



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115012012 B

(45) 授权公告日 2024. 02. 09

(21) 申请号 202210823147.5

(22) 申请日 2022.07.13

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115012012 A

(43) 申请公布日 2022.09.06

(73) 专利权人 上海锐畅医疗科技有限公司
地址 201706 上海市青浦区重固镇崧建路9
弄1号楼3层363室

(72) 发明人 李伟 邵国森

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569
专利代理师 赵琪

(51) Int. Cl.
G25D 5/34 (2006.01)
G25D 5/50 (2006.01)
G25D 21/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 113122831 A, 2021.07.16

CN 113180819 A, 2021.07.30

CN 113599580 A, 2021.11.05

CN 111663159 A, 2020.09.15

CN 114717634 A, 2022.07.08

CN 111850539 A, 2020.10.30

CN 110453262 A, 2019.11.15

JP 2003328155 A, 2003.11.19

JP 2019063958 A, 2019.04.25

孙铎.三价铬体系Cr-Al2O3纳米复合电沉积
的研究.中国优秀硕士学位论文全文数据库工程
科技I辑.2012, B015-13.

张根吉 等.PTFE掺杂对三价铬复合涂层的
组织和力学性能的影响.功能材料.2019, 11079-
11083, 11088.

审查员 阮斌

权利要求书1页 说明书6页 附图7页

(54) 发明名称

一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层
及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于材料技术领域,具体涉及一种医
用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层及其制备方
法。本发明提供的氧化铝掺杂复合涂层包括Cr、
Al₂O₃和PTFE。本发明通过将Al₂O₃均匀掺杂至涂
层中,产生了细晶强化的作用,使涂层的结构更
加致密,增强涂层的硬度和耐磨性能,同时,PTFE
的引入,会使得制备得到的涂层在摩擦过程中,
产生一层润滑膜,由此提高涂层的抗粘连性。

1. 一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层,其特征在于,所述氧化铝掺杂复合涂层包括Cr、 Al_2O_3 和PTFE;

所述的氧化铝掺杂复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

将基材进行预处理,得到预处理后的基材;

以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,得到所述氧化铝掺杂复合涂层;

所述镀液包括三价铬硬铬工作液、 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液;

所述镀液中 Al_2O_3 粒子的质量浓度为0.5~3g/L;

所述PTFE乳液和的三价铬硬铬工作液的体积比为1.25:100;

所述电镀的温度为40~50℃,时间为15~25min,电流密度为30~40A/dm²;

所述预处理为依次进行抛光处理、超声清洗、除油处理和酸洗;所述除油处理的温度为70~80℃,时间为10~15min;

所述酸洗的试剂包括盐酸;所述酸洗试剂的体积浓度为40~60%,所述酸洗的时间为3~5min;

所述电镀后,还包括对电镀所得涂层进行热处理;所述热处理的温度为180~220℃,时间为50~70min;

所述基材为不锈钢材质。

2. 根据权利要求1所述的氧化铝掺杂复合涂层,其特征在于,所述氧化铝掺杂复合涂层的厚度为3~4μm。

一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料技术领域,具体涉及一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着医疗技术的不断发展,以高频手术器为主的复合型电外科设备也有了相应的发展。在这些医疗器械与人体组织接触的过程中产生的组织热效应虽然能切割止血,但是也使组织焦痂碳化,粘附在电刀刀头上,影响医疗工作的推进。因此,刀头的切割效果、抗粘连与耐磨损性能需要重视。

[0003] 电镀是表面改性的一种表面处理技术,不同的涂层应用于材料表面以满足不同的性能要求,因此电镀已经广泛地应用于医疗器械、工业生产和科学研究的各个领域。目前电镀涂层常用的电镀液为BSC12型三价铬硬铬电镀溶液,利用该电镀液电镀得到的纯Cr涂层虽然解决了涂层与基底结合力较差的问题,但是耐磨、抗粘连性需要进一步提高。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供了一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层及其制备方法,本发明提供的复合涂层具有良好的耐磨性和抗粘连性。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供了一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层,所述氧化铝掺杂复合涂层包括Cr、 Al_2O_3 和PTFE。

[0006] 优选地,所述氧化铝掺杂复合涂层的厚度为3~4 μm 。

[0007] 本发明还提供了上述所述的氧化铝掺杂复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 将基材进行预处理,得到预处理后的基材;

[0009] 以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,得到所述氧化铝掺杂复合涂层;

[0010] 所述镀液包括三价铬硬铬工作液、 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液。

[0011] 优选地,所述镀液中 Al_2O_3 粒子的质量浓度为0.5~3g/L。

[0012] 优选地,所述PTFE乳液和的三价铬硬铬工作液的体积比为1.25:100。

[0013] 优选地,所述电镀的温度为40~50 $^{\circ}C$,时间为15~25min,电流密度为30~40A/ dm^2 。

[0014] 优选地,所述预处理为依次进行抛光处理、超声清洗、除油处理和酸洗。

[0015] 优选地,所述除油处理的温度为70~80 $^{\circ}C$,时间为10~15min。

[0016] 优选地,所述酸洗的试剂包括盐酸;所述酸洗试剂的体积浓度为40~60%,所述酸洗的时间为3~5min。

[0017] 优选地,所述电镀后,还包括对电镀所得涂层进行热处理;所述热处理的温度为180~220 $^{\circ}C$,时间为50~70min。

[0018] 本发明提供了一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层,所述氧化铝掺杂复合涂层包括Cr、 Al_2O_3 和PTFE。本发明通过将 Al_2O_3 均匀掺杂至涂层中,产生了细晶强化的作用,使

涂层的结构更加致密,增强涂层的硬度和耐磨性能;同时,PTFE的引入,使得涂层在摩擦过程中,产生一层润滑膜,由此提高涂层的抗粘连性。

[0019] 本发明还提供了上述技术方案所述的氧化铝掺杂复合涂层的制备方法,包括以下步骤:将基材进行预处理,得到预处理后的基材;以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,得到所述氧化铝掺杂复合涂层;所述镀液包括三价铬硬铬工作液、 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液。本发明提供的制备方法具有工艺简单、沉积速度快、结合强度好的优点。

