



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117983821 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 07

(21) 申请号 202410156110.0

(22) 申请日 2024.02.03

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230009 安徽省合肥市屯溪路193号

(72) 发明人 罗来马 陈九雄 吴玉程 王亚锋

陈志鸿 孙建

(74) 专利代理机构 合肥辉达知识产权代理事务

所(普通合伙) 34165

专利代理师 汪守勇

(51) Int. Cl.

B22F 9/22 (2006.01)

B22F 3/02 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

G22C 27/04 (2006.01)

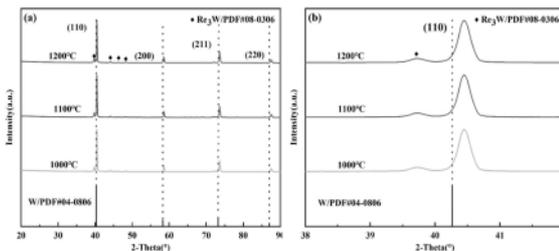
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法

(57) 摘要

一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法,涉及钨基合金粉体制备技术领域。本发明使用湿化学法和添加草酸作为过程控制剂,改变前驱体溶液环境以制备出成分分布均匀的球形钨铼前驱体粉末,然后通过氢气还原得到固溶度良好的球壳状钨铼合金粉体。在不同温度下对钨铼前驱体进行还原,并探究最佳还原温度。研究发现在1000℃、1100℃和1200℃下进行还原的钨铼粉末具有不同的特性。1100℃还原的钨铼合金粉末具有较好的预固溶效果和较低的氧含量以及纳米粉末。因此,1100℃为钨铼前驱体的最佳还原温度,制备出的钨铼合金粉末是一种高均匀性纳米钨铼合金粉体,进一步提高了钨铼合金的性能。



1. 一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法,其特征在于,步骤如下:

步骤1:钨铼前驱体的制备

将一定比例的偏钨酸铵、铼酸铵、草酸溶解于去离子水中,充分搅拌溶解后升温反应,得到钨铼前驱体溶液;控制前驱体溶液固含量在25%-32%,然后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末;

其中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的35.79%、26.49%;

步骤2:粉体还原

将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中进行分段还原,得到钨铼合金粉末;

步骤3:高温氢气烧结

将装有钨铼合金粉体的模具放置于压片机中,对模具施加650-700MPa的单侧轴向压力,并保持压力1-2min,随后卸除压力将压制块体取出;对压制块体进行氢气预烧结,将块体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气,再以8-12°C/min升温至1300-1400°C,保温1-2h,对钨铼胚体进行预烧结;再以8-12°C/min降至480-520°C,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强度的钨铼合金;最后对预烧结块体进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气,再以10-15°C/min升温至2100-2200°C,保温2-4h,以10-15°C/min降至580-620°C,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中升温至100-120°C反应3-5h得到钨铼前驱体溶液。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中喷雾干燥参数设置为:进风温度200-230°C、出风温度100-120°C、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中分段还原工艺为:将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,随后通入氢气,随后以10°C/min升温至200°C并保温1h;随后再以10°C/min升温至900°C并保温1h,使得钨铼前驱体粉末中钨被彻底还原;最后以5°C/min升温至1100°C并保温1h,再以5°C/min降至600°C,最后随炉冷却至室温,得到钨铼合金粉末。

一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钨基合金粉体制备技术领域,具体是涉及一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法。

背景技术

[0002] 搅拌摩擦焊(FSW,Friction stir welding)作为一种新颖的固相连接技术,因其具有节能环保、热输入低、焊件变形小、焊接精度高、焊接质量高等优势而逐渐被广泛应用。其中搅拌头是搅拌摩擦焊过程中最为关键也是最易失效的部分,其主要由夹持柄、轴肩和搅拌针组成,其中搅拌针深入被焊接材料内部受到强烈的摩擦磨损以及高温循环应力的作用,因此要求搅拌针材料耐高温、抗蠕变性能优异、硬度、抗热疲劳性能好以及具备一定的塑韧性,研发出性能优异的搅拌针材料会极大地扩大FSW的适用范围。

