



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114315158 B

(45) 授权公告日 2024.05.17

(21) 申请号 202111601885.7

(22) 申请日 2021.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114315158 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(73) 专利权人 晋城市光机电产业协调服务中心
(晋城市光机电产业研究院)

地址 048000 山西省晋城市金鼎路双创产
业园(光机电加速器)6号楼3层

专利权人 晋城鸿智纳米光机电研究院有限
公司

(72) 发明人 罗恺 成磊 石懿瑾 刘婷婷
袁晓波 鲍亚楠

(74) 专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代
理有限公司 44334

专利代理师 刘鑫

(51) Int. Cl.

C03C 10/04 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

C03C 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110668699 A, 2020.01.10

KR 20180032929 A, 2018.04.02

US 2014223965 A1, 2014.08.14

CN 112608033 A, 2021.04.06

CN 102741186 A, 2012.10.17

CN 112441746 A, 2021.03.05

CN 106365456 A, 2017.02.01

CN 107365083 A, 2017.11.21

CN 108069611 A, 2018.05.25

CN 112010562 A, 2020.12.01

CN 112321162 A, 2021.02.05

CN 1785868 A, 2006.06.14

US 2012135848 A1, 2012.05.31

US 2016060159 A1, 2016.03.03

张皓杰;刘敬肖;单正杰;柳鸣;宁喜亮;李
慧;王新源;王承遇;刘天爽;吴成铁.二硅酸锂微
晶玻璃结构调控及性能.大连工业大学学报
.2019,(第03期),第59-63页. (续)

审查员 周伟

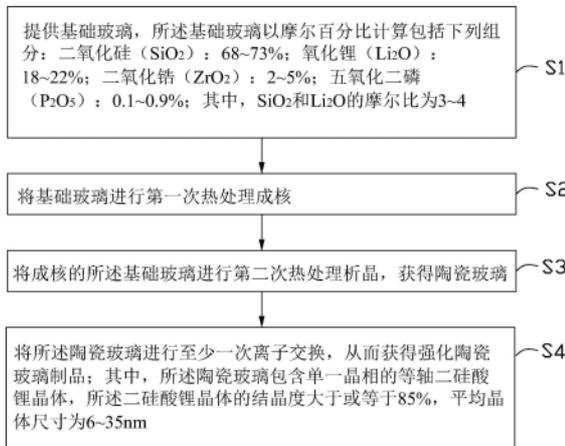
权利要求书2页 说明书12页 附图7页

(54) 发明名称

陶瓷玻璃、强化陶瓷玻璃制品及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种陶瓷玻璃,该陶瓷玻璃包含
单一晶相的等轴二硅酸锂晶体,二硅酸锂晶体的
结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~
35nm,陶瓷玻璃是通过将基础玻璃进行热处理结
晶得到,以摩尔百分比计算,基础玻璃包括下列
组分:SiO₂:68~73%;Li₂O:18~22%;ZrO₂:0.2
~5%;P₂O₅:0.1~0.9%,其中,SiO₂和Li₂O的摩
尔比为3~4.本申请还公开了采用上述陶瓷玻璃
制备的强化陶瓷玻璃制品和制备该强化陶瓷玻
璃制品的方法.本申请通过调整配方制备出一种
具有单一晶相且等轴的纳米级二硅酸锂晶相的
陶瓷玻璃,有效改善陶瓷玻璃的离子交换性和热
压成型加工性。



CN 114315158 B

[接上页]

(56) 对比文件

罗志伟;卢安贤;朱立刚.热处理对二硅酸锂

微晶玻璃结构和强度的影响.材料导报.2009,
(第22期),第65-69页.

1. 一种陶瓷玻璃,其特征在于,所述陶瓷玻璃包含单一晶相的等轴二硅酸锂晶体,所述二硅酸锂晶体的结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~35nm,所述陶瓷玻璃是通过将基础玻璃进行热处理结晶得到,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃包括下列组分:

二氧化硅(SiO_2):68~73%;

氧化锂(Li_2O):18~22%;

二氧化锆(ZrO_2):0.2~5%;

五氧化二磷(P_2O_5):0.1~0.9%;

其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为3~4。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷玻璃,其特征在于,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃还包括下列组分:

碱土金属氧化物:0.1%~1.5%;

碱金属氧化物:0.2%~1.3%;

氧化硼(B_2O_3):0.1%~0.2%;

氧化铝(Al_2O_3):3~7%;

硫酸钠(Na_2SO_4)+炭粉(C):0.1%~0.2%。

3. 一种强化陶瓷玻璃制品,其特征在于,所述陶瓷玻璃制品由如权利要求1或2所述的陶瓷玻璃制成。

4. 根据权利要求3所述的强化陶瓷玻璃制品,其特征在于,所述强化陶瓷玻璃制品的维氏硬度为736~848 kgf/mm^2 ,表面压应力CS为97.4~162.8MPa,表面压缩应力层深度DOL为124~133.7 μm 。

