



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101278075 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 16

(21) 申请号 200680036461. 8

(22) 申请日 2006. 08. 16

(30) 优先权数据

102005047424. 1 2005. 09. 30 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 31

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/008063 2006. 08. 16

(87) PCT申请的公布数据

W02007/039015 DE 2007. 04. 12

(73) 专利权人 汉高两合股份公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 扬 - 威兰姆 · 布劳沃

耶日 - 泰德乌兹 · 瓦夫日尼亚克

延斯 · 克勒默

马克西米利安 · 舍恩赫尔

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

G23C 22/18 (2006. 01)

G23C 22/36 (2006. 01)

G23C 22/17 (2006. 01)

G23C 22/16 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1415999 , 1975. 12. 03,

审查员 程三飞

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含过氧化氢和螯合羧酸的磷化液

(57) 摘要

本发明涉及酸性的磷化水溶液,其包括 0.2-3g/l 锌 (II) 离子,3-50g/l 磷酸盐离子,以 PO_4^{3-} 计,15-50mg/l 过氧化氢或等量的过氧化氢分解物质,0.5-1.5g/l 的一种或多种脂族羟基羧酸,所述脂族羟基羧酸含有 3-6 个碳原子,游离酸含量最大值为 1 点;在用于磷化由钢、镀锌钢或合金化镀锌钢和 / 或铝制成的金属表面的方法中,通过喷雾或浸渍或通过其结合方式,使所述金属表面与该磷化液接触 3 秒 -8 分钟的时期。

1. 酸性的磷化水溶液,其包括
0. 2-3g/1 锌离子,
3-50g/1 磷酸盐离子,以 PO_4^{3-} 计
15-50mg/1 过氧化氢或等量的离解得到过氧化氢的物质,
0. 5-1. 0g/1 的一种或多种脂族螯合羧酸,所述脂族螯合羧酸选自羟基丙二酸、羟基丁二酸、酒石酸和柠檬酸,

其游离酸含量最大值为 1 点,所述游离酸含量取作为滴定 10ml 的磷化水溶液至 pH 3. 6 而消耗的 0. 1N 氢氧化钠的毫升数,其中在所述磷化水溶液中,磷酸盐离子与锌离子的重量比在 3. 7-30 的范围之间。

2. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,其含有 20-35mg/1 的过氧化氢或等量的离解得到过氧化氢的物质。

3. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,其另外包括一种或多种下列二价阳离子:

0. 1-4g/1 锰离子,

0. 2-2. 5g/1 镁离子,

0. 2-2. 5g/1 钙离子,

0. 002-0. 2g/1 铜离子,

0. 1-2g/1 钴离子,

0. 1-2. 5g/1 镍离子。

4. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,其另外包括 0. 1-4g/1 的锰 (II) 离子, 0. 002-0. 2g/1 的铜离子和不超出 0. 05g/1 的镍离子。

5. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,其另外含有 0. 1-4g/1 锰 (II) 离子和 0. 1-2. 5g/1 镍离子。

6. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,其包括 0. 4-2g/1 锌离子。

7. 根据权利要求 1 所述的磷化水溶液,另外含有其量最高达 2. 5g/1 总氟化物的游离和配合氟化物,所述总氟化物包括最高达 750mg/1 的游离氟化物,各自以 F^- 计。

8. 水性浓缩物,其在用水稀释 10-100 倍之后,和如果需要,将游离酸含量调整至最大 1 点的值,将 pH 值调整至 2. 7-3. 6 之间的工作范围,以及调整 H_2O_2 或离解成过氧化氢的物质的浓度,得到权利要求 1 所述的磷化水溶液。

9. 用于磷化由钢、镀锌钢或合金化镀锌钢和 / 或铝制成的金属表面的方法,其中,通过喷雾或浸渍或通过其结合方式,使所述金属表面与权利要求 1 所述的磷化水溶液接触 3 秒 -8 分钟的时期。

