备石墨烯增强铝基复合材料,对比例1则是为了获得铝及铝合金粉末;(2)实施例1解决了团聚状石墨烯的铺展及在铝基体中的弥散分布问题,对比例1不涉及相关内容;(3)实施例1首次提出通过悬浊液中石墨烯含量与高压水泵流量协同调节实现复合材料中石墨烯含量的精准控制,对比例1不涉及相关内容。

[0089] 对比例2

[0090] 中国发明专利CN107058786A公开了一种镁基石墨烯复合材料的制备方法,首先将石墨烯粉末溶于适量无水乙醇溶液中,制得石墨烯超声分散液;将金属镁粉溶于无水乙醇,并超声处理和机械搅拌混合得到石墨烯/镁粉混合液;通过过滤后真空干燥,制得镁基石墨烯复合粉末;将复合粉末进行包套热挤压,制得镁基石墨烯固结预制坯;将去除包套后的固结预制坯加入到熔融金属液,通过螺旋磁场搅拌浇铸凝固,最终制备得到镁基石墨烯复合材料。与实施例2的不同之处在于:(1)实施例2提出在粉末制备阶段引入纳米碳材料与金属粉末的混合,极大程度缩短纳米碳材料-金属基复合材料制备的工艺流程,对比例2则需将雾化完的粉末与纳米碳材料进行复合,工艺较为繁琐,不适用于工业化生产;(2)对比例2通过过滤后真空干燥制得复合粉末,实施例2通过金属液冷却释放的热量实现纳米碳材料悬浊液中液体的挥发,无需引入过滤流程及二次加热,缩短工艺流程,节约能源,降低生产成本,适合工业化生产。

[0091] 对比例3

[0092] 中国发明专利CN111996410A公开了一种石墨烯增强镁基复合材料及其制备方法和应用,将增强体、镁基体与液体相溶剂混合得到悬浊液;将得到的悬浊液通过喷雾干燥得到干燥粉末;将得到的干燥粉末进行成型处理得到块体坯料;将块体坯料和镁合金坯料进行熔化混合,浇铸得到石墨烯增强镁基复合材料。与实施例4的不同之处在于:(1)实施例4提出在粉末制备阶段引入纳米碳材料与金属粉末的混合,极大程度缩短纳米碳材料-金属基复合材料制备的工艺流程,对比例2则需将雾化完的粉末与纳米碳材料进行复合,工艺较为繁琐,不适用于工业化生产;(2)对比例3在复合粉末喷雾干燥过程中引入高压热风实现液体的挥发,实施例4通过金属液冷却释放的热量实现纳米碳材料悬浊液中液体的挥发,无需引入二次加热,节约能源,降低生产成本。

[0093] 最后应该说明的是,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,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分进行等同替换。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。