5. 一种强化陶瓷玻璃制品的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

提供基础玻璃,所述基础玻璃以摩尔百分比计算包括下列组分:二氧化硅(SiO_2):68~73%;氧化锂(Li_2O):18~22%;二氧化锆(ZrO_2):0.2~5%;五氧化二磷(P_2O_5):0.1~0.9%;其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为3~4;

将基础玻璃进行第一次热处理成核;

将成核的所述基础玻璃进行第二次热处理析晶,获得陶瓷玻璃;以及

将所述陶瓷玻璃进行至少一次离子交换,从而获得所述强化陶瓷玻璃制品;

其中,所述陶瓷玻璃包含单一晶相的等轴二硅酸锂晶体,所述二硅酸锂晶体的结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~35nm。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃还包括下列组分:

碱土金属氧化物:0.1%~1.5%;

碱金属氧化物:0.2%~1.3%;

氧化硼(B_2O_3):0.1%~0.2%;

氧化铝(Al_2O_3):3~7%;

硫酸钠(Na_2SO_4)+炭粉(C):0.1%~0.2%。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述离子交换在包含钠离子和钾离子的金属熔融盐中进行,其中钠离子与钾离子的摩尔比为2:3,所述离子交换的时间为1-3h。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述将所述陶瓷玻璃进行至少一次离

子交换之前,所述制备方法还包括:

将所述陶瓷玻璃进行去结晶化处理,以使所述陶瓷玻璃的表面形成非晶相层;以及将形成所述非晶相层的所述陶瓷玻璃进行热压成型。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述去结晶化处理在包含钠离子和锂离子的金属熔融盐,其中钠离子与锂离子的摩尔比为3:2,所述去结晶化处理的时间为3-6h。

10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述非晶相层的厚度为1nm~700nm。

陶瓷玻璃、强化陶瓷玻璃制品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及陶瓷玻璃技术领域,尤其涉及一种陶瓷玻璃、强化陶瓷玻璃制品及该强化陶瓷玻璃制品的制备方法。

背景技术

[0002] 现有陶瓷玻璃是通过基础玻璃在热处理过程中受控析晶而成,为了提高陶瓷玻璃的机械性能,通常需要对陶瓷玻璃进行离子交换处理。然而,陶瓷玻璃中的晶体阻碍了离子交换,尤其是锂铝硅酸盐玻璃体系在热处理后析出的晶相为非单一晶相,除了二硅酸锂晶相外,还存在石英晶相、偏硅酸锂晶相等,进一步增加了离子交换的难度。

[0003] 另外,当需要成型具有一定曲面形状的陶瓷玻璃制品时,需将陶瓷玻璃在高温条件下进行热压,因陶瓷玻璃内含有晶体结构,较普通玻璃更脆,热压成型时易出现翘曲或破裂的现象,曲面成型效果不理想,尤其是不利于成型复杂的形状。针对锂铝硅酸盐玻璃体系,陶瓷玻璃在热压成型过程中,偏硅酸锂晶相会转化为二硅酸锂晶相,但这种转化是通过吸收分布在已有晶体间隙的硅离子和氧离子实现的,可能会破坏已有晶体的均匀分布程度,造成晶体团聚以及晶体尺寸离散度的增加,影响玻璃的透过率和机械性能;而且,由偏硅酸锂晶相转化而成的二硅酸锂晶相结构不稳定,储存的断裂能更少,晶相转化的过程中会产生更多的应力,增加了陶瓷玻璃在热压成型或离子交换过程中破裂的风险。

发明内容

[0004] 有鉴于此,有必要提供一种具有单一晶相的等轴二硅酸锂晶体的陶瓷玻璃。

[0005] 另,本申请还提供了一种采用上述陶瓷玻璃制成的强化陶瓷玻璃制品及其制备方法。

[0006] 本申请提供了一种陶瓷玻璃,所述陶瓷玻璃是所述陶瓷玻璃包含单一晶相的等轴二硅酸锂晶体,所述二硅酸锂晶体的结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~35nm,所述陶瓷玻璃是通过将基础玻璃进行热处理结晶得到,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃包括下列组分:

[0007] 二氧化硅(SiO_2):68~73%;

[0008] 氧化锂(Li_2O):18~22%;

[0009] 二氧化锆(ZrO_2):0.2~5%;

[0010] 五氧化二磷(P_2O_5):0.1~0.9%;

[0011] 其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为3~4。

[0012] 在一些可能的实施方式中,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃还包括下列组分:

[0013] 碱土金属氧化物:0.1%~1.5%;

[0014] 碱金属氧化物:0.2%~1.3%;

[0015] 氧化硼(B_2O_3):0.1%~0.2%;

[0016] 氧化铝(Al_2O_3):3~7%;