含过氧化氢和螯合羧酸的磷化液

技术领域

[0001] 本发明涉及磷化液和用酸性磷化水溶液磷化金属表面的方法,所述酸性磷化水溶液含有锌和磷酸盐离子以及游离或结合状态的促进剂,本发明还涉及它们作为对随后进行涂覆的金属表面进行预处理的应用,所述涂覆特别是电沉积。所述方法可用于处理由钢、镀锌钢或合金化镀锌钢、铝、渗铝钢或合金化渗铝钢制成的表面。

[0002] 磷化金属的目的在于在金属表面产生牢固附着的金属磷酸盐层,所述金属磷酸盐层自身可提高耐腐蚀性,并且其与漆和其它有机涂层结合有利于大大增强漆的粘着力和抗腐蚀剥离性。这种磷化方法很早即是已知的。低锌磷化工艺特别适用于涂漆之前的预处理,所述工艺中磷化液具有相对较低的 0.5-2g/l 的锌离子含量。

[0003] 已经发现,还可通过在磷化浴中采用不同于锌的多价阳离子,形成具有明显改进的腐蚀防护性和漆附着力的磷酸盐层。例如,加入如 0.5-1.5g/l 的锰离子和如 0.3-2.0g/l 的镍离子的低锌方法广泛被用作所谓的三价阳离子 (Tri-cation) 方法,用于制备进行涂漆的金属表面,例如用于汽车车身的阴极电泳涂漆。

[0004] 通常,磷化液包括促进剂。它们促进层的形成,因为它们具有“去极化”作用,其中它们氧化由酸洗反应产生的元素态氢从而形成水。然而,特定促进剂,如羟胺,也可影响得到的磷酸盐晶体的形态。氧化促进剂也具有氧化由在钢表面的酸洗反应产生的铁 (II) 离子成为三价态的作用,使得它们作为磷酸铁 (III) 沉淀出来。

[0005] 由 EP 414296 可知一种锌磷化方法,其中使用硝酸盐和过氧化氢的混合物作为促进剂。过氧化物的最大浓度应为 17mg/l。DE 4243214 记载了一种基于磷酸镁的磷化方法,其应不含那些在中性或碱性范围内不能与氢氧化钙一同沉淀出来的无机物质。在该情况下,可含有 0.02-0.2g/l 的量的 H_2O_2 为作为促进剂。根据 EP 866888,可使用包括 0.005-0.5g/l H_2O_2 和 0.01-10g/l 甲酸盐的磷酸锌溶液。

[0006] W0 97/16581 公开了一种在浸渍、喷雾或喷雾-浸渍工艺中,通过用锌磷化液处理而用于磷化钢、镀锌钢或合金化镀锌钢和 / 或铝或其合金的方法,其中所述锌磷化液表现出的最大硝酸盐离子含量为 0.5g/l,同时不含锰-、镍-和钴离子,且其包括:

[0007] 0.3-2g/l 锌离子,

[0008] 5-40g/l 磷酸盐离子

[0009] 以及一种或多种下列促进剂:

[0010] 0.1-10g/l 游离态、离子态或络合形式的羟胺,

[0011] 0.3-5g/l 氯酸盐离子,

[0012] 0.05-2g/l 间硝基苯磺酸盐离子,

[0013] 0.05-2g/l 间硝基苯甲酸盐离子,

[0014] 0.05-2g/l 对硝基苯酚,

[0015] 0.005-0.15g/l 游离或结合形式的过氧化氢,

[0016] 0.01-10g/l 的还原糖。

[0017] 该文献进一步公开了磷化液,当其包括羟胺作为单独的促进剂时,则优选应另外

包括总量为 0.5-1.5g/l 的一种或多种含 3-6 个碳原子的脂族羟基羧酸。这些羟基羧酸优选选自乳酸、乙醇酸、丙醇二酸、羟基丁二酸、酒石酸和柠檬酸。

[0018] 在其它地方也提到过羟基羧酸与磷化液的混合物。例如, EP154367 记载了一种含有硝基苯磺酸作为促进剂的锌磷化液, 并且该磷化液另外还可含有柠檬酸盐或酒石酸盐。EP 287133 公开了一种含有 5-30g/l 硝酸盐作为基本促进剂的锌磷化液。优选, 其进一步包括 0.5-5g/l 铁 (II), 从而无需存在氧化促进剂如 H_2O_2 。该磷化液可进一步含有高达 3g/l 的酒石酸或柠檬酸。由 EP 433118 可知含有硝酸盐离子、铁 (II)- 或铁 (III) 离子以及至少一种有机螯合剂的磷化液。该螯合剂可以是多羟基羧酸, 如酒石酸或柠檬酸。