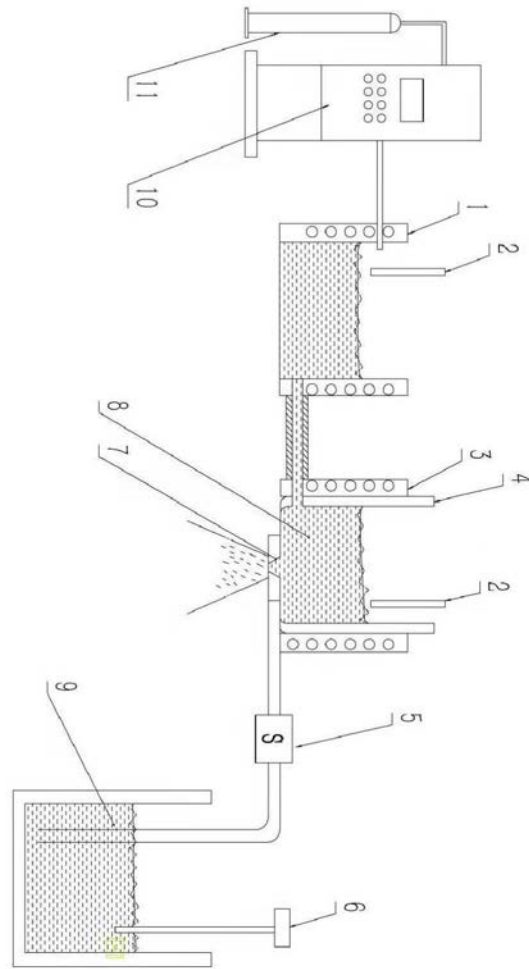


图1

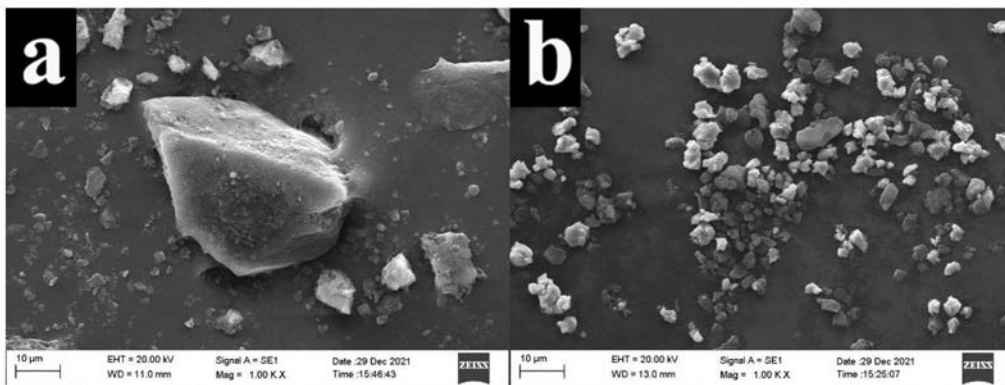


图2

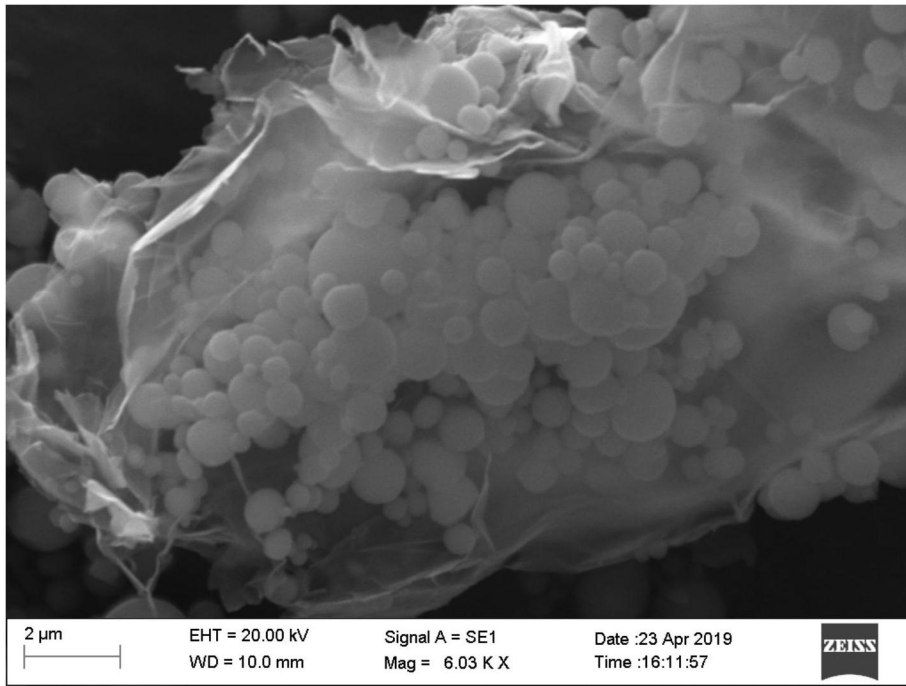


图3

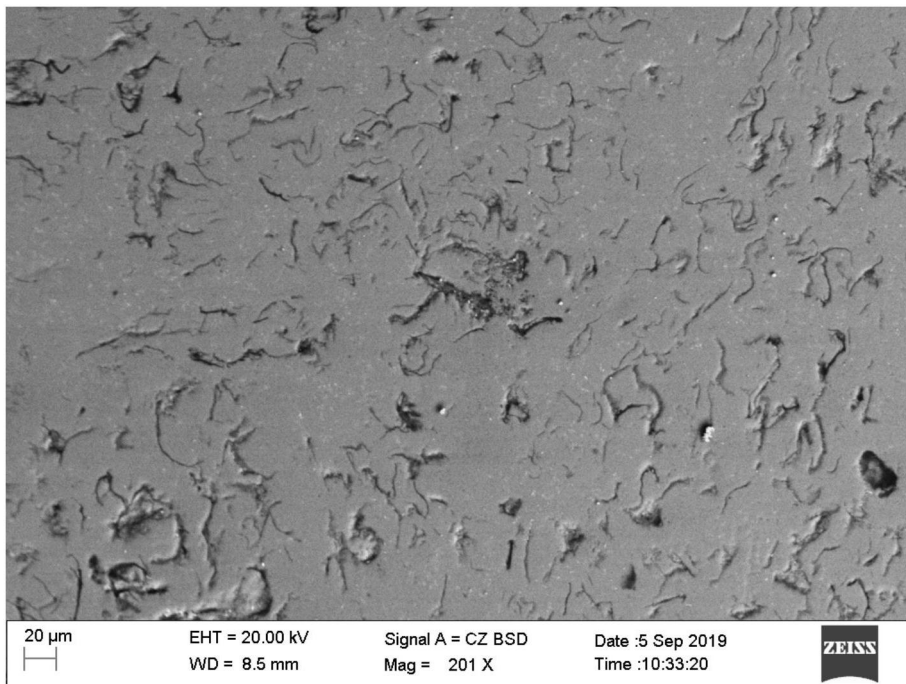


图4