附图说明

- [0020] 图1是实施例1~7制备的涂层1~7的XRD谱图;
- [0021] 图2~8分别为实施例1~7制备的涂层1~7的SEM图;
- [0022] 图9是实施例1~7制备的涂层1~7的显微硬度图;
- [0023] 图10是实施例1~7制备的涂层1~7的摩擦系数曲线图;
- [0024] 图11是实施例1~7制备的涂层1~7的耐磨性曲线图;
- [0025] 图12是实施例1和实施例5制备得到的涂层在不同热处理温度下的显微硬度影响曲线图;
- [0026] 图13是实施例5制备得到的涂层的表面能谱图;
- [0027] 图14是实施例5制备得到的涂层的SEM截面图。

具体实施方式

[0028] 本发明提供了一种医用金属基材用氧化铝掺杂复合涂层,所述氧化铝掺杂复合涂层包括Cr、 Al_2O_3 和PTFE。

[0029] 在本发明中,所述氧化铝掺杂复合涂层的厚度优选为3~4 μm ,更优选为3.2~3.5 μm 。

[0030] 本发明还提供了上述所述氧化铝掺杂复合涂层的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 将基材进行预处理,得到预处理后的基材;

[0032] 以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,得到所述氧化铝掺杂复合涂层。

[0033] 所述镀液包括三价铬硬铬工作液、 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液。

[0034] 在本发明中,所述基材优选为不锈钢材质。

[0035] 在本发明中,所述预处理优选为依次进行抛光处理、超声清洗、除油处理和酸洗。

[0036] 本发明对所述抛光处理不做具体限定,采用本领域技术人员熟知的操作即可。在本发明中,所述超声清洗的试剂优选包括丙酮,所述超声清洗的功率优选为80~100W,更优选为90W;所述超声清洗的时间优选为25~35min,更优选为30min。在本发明中,所述除油处理的试剂优选为NaOH、 Na_2CO_3 和 Na_3PO_4 的混合溶液;所述混合溶液中NaOH的浓度优选为20g/L, Na_2CO_3 的浓度优选为30g/L, Na_3PO_4 的浓度优选为30g/L。在本发明中,所述除油处理的温度优选为70~80 $^{\circ}C$,更优选为75 $^{\circ}C$;所述除油处理的时间优选为10~15min,更优选为12~13min。在本发明中,所述酸洗的试剂优选包括盐酸,所述酸洗的试剂的体积浓度优选为40~60%,更优选为50%;在本发明中,所述酸洗的温度优选为室温;时间优选为3~5min,更优选为4min。在本发明中,所述酸洗优选为将基体浸泡于酸洗试剂中。

[0037] 得到预处理后的基材后,本发明以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,得到所

述氧化铝掺杂复合涂层。

[0038] 在本发明中,所述镀液优选包括三价铬硬铬工作液、 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液。在本发明中,所述三价铬硬铬工作液优选包括 $23 \sim 27\text{g/LCr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $50\text{g/LNa}_2\text{SO}_4$ 、 $60\text{g/LAl}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 20g/L 催化剂、 120g/L 缓冲剂、 35g/L 复合配位剂,本发明实施例中,所述三价铬硬铬工作液优选购自北京蓝丽科技中心。

[0039] 本发明中,所述镀液优选自制得到,所述镀液的制备方法为在三价铬硬铬工作液中添加 Al_2O_3 粒子和PTFE乳液,超声混合均匀即可。

[0040] 在本发明中,所述镀液中 Al_2O_3 粒子的质量浓度优选为 $0.5 \sim 3\text{g/L}$,更优选为 $1 \sim 2\text{g/L}$ 。所述PTFE乳液和三价铬硬铬工作液的体积比优选为 $1.25:100$ 。

[0041] 在本发明中,所述电镀的温度优选为 $40 \sim 50^\circ\text{C}$,更优选为 45°C ;时间优选为 $15 \sim 25\text{min}$,更优选为 20min ;电流密度优选为 $30 \sim 40\text{A/dm}^2$,更优选为 35A/dm^2 。

[0042] 所述电镀后,本发明优选还包括将电镀所得涂层进行热处理。

[0043] 在本发明中,所述热处理的温度优选为 $180 \sim 220^\circ\text{C}$,更优选为 200°C ,时间优选为 $50 \sim 70\text{min}$,更优选为 60min 。

[0044] 下面将结合本发明中的实施例,对本发明中的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0045] 本发明实施例中所用的仪器如下:

[0046] D8Advance型X射线衍射仪,德国Bruker公司;

[0047] QuantaFEG450型扫描电子显微镜,美国FEI公司;

[0048] NANO Indenter G200型纳米压痕仪,美国安捷伦科技公司;

[0049] HSR-2M往复摩擦磨损试验机,兰州中科凯华科技开发有限公司;

[0050] WS-2005涂层自动划痕仪,兰州中科凯华科技开发有限公司;

[0051] 高频整流机,深圳市富顺泰科技有限公司;

[0052] DHG 101-COB型箱式炉,沪越仪器设备厂;

[0053] XP6分析天平,瑞士METTLER TOLEDO公司。

[0054] 实施例1

[0055] 将不锈钢基体(长为 40mm ,宽为 40mm ,厚度为 0.3mm)放入含有 100mL 丙酮的烧杯中,进行超声清洗 10min ,功率设置为 90W ;然后对基体进行除油,除油的试剂为:浓度为 20g/LNaOH 、 30g/L 的 Na_2CO_3 和 30g/L 的 Na_3PO_4 的混合溶液;除油温度为 70°C ,时间为 10min ;再利用体积分数 40% 的盐酸对基材进行酸洗活化 4min ,得到预处理后的基材。

[0056] 镀液的制备:

[0057] 在 1L 三价铬硬铬工作液中添加 12.5mL PTFE乳液,超声混合均匀即可。

[0058] 在磁力搅拌器慢速搅拌的条件下,以镀液在预处理后的基材表面进行电镀,电镀的温度为: 45°C ,电流密度为 35A/dm^2 ,沉积时间为 20min ,得到所述氧化铝掺杂复合涂层,记为涂层1。

[0059] 实施例2

[0060] 本实施例与实施例1的区别仅仅在于:在 1L 三价铬硬铬工作液还添加 $0.5\text{gAl}_2\text{O}_3$ 粒

子,得到涂层2。

[0061] 实施例3

[0062] 本实施例与实施例2的区别仅仅在于:镀液中 Al_2O_3 的浓度为1g/L,得到涂层3。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例与实施例2的区别仅仅在于:镀液中 Al_2O_3 的浓度为1.5g/L,得到涂层4。

[0065] 实施例5

[0066] 本实施例与实施例2的区别仅仅在于:镀液中 Al_2O_3 的浓度为2.0g/L,得到涂层5。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例与实施例2的区别仅仅在于:镀液中 Al_2O_3 的浓度为2.5g/L,得到涂层6。

[0069] 实施例7

[0070] 本实施例与实施例2的区别仅仅在于:镀液中 Al_2O_3 的浓度为3.0g/L,得到涂层7。

[0071] 本发明对实施例1~7制备得到的涂层1~7的XRD谱图进行了测定,测定结果见图1,从图1可以看出,不同 Al_2O_3 浓度下的涂层的图谱形状相似,在电镀过程中保持电流密度、电镀时间、PTFE浓度、pH值和温度不变的情况下,制备出不同 Al_2O_3 浓度的涂层的XRD谱线在 $2\theta=44.3^\circ$ 处均出现了Cr的衍射峰。根据XRD图谱,随着镀液中 Al_2O_3 浓度的不断增大,涂层的衍射峰强度先增强然后减弱,也就是说,涂层的晶体强度是先增大然后减小。在 Al_2O_3 浓度为2.0g/L时,三价铬的衍射峰最强,其它 Al_2O_3 浓度的三价铬衍射峰强度相对较弱,表明电镀涂层中形成的Cr相结晶性更好;但在XRD图中并未观察到PTFE和 Al_2O_3 的衍射峰,这是因为涂层中的PTFE和 Al_2O_3 纳米颗粒的含量较小。

[0072] 图2~8为本发明制备得到的涂层1~7的SEM图。由图2~8可知,当三价铬镀液中 Al_2O_3 颗粒浓度在0~2.0g/L之间时,涂层中包裹着 Al_2O_3 粒子和PTFE粒子,并且随着 Al_2O_3 粒子的逐渐增加, Al_2O_3 粒子在涂层中的嵌入量不断增多,在涂层中愈发均匀弥散分布,而PTFE粒子嵌入量逐渐降低,随着 Al_2O_3 浓度的继续增大,在电镀过程中, Al_2O_3 粒子嵌入涂层的几率就增加,从而进入电镀涂层表面的 Al_2O_3 粒子的量也增加,当 Al_2O_3 微粒进入电镀涂层表面的速率等于 Al_2O_3 粒子嵌入镀层的速率时,涂层中的 Al_2O_3 微粒达到最高值,也即 Al_2O_3 微粒浓度为2.0g/L时,涂层中 Al_2O_3 粒子复合量达到最优,并且可以看到此时涂层表面平整,并无明显裂纹。随着 Al_2O_3 粒子的进一步增多,即从浓度2.0g/L增加到3.0g/L时,涂层中 Al_2O_3 粒子的复合量开始减少,这是由于在该浓度下, Al_2O_3 粒子太多使得粒子移动过程中碰撞加剧, Al_2O_3 和PTFE粒子在三价铬镀液中发生聚合沉降,并不呈现悬浮均匀状态,而是胶体状,阻碍了粒子向阴极移动,粒子在涂层表面的吸附量减少,复合量不再增加,甚至下降,使涂层表面的质量逐渐下降,外观变差,如图7~8所示,复合涂层出现明显裂纹。

[0073] 本发明对实施例1~7制备得到的涂层1~7的显微硬度进行测定,并拟合成曲线,如图9所示,从图9的曲线中可以看出,随着 Al_2O_3 粒子浓度的增大,涂层的硬度先升高后减小。复合涂层的硬度与其中第二相粒子的含量以及分布状态有关,也即由涂层中 Al_2O_3 和PTFE颗粒所影响。当三价铬镀液中 Al_2O_3 浓度从0g/L增加到2.0g/L时,随着 Al_2O_3 添加到三价铬镀液中,涂层的硬度增大,这是因为 Al_2O_3 粒子的硬度较高,镀液中 Al_2O_3 粒子进入涂层表面,嵌入其中,涂层中的 Al_2O_3 含量增多,PTFE颗粒含量减少, Al_2O_3 和PTFE颗粒均匀分布于涂层中,从而产生了细晶强化的作用,使涂层的结构更加致密,即 Al_2O_3 浓度在2.0g/L时,涂层硬度达到最大值。从浓度2.0g/L增加到3.0g/L时,随着 Al_2O_3 颗粒的进一步增多,此时镀液中