[0003] 金属W具有较高的弹性模量(室温下407Gpa)和较高的熔点(3380℃),因此它可作为一种理想的高强耐热材料应用于搅拌摩擦焊搅拌头。纯钨有较高的韧脆转变温度(>500℃),所以500℃以下易发生脆性断裂而失效,同时纯钨在高于1200℃会发生再结晶行为引发高温脆性,极大的限制了钨基材料的应用温度范围。

[0004] 铼(Re)元素与钨(W)元素在元素周期表中相邻,具有相似的物理化学性质和原子结构,可以形成有限固溶体钨铼合金并引发“铼效应”产生固溶软化的效果。同时高铼含量的固溶可以起到固溶强化的效果,然而,W-Re作为有限固溶体,Re在W中的分布不均匀极易造成偏析,这将显著削弱Re在W中的强化效果尤其对于高Re含量的W合金。

[0005] 传统W-Re合金粉体的制备主要通过机械合金化以及固-固(液)掺杂,然而机械合金耗时并且易引入杂质,颗粒聚集明显且无法实现批量化制备。通过固-固(液)掺杂方法制备的W-Re粉体则存在不同程度的偏析,无法实现高均匀性粉体的制备。特别是对于高铼含量的钨基合金(含铼量超过20wt%)的制备,这种局限性更加明显。

[0006] 湿化学法作为一种基于共沉淀制备钨铼前驱体并通过氢气原位还原生成钨铼合金粉体的新型制备工艺,可以制备纯度极高,实现高度均匀可批量化生产的钨铼合金粉体的制备。对于用于制造钨铼丝的钨铼合金压坯,在烧结时会发生膨胀,主要原因是钨铼合金粉末中含有未经充分还原的铼氧化物。因此,还原处理钨铼合金粉末是继前驱体制备后又一关键工序。通过氢还原混合粉末可以去除其表面的氧化层,并达到预合金化的效果。此外,通过调节还原过程的工艺参数可以控制粉末的形貌,有利于后期的压制和烧结过程。本发明探究不同还原温度对钨铼前驱体粉末还原过程的影响,最终制备出一种高均匀性,烧结活性高的均匀性超细纳米钨铼合金粉末。

发明内容

[0007] 本发明提出了一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法,利用湿化学法结合喷雾干燥工艺并添加草酸作为过程控制剂,制备出球形钨铼前驱体粉末,然后对钨铼前驱体粉末的还原过程进行了探究,最终制备出一种高性能钨铼合金粉体。

[0008] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0009] 一种高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法,步骤如下:

[0010] 步骤1:钨铼前驱体的制备

[0011] 将一定比例的偏钨酸铵、铼酸铵、草酸溶解于去离子水中,充分搅拌溶解后升温反应,得到钨铼前驱体溶液;控制前驱体溶液固含量在25%-32%,然后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末;

[0012] 其中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的35.79%、26.49%;

[0013] 步骤2:粉体还原

[0014] 将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中进行分段还原,得到钨铼合金粉末;

[0015] 步骤3:高温氢气烧结

[0016] 将装有钨铼合金粉体的模具放置于压片机中,对模具施加650-700MPa的单侧轴向压力,并保持压力1-2min,随后卸除压力将压制块体取出;对压制块体进行氢气预烧结,将块体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气,再以8-12°C/min升温至1300-1400°C,保温1-2h,对钨铼胚体进行预烧结;再以8-12°C/min降至480-520°C,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强度的钨铼合金;最后对预烧结块体进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气,再以10-15°C/min升温至2100-2200°C,保温2-4h,以10-15°C/min降至580-620°C,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金。

[0017] 作为本发明的优选技术方案,制备方法中:

[0018] 步骤1中升温至100-120°C反应3-5h得到钨铼前驱体溶液。

[0019] 步骤1中喷雾干燥参数设置为:进风温度200-230°C、出风温度100-120°C、雾化器转速300-350r/min、进料速率1-2L/h。

[0020] 步骤2中分段还原工艺为:将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中,随后通入氢气,随后以10°C/min升温至200°C并保温1h;随后再以10°C/min升温至900°C并保温1h,使得钨铼前驱体粉末中钨被彻底还原;最后以5°C/min升温至1100°C并保温1h,再以5°C/min降至600°C,最后随炉冷却至室温,得到钨铼合金粉末。