- [0017] 硫酸钠(Na_2SO_4)+炭粉(C):0.1%~0.2%。
- [0018] 本申请还提供了一种强化陶瓷玻璃制品,所述陶瓷玻璃制品由如上所述的陶瓷玻璃制成。
- [0019] 在一些可能的实施方式中,所述强化陶瓷玻璃制品的维氏硬度为736~848kgf/ mm^2 ,表面压应力CS为97.4~162.8MPa,表面压缩应力层深度DOL为124~133.7 μm 。
- [0020] 本申请还提供了一种强化陶瓷玻璃制品的制备方法,该制备方法包括以下步骤:
- [0021] 提供基础玻璃,所述基础玻璃以摩尔百分比计算包括下列组分:二氧化硅(SiO_2):68~73%;氧化锂(Li_2O):18~22%;二氧化锆(ZrO_2):0.2~5%;五氧化二磷(P_2O_5):0.1~0.9%;其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为3~4;
- [0022] 将基础玻璃进行第一次热处理成核;
- [0023] 将成核的所述基础玻璃进行第二次热处理析晶,获得陶瓷玻璃;以及
- [0024] 将所述陶瓷玻璃进行至少一次离子交换,从而获得所述强化陶瓷玻璃制品;
- [0025] 其中,所述陶瓷玻璃包含单一晶相的等轴二硅酸锂晶体,所述二硅酸锂晶体的结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~35nm。
- [0026] 在一些可能的实施方式中,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃还包括下列组分:
- [0027] 碱土金属氧化物:0.1%~1.5%;
- [0028] 碱金属氧化物:0.2%~1.3%;
- [0029] 氧化硼(B_2O_3):0.1%~0.2%;
- [0030] 氧化铝(Al_2O_3):3~7%;
- [0031] 硫酸钠(Na_2SO_4)+炭粉(C):0.1%~0.2%。
- [0032] 在一些可能的实施方式中,所述离子交换在包含钠离子和钾离子的金属熔融盐中进行,其中钠离子与钾离子的摩尔比为2:3,所述离子交换的时间为1-3h。
- [0033] 在一些可能的实施方式中,所述将所述陶瓷玻璃进行至少一次离子交换之前,所述制备方法还包括:
- [0034] 将所述陶瓷玻璃进行去结晶化处理,以使所述陶瓷玻璃的表面形成非晶相层;以及
- [0035] 将形成所述非晶相层的所述陶瓷玻璃进行热压成型。
- [0036] 在一些可能的实施方式中,所述去结晶化处理在包含钠离子和锂离子的金属熔融盐,其中钠离子与锂离子的摩尔比为3:2,所述去结晶化处理的时间为3-6h。
- [0037] 在一些可能的实施方式中,所述非晶相层的厚度为1nm~700nm。
- [0038] 相较于现有技术,本申请通过调整基础玻璃的配方以及各组分的含量配比,尤其是将 SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比限定为3~4,能够使基础玻璃在热处理过程中直接生成单一的等轴纳米级二硅酸锂晶相,直接生成的二硅酸锂晶相更稳定,稳定的单一的等轴的纳米级二硅酸锂晶相有利于改善陶瓷玻璃的离子交换性,同时还能使陶瓷玻璃具有优良的成型加工性。
- [0039] 另外,强化陶瓷玻璃的制备过程中,通过在热压成型之前增加去结晶化处理,使陶瓷玻璃板的表面形成一非晶相层,从而改善热压成型的加工性和离子交换性。

附图说明

- [0040] 图1为玻璃网络结构疏松时晶体生长的过程示意图。
- [0041] 图2为本申请实施例提供的基础玻璃中晶体生长的过程示意图。
- [0042] 图3为玻璃网络结构致密时晶体生长的过程示意图。
- [0043] 图4为本申请实施例提供的强化陶瓷玻璃制品的制备方法的流程图。
- [0044] 图5为本申请实施例提供的曲面玻璃制品的制备方法的流程图。
- [0045] 图6至图9为本申请实施例提供的曲面玻璃制品在加工过程中微观结构变化的示意图。
- [0046] 图10为本申请实施例提供的陶瓷玻璃板的XRD曲线图。
- [0047] 图11为本申请实施例提供的陶瓷玻璃板的SEM图。
- [0048] 图12为本申请对比例1提供的陶瓷玻璃板的SEM图。
- [0049] 图13为本申请实施例提供的陶瓷玻璃板在去结晶化之前和之后的维氏硬度压痕照片。
- [0050] 图14a、图14b和图14c为本申请实施例1、对比例1和对比例2的陶瓷玻璃板经热压成型后的翘曲状况图像。

具体实施方式

[0051] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现详细说明本发明的具体实施方式。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。

[0052] 通常的陶瓷玻璃的离子交换性以及热压成型加工性较差,影响陶瓷玻璃的机械性能的提升以及热压成型为具有复杂曲面的陶瓷玻璃制品。

[0053] 为了提高陶瓷玻璃的离子交换性以及热压成型加工性,本申请的发明人经过反复试验和研究,对构成陶瓷玻璃和陶瓷玻璃制品的特定组分、各个组分的含量以及特定组分之间的含量比例进行优化选型制备出基础玻璃,再通过对基础玻璃进行热处理,使基础玻璃能析出单一的等轴二硅酸锂晶相,而且该二硅酸锂晶体的结晶度大于或等于85%,平均晶体尺寸为6~35nm。从而使该陶瓷玻璃兼具优异的离子交换性和良好的热压成型加工性能。本申请通过调整 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比在3~4范围内,能够抑制杂晶相例如石英晶相和偏硅酸锂晶相的生长,并使玻璃中主要析出单一的二硅酸锂晶相,从而使陶瓷玻璃具有合适的网络结构。同时,该陶瓷玻璃相对致密的网络结构,能够进一步降低晶体生长的速率,有利于细化晶粒的尺寸,得到尺寸细小的纳米级等轴二硅酸锂晶体。

