



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106977223 A

(43)申请公布日 2017.07.25

(21)申请号 201710228407.3

(22)申请日 2017.04.10

(71)申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72)发明人 杨鑫 苏哲安 黄启忠 薛亮

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 马强 蒋尊龙

(51)Int.Cl.

C04B 35/83(2006.01)

C04B 41/87(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图10页

(54)发明名称

陶瓷改性及具有陶瓷涂层的C/C复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及陶瓷改性及具有陶瓷涂层的C/C复合材料及其制备方法,陶瓷改性C/C复合材料的制备方法包括:采用化学气相沉积工艺将碳纤维预制体进行增密得到C/C多孔体;对C/C多孔体进行1次以上浸渍-裂解工艺直到陶瓷改性C/C复合材料的密度达到 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,得到陶瓷改性C/C复合材料。具有陶瓷涂层的C/C复合材料的制备方法主要是在陶瓷改性C/C复合材料表面再制备陶瓷外涂层得到。此方法解决了基体与涂层的热膨胀系数失衡的问题,且具有设备工艺简单、易操作、涂层结构含量可控、可制备大尺寸、形状复杂异形件等优点,极具工程化应用潜力。

1. 一种陶瓷改性及具有陶瓷涂层的C/C复合材料制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将碳纤维预制体采用化学气相沉积工艺沉积热解炭至坯体密度为 $1.2\sim 1.7\text{ g/cm}^3$,得到C/C多孔体;

(2) 对C/C多孔体进行增密处理,得到陶瓷改性C/C复合材料;

所述增密处理是对C/C多孔体进行1次以上浸渍-裂解工艺直到陶瓷改性C/C复合材料的密度达到 1.8g/cm^3 以上;浸渍-裂解工艺是先用含有机陶瓷先驱体的溶液浸渍,再进行裂解。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述陶瓷改性C/C复合材料的密度达到 1.9g/cm^3 以上。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述有机陶瓷先驱体为聚碳硅烷、烷氧基锆、烷氧基钪中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述化学气相沉积的工艺参数为:以丙烯为碳源,氮气为载气,沉积压力 $\leq 10\text{KPa}$,沉积温度为 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ 。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述浸渍-裂解工艺为:将待浸渍物浸入含有机陶瓷先驱体的溶液,在 10KPa 以下进行真空浸渍 $0.1\sim 3\text{h}$ 后取出;随后将交联、烘干后的浸渍物放入石墨化炉中进行高温裂解处理,在保护气体下升温至 $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ 进行裂解处理,裂解处理的时间 $\geq 60\text{min}$ 。

6. 一种权利要求1-5任一项所述制备方法获得的陶瓷改性C/C复合材料。

7. 一种具有陶瓷涂层的C/C复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a) 将权利要求6所述的陶瓷改性C/C复合材料加工成预定尺寸,得到预制体;

(b) 将预制体进行1次以上浸渍-热处理工艺,得到具有陶瓷涂层的C/C复合材料;所述浸渍-热处理工艺是将预制体浸渍于含有机陶瓷先驱体的浸渍液中,再进行热处理。

8. 如权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述浸渍液中还含有陶瓷粉末。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述陶瓷粉末的平均粒径 $\leq 1\mu\text{m}$ 。

10. 一种权利要求7-9任一项所述制备方法获得的具有陶瓷涂层的C/C复合材料。

陶瓷改性及具有陶瓷涂层的C/C复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷改性及具有陶瓷涂层的C/C复合材料及其制备方法,特别涉及一种C/C复合材料用耐烧蚀超高温陶瓷涂层的制备方法。

背景技术

[0002] C/C复合材料以其优异的高温力学性能和良好的抗热震性能成为重要的高温结构材料,并在航空航天领域得到广泛的应用,其独特性能和应用价值已得到普遍肯定。由于C/C复合材料是少数能在超过2000℃温度环境中使用的结构材料,而且具有一系列无与伦比的高温性能,因此在航空航天等诸多尖端技术领域,C/C复合材料的应用领域不断拓宽并愈来愈占据着不可替代的位置。

[0003] 由于C/C材料在高温、高压燃气的冲刷下会发生侵蚀和氧化烧蚀,特别是在高压下,烧蚀率急剧增大,严重影响了武器性能的进一步提高,因此,开发具有优良比强度和卓越耐烧蚀性能的先进C/C复合材料已成为提高新一代尖端武器性能的一项决定性因素。

[0004] C/C复合材料中高温(1100~1600℃)抗氧化防护的实现主要依赖硅基陶瓷涂层的开发。硅基陶瓷涂层成功应用主要是利用了SiO₂玻璃的高温自愈合功能和低氧透特性。硅基涂层虽然在1200~1650℃的高温环境中具有良好的氧化防护效果,但在1800℃以上的超高温氧化环境中其应用却受到了很大的限制。在高于1700℃的高温环境中,SiC开始由惰性氧化转变为活性氧化,因此,在高速气流冲蚀下或燃气冲蚀下,涂层不仅容易剥落,而且还极易被氧化而迅速消耗。由于硅基陶瓷涂层使用温度低(<1800℃),为进一步提高其在超高温下的长时间抗烧蚀能力,实现其在更高温度(>2000℃)的热防护,必须将超高温陶瓷加入硅基涂层中以研发新一代抗氧化耐烧蚀超高温陶瓷涂层。

[0005] 超高温陶瓷主要包括一些过渡族金属的难熔硼化物、碳化物和氮化物,如ZrB₂, HfB₂, TaC, HfC, ZrC, HfN等,它们的熔点均在3000℃以上,且具有良好的化学稳定性和极优异的耐烧蚀性能。国内外相关研究已初步展示了这种含有超高温陶瓷涂层的C/C材料具有良好的抗烧蚀性能。

[0006] 就超高温陶瓷涂层制备技术而言,目前国内和国际上主要集中在应用化学气相沉积技术在C/C材料表面制备HfC、TaC、ZrC涂层,由于难熔碳化物涂层制备技术复杂,它一般需在高温、低真空或保护气氛下进行,对设备的气密性要求较高,沉积源气体供气系统复杂,较难精确地控制涂层的化学组成和结构,因此,国际上一直在进行不断的探索和研究。在现有化学气相沉积工艺的基础上,国内相关科研单位还开发了制备超高温陶瓷涂层的新工艺,主要包括等离子喷涂、熔渗反应、刷涂、电弧熔覆反应等技术。

[0007] 虽然C/C复合材料热防护用超高温陶瓷涂层目前已解决了涂层技术层面的制备问题,但许多问题仍有待解决:首先,由于超高温陶瓷涂层和碳基体是两类不同的物质,两者线膨胀系数差距较大(ZrC、HfC和碳基体的线膨胀系数分别为 6.7×10^{-6} 、 6.6×10^{-6} 、 $1-3 \times 10^{-6}$ K),高温使用时,存在热膨胀系数不匹配问题;其次,目前已开发的主流超高温涂层工艺,如化学气相沉积与热喷涂技术,由于制备的涂层与基体或涂层与涂层之间的结合为物

理结合,因此,涂层结合力较差,高温循环热震条件下,涂层极易脱落失效。另外,刷涂反应与电弧熔覆涂层技术还存在制备的涂层厚度均匀性差、结构不够致密、不利于复杂异型C/C构件的制备问题。因此,为满足C/C复合材料构件大规模涂层的工程化应用需求,还必须进一步开发具有大规模工程化应用潜力的超高温陶瓷涂层制备技术。

发明内容

[0008] 为解决C/C复合材料在2000℃以上的超高温防护问题,本发明发展了一种利用超高温陶瓷先驱体制备C/C复合材料用抗氧化、耐烧蚀涂层的新工艺。

[0009] 本发明的技术方案是,提供一种陶瓷改性C/C复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将碳纤维预制体采用化学气相沉积工艺沉积热解炭至坯体密度为1.2~1.7g/cm³,得到C/C多孔体;