[0021] 本发明提供一种湿化学法结合喷雾干燥和氢气还原法以获得高均匀性纳米钨铼合金粉末制备方法。与现有技术相比,本发明的有益效果表现在:

[0022] 1、本发明使用湿化学法和添加草酸作为过程控制剂,改变前驱体溶液环境以制备出成分分布均匀的球形钨铼前驱体粉末,然后通过氢气还原得到固溶度良好的球壳状钨铼合金粉体。

[0023] 2、在不同温度下对钨铼前驱体进行还原,并探究最佳还原温度。研究发现在1000°C、1100°C和1200°C下进行还原的钨铼粉末具有不同的特性。1000°C的钨铼还原粉末分散性好且未出现烧结行为。同时此温度下还原得到的粉体的晶粒尺寸比1100°C和1200°C还原的钨铼前驱体粉末低22%~59%,但在此温度下钨铼前驱体并未得到彻底的还原,其氧含量高达2224.6ppm,这可能导致后续制成的钨铼合金在烧结过程中晶界处杂质聚集而降低晶界结合强度,进而使合金的强度和延展性出现下降。相比较,1200°C还原的钨铼合金粉体具有更好的预固溶效果和更低的氧含量,但出现了严重的团聚和烧结现象,严重影响了后

续粉体的压制和烧结。1100℃还原的钨铼前驱体粉末具有较低的氧含量、较好的预固溶效果和较小的晶粒尺寸。因此,1100℃还原得到的钨铼合金粉末在所研究的温度范围内表现出了相对更优异的性能,具有更低的氧含量,更好的预固溶效果和更小的晶粒尺寸。

附图说明

- [0024] 图1为实施例1中步骤2的还原工艺。
[0025] 图2a、b、c分别为实施例1、2、3所得到的钨铼合金粉末的扫描电子显微镜SEM图。
[0026] 图3为实施例1、2、3所得到的还原钨铼合金粉末的X射线衍射图谱。
[0027] 图4为实施例1、2、3所得到的钨铼合金粉末的氧含量和晶粒尺寸折线图。
[0028] 图5为实施例2所得到的烧结态钨铼合金粉末的波谱面扫图。

具体实施方式

[0029] 以下结合实施例和附图对本发明的高均匀性纳米钨铼合金粉体的制备方法作出进一步的详述。

[0030] 实施例1

[0031] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤:

[0032] 步骤1:钨铼前驱体的制备

[0033] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT, Aladdin, 纯度 $\geq 99.95\%$)、铼酸铵(NH_4ReO_4 , 纯度 $\geq 99.9\%$)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)溶解于去离子水中,充分搅拌至溶液澄清无沉淀物。将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至120℃,待温度稳定之后,让溶液反应4h,待溶质反应完全便得到钨铼前驱体溶液,前驱体溶液固含量在30%。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度230℃、出风温度120℃、雾化器转速350r/min、进料速率1.5L/h,喷雾干燥完成之后,对收集罐中粉末进行收集,便得到了钨铼前驱体粉末。

[0034] 在步骤1中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的35.79%、26.49%。

[0035] 步骤2:粉体还原

[0036] 还原工艺请参阅图1所示。将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中进行分段还原,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),保证管式炉腔内除氢气外没有其他气体,随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至200℃并保温1h,目的是去除还原前驱体粉末中的结合水。随后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至900℃并保温1h,使得钨铼前驱体粉末中钨被彻底还原。最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至1000℃保温1h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至600℃,最后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉末。

[0037] 步骤3:高温氢气烧结

[0038] 将装有钨铼合金粉体的模具放置于压片机中,对模具施加700MPa的单侧轴向压力,并保持压力1min,随后卸除压力将压制块体取出。对压制块体进行氢气预烧结,将块体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至1400℃,保温1h,对钨铼胚体进行预烧结。再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至500℃,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强度的钨铼合金。