Al_2O_3 颗粒过多,阴极镀层析氢反应产生大量气泡,镀层表面的氢未能全部逸出,增大了镀层的内应力,镀层表面出现了裂纹,降低了涂层的外观质量,硬度也下降。

[0074] 本发明对实施例1~7制备得到的涂层1~7的摩擦系数进行测定,并拟合成摩擦系数曲线,如图10所示,从图10可知:随着 Al_2O_3 浓度的增大,涂层的摩擦系数一直升高,润滑性能下降。涂层的摩擦系数受PTFE颗粒的影响较为明显,由于PTFE颗粒具有非常低的摩擦系数,在摩擦磨损过程中可以形成均匀的润滑膜。从 Al_2O_3 浓度0g/L增加到2.0g/L时,三价铬镀液中 Al_2O_3 纳米粒子的悬浮量相应地增加,从而使涂层表面 Al_2O_3 粒子吸附量增大,复合涂层中的PTFE颗粒的复合量逐渐降低,镀层的摩擦系数升高的较缓慢,这是因为在电镀过程中,随着 Al_2O_3 粒子浓度的增大,通过搅拌把 Al_2O_3 颗粒送到镀件表面的越多, Al_2O_3 颗粒被嵌入涂层的几率增大,对PTFE粒子的嵌入产生了影响,使镀件表面吸附PTFE粒子比例下降,所以涂层中PTFE粒子逐渐降低。当三价铬镀液中的 Al_2O_3 浓度进一步增加时,此时,镀液中的 Al_2O_3 颗粒的浓度过高,在电镀过程中, Al_2O_3 颗粒碰撞加剧,复合镀液的稳定性显著下降, Al_2O_3 和PTFE纳米颗粒难以保持均匀和稳定的悬浮状态,从而降低了镀液中PTFE的有效浓度,润滑性能进一步下降,摩擦系数增大。

[0075] 本发明对实施例1~7制备得到的涂层1~7的耐磨性进行测定,并拟合成磨损特性曲线,见图11。从图11可知,随着三价铬镀液中 Al_2O_3 含量的升高,涂层的磨损量先降低后升高,耐磨性先增大后减小。这是因为涂层的耐磨性能受涂层的硬度和摩擦系数影响较大。当 Al_2O_3 的浓度在0~2.0g/L时,涂层的硬度增大,摩擦系数虽然上升但仍维持在较低的水平,故此时镀层的抗剪切强度增高,抗耐磨能力增大,在 Al_2O_3 的浓度为2.0g/L达到最佳值。随着 Al_2O_3 的浓度继续增加,在 Al_2O_3 的浓度2.0~3.0g/L时,镀液的稳定性降低。由图3~4可知,在 Al_2O_3 的浓度2.0~3.0g/L时,涂层的硬度减小,摩擦系数上升的较大,且产生了裂痕,因此,涂层的抗剪切强度下降,耐磨性能降低。

[0076] 对实施例1和实施例5制备得到的涂层分别在50℃、100℃、150℃、200℃、250℃下进行热处理,保温时间为60min,随炉内冷却,然后对其所得到的涂层进行显微硬度的测定,并拟合成曲线,见图12。由图12可知,未加入 Al_2O_3 粒子时的涂层,随着热处理温度的不断升高,硬度不断升高,且上升的速度较快,这是因为在热处理过程中涂层有碳化物析出,并且涂层会发生晶化的现象,这种现象会使晶化后粒子之间存在的晶界阻止晶体位错的滑移,从而导致涂层的显微硬度的上升,并且涂层的硬度在200℃出现极大值。之后,随着温度的进一步升高,涂层的硬度出现了下降,这可能是由于镀层的晶粒长大和涂层内的氧化物聚集所致。 Al_2O_3 浓度为2.0g/L的涂层显微硬度的变化趋势与0g/L Al_2O_3 粒子的三价铬复合涂层基本一致,都是随着热处理温度的不断升高,显微硬度先增大并在200℃出现极大值,然后降低。但不同的是,2.0g/L Al_2O_3 浓度的涂层显微硬度上升的幅度明显较小,硬度上升了4GPa不到,这是因为涂层中随着 Al_2O_3 粒子的加入,由于 Al_2O_3 颗粒的钉扎作用而造成 Al_2O_3 粒子周边的晶格畸变,从而阻碍了碳化物的扩散,其碳化物生成速率也较慢,相比于未加入 Al_2O_3 粒子的涂层,其硬度随温度的上升速率也会相应减慢。因此, Al_2O_3 粒子的加入在一定程度上提升了涂层的热稳定性能。

[0077] 图13是实施例5制备得到的涂层的表面能谱图;从图13可知:存在F、C、O、Al、Cr五种元素,F和Al元素的含量较小,说明复合涂层中进入PTFE和 Al_2O_3 的复合量较少,这与XRD的图未检测到PTFE和 Al_2O_3 相一致。

[0078] 图14是实施例5制备得到的涂层的SEM截面图;从图14可知:以观察到在电镀三价铬的过程中,当在镀液中掺杂的 Al_2O_3 量为 2.0g/L 、PTFE浓度为 12.5ml/L 、电流密度为 35A/dm^2 、PH值约为 2.0 、温度为 45°C 、沉积时间为 20min 时,所述合涂层的厚度为 $3.49\mu\text{m}$,且与基质紧密结合。

[0079] 以上实施例,通过对比不同 Al_2O_3 掺杂对涂层的微观结构和力学性能的影响,明确了在PTFE的浓度为 12.5ml/L 、电流密度为 35A/dm^2 、pH值为 2.0 、镀液温度为 45°C 、沉积时间为 20min ,在 200°C 下热处理时间 60min 时,涂层的最优 Al_2O_3 掺杂量为 2.0g/L 。在此掺杂量下制备的涂层结构致密,晶粒尺寸均匀,涂层与基体之间结合紧密,表面耐磨损性能最优。