[0019] WO 94/13856 的主题是特别可用于蚀刻工艺的锌磷化液, 其表现出 2-6 个点的相对高的游离酸含量 (定义如下)。这些磷化液含有水溶性有机酸, 其离解常数位于第一和第二步骤的磷酸离解常数之间。通过举例方式可提及的整个范围内适当的酸尤其是柠檬酸。此外, 所述磷化液可含有选自亚硝酸盐、氯酸盐、溴酸盐、羟胺、有机芳香族硝基化合物以及过氧化氢或过氧化物的氧化剂。所述有机酸的浓度范围应在 0.008-0.15mol/l 内, 过氧化氢的浓度范围在 0.01-0.1g/l 内。在实施例中既没有使用过氧化氢也未使用柠檬酸。

[0020] 根据 EP 414296, 在实践中难以控制含少量过氧化氢的磷化液, 因为必须非常精确地测量和调整实际的 H_2O_2 浓度。高浓度 H_2O_2 的缺点在于, 在含有重金属离子的磷化液中 H_2O_2 会产生自分解, 不会形成其促进作用。从而这增大了的 H_2O_2 消耗, 是不经济的。

[0021] 从而, 在一方面, 优选较高浓度的 H_2O_2 作为促进剂, 因为在实践中这些比浓度低于约 20mg/l 的那些更容易调整。然而, 在另一方面, 必须防止 H_2O_2 的过度自分解并保证足够良好的促进作用。这一点在金属磷酸盐层的完整而精细的晶体的形成中印证。所述在钢上的金属磷酸盐层的层重例如应在 1-3 的范围内, 优选在 1.5-2.5g/m² 的范围内。本发明在这两种不同的要求之间平衡。

[0022] 在第一方面, 本发明涉及一种酸性的磷化水溶液, 其包括

[0023] 0.2-3g/l 锌 (II) 离子,

[0024] 3-50g/l 磷酸盐离子, 以 PO_4^{3-} 计

[0025] 5-50mg/l 过氧化氢或当量的从过氧化氢分解得到的物质,

[0026] 总计 0.3-1.5g/l, 优选 0.5-1g/l 的一种或多种脂族螯合羧酸, 所述羧酸含有 2-7 个, 优选 3-6 个碳原子,

[0027] 其最大游离酸含量为 1 个点。

[0028] 螯合羧酸理解为是指带有至少 2 个官能团 (包括羧基) 的羧酸, 所述官能团具有带有至少一对自由电子对的原子。通过这些官能团的电子对, 可形成带有适当金属离子、尤其是过渡金属阳离子的配合物。如果同一羧酸的至少两个这样的官能团与同一金属阳离子进行配位, 则得到螯合的配合物, 这样即形成引入所述金属阳离子的环状结构。优选, 这些环具有 5-7 个原子, 包括所述金属阳离子。

[0029] 所述脂族螯合羧酸优选具有至少两个羧基以及至少一个不属于羧基一部分的羟基。它们可选自例如羟基丙二酸、羟基丁二酸、酒石酸和柠檬酸。

[0030] 在磷化液中羧酸是否以游离酸或者以酸阴离子存在, 取决于所述羧酸的酸常数和所述磷化液的 pH 值。通常, 游离羧酸和羧酸阴离子之间将达到化学平衡。上述浓度数据理解为总浓度, 即游离羧酸和其阴离子的浓度之和。