[0039] 最后对预烧结块体进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通

入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 2200°C ,保温 2h ,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 600°C ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金。

[0040] 实施例2

[0041] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤:

[0042] 步骤1:钨铼前驱体的制备

[0043] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$)、铼酸铵(NH_4ReO_4 ,纯度 $\geq 99.9\%$)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶解于去离子水中,充分搅拌至溶液澄清无沉淀物。将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至 120°C ,待温度稳定之后,让溶液反应 4h ,待溶质反应完全便得到钨铼前驱体溶液,前驱体溶液固含量在 30% 。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度 230°C 、出风温度 120°C 、雾化器转速 $350\text{r}/\text{min}$ 、进料速率 $1.5\text{L}/\text{h}$,喷雾干燥完成之后,对收集罐中粉末进行收集,便得到了钨铼前驱体粉末。

[0044] 在步骤1中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的 35.79% 、 26.49% 。

[0045] 步骤2:粉体还原

[0046] 将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中进行分段还原,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),保证管式炉炉腔内除氢气外没有其他气体,随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C 并保温 1h ,目的是去除还原前驱体粉末中的结合水。随后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 并保温 1h ,使得钨铼前驱体粉末中钨被彻底还原。最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1100°C 保温 1h ,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 600°C ,最后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉末。

[0047] 步骤3:高温氢气烧结

[0048] 将装有钨铼合金粉末的模具放置于压片机中,对模具施加 700MPa 的单侧轴向压力,并保持压力 1min ,随后卸除压力将压制块体取出。对压制块体进行氢气预烧结,将块体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1400°C ,保温 1h ,对钨铼胚体进行预烧结。再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 500°C ,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强度的钨铼合金。

[0049] 最后对预烧结块体进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 2200°C ,保温 2h ,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 600°C ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金。

[0050] 实施例3

[0051] 一种钨铼合金的制备方法,包括如下步骤:

[0052] 步骤1:钨铼前驱体的制备

[0053] 将一定比例的偏钨酸铵(AMT,Aladdin,纯度 $\geq 99.95\%$)、铼酸铵(NH_4ReO_4 ,纯度 $\geq 99.9\%$)、草酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,分析纯)溶解于去离子水中,充分搅拌至溶液澄清无沉淀物。将溶液置于磁力搅拌器中进行加热,升温至 120°C ,待温度稳定之后,让溶液反应 4h ,待溶质反应完全便得到钨铼前驱体溶液,前驱体溶液固含量在 30% 。随后利用喷雾干燥设备制备前驱体粉末,设置喷雾干燥参数:进风温度 230°C 、出风温度 120°C 、雾化器转速 $350\text{r}/\text{min}$ 、进料速率 $1.5\text{L}/\text{h}$,喷雾干燥完成之后,对收集罐中粉末进行收集,便得到了钨铼前驱体粉末。

[0054] 在步骤1中,铼酸铵、草酸的添加量分别为偏钨酸铵质量的 35.79% 、 26.49% 。

[0055] 步骤2:粉体还原

[0056] 将钨铼前驱体粉末平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气还原炉中进行分段还原,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),保证管式炉炉腔内除氢气外没有其他气体,随后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 200°C 并保温1h,目的是去除还原前驱体粉末中的结合水。随后再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 900°C 并保温1h,使得钨铼前驱体粉末中钨被彻底还原。最后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1200°C 保温1h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 600°C ,最后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金粉末。

[0057] 步骤3:高温氢气烧结

[0058] 将装有钨铼合金粉末的模具放置于压片机中,对模具施加 700MPa 的单侧轴向压力,并保持压力1min,随后卸除压力将压制块体取出。对压制块体进行氢气预烧结,将块体平铺在烧舟中,再将烧舟放入氢气烧结炉中,对氢气烧结炉抽真空处理并随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $2\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1400°C ,保温1h,对钨铼胚体进行预烧结。再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 500°C ,随后随炉冷却至室温,得到具有一定结合强度的钨铼合金。