[0080] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

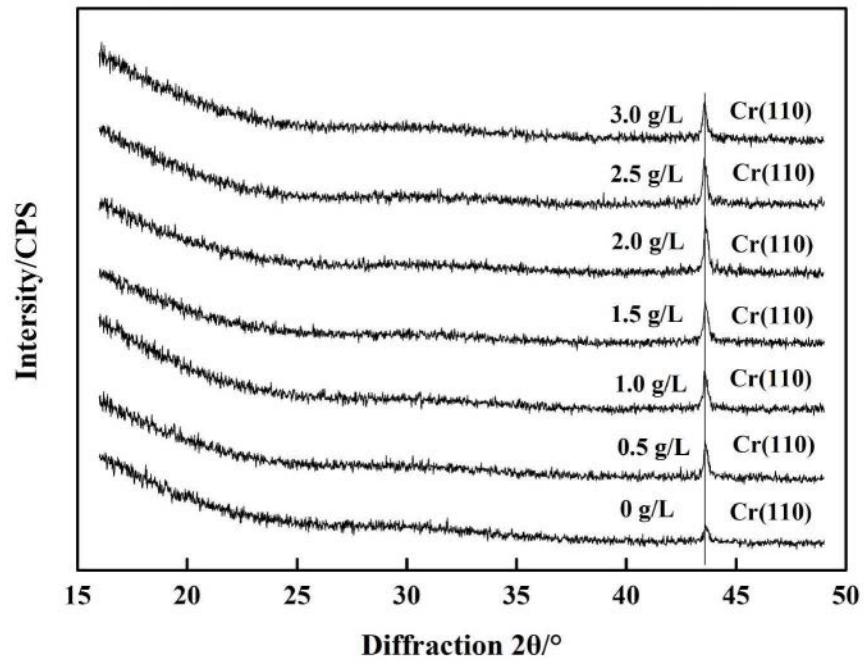


图1

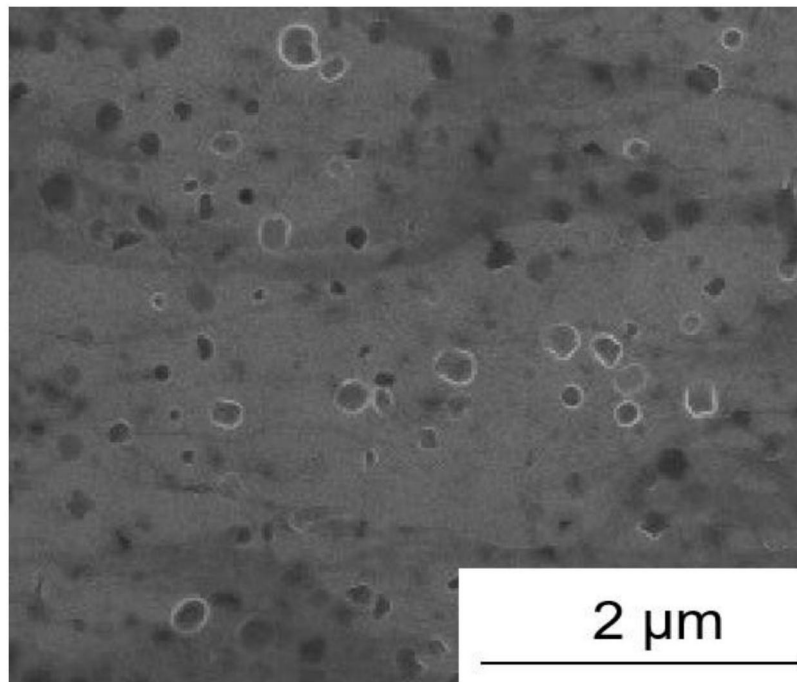


图2

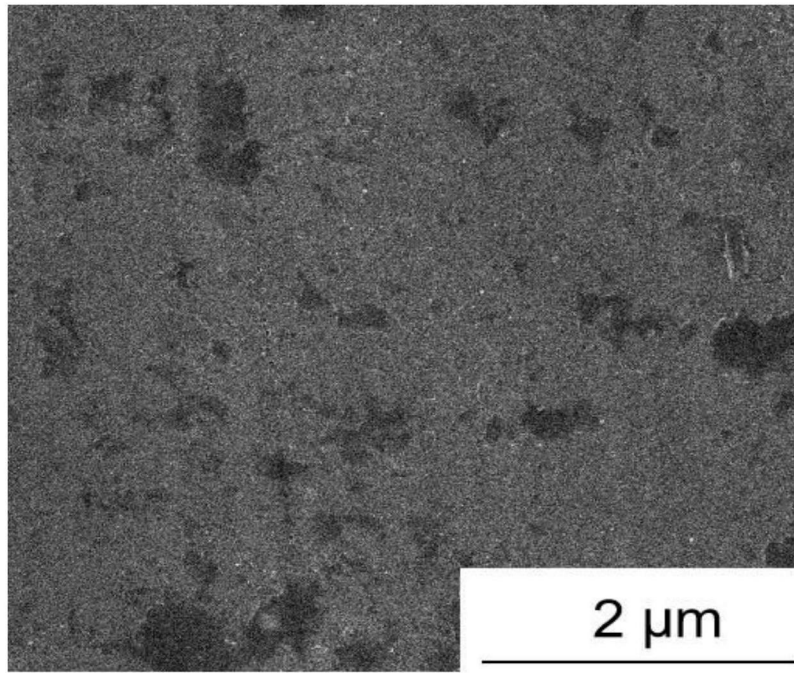