[0031] 本领域技术人员已知的控制磷化浴的常用参数为游离酸和总的酸含量。术语“游离酸”是磷化领域的技术人员常用的术语。本文中在实施例中给出选定用于“游离酸”以及总酸的确定(=限定)方法。在本发明上下文中,游离酸的含量被限定在最大 1 个点。约 0.3-1 点之间的游离酸值和约 15- 约 35 点之间的总酸值适用于本发明。

[0032] 否则,当本发明的磷化液具有比最大 1 点更高的游离酸含量时,当在空气中缓慢干燥时,在新的磷化钢表面上形成锈的风险增大。例如,如果在浸渍磷化之后缓慢地或另外长期运输新磷化的部件,或者如果当新磷化的部件留在空气中时设备停止,可发生这种情况。本发明对游离酸的限定降低了此风险,并从而显著提高了操作稳定性。

[0033] 所述磷化液优选含有 20-25mg/l 的过氧化氢或等量的分解得到过氧化氢的物质,作为促进、可控性和分解损失之间的有利平衡。

[0034] 如已经在引述中提到的,在锌磷化领域,通常所述磷化液另外含有一种或多种引入所述晶体磷酸盐层的阳离子。因而,本发明也优选在所述的磷化液中另外包括一种或多种下列阳离子:

[0035] 0.1-4g/l 锰(II),

[0036] 0.2-2.5g/l 镁(II),

[0037] 0.2-2.5g/l 钙(II),

[0038] 0.002-0.2g/l 铜(II),

[0039] 0.1-2g/l 钴(II),

[0040] 0.1-2.5g/l 镍(II)。

[0041] 在这样一个特定实施方式中,所述磷化液含极少的镍或不含镍。则认为通过生态风险较小的铜离子实现了镍离子对漆附着力和抗腐蚀性的积极作用。该实施方式特征在于,所述磷化液包括 0.1-4g/l 的锰(II)离子,0.002-0.2g/l 的铜离子和不超出 0.05g/l 的镍离子。

[0042] 然而,在本发明中,也可仍采用成熟的“三价阳离子技术”。在该实施方式中,所述磷化液含有 0.1-4g/l 锰(II)离子和 0.1-2.5g/l 镍离子。

[0043] 锌离子的含量优选为 0.4-2g/l,特别是 0.5-1.5g/l。

[0044] 除引入所述金属磷酸盐层中的所述阳离子外,通常磷化浴还含有钠-、钾-、和/或铵离子。经常将这些阳离子的碱性反应化合物加入到所述磷化液中以调整所述“游离酸”。

[0045] 所述磷化浴中,磷酸盐离子与锌离子的重量比可在宽范围内变化,只要其在 3.7-30 的范围之间即可。10-20 之间的重量比是特别优选的。

[0046] 对于含锌表面的磷化,已经证明,将磷化浴的硝酸盐含量限制在最大 0.5g/l 是有利的。这样,抑制了“斑化”的问题,并改进了腐蚀防护性。因而,特别优选含小于 0.05g/l 和特别是不含硝酸盐的磷化浴。然而,为磷化钢铁,最高达 2g/l 的硝酸盐含量是有利的。

[0047] 在期望适于不同基材的磷化浴中,通常加入其量最高达 2.5g/l 总氟化物的游离和/或配合氟化物,其最高达 750mg/l 为游离氟化物,各自以 F⁻ 计。这种氟化物含量对于本发明的磷化浴也是有利的。在不含氟化物的情况下,浴中的铝含量不应超出 3mg/l。在含氟化物的情况下,由于络合,可接受较高的铝含量,条件是非络合 Al 的浓度不超出 3mg/l。

[0048] 可将过氧化氢原样加入,即以游离形式或也可以结合形式,例如作为离子态过氧化物或者以过氧化物的形式,例如过硫酸、Caro's 酸或还有过氧化磷酸。也可考虑将过

硼酸钠作为用于结合形式的过氧化氢的其它载体。

[0049] 原理上,可在使用时通过将单独的组分溶于水中至应用浓度,而制备所述磷化液。然而,在实践中不会发生这种情况。更常见的是提供用于初始应用和用于磷化液的补充的浓缩物。然后,在使用时用水将所述补充浓缩物稀释至应用浓度,其中通常必须将游离酸的含量和 / 或 pH 值调整至应用范围。游离酸的含量范围已经在上文给出。则 pH 值通常在 2.7-3.6 之间。补充浓缩物用于在操作过程中将磷化液中的活性物质保持在预定范围内。