[0059] 最后对预烧结块体进行高温氢气烧结,将铺有块体的烧舟放入中频炉中,随后通入氢气(氢气纯度 $\geq 99.999\%$,氢气流量为 $8\text{m}^3/\text{h}$),再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 2200°C ,保温2h,以 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 降至 600°C ,然后随炉冷却至室温,便得到钨铼合金。

[0060] 本发明通过在不同温度下还原得到钨铼前驱体合金粉末实施例1、2、3产物,并对其进行了SEM分析氧含量和XRD以及晶粒尺寸分析。

[0061] 由图2中各粉体的SEM形貌可知,粉体形貌随着还原温度的变化而发生变化。具体来说, 1000°C 还原的钨铼合金粉末,其粉体分散性好,且未在还原过程中出现烧结行为。然而, 1200°C 的还原粉体均出现了严重烧结和团聚现象,但 1100°C 仅出现了部分团聚而未出现烧结行为。

[0062] X射线衍射图谱(图3)显示,还原后的钨铼合金粉末的衍射峰相对于W粉均出现了向高角度的偏移, 1200°C 还原的钨铼前驱体粉末向高角度偏移最多,说明其具有最好的预固溶效果。 1100°C 还原的钨铼合金粉末相比于 1000°C 还原的钨铼合金粉末向高角度偏移更多,说明 1100°C 还原的钨铼合金粉末相比于 1000°C 还原的钨铼合金粉末具有更好的预固溶效果。

[0063] 另外,晶粒尺寸和氧含量的折线图(图4)显示, 1000°C 还原的钨铼合金粉末具有最小的晶粒尺寸(25.7nm)和最高的氧含量(2224.6ppm), 1100°C 还原的钨铼合金粉末具有比 1000°C 低45%的氧含量,但晶粒尺寸相对增大但仍是纳米粉末(32.8nm),而 1200°C 还原的钨铼合金粉末具有最低的氧含量(2224.6ppm)和最大的晶粒尺寸(62.4nm)。

[0064] 图5为利用WDS对 1100°C 钨铼合金粉末烧结态进行W、Re元素探测的面扫描图像。图5(b)、(c)展示了 1100°C 还原的钨铼合金粉末烧结态表面抛光区域(a)中的W、Re的分布状态,可以发现利用湿化学法制备的钨铼合金粉未经高温烧结之后,Re元素得到充分扩散,均匀地分布于W基体中。这将更有利于Re元素在W的固溶,进而充分发挥“铼效应”。

[0065] 综合以上表征结果可以得出, 1100°C 还原的钨铼合金粉末具有较好的预固溶效果和较低的氧含量以及纳米粉末,相比于 1000°C 和 1200°C 的还原效果更为理想。总的来说,本发明通过改变还原温度得出 1100°C 为钨铼前驱体的最佳还原温度,制备出的钨铼合金粉末

是一种高均匀性纳米钨铼合金粉体,进一步提高了钨铼合金的性能。

[0066] 以上内容仅仅是对本发明的构思所作的举例和说明,所属本技术领域的技术人员对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,只要不偏离发明的构思或者超越本权利要求书所定义的范围,均应属于本发明的保护范围。