图3

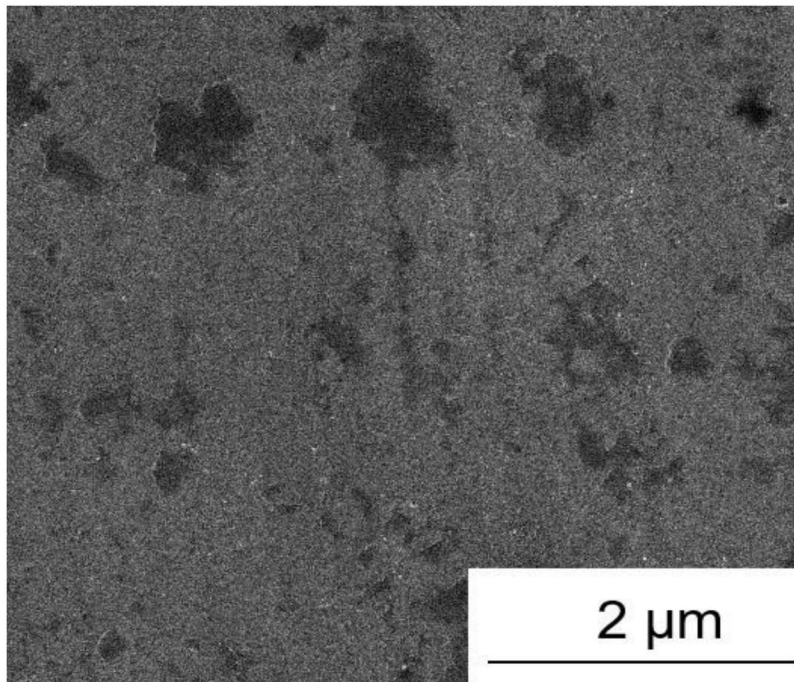


图4

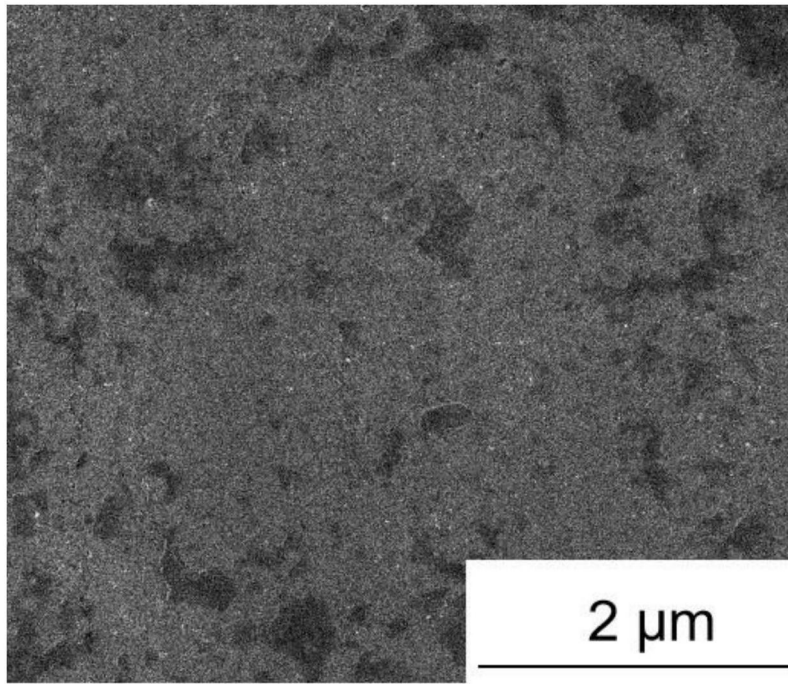


图5

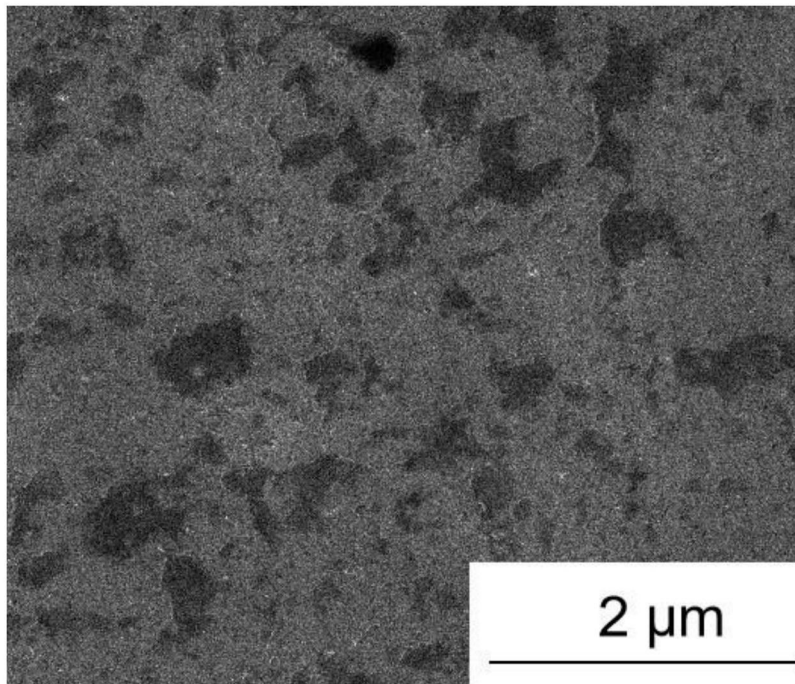


图6