[0054] 以下对基础玻璃各成分的组成范围进行说明,以摩尔百分比计算,所述基础玻璃包括下列组分:

- [0055] 二氧化硅(SiO_2):68~73%;
- [0056] 氧化锂(Li_2O):18~22%;
- [0057] 二氧化锆(ZrO_2):0.2~5%;
- [0058] 五氧化二磷(P_2O_5):0.1~0.9%;
- [0059] 其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为3~4。

[0060] 在本申请的实施方式中, SiO_2 和 Li_2O 是形成二硅酸锂晶相的必要组分,其含量对陶瓷玻璃中形成晶体的类型和晶体的形貌有很大影响。

[0061] SiO_2 作为玻璃网络的主体,其含量对玻璃的网络结构的致密程度具有较大影响,而晶化过程中玻璃网络结构的致密性对单一晶相的等轴二硅酸锂晶体的生成具有很大的影响,因此, SiO_2 的含量决定了基础玻璃的机械性能以及析晶性能。当 SiO_2 的含量低于68%时,玻璃的网络结构不稳定,机械性能差,析出的晶体晶相不单一,而且晶体尺寸难以控制;当 SiO_2 的含量高于73%时,玻璃网络结构过于致密,过量的 SiO_2 会占据形核位生长成为方石英晶相。因此, SiO_2 的含量需在68%~73%范围内,含量在这一范围内的 SiO_2 可使基础玻璃具有适当的网络结构致密程度,对离子产生一定的扩散屏障作用,使晶核附近的离子优先析晶,晶体表面生长速率很接近,能够析出等轴的二硅酸锂晶体。而且,这一含量范围内的 SiO_2 形成的玻璃网络结构适当,可以降低离子交换过程中的玻璃网络结构松弛现象,保证离子交换过程中碱金属离子不易丢失,同时减缓玻璃的应力衰减,有利于提高离子交换的效果。

[0062] 具体地 SiO_2 的含量选自68%、69%、70%、71%、72%、73%以及任意上述两个摩尔百分含量之间的值,进一步为69%~72%,更进一步为69%~71%。

[0063] Li_2O 是二硅酸锂晶相的必要成分,也是参与离子交换的必备组分。 Li_2O 含量过低,玻璃中不能形成足够的二硅酸锂晶体; Li_2O 含量过高,会破坏玻璃的网络结构,使玻璃的网络结构不稳定,机械性能差,而且 Li_2O 含量过高会使析出的晶体晶相不单一、尺寸难以控制。因此, Li_2O 的含量在18%~22%范围内,具体选自18%、19%、20%、21%、22%以及任意上述两个摩尔百分含量之间的值,进一步为19%~21%,该范围内的 Li_2O 能够保证形成二硅酸锂晶相后,陶瓷玻璃中仍残留有游离的锂离子,而二硅酸锂晶体具有集聚锂离子的作用,游离的锂离子聚集于二硅酸锂晶体周围,使得后续去结晶化时钠离子的进攻更容易发生。

[0064] 在本申请的实施方式中, SiO_2 和 Li_2O 二者的配比对陶瓷玻璃中形成晶体的类型和晶体的形貌有很大影响。

[0065] 由于 SiO_2 和 Li_2O 是影响玻璃网络结构的主要组分,而玻璃的网络结构又影响晶体的形貌。当 SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比低于3时,玻璃的网络结构较为疏松,失去了通过玻璃网络结构和晶核分布调控晶体尺寸的能力,晶体生长不受限制,晶体接近在自然状态下生长,而二硅酸锂晶体在自然充分的生长状态下的生长具有各向异性,因此,当玻璃的网络结构较为疏松时,二硅酸锂能生长成为具有一定长径比的棒状结构,如图1所示。因此 SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比下限为3。但过高的 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 摩尔比,尤其二者摩尔比超过4时,会导致玻璃的网络结构过于致密,形成晶核的数量有限且晶核间距较小,从而导致晶体团聚以及晶体生长不充分等问题,如图3所示。进一步,本申请经研究发现,当 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比小于3时,玻璃中会生成少量不稳定的偏硅酸锂晶相,随着热处理的进行,少量偏硅酸锂晶相会转化为二硅酸锂晶相,但是由偏硅酸锂转化的二硅酸锂晶相的稳定性比直接生成的二硅酸锂晶相的稳定性较差,因此,本申请 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比为3~4,进一步优选3~3.5,上述优选摩尔比,更有利于稳定的单一晶相的等轴二硅酸锂晶体的直接析出,同时析出的晶粒能够充分成长到合适的尺寸,使晶粒尺寸分布更均一。

[0066] 因此,本申请实施方式中, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比限定在3~4时,基础玻璃中能直接析