[0011] (2) 对C/C多孔体进行增密处理,得到陶瓷改性C/C复合材料;

[0012] 所述增密处理是对C/C多孔体进行1次以上浸渍-裂解工艺直到陶瓷改性C/C复合材料的密度达到1.8g/cm³以上;浸渍-裂解工艺是先用含有机陶瓷先驱体的溶液浸渍,再进行裂解。

[0013] 其中,增密处理过程中,当材料表面出现结壳封孔现象时,需对材料表面进行开孔处理,随后方可进行下一轮的浸渍-裂解工艺过程。

[0014] 优选地,所述陶瓷改性C/C复合材料的密度达到1.9g/cm³以上。

[0015] 优选地,所述有机陶瓷先驱体为聚碳硅烷、烷氧基锆、烷氧基钪中的一种或多种。

[0016] 优选地,上述有机陶瓷先驱体溶于二甲苯中形成溶液,进行浸渍。

[0017] 优选地,所述化学气相沉积的工艺参数为:以丙烯为碳源,氮气为载气,沉积压力≤10KPa,沉积温度为850~1100℃。

[0018] 优选地,所述浸渍-裂解工艺为:将待浸渍物浸入含有机陶瓷先驱体的溶液,在10KPa以下进行真空浸渍0.1~3h后取出;随后将交联、烘干后的浸渍物放入石墨化炉中进行高温裂解处理,在保护气体下升温至1200~1600℃进行裂解处理,裂解处理的时间≥60min。

[0019] 优选地,浸渍-裂解工艺进行2-20次,优选4-15次,更优选5-10次。

[0020] 本发明还提供一种上述制备方法获得的陶瓷改性C/C复合材料。

[0021] 本发明进一步提供一种具有陶瓷涂层的C/C复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0022] (a) 将上述陶瓷改性C/C复合材料加工成预定尺寸,得到预制体;

[0023] (b) 将预制体进行1次以上浸渍-热处理工艺,得到具有陶瓷涂层的C/C复合材料;所述浸渍-热处理工艺是将预制体浸渍于含有机陶瓷先驱体的浸渍液中,再进行热处理。

[0024] 优选地,浸渍-热处理工艺进行2-20次,优选4-15次,更优选5-10次。

[0025] 优选地,所述浸渍液中还含有陶瓷粉末。

[0026] 优选地,所述陶瓷粉末的平均粒径≤1μm。

[0027] 优选地,陶瓷粉末为LaB₆。因为浸渍液中的陶瓷粉末是不溶的,所以需要分散均匀;优选先超声波分散后,再磁力搅拌。

[0028] 优选地,所述陶瓷涂层的材料为SiC、ZrC、HfC中的一种或多种。

[0029] 优选地,浸渍-热处理工艺可与制备陶瓷改性C/C复合材料中的浸渍-裂解工艺相同,裂解和热处理也都是使有机陶瓷先驱体转化为陶瓷。

[0030] 优选地,所述浸渍-热处理工艺为:将待浸渍物浸入含有机陶瓷先驱体的浸渍液,在10KPa以下进行真空浸渍0.1~3h后取出;随后将交联、烘干后的浸渍物放入石墨化炉中进行高温裂解处理,在保护气体下升温至1200~1600℃进行裂解处理,裂解处理的时间 \geq 60min。

[0031] 本发明进一步提供一种上述制备方法获得的具有陶瓷涂层的C/C复合材料。

[0032] 本发明的目的是获得一类具有超高温陶瓷涂层的C/C复合材料,基于此目的,合成具有陶瓷改性的C/C复合材料显得尤为重要,这种陶瓷改性的C/C复合材料可以认为是超高温陶瓷涂层的C/C复合材料的中间产品。中间产品主要是在C/C多孔体的内部及表面分布了陶瓷;然后再可以基于目标构件的结构和尺寸对中间产品进行加工,最后在中间产品的表面制成外涂层,即可得到具有耐高温的C/C复合材料目标构件。

[0033] 本发明提出了一种采用超高温陶瓷先驱体制备C/C复合材料用抗氧化、耐烧蚀涂层的新方法,主要包括超高温陶瓷过渡层的构造及超高温陶瓷涂层外涂层的制备,该技术最大的创新是通过超高温陶瓷基体改性,在优化C/C基体表层结构的基础上,有效提高了基体表层的线膨胀系数,从而缓解了“炭基体”与涂层因线膨胀系数失配导致的失效问题;另外,基体表层形成的超高温陶瓷相还有利于提高基体整体抗冲刷耐烧蚀性能。本发明开发的利用超高温陶瓷先驱体制备超高温陶瓷涂层的工艺,具有设备工艺简单、易操作、涂层结构含量可控、可制备大尺寸、形状复杂异形件等优点,是一种极具工程化应用潜力的C/C复合材料用超高温陶瓷涂层制备方法。

[0034] 本发明的有益效果是主要体现在以下几个方面:

[0035] (1) 通过基体改性-向C/C复合材料中引入超高温陶瓷相,在实现陶瓷含量可控、均匀引入的基础上,以优化“基体”结构、提高基体线膨胀系数的途径来有效缓解超高温陶瓷涂层与C/C基体热膨胀系数失配问题。

[0036] (2) 采用互溶性超高温陶瓷先驱体,先驱体裂解后可在材料表面形成均匀分散的超高温陶瓷复相层,避免了陶瓷组元在涂层中的偏聚;均匀分布的超高温陶瓷相有利于烧蚀过程中在涂层表面形成结构均匀、粘度合适的连续稳定保护膜,提高了涂层的抗烧蚀耐冲刷能力。

[0037] (3) 本发明提出的超高温陶瓷涂层制备方法比较适合工业化生产,该方法具有设备工艺简单、易操作、结构含量可控、可制备大尺寸、形状复杂异形件等优点。

附图说明

[0038] 图1a和图1b为C/C复合材料表面ZrC-SiC涂层微观形貌图及能谱分析结果。

[0039] 图2a和图2b为制备的C/C复合材料表面HfC涂层形貌图与能谱分析结果。

[0040] 图3a与图3b为制得的C/C复合材料表面ZrC-HfC涂层截面形貌图与Hf (Zr) C复相陶瓷(111)晶面衍射峰分峰拟合结果。

[0041] 图4a和图4b为制得的C/C复合材料表面SiC-LaB₆涂层微观形貌及能谱分析结果。

[0042] 图5a和图5b为制得的C/C复合材料SiC-LaB₆涂层试样等离子烧蚀80s后的微观形貌图及能谱分析结果。

具体实施方式

[0043] 实施例1:以三维穿刺碳毡为碳纤维预制体,碳纤维预制体密度为 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。首先采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密工艺以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为 980°C ,沉积压力小于 3kPa 。经化学气相沉积制得密度为 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的C/C复合材料。以聚碳硅烷和烷氧基锆作为有机陶瓷先驱体,将二者以1:1质量比混合溶于二甲苯中形成有机陶瓷先驱体溶液,采用陶瓷先驱体浸渍-裂解工艺对C/C多孔体进行反复的超高温陶瓷增密处理。具体工艺为:将化学气相沉积制备的C/C复合材料放入浸渍罐中,抽真空至 2kPa 以下,放入有机陶瓷先驱体溶液浸渍C/C多孔体,真空浸渍 0.5h 后取出毛坯;将烘干后的C/C多孔体放入石墨化炉中进行高温裂解处理,通氩气作为保护气体,升温至 1600°C 进行裂解处理,保温时间为 60min 。增密过程中,当材料表面出现结壳封孔现象时,需对材料进行表面机加工开孔处理,随后方可进行下一轮的增密处理,重复以上浸渍裂解过程16次,制得的ZrC-SiC陶瓷改性C/C复合材料密度为 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0044] 将制备的ZrC-SiC陶瓷改性C/C复合材料切成小块,以无水乙醇为溶剂,进行反复的超声波清洗(2次);清洗完毕后,进行低温鼓风干燥(烘干温度 $\leq 60^\circ\text{C}$),烘干后备用。