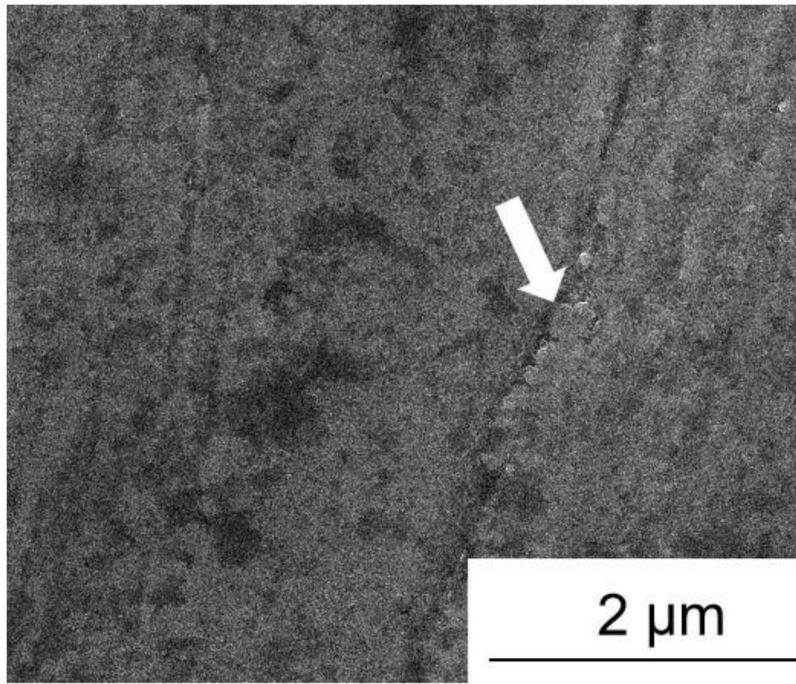


图7

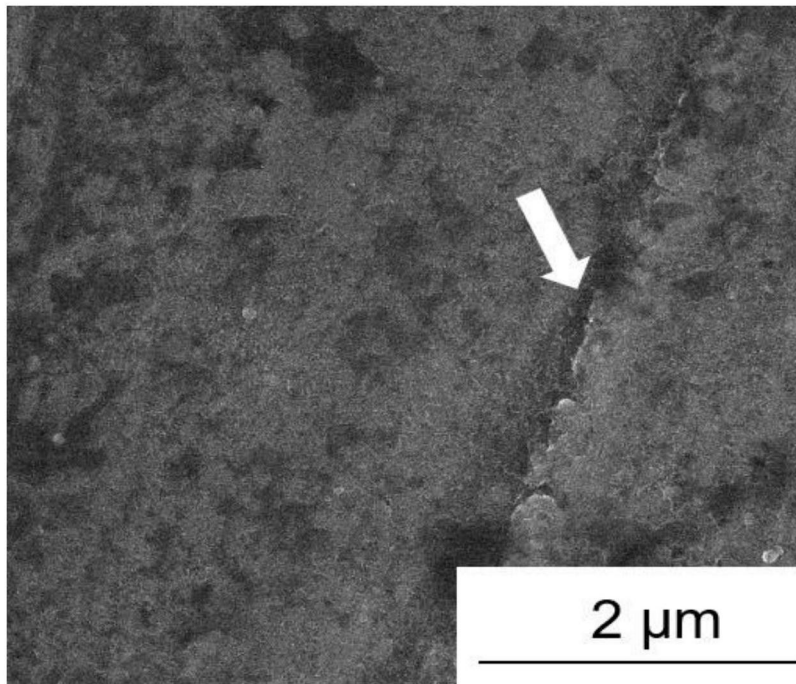


图8

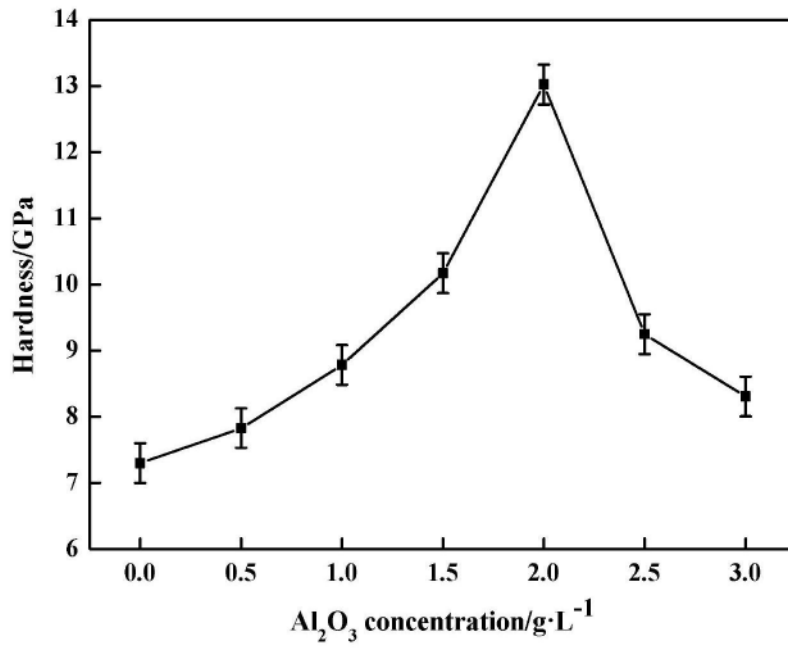


图9

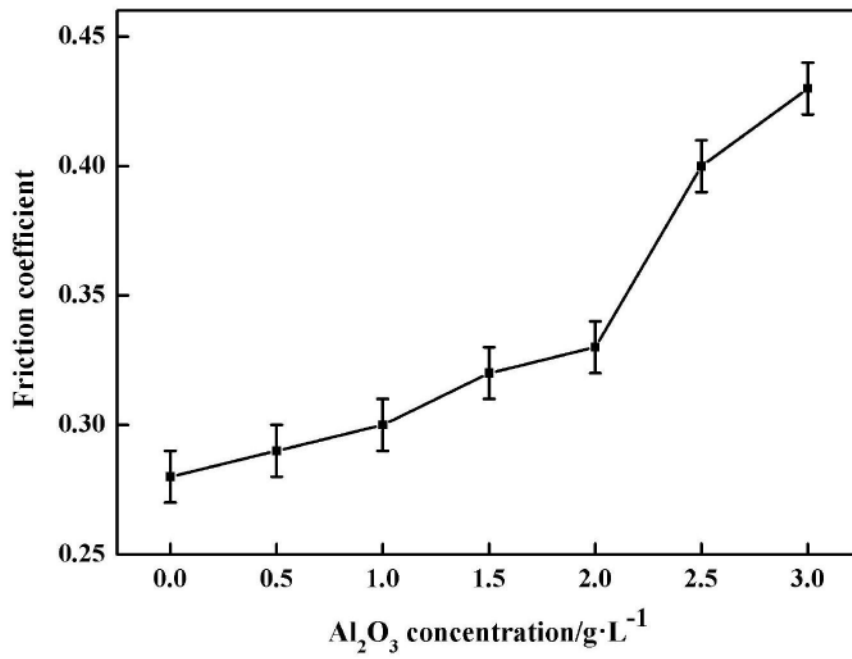


图10