出等轴的二硅酸锂晶相。在此范围内, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比越高, 越能直接生成稳定的等轴二硅酸锂晶相。在玻璃的网络结构致密程度允许的范围内, $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比越高, 玻璃的网络结构越致密, 越能够抑制杂晶相例如石英晶相和 Li_2SiO_3 晶相的生长, 能够得到结晶度大于或等于 85%、且平均晶体尺寸为 6nm ~ 35nm 的单一晶相的等轴二硅酸锂晶体。同时相对致密的网络结构能够降低晶体生长的速率, 有利于细化晶粒的尺寸, 得到尺寸细小的纳米级等轴二硅酸锂晶体, 如图 2 所示。

[0067] 除此以外, 配方中 P_2O_5 是二硅酸锂玻璃体系中有效的形核剂。由于 Li_2O 与 P_2O_5 相互作用结合形成 Li_3PO_4 晶核, 该结合会消耗 Li_2O , 故 P_2O_5 的含量不能太高, 尤其含量超过 0.9% 时, 会抑制二硅酸锂晶体的析出和生长, 容易生成稳定的杂晶相, 使晶化温度不必要地升高。当 P_2O_5 的含量低于 0.1% 时, 形成的形核位点少, 导致形成的晶体少, 而且晶体尺寸会生长过大。因此, 本申请选取 P_2O_5 的含量为 0.1% ~ 0.9%, 能够有效增加形核的位置, 降低形核所需的能量, 增加形核密度的同时降低晶体生长的速率, 从而抑制晶体的尺寸, 控制晶体的形貌为等轴。进一步为 P_2O_5 优选为 0.3% ~ 0.85%。

[0068] ZrO_2 是提高玻璃韧性的有效成分, 但过量的 ZrO_2 会导致晶化速率过快, 晶体的尺寸不易控制, 而且易失透, 因此, 本申请 ZrO_2 的含量为 0.2% ~ 5%, 具体选自 0.2%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5% 以及任意上述两个摩尔百分含量之间的值, 进一步为 3% ~ 4%。

[0069] 当玻璃中同时含有 P_2O_5 和 ZrO_2 时, $\text{ZrO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ 的摩尔比控制在 0.5 ~ 14 范围内, 进一步为 0.6 ~ 6.5, 有利于充分发挥 ZrO_2 的增韧效果, 同时规避 ZrO_2 抑制成核与诱导晶体长径比增加的不利影响。

[0070] 除了上述组分外, 以摩尔百分比计算, 所述基础玻璃还包括: 3% ~ 7% 的 Al_2O_3 ; 0.2% ~ 1.3% 的碱金属氧化物; 0.1% ~ 1.5% 的碱土金属氧化物; 0.1% ~ 0.2% 的 B_2O_3 ; 0.1% ~ 0.2% 的 Na_2SO_4 和炭粉 (C) 的混合物。碱土金属氧化物 (例如 MgO 、 CaO)、碱金属氧化物 (例如 K_2O 、 Na_2O)、 B_2O_3 、 Al_2O_3 能优化玻璃网络的结构, 在热处理工艺中有助于晶体的生长。使玻璃具有适宜的成型加工性和离子交换性, 同时有利于等轴晶体的生成。

[0071] 上述含量范围内的 Al_2O_3 , 在晶体析出后的基础玻璃中, 远离晶体的非结晶相中的 Al_2O_3 以四配位结构 $[\text{AlO}_4]$ 进入玻璃网络中, 由于 $[\text{AlO}_4]$ 体积大于 $[\text{SiO}_4]$, 增大了网络空隙率, 形成了离子交换通道, 高场强的阳离子例如 Li^+ 能够存在于通道之中, 使离子交换易于进行。而在析出的晶体附近, 由于 Li^+ 被消耗, $\text{Li}^+/\text{Al}^{3+}$ 的摩尔比下降, Al_2O_3 以四配位结构 $[\text{AlO}_6]$ 占据了玻璃网络的空隙, 四配位结构 $[\text{AlO}_6]$ 阻碍了晶体进一步生长, 有利于降低晶体的尺寸, 形成纳米级晶体。

[0072] B_2O_3 作为玻璃的次网络架构, 适量的 B_2O_3 有助于提高离子交换能力, 对于提高网络架构玻璃的钾-钠离子交换能力甚是显著, 但过量的 B_2O_3 会破会玻璃的主体网络结构, 耐水性降低, 机械强度下降, 而且不利于晶体的等轴生长, 因此, 本申请 B_2O_3 的含量为 0.1% ~ 0.2%。碱金属氧化物是化学离子交换的主要成分, 是形成表面高压应力键的关键交换离子, 添加适量的碱金属氧化物有利于提高平板陶瓷玻璃的离子交换性能, 同时优化玻璃网络的结构, 有利于晶体生长。

[0073] Na_2SO_4 和炭粉 (C) 作为澄清剂, 在玻璃熔制过程中有效消除玻璃熔体中的残余气泡, 避免玻璃中存在气泡, 破坏玻璃的强度。

[0074] 本申请还提供了一种采用上述陶瓷玻璃制备的强化陶瓷玻璃制品,该强化陶瓷玻璃制品可以是平板玻璃制品,也可以是曲面玻璃制品。由于该陶瓷玻璃具有单一的等轴二硅酸锂晶相,且陶瓷玻璃的网络结构致密程度适中,有利于陶瓷玻璃的离子强化,进而提高陶瓷玻璃的机械性能。