[0050] 因而,本发明的另一方面还涉及一种水性浓缩物,其在用水稀释 10-100 倍之后,并如果需要,将游离酸含量调整至最大 1 点的值,将 pH 值调整至 2.7-3.6 之间的工作范围,以及如果需要,调整 H₂O₂ 或分解得到过氧化氢的物质的浓度至预定范围,得到上述的磷化液。

[0051] 通常,在稳定的基础上,将磷化浴浓度调整为强酸性,使得在用水稀释之后所述游离酸含量起初显著高于所需的工作范围。通过加入碱性物质例如苛性钠或碳酸钠溶液,将游离酸的值降低至所需范围。

[0052] 通常需要单独加入 H₂O₂ 或分解得到过氧化氢的物质,因为在这种磷化浴浓缩物要求的浓度下,在这种浓缩物中这些促进剂的稳定性是不够的。这意味着本发明的浓缩物含有除 H₂O₂ 或分解得到过氧化氢的物质外的所述磷化液的活性物质 (principles)。

[0053] 最后,本发明的另一方面涉及一种用于磷化由钢、镀锌钢或合金化镀锌钢和 / 或铝制成的金属表面的方法,其中,通过喷雾或浸渍或通过其结合方式,使所述金属表面与上述磷化液接触 3 秒 -8 分钟的时间。

[0054] 为此,所述磷化液的温度范围为约 30- 约 70,特别是约 40- 约 60°C。在实践中,尤其可将温度调整至 50-55°C 的范围。

[0055] 本发明的方法适用于磷化由钢、镀锌钢或合金化镀锌钢、铝、渗铝钢或合金化渗铝钢制成的表面。所述材料 - 作为在汽车制造业越来越常见的 - 也可并存。这里,车体部件也可由已经进行预处理的材料组成,如在 Granocoat ® 方法的情况中。就此而言,首先预处理所述基础材料,然后用有机树脂的可焊接涂层进行涂覆。则本发明的磷化方法导致该预处理层的受损点或所述未处理反侧的磷化。

[0056] 所述方法特别可用于汽车制造业,其中通常处理时间为 1-8 分钟。设想如通常在汽车制造业中那样,在上漆之前、尤其是在阴极电镀之前处理所述金属表面。所述磷化工艺应被认为是传统工业预处理链的组成步骤。在该链中,清洁 / 除油、中间漂洗和活化的步骤通常在磷化的上游,其中通常用含磷酸钛的活化剂进行所述活化。然而,也可使用在碱金属磷酸盐溶液中的二价或三价金属的细分 (< 5 μ m) 磷酸盐微粒的悬浮液进行所述活化。该活化方法例如记载于 EP 1368508 中。

[0057] 本发明的磷化之后,可任选在中间漂洗之后进行后钝化 (post-passivation) 处理。含有铬盐的处理浴被广泛用于此目的。然而,由于职业卫生和环保以及处理的原因,存在用无铬处理浴取代这些含铬钝化浴的趋势。为此,已知纯的无机浴 (特别是基于锆化合物) 或还有有机浴 (如基于聚乙烯基酚)。通常,在该后钝化和通常随后的电镀涂层之间完全用去离子水进行中间漂洗。

[0058] 如下列实验结果证明的, H₂O₂ 在浸渍磷化工艺中作为促进剂的效率对于钢是不足的。并未在钢上产生无瑕疵的、完整的磷酸盐层。通过加入脂族螯合形成羧酸显著提高了

所述促进作用,这里所述脂族螯合形成羧酸如柠檬酸。用浓度为 15mg/l 和更高的 H_2O_2 得到了在低于 $2.5g/m^2$ 的特定所需范围内的层重。没有观察到锈形成。从而具有其配合特性的羟基羧酸的加入不仅稳定了 H_2O_2 ,而且还同时加强了所述过氧化物的促进活性。