[0045] 继续再次重复以上浸渍裂解工艺6次,在C/C复合材料表面便制得了ZrC-SiC超高温陶瓷涂层。

[0046] 图1a和图1b为C/C复合材料表面ZrC-SiC涂层微观形貌图及能谱分析结果。由图1a可知,制备的涂层整体较致密,表面较粗糙,能谱分析结果(图1b)证实涂层主要由Zr、Si、C三种元素组成,从而证实了SiC-ZrC涂层的生成。

[0047] 实施例2:以针刺碳毡为碳纤维预制体,首先采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密工艺以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为 980°C ,沉积压力小于 3kPa 。经化学气相沉积后,制得密度为 $1.52\text{g}/\text{cm}^3$ 的C/C复合材料。以聚碳硅烷和烷氧基锆作为有机陶瓷先驱体,将二者以1:1质量比混合溶于二甲苯中形成有机陶瓷先驱体溶液,采用陶瓷先驱体浸渍-裂解工艺对C/C多孔体进行反复的超高温陶瓷增密处理。具体工艺为:将化学气相沉积制备的C/C复合材料放入浸渍罐中,抽真空至 1kPa 以下,放入有机陶瓷先驱体溶液浸渍C/C多孔体,真空浸渍 0.2h 后取出毛坯;将烘干后的C/C多孔体放入石墨化炉中进行高温裂解处理,通氩气作为保护气体,升温至 1600°C 进行裂解处理,保温时间为 60min 。增密过程中,当材料表面出现结壳封孔现象时,需对材料进行表面机加工开孔处理,随后方可进行下一轮的增密处理,重复以上浸渍裂解过程10次,制得的ZrC-SiC陶瓷改性C/C复合材料密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0048] 将制备的ZrC-SiC陶瓷改性C/C复合材料切成小块,以无水乙醇为溶剂,进行反复的超声波清洗(2次),每次清洗时间为 15min ;清洗完毕后,烘干后备用。

[0049] 以烷氧基铪为陶瓷先驱体,再次重复以上浸渍裂解工艺8次,在C/C复合材料表面便制得了HfC超高温陶瓷涂层。

[0050] 图2a和图2b为制备的C/C复合材料表面HfC涂层形貌图与能谱分析结果。由图2a可知,形成的HfC涂层呈堆积形貌,未形成较明显的孔洞缺陷;另外由图2b能谱分析结果可知,形成的涂层主要含有Hf、C两种元素,说明形成的涂层为HfC涂层。

[0051] 实施例3:选用针刺叠层碳毡为碳纤维预制体,碳纤维预制体密度为 $0.56\text{g}/\text{cm}^3$ 。首

先采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密工艺以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为980℃,沉积压力小于3kPa。经化学气相沉积后,制得密度为1.3g/cm³的C/C复合材料。以烷氧基锆和烷氧基铪作为有机陶瓷先驱体,采用陶瓷先驱体浸渍-裂解工艺对C/C多孔体进行反复的超高温陶瓷增密处理。具体工艺为:将化学气相沉积制备的C/C复合材料放入浸渍罐中,抽真空至1kPa以下,放入有机陶瓷先驱体溶液浸没C/C多孔体,真空浸渍0.5h后取出毛坯;将烘干后的C/C多孔体放入石墨化炉中进行高温裂解处理,通氮气作为保护气体,升温至1500~1600℃进行裂解处理,保温时间为60min。增密过程中,当材料表面出现结壳封孔现象时,需对材料进行表面机加工开孔处理,随后方可进行下一轮的增密处理。重复以上过程14次,制得的ZrC-HfC陶瓷改性C/C复合材料密度达到1.8g/cm³。

[0052] 将制备的ZrC-SiC陶瓷改性C/C复合材料切成小块,以无水乙醇为溶剂,进行反复的超声波清洗(2次),每次时间清洗时间为15min;清洗完毕后,烘干后备用。

[0053] 再次以烷氧基锆和烷氧基铪作为有机陶瓷先驱体,重复以上浸渍裂解过程5次,待试样表面再次结壳后(密度为2.0g/cm³左右),便制得ZrC-HfC超高温陶瓷复合涂层。

[0054] 图3a与图3b为制得的C/C复合材料表面ZrC-HfC涂层截面形貌图与Hf(Zr)C复相陶瓷(111)晶面衍射峰分峰拟合结果。由图3a可知,材料表面形成的ZrC-HfC涂层较连续,厚度>20μm。图3b为Hf(Zr)C复相陶瓷(111)晶面衍射峰分峰拟合结果,由图可知,HfC和ZrC陶瓷相(111)晶面衍射峰所对应的2θ角分别为33.592°和33.498°,与标准JCPDS卡片No.65-0975和No.35-0784相匹配,两者衍射峰对应的2θ角仅仅相差0.094°。

[0055] 实施例4:选用针刺叠层炭毡(2.5D)为碳纤维预制体,碳纤维预制体密度为0.45g/cm³。首先采用化学气相沉积工艺对碳纤维预制体进行增密。增密工艺以丙烯为碳源气体,氮气为载气,沉积温度为980℃,沉积压力小于3kPa。经化学气相沉积后,制得密度为1.1g/cm³的C/C复合材料。首先以聚碳硅烷作为有机陶瓷先驱体,采用陶瓷先驱体浸渍-裂解工艺对C/C多孔体进行反复的超高温陶瓷增密处理。具体工艺为:将化学气相沉积制备的C/C复合材料放入浸渍罐中,抽真空至1kPa以下,放入有机陶瓷先驱体溶液浸没C/C多孔体,真空浸渍0.5h后取出毛坯;将烘干后的C/C多孔体放入石墨化炉中进行高温裂解处理,通氩气作为保护气体,升温至1100℃进行裂解处理,保温时间为60min。增密过程中,当材料表面出现结壳封孔现象时,需对材料进行表面机加工开孔处理,随后方可进行下一轮的增密处理,重复以上过程16次,制得的SiC陶瓷改性C/C复合材料密度为1.9g/cm³。

[0056] 随后将LaB₆粉末(平均粒径约为0.5μm)与聚碳硅烷混合,以二甲苯为溶剂,配制浸渍料浆。将形成的混合料浆放入超声波发射器中,超声波分散5min后,再磁力搅拌10min备用。将制备的SiC陶瓷改性C/C复合材料切成小块,以无水乙醇为溶剂,进行反复的超声波清洗(2次),每次时间清洗时间为15min;清洗完毕后,烘干后备用。以配好的浸渍料浆为浸渍液,浸渍后烘干,将浸渍试样放入石墨化炉中,通氮气作为保护气体,升温至1800℃进行热处理,经裂解烧结后,试样表面便形成了LaB₆-SiC涂层(为体现本发明的技术效果,本实施例的LaB₆-SiC涂层只由一次浸渍-热处理工艺得到,当然次数增多效果会更好)。

[0057] 图4a和图4b为制得的C/C复合材料表面SiC-LaB₆涂层微观形貌及能谱分析结果。由图4a可知,制备的涂层由众多陶瓷颗粒堆积而成,能谱分析结果显示涂层主要含有B、C、Si、La四种元素(图4b),与涂层实际物相组成相符。经80s的等离子焰烧蚀后(火焰温度高达2300℃),涂层试样的线烧蚀率与质量烧蚀率分别为10.4μm/s,0.49mg/s。图5a和5b为制得