[0075] 本申请实施方式中,上述强化陶瓷玻璃制品为将陶瓷玻璃经过热压成型和离子交换强化后形成的曲面玻璃制品。该强化陶瓷玻璃制品的维氏硬度为 $736 \sim 848 \text{kgf/mm}^2$,表面压应力CS为 $97.4 \sim 162.8 \text{MPa}$,表面压缩应力层深度DOL为 $124 \sim 133.7 \mu\text{m}$ 。

[0076] 请参阅图4,本申请还提供了一种强化陶瓷玻璃制品的制备方法。该制备方法包括以下步骤:

[0077] 步骤S1,提供基础玻璃,所述基础玻璃以摩尔百分比计算包括下列组分:二氧化硅(SiO_2): $68 \sim 73\%$;氧化锂(Li_2O): $18 \sim 22\%$;二氧化锆(ZrO_2): $0.2 \sim 5\%$;五氧化二磷(P_2O_5): $0.1 \sim 0.9\%$;其中, SiO_2 和 Li_2O 的摩尔比为 $3 \sim 4$ 。

[0078] 将上述组成基础玻璃的成分混合放入铂金坩锅中,于高温升降炉中 $1590^\circ\text{C} \sim 1650^\circ\text{C}$ 熔融,采用铂金搅拌桨搅拌并保温 $2 \sim 4\text{h}$,以使澄清剂充分发挥作用,形成均一稳定的玻璃液。然后将玻璃液在压延机中成型,经压延辊压制成厚度为 $0.1\text{mm} \sim 1.5\text{mm}$ 的玻璃带,玻璃带经传送带送入退火窑在 $510 \sim 630^\circ\text{C}$ 进行退火,以消除玻璃的内应力,完成退火后冷却至室温进行切割,得到非晶态的基础玻璃。

[0079] 步骤S2,将基础玻璃进行第一次热处理成核。

[0080] 将基础玻璃于 $570 \sim 600^\circ\text{C}$ 的成核温度条件下热处理 $1 \sim 5\text{h}$,初步形成晶核。

[0081] 步骤S3,将成核的基础玻璃进行第二次热处理析晶,获得陶瓷玻璃。

[0082] 将上述形成核化的基础玻璃于 $700 \sim 750^\circ\text{C}$ 晶化温度条件下热处理 $1 \sim 5\text{h}$,析出晶体,并使晶体进一步生长,从而得到晶粒大小较为均匀、轮廓无明显棱角、平均晶体尺寸为 $6 \sim 35\text{nm}$ 的陶瓷玻璃。

[0083] 由于一步法热处理中成核与生长同时进行,存在晶体团聚、生成晶体不稳定、多晶相共同生长的状况,生长过程中会发生小晶体更小、大晶体更大的现象,造成晶体尺寸粗大且不均匀,后续去结晶化和离子交换的效果不理想。而本申请采用两步法热处理,首先通过控制第一步热处理的条件,使基础玻璃中形成足够且均匀分散的成核位置,有利于二硅酸锂晶体的生长发育,同时可以抑制其他晶相的生长,直接生成稳定的二硅酸锂晶体,并且晶体呈无序分布状态均匀地嵌入非晶相玻璃中;再通过控制第二步热处理的条件,一方面能够抑制晶体合并生长为长棒状结构,另一方面能使单一的等轴型晶体以更稳定的状态、更小的尺寸和更高的结晶度均匀地分布在玻璃相中。

[0084] 总而言之,本申请采用两步法热处理的晶化制度,能够保证基础玻璃在适宜二硅酸锂晶体析出的温度范围内进行晶化,并且控制析出的其他晶体无法形成稳定的晶型或者形成的晶体尺寸小到无法被检测到,从而保证稳定的单一二硅酸锂晶相的形成。热处理设定在上述温度区间,可以促进离子迁移,使析出的不稳定或小尺寸的杂晶相能向二硅酸锂晶相转化,同时 SiO_2 不会过量去占据形核位生长成为方石英晶相。此外,控制时间的两步法热处理制度可以消除晶体的团聚现象,使晶体能以无序状态均匀分布在玻璃相中;而且,能使晶体充分生长以提高结晶度,相对较高的结晶度能保证具有小尺寸纳米级晶体的陶瓷玻璃同样具有较高的机械性能;另外,还能稳定二硅酸锂晶体的结构,以增强陶瓷玻璃的机械

性能。

[0085] 步骤S4,将所述陶瓷玻璃进行至少一次离子交换,从而获得所述强化陶瓷玻璃制品。

[0086] 本申请的强化陶瓷玻璃制品可以是平板玻璃制品,也可以是曲面玻璃制品。本申请在制备曲面玻璃制品时,在进行离子交换强化之前,还需对陶瓷玻璃的表面进行去结晶化处理和热压成型。