[0059] 实施例

[0060] 在如用于汽车制造业的冷轧钢板上,对本发明的磷化方法以及对比方法进行实验。为此,如在常规车身制造中那样进行如下浸渍工艺:

[0061] 1. 利用碱性清洁剂清洗 (Ridoline $\text{\textcircled{R}}$ 1562, Henkel KGaA),在生产用水中 4%的制剂, 60°C , 浸渍 5 分钟。

[0062] 2. 用生产用水漂洗, 室温, 1 分钟。

[0063] 3. 通过浸渍入含有磷酸钛 (Fixodine $\text{\textcircled{R}}$ 950, Henkel KGaA) 的活化剂中活化,完全在去离子水中的 0.5% 制剂, 室温, 浸渍 1 分钟。

[0064] 4. 根据表 1, 利用磷化浴磷化 (浸渍 3 分钟)。温度 52°C 。除表 1 的阳离子外,所述磷化浴仅含有钠离子用于调整游离酸。所述游离酸度值取作为滴定 10ml 的浴溶液至 pH 3.6 而消耗的 0.1N 氢氧化钠的毫升数。类似的,总的酸度值表示得到 pH 8.5 所消耗的毫升数。

[0065] 5. 完全用去离子水漂洗

[0066] 6. 在空气中干燥。

[0067] 根据 DIN 50942, 通过溶解在 5% 的浓铬酸溶液中而确定表面上的质量 (“层重”= LW)。

[0068] 表 1: 磷化参数和结果

[0069] 磷化浴的组成:

[0070] Zn : 1.1g/l

[0071] Mn : 0.6g/l

[0072] Ni : 0.8g/l

[0073] PO_4^{3-} : 17g/l (所有磷酸盐以及游离磷酸均以 PO_4^{3-} 计)

[0074] NO_3^- : 0.5g/l

[0075] SiF_6^{2-} : 1.0g/l

[0076] 下表的促进剂和柠檬酸

[0077] 游离酸 : 0.7 点或 (作为比较) 1.2 点

[0078] 总酸 : 25 点

	磷化 (52 °C, 浸渍 3 分钟)			钢上的 LW (g/m ²)	磷酸盐层评估*)
	柠檬酸 (g/l)	FA*) (点)	H ₂ O ₂ (ppm); 其他		
比较例 1	0	0.7	0	4.2	n.c.
比较例 2	0	0.7	2.5	3.8	n.c.
比较例 3	0	0.7	5	2.9	锈迹: ++
比较例 4	0	0.7	7.5	2.3	锈迹: +++
比较例 5	0	0.7	11	1.8	锈迹: ++++
比较例 6	0	0.7	15	1.6	锈迹: +++++
比较例 7	0	0.7	20	1.4	锈迹: +++++
比较例 8	0	0.7	25	1.2	锈迹: +++++
[0079] 比较例 9	0	0.7	35	1.1	锈迹: +++++
比较例 10	0.75	0.7	0	4.8	n.c.
比较例 11	0.75	0.7	2.5	4.3	n.c.
比较例 12	0.75	0.7	5	2.9	层 OK
实施例 1	0.75	0.7	15	2.2	层 OK
实施例 2	0.75	0.7	25	1.9	层 OK
实施例 3	0.75	0.7	35	1.8	层 OK
比较例 13	0.75	1.2	15	1.9	锈迹: +++
比较例 14	0.75	1.2	25	1.7	锈迹: +++
比较例 15	0.75	1.2	35	1.5	锈迹: +++
比较例 16	0	1.2	亚硝酸盐: 90 mg/l	2.5	层 OK
比较例 17	0	1.2	羟胺: 1 g/l	2.5	层 OK