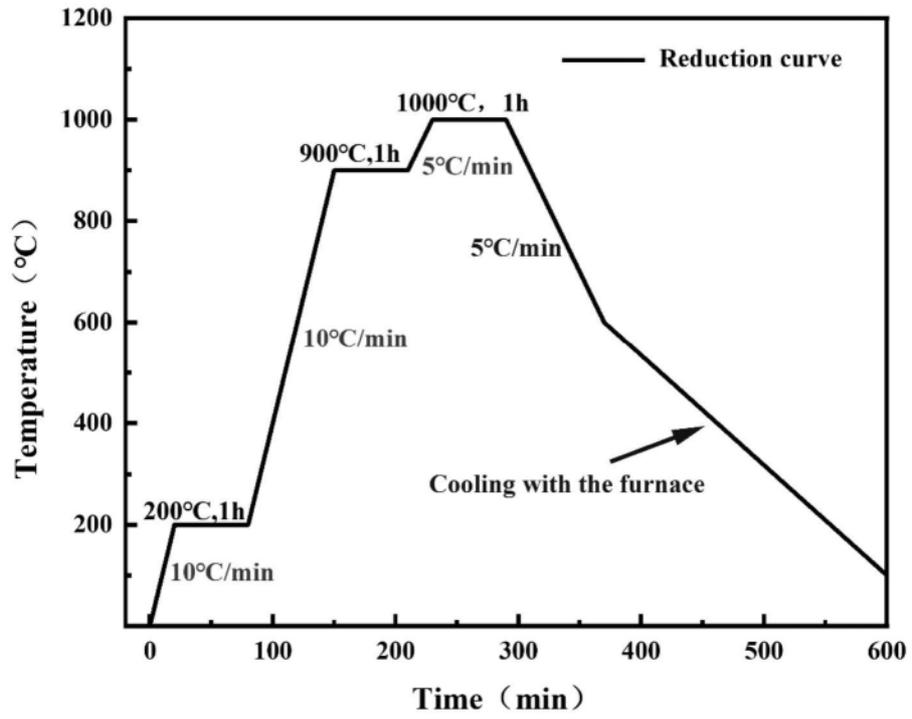


图1

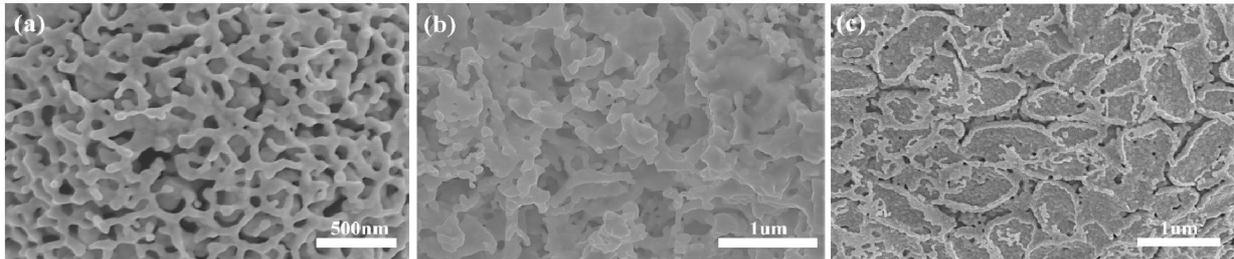


图2

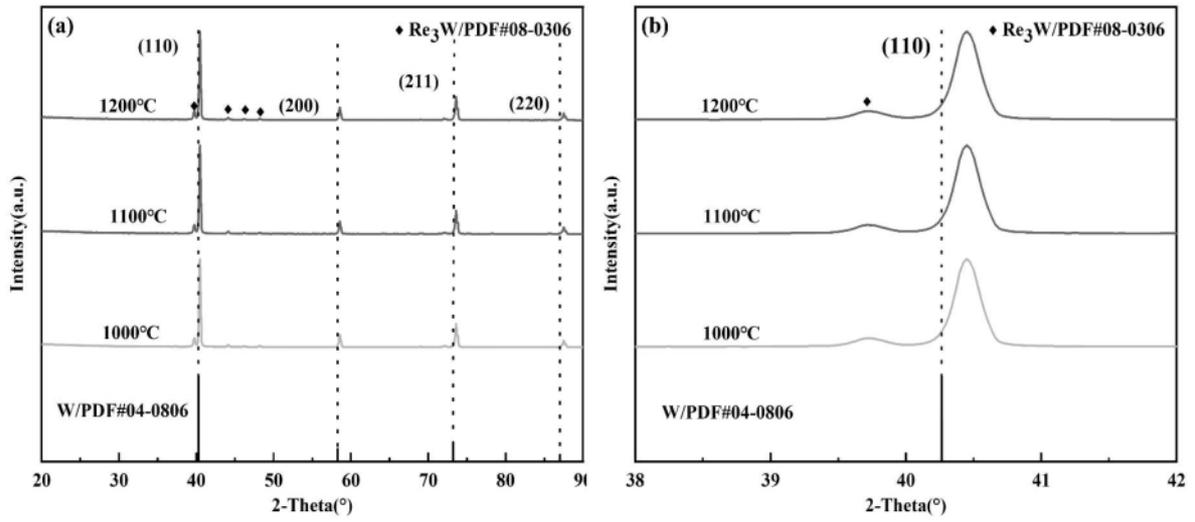