[0087] 请参阅图5,本申请进一步提供另一实施例,用以说明生成曲面玻璃制品的具体步骤。

[0088] 步骤S11,提供基础玻璃。

[0089] 上述基础玻璃按一定的成分混合、熔融,成型,切割,得到非晶态的基础玻璃,具体过程请参前述步骤S1。

[0090] 步骤S21,将所述基础玻璃进行第一次热处理成核。

[0091] 将基础玻璃热处理初步形成晶核,具体过程请参前述步骤S2。

[0092] 步骤S31,将成核的所述基础玻璃进行第二次热处理析晶,获得陶瓷玻璃。

[0093] 将上述形成核化的基础玻璃在晶化温度条件下热处理,析出均匀晶化的晶体,所述陶瓷玻璃的微观结构的示意图具体请参见图6所示,具体过程请参前述步骤S3。

[0094] 步骤S41,将成型出的陶瓷玻璃进行去结晶化处理,获得第一中间体。

[0095] 将成型出的陶瓷玻璃于第一盐浴中进行表层去结晶化处理,得到所述第一中间体。所述陶瓷玻璃去结晶化后的微观结构的示意图具体请参见图7所示。

[0096] 在进行结晶化处理之前,先将陶瓷玻璃进行六面抛光,以减少表面微裂纹,使离子交换的效果更均匀,且不会诱发原有微裂纹的扩展。

[0097] 第一盐浴采用的是包含钠离子和锂离子的金属熔融盐,其中摩尔比 $\text{Na}^+:\text{Li}^+=3:2$,在 $420\sim 480^\circ\text{C}$ (范围)下进行 $3\sim 6\text{h}$ 小时的Li-Na离子交换,得到表面具有 $1\sim 700\text{nm}$ 厚的非晶相层的陶瓷玻璃板(即第一中间体)。

[0098] 上述去结晶化处理后的陶瓷玻璃更有利于后续的离子交换性。这主要是因为,离子交换性可以通过单位时间内离子交换层的深度和离子交换的温度体现,单位时间内离子交换层越深,离子交换需要的温度越低,说明玻璃的离子交换性越好。研究表明,二硅酸锂晶相含量50%以上的玻璃在 450°C 交换10h,离子交换层深度为 $45\mu\text{m}$;而二硅酸锂晶相含量17.4%的玻璃在 430°C 交换10h,离子交换层深度可达 $128\mu\text{m}$ 。其原因是二硅酸锂的晶体结构束缚了锂离子,玻璃相中自由状态的锂离子减少,使得常规离子交换需要的离子浓度差不足,离子交换动力不足;同时二硅酸锂晶粒占据了离子交换通道,熔盐中的离子无法不穿过晶粒而抵达较深的位置。因此,当陶瓷玻璃经过表层去结晶化处理后,可以显著提高陶瓷玻璃的离子交换深度以及离子交换效率。

[0099] 另外,去结晶化处理后的陶瓷玻璃具有良好的热压成型加工性,有利热压成型出复杂的曲面陶瓷玻璃制品。这主要是因为,纳米晶陶瓷玻璃比基础玻璃的硬度和脆性更大,热压成型过程中更容易发生脆性断裂,对应力及裂纹的容忍性很低,热压成型前对陶瓷玻璃的表层去结晶化处理,调整了玻璃表层的微观结构,释放了晶体造成的压应力,增加了陶瓷玻璃表层的韧性,热压成型的过程不会诱发微裂纹的生长,降低了玻璃破裂的风险,提高了热压成型的良率。如图6所示,结合图13中b图,陶瓷玻璃板经过表层去结晶化处理后,玻

璃的断裂韧性得到提高,表现为裂痕不易产生和扩展。

[0100] 步骤S51,将第一中间体进行热压成型,获得第二中间体。

[0101] 将第一中间体在820~830℃的成型温度条件下进行热压成型,从而制备第二中间体(未强化的曲面陶瓷玻璃)。所述未强化的曲面陶瓷玻璃的微观结构的示意图具体请参见图8所示。

[0102] 具体地,热压成型具体包括预热段、热成型段和冷却段。

[0103] 热压成型具体各步骤具体如下:

[0104] 预热:将陶瓷玻璃放在石墨模具中,经传送带或投料口进入自动成型装置中,经过三段温度区间进行预热,每步时长为50s,温度分别为550℃、700℃、810℃。预热及其温度设置是本领域习知的操作,目的是防止玻璃骤热开裂。

[0105] 热成型:石墨模具中的陶瓷玻璃经过3段温度不同的连续热压进行热成型,每段时长为50s,温度分别为820℃、825℃、830℃,得到曲面陶瓷玻璃制品。

[0106] 冷却:曲面陶瓷玻璃经过2段不同温度的连续降温进行冷却,每步时长为50s,温度分别为600℃、500℃。冷却及其温度设置是本领域习知的操作,目的是防止玻璃骤冷开裂。