的C/C复合材料SiC-LaB₆涂层试样等离子烧蚀80s后的微观形貌图及能谱分析结果。可以看出,烧蚀后,涂层表面形成了一层光滑平整的熔融氧化物保护层,能对材料起到较好的耐烧蚀防护作用。

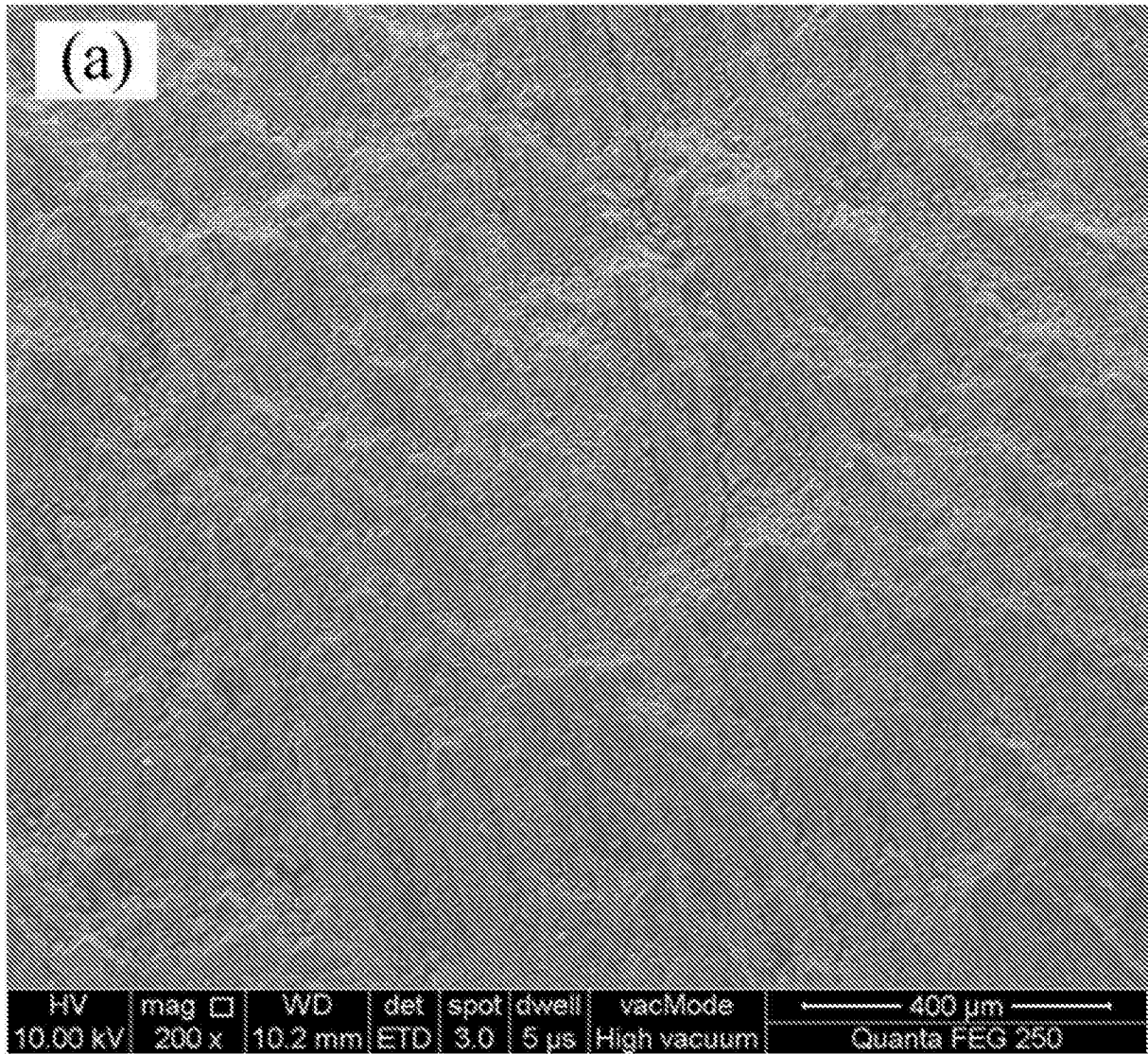


图1a

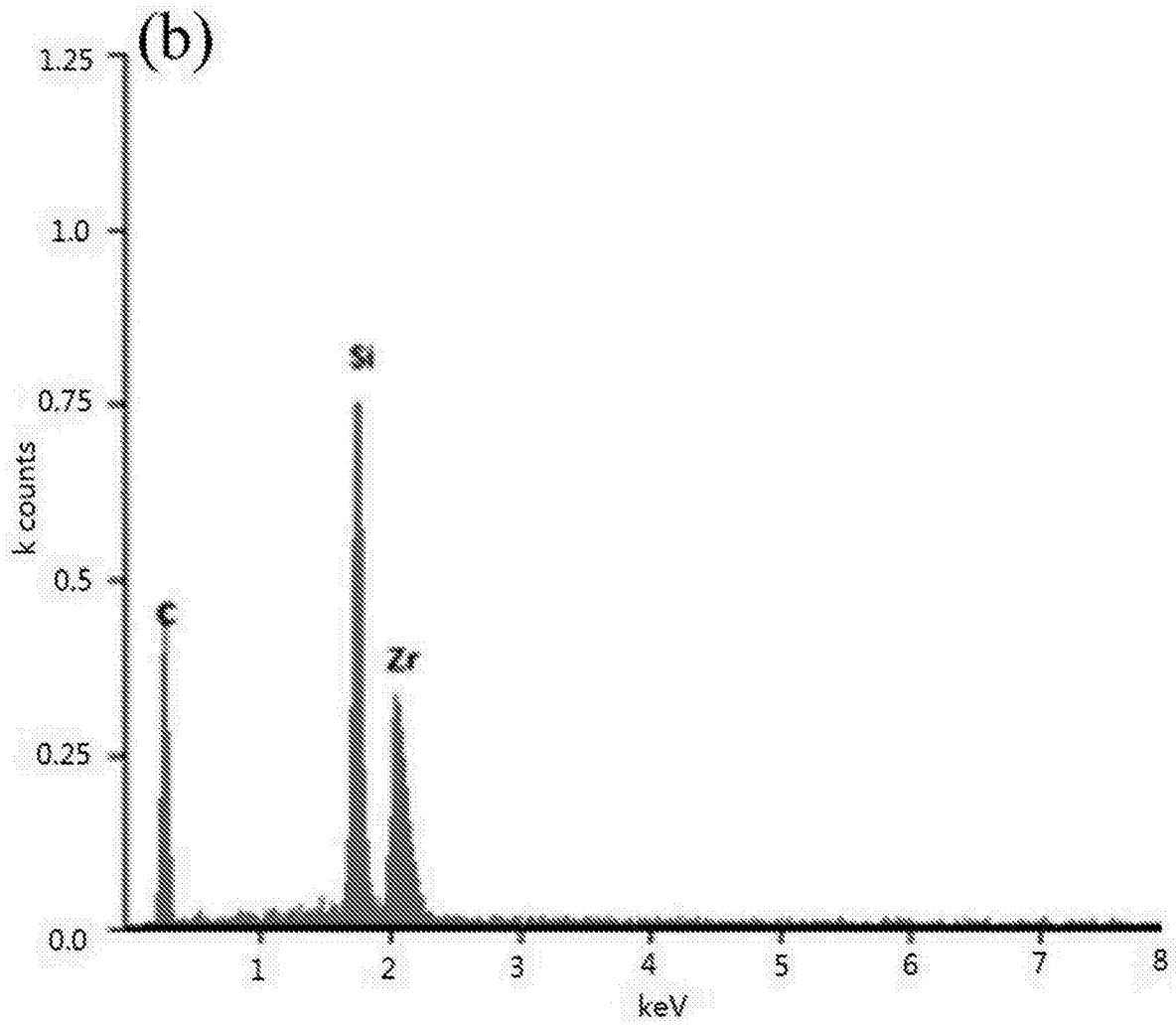


图1b

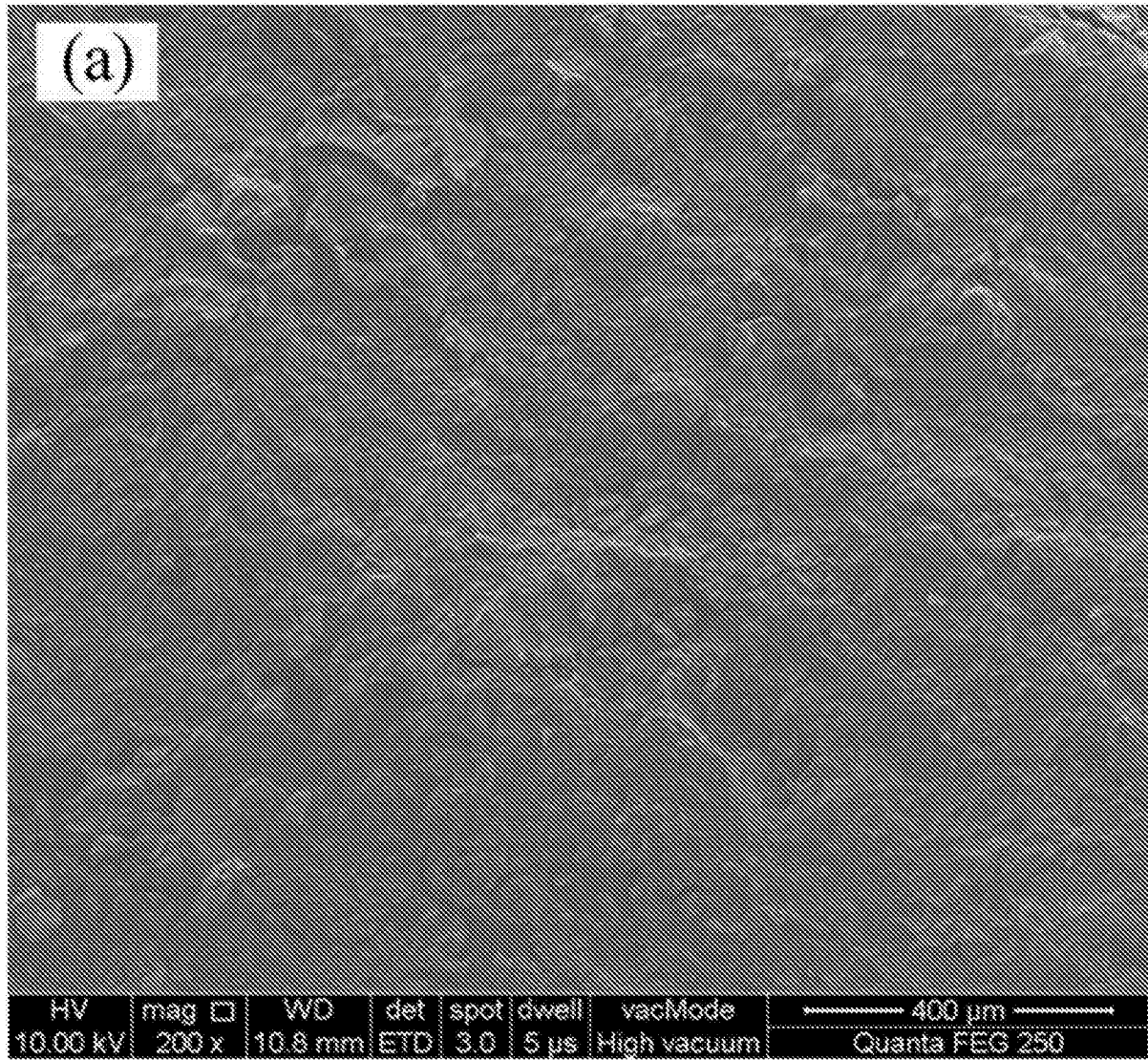