图3

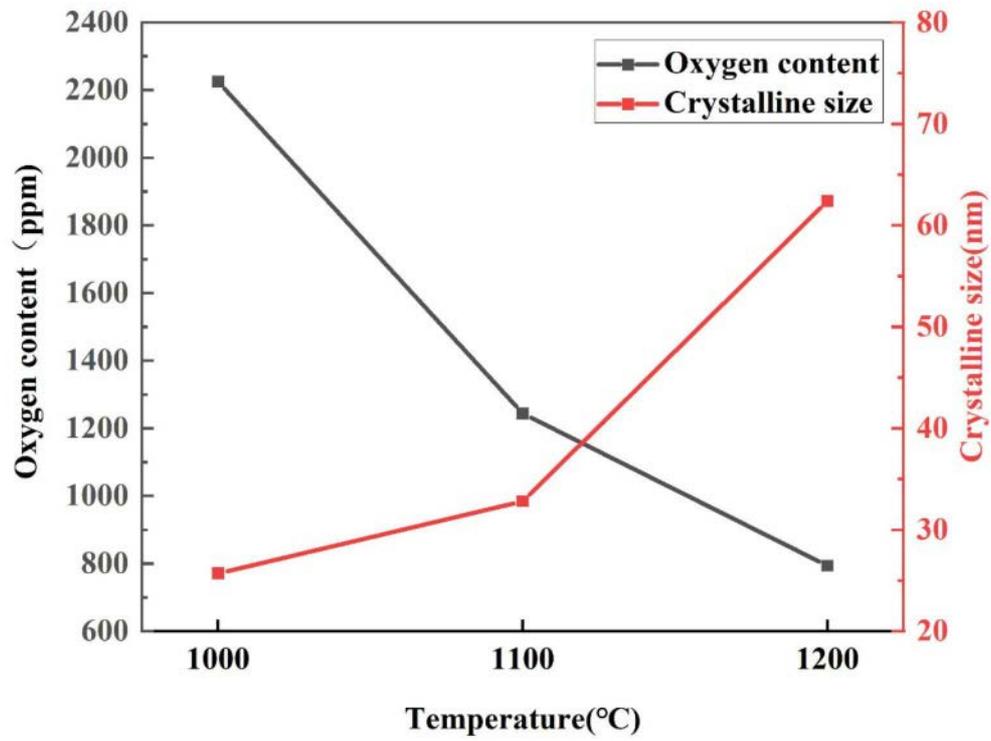


图4

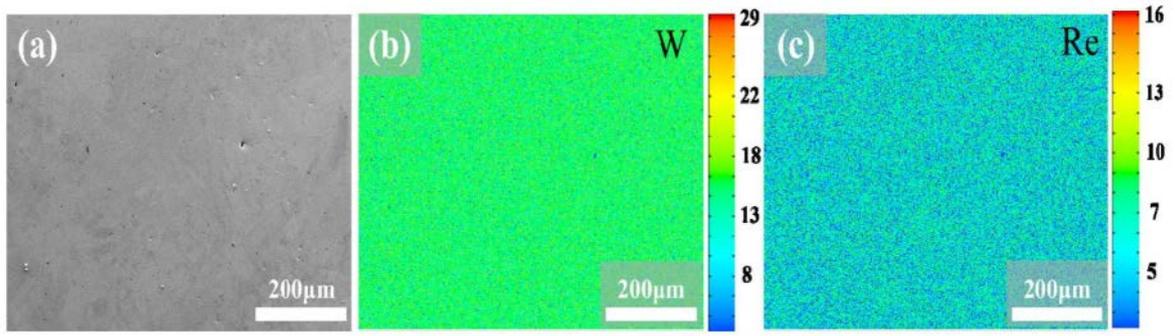


图5