[0107] 步骤S61,将第二中间体进行至少一次离子交换,从而获得强化陶瓷玻璃制品。

[0108] 得到第二中间体后,对第二中间体于第二盐浴中进行至少一次离子交换,得到强化陶瓷玻璃制品(即曲面玻璃制品)。所述曲面陶瓷玻璃强化后的微观结构的示意图具体请参见图9所示。

[0109] 对第二中间体进行第二盐浴采用的是包含钠离子和钾离子的金属熔融盐,其中摩尔比 $\text{Na}^+:\text{K}^+=2:3$,在420~480℃下进行1~3h的K-Na离子交换,其中强化陶瓷玻璃制品的维氏硬度为736~848 kgf/mm^2 ,表面压应力CS为97.4~162.8MPa,表面压缩应力层深度DOL为124~133.7 μm 。

[0110] 表面未经去结晶化的陶瓷玻璃脆性大,在热压过程中容易产生裂纹扩展甚至破裂等不良,本申请在热压成型前先通过在第一盐浴中进行去结晶化处理以使陶瓷玻璃板的表层去结晶化,在陶瓷玻璃板的表层形成具有一定厚度的非晶相层,而陶瓷玻璃表面的非晶相层的柔韧性比陶瓷玻璃本体要大,含有非晶相层的陶瓷玻璃板在进行曲面热压成型时不会破裂,能够被压制为成型难度更大的形状(如弯折角在60°以上的曲面陶瓷玻璃)。另外由于非晶相层的结构较为疏松,离子交换更容易进行,通过至少一次离子交换,能够显著提高强化陶瓷玻璃制品的机械强度。

[0111] 以下是对本发明相关专用名称的解释:

[0112] 基础玻璃:未形成晶体和未被强化处理的玻璃。

[0113] 陶瓷玻璃:经过核化-晶化使玻璃的内部析出具有一定尺寸和质量比例晶体的玻璃。

[0114] 单一晶相陶瓷玻璃:指XRD衍射图谱中仅能识别出唯一晶相的纳米晶陶瓷玻璃,实际的陶瓷玻璃中可能包含小尺寸的其他晶相,但由于尺寸过小而不能用衍射斑点来证实晶体种类。

[0115] 为便于更好地理解本申请的技术方案和技术效果,以下将通过以下实施例来进一步说明。在不同的实施例中,基础玻璃的组成和强化陶瓷玻璃制品的制备工艺条件不同,具体基础玻璃的料方如表1所示,相应特征参数如表2所示。

[0116] 表1

项目	原材料 (%)						
	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2
SiO ₂	69.9	71.5	68.0	70.2	70.0	62.0	75.5
Li ₂ O	20.1	23.3	19.7	21.7	22.0	30	9.5
Al ₂ O ₃	4.84	3.27	5.2	5.1	4.5	/	8.5
Na ₂ O	0.97	0.76	1.2	1.2	1.2	/	/
K ₂ O	0.48	0.1	0.8	0.5	1.1	3	1.0
CaO	/	/	0.2	/	/	1	0.4
MgO	/	/	0.2	/	0.06	/	1.0
B ₂ O ₃	0.10	/	/	/	/	/	/
P ₂ O ₅	0.69	0.83	0.67	0.67	0.74	4	1.8
ZrO ₂	2.56	/	3.75	0.33	/	/	2.0
Na ₂ SO ₄	0.14	0.12	0.14	0.15	0.15	/	0.15
C	0.14	0.12	0.14	0.15	0.15	/	0.15

[0117] 表2

[0118] 表2

项目	原材料 (%)							
	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 1	对比例 2	
成核温度/ 时间	590°C/4h	590°C/4h	590°C/4h	590°C/4h	590°C/4h	590°C/4h	540°C/10h	
晶化温度/ 时间	700°C/1h	710°C/1h	700°C/1h	700°C/1h	700°C/1h	700°C/1h	770°C/0.5h	
晶相	二硅酸锂	二硅酸锂	二硅酸锂	二硅酸锂	二硅酸锂	偏硅酸锂 +二硅酸 锂、	石英+二硅 酸锂	
结晶度/%	91	88	90	87	92	64	81	
平均晶体 尺寸/nm	35	32	27	30	25	96	40	
[0119] 强化陶瓷 玻璃制品	化学 强化	Na ⁺ :K ⁺ = 2:3/460 °C/2h	Na ⁺ :K ⁺ = 2:3/460 °C/6h	Na ⁺ :K ⁺ =2: 3/460°C/1 0h				
	断裂 韧性 /MP a·m ^{1/2}	2.9	2.58	3.05	2.37	2.25	2.7	2.1
	Hv/ kgf· mm ⁻²	803	819	815	832	844	681	796
	CS/ MP a	126.8	142.6	128.2	154.7	162.8	90.4	159.5
	DO L/μ m	128.2	133.7	127.4	124.0	126.4	/	85

[0120] 实施例1为例做进一步分析:

[0121] (1) 将表1所示实施例1的各物料混合,并将混合物料放入铂金坩埚中,于高温升降炉中1590°C保温3h熔融,以使澄清剂充分发挥作用,形成均一稳定的玻璃液。高温玻璃液进入压延机,经压延辊压制成厚度为0.5mm的玻璃带,玻璃带经