图2a

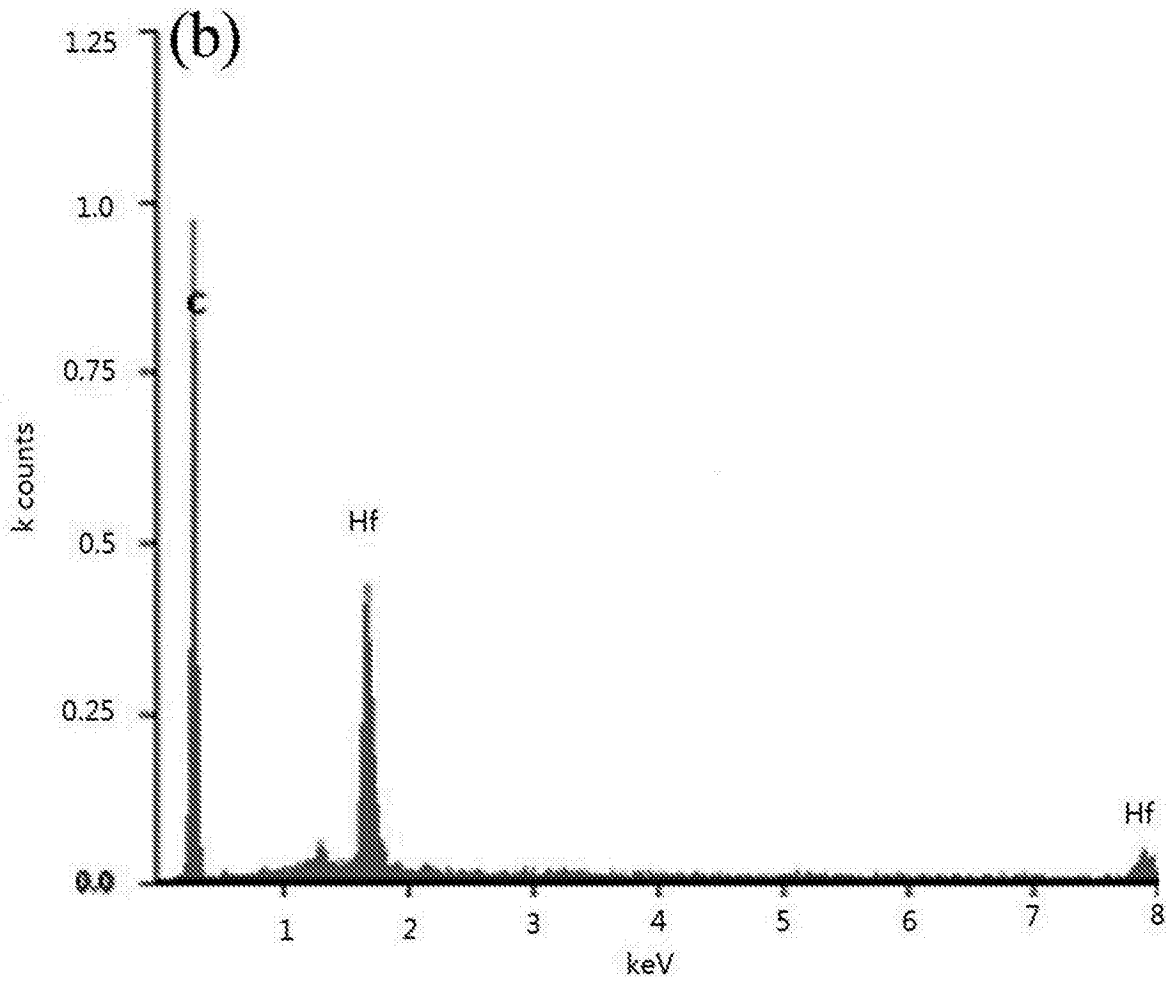


图2b

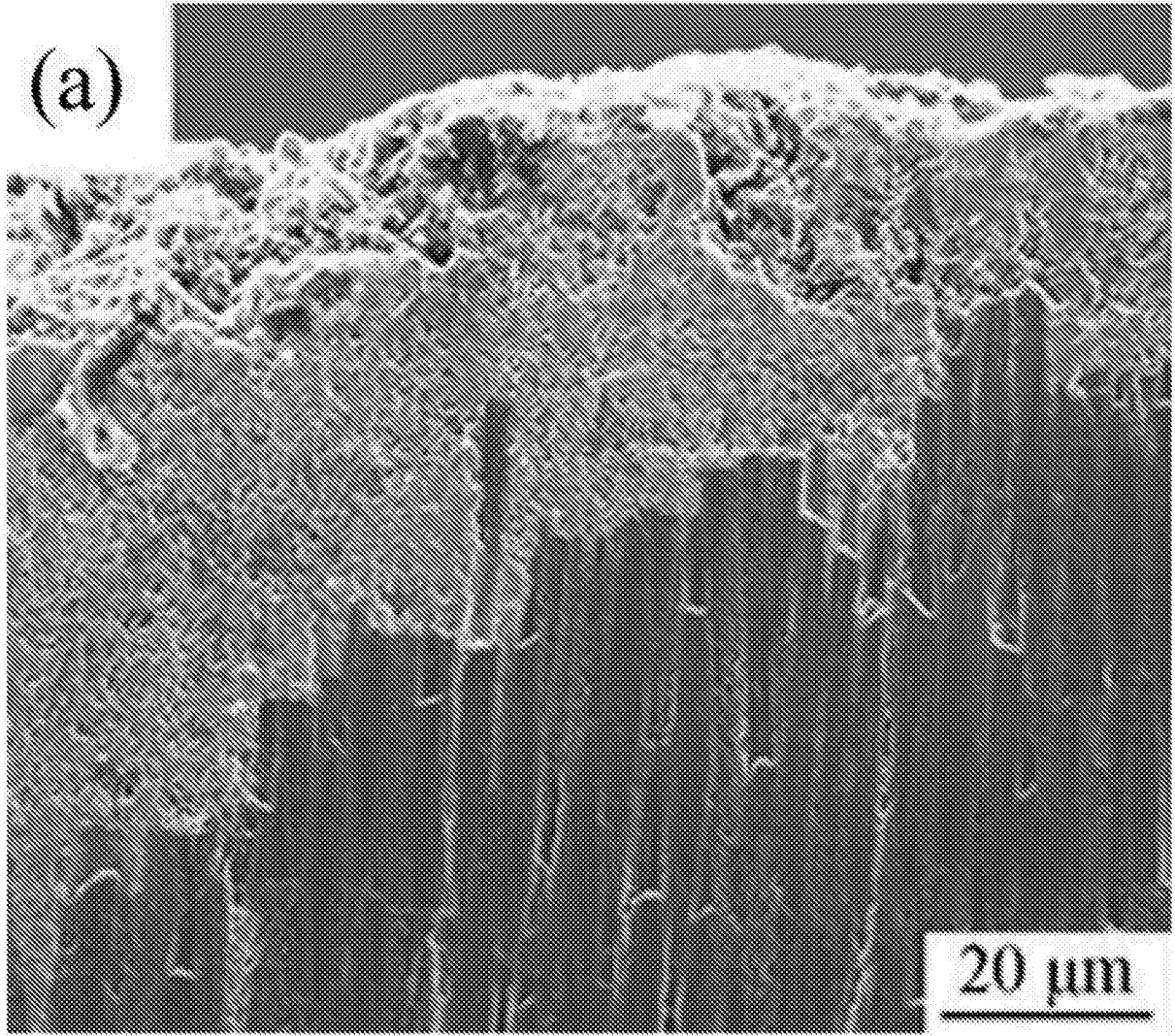


图3a

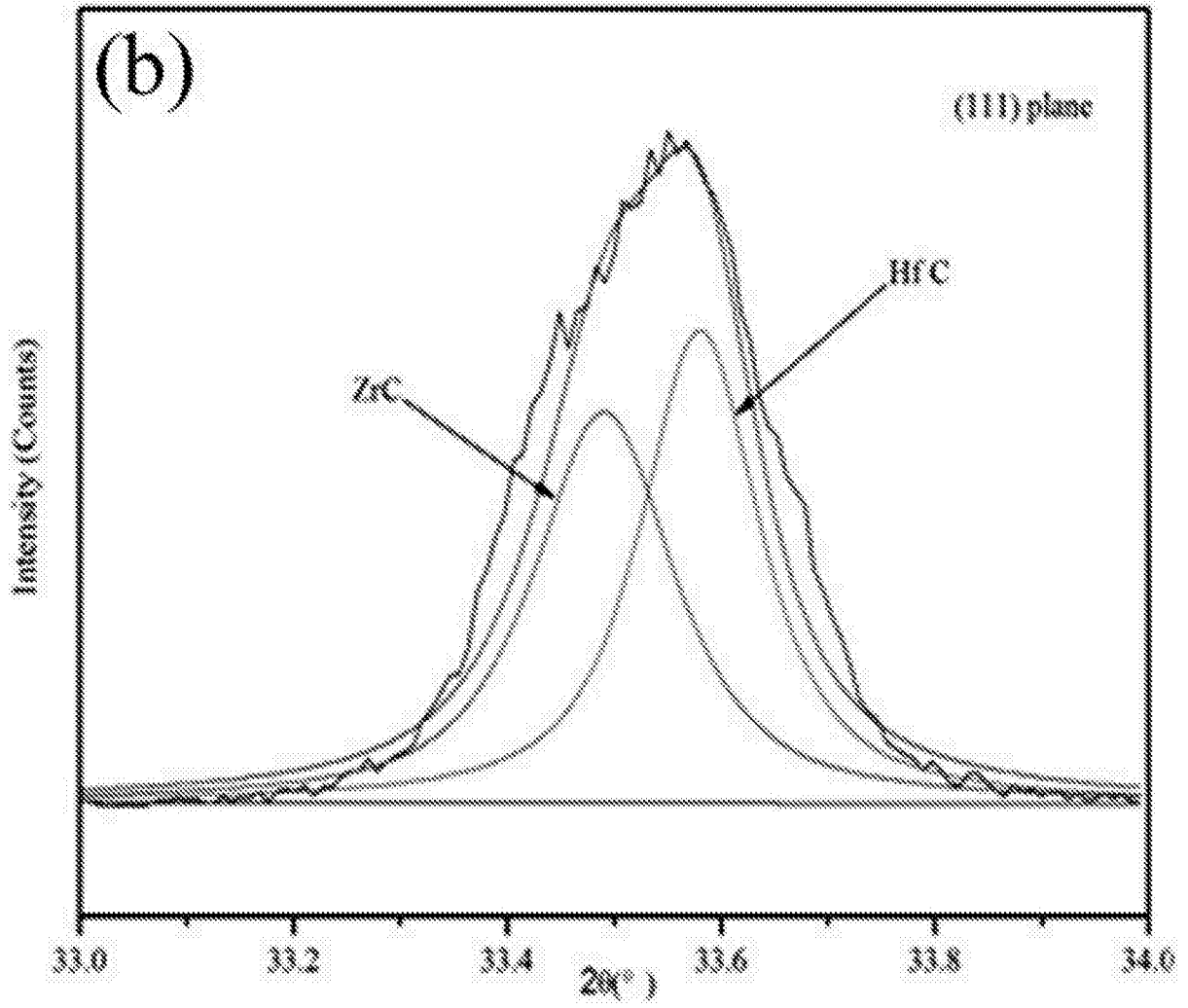


图3b

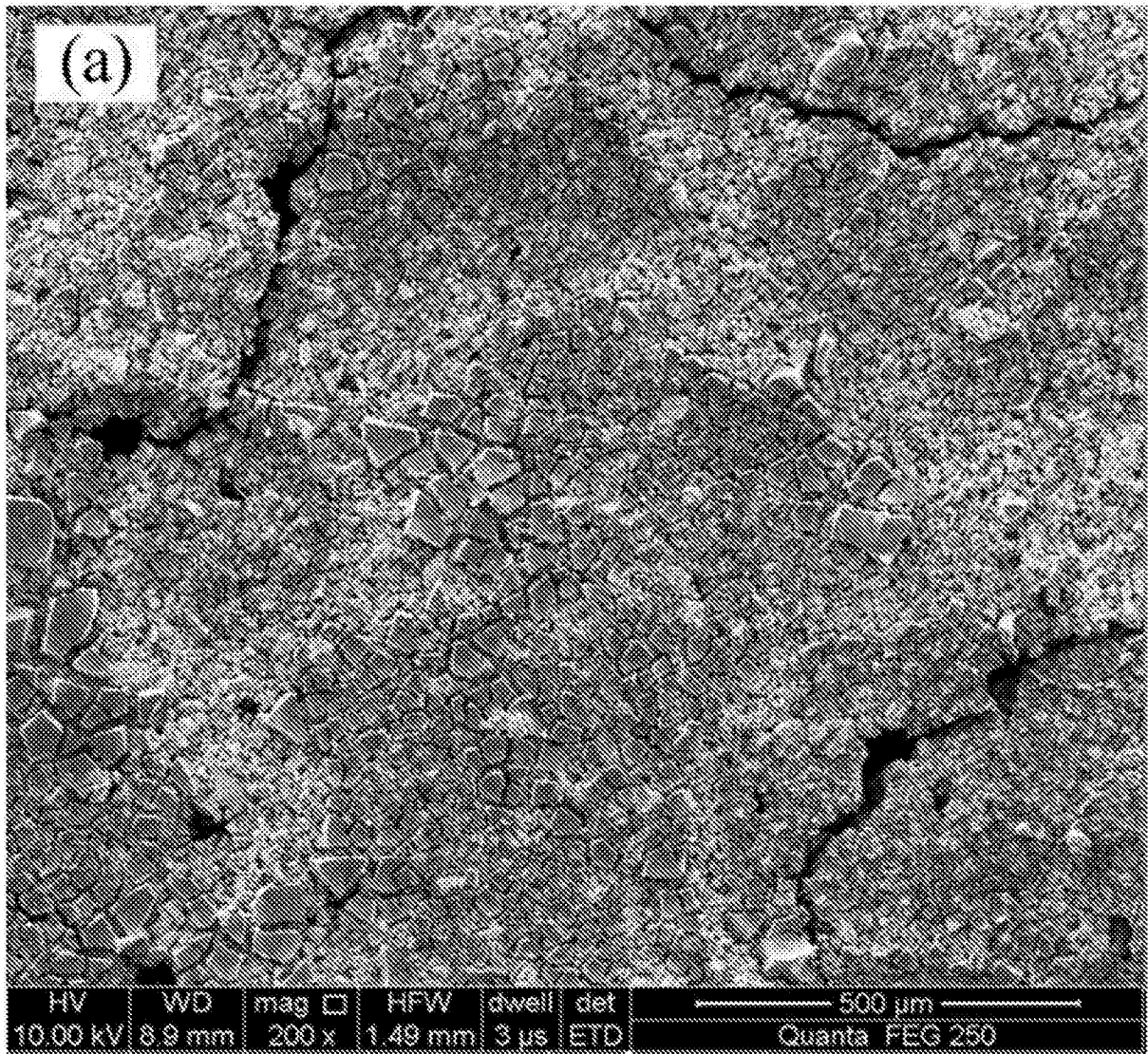


图4a

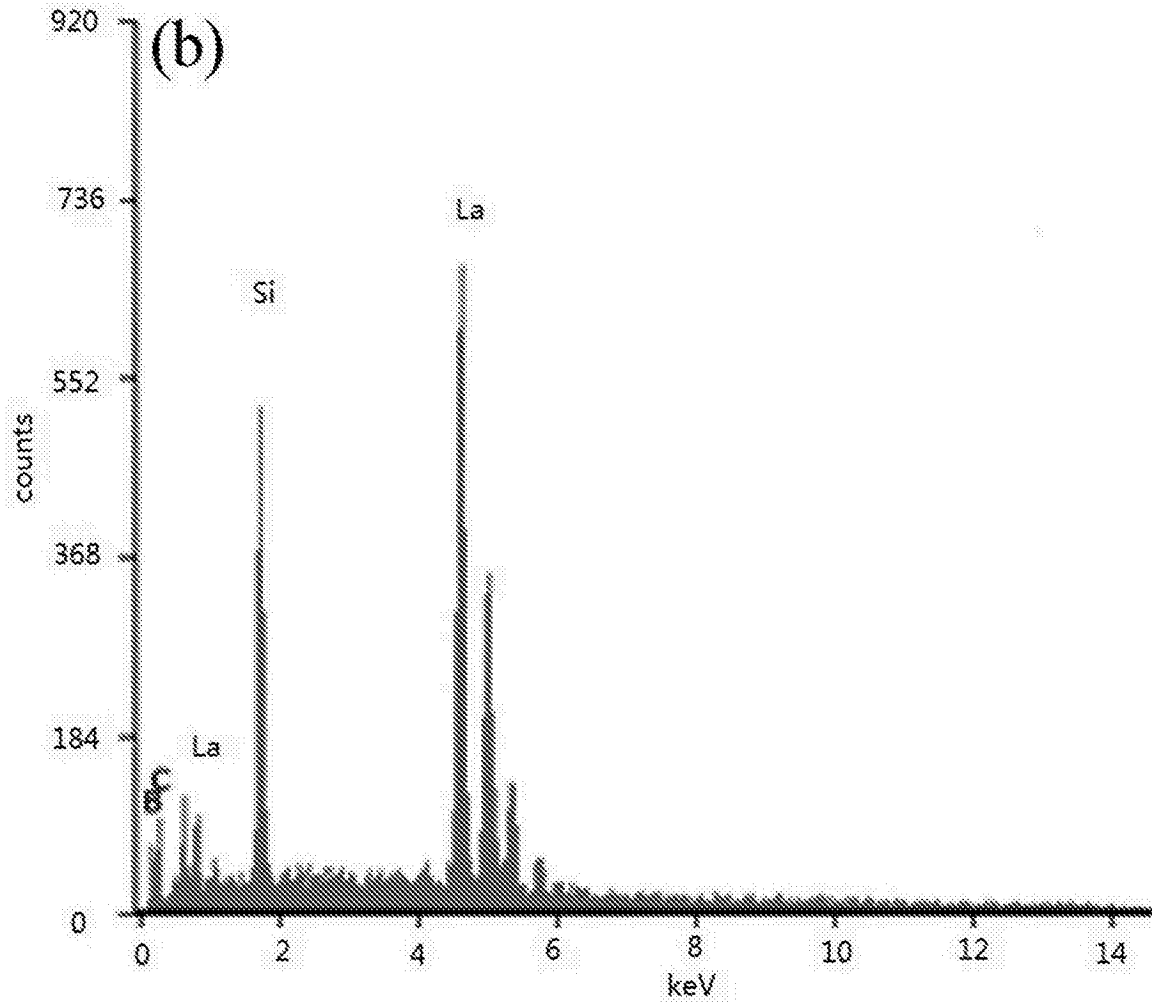


图4b

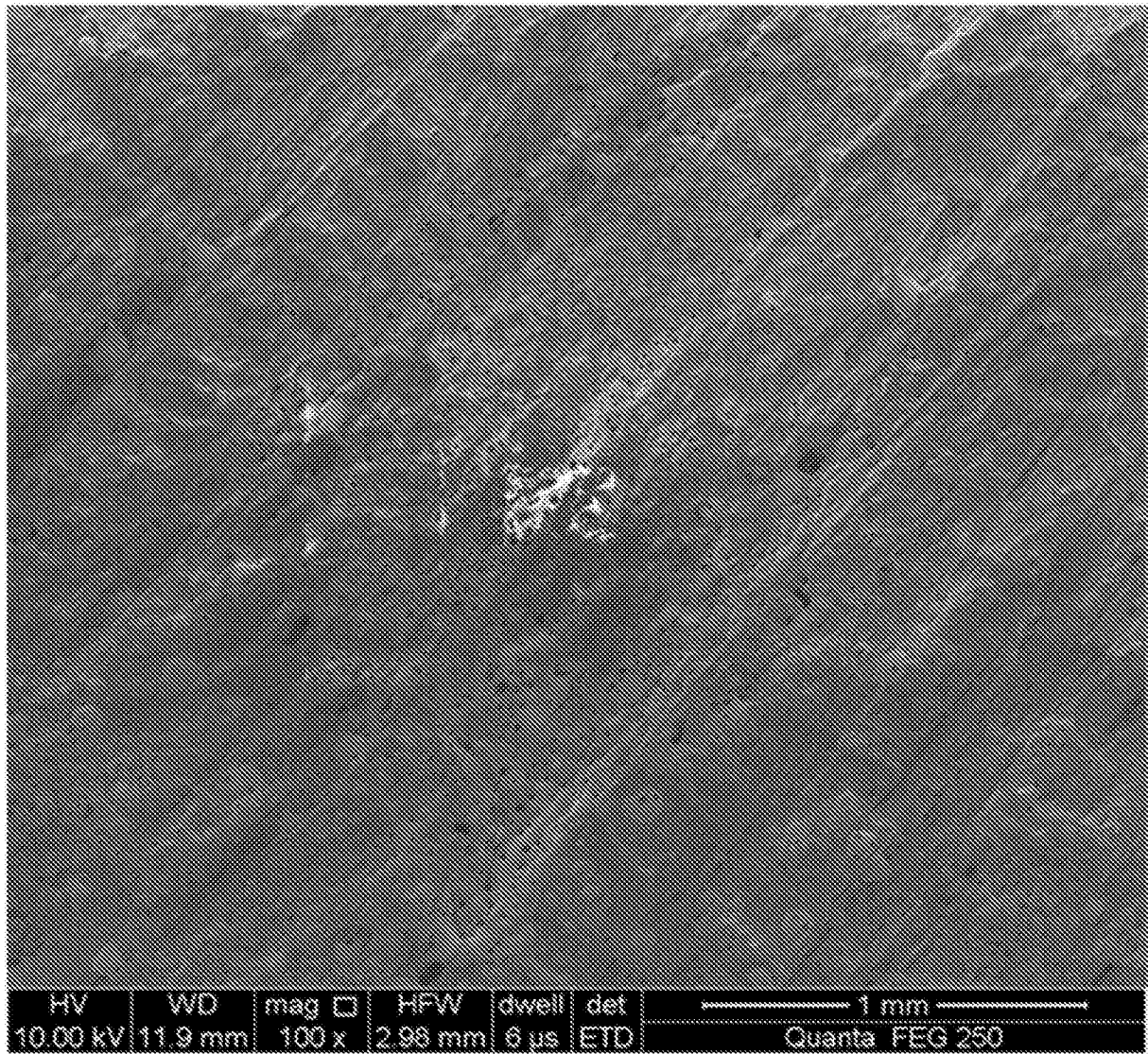


图5a

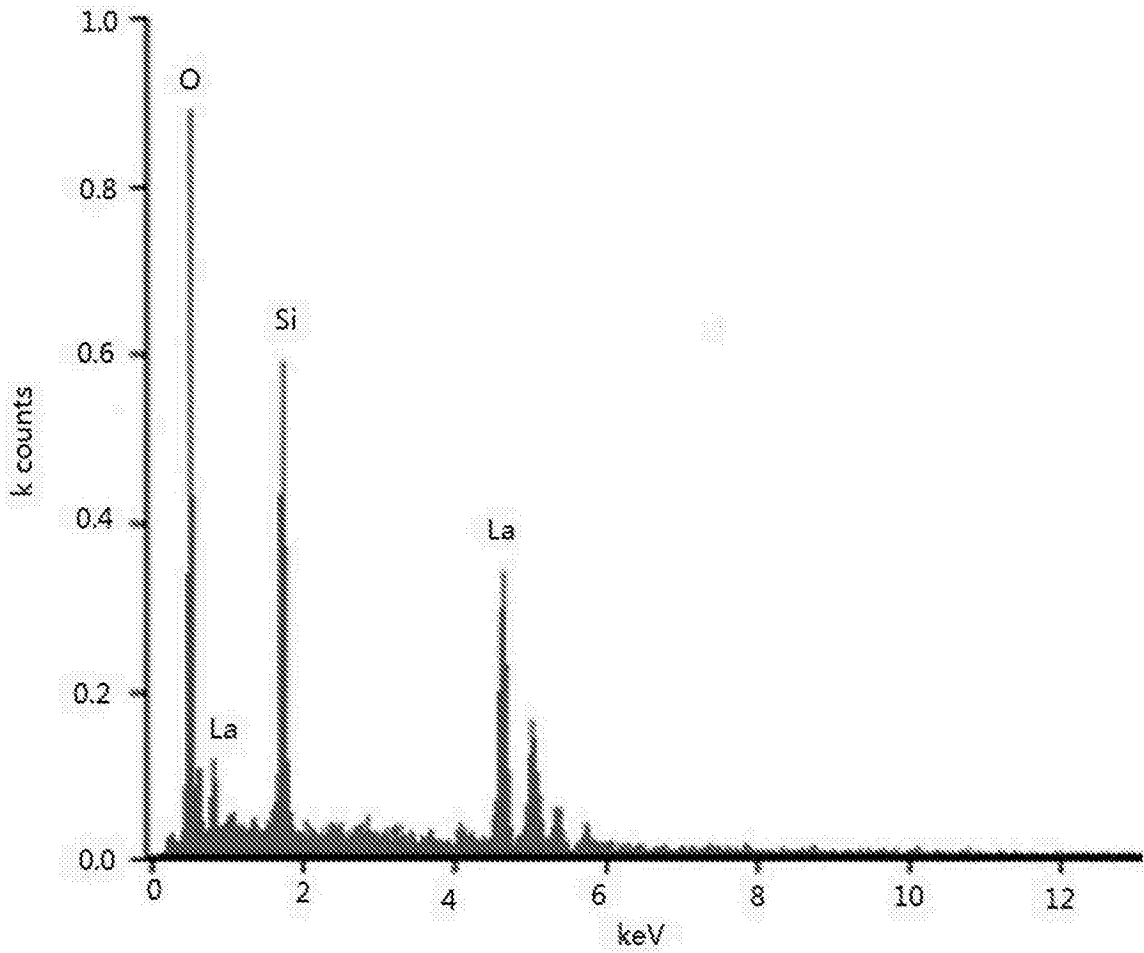


图5b