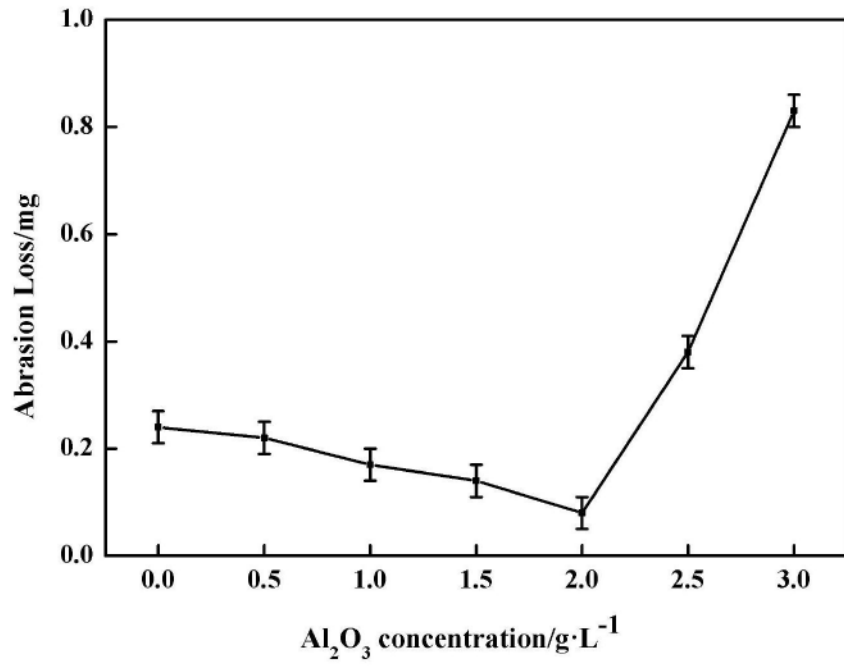


图11

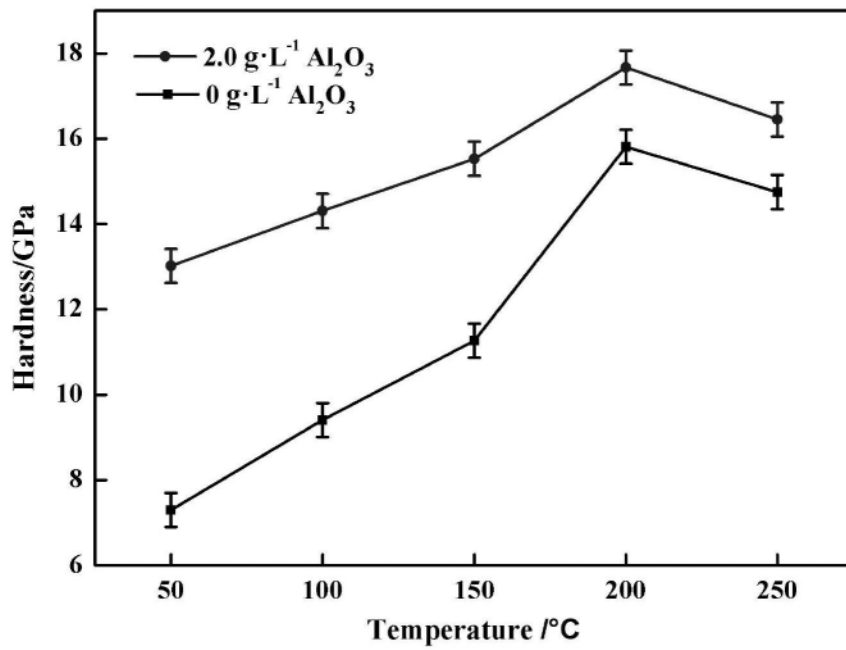


图12

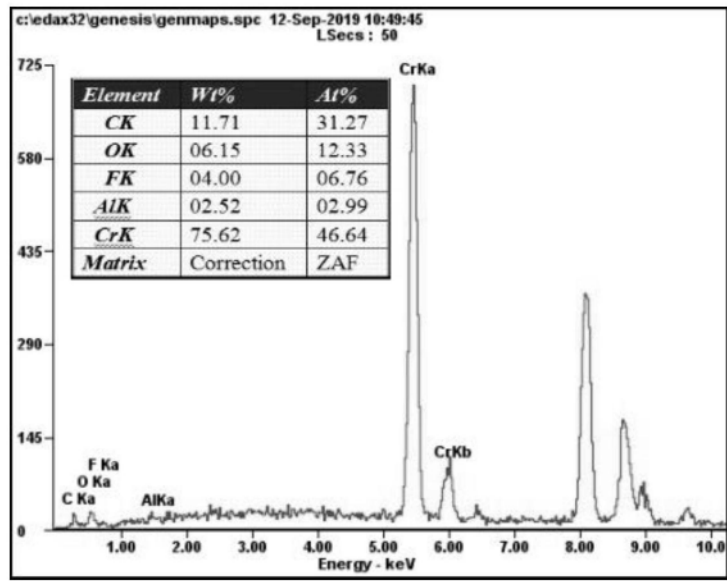


图13

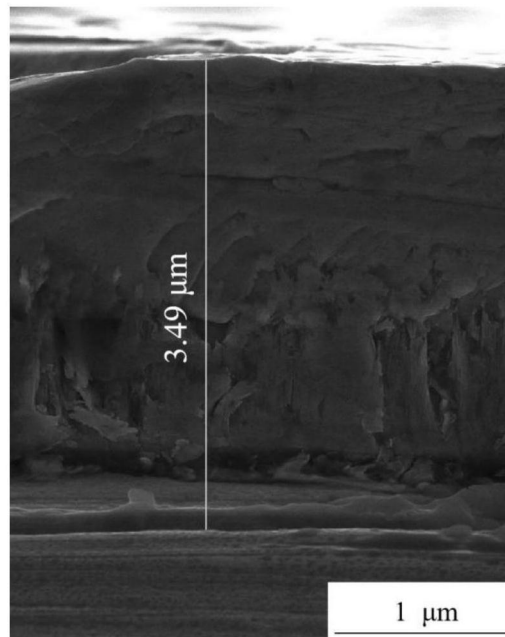


图14