[0080] *)FA = “游离酸”; n. c. = 不完整. OK = 通过。

[0081] 对比例 16 和 17 证明, 通过使用亚硝酸盐或羟胺作为促进剂, 即使在不加入整合羧酸的情况下, 也可得到足够的磷化结果。然而, 例如从生态角度, 如果希望使用 H₂O₂ 作为促进剂, 则在最大 1 点的游离酸含量下, 仅在加入整合羧酸的情况下得到了足够的磷化结果。增大游离酸含量至 1.2 点, 则即使在柠檬酸 / H₂O₂ (参见实施例 13-15) 组合的情况下也发生生锈。

[0082] 在扫描电子显微图中可清楚看出促进作用的差异：图 1 表示对比例 6 的磷酸盐层的扫描电子显微图，图 2 是实施例 1 的磷酸盐层的扫描电子显微图。后者的情况下，在完整的磷酸盐层中得到显著更小和更紧密的磷酸盐晶体。

图
A

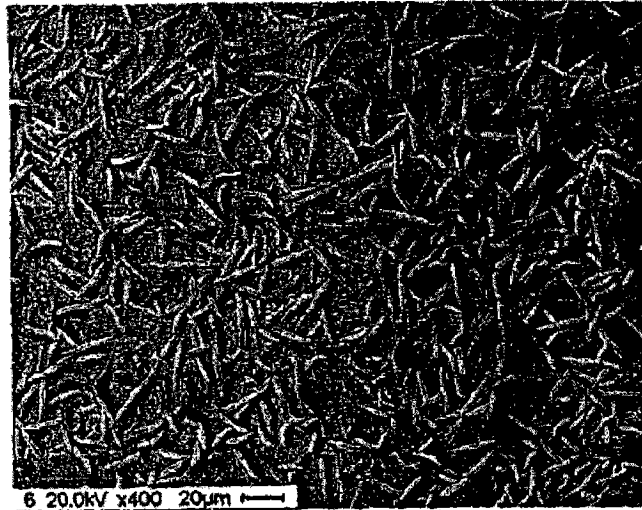


图
B



图
C



图1

图
A

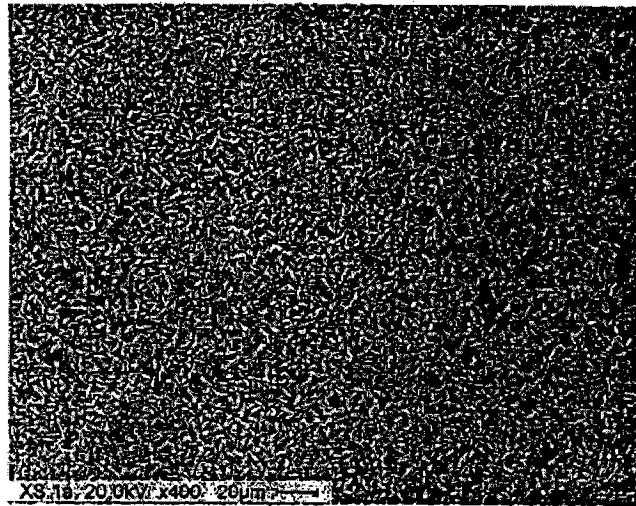


图
B

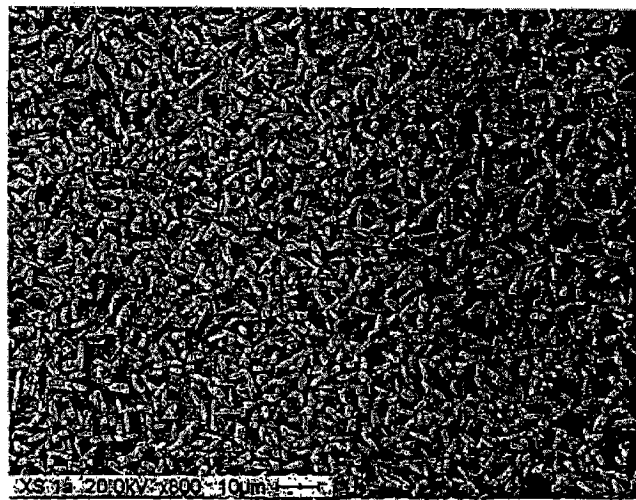


图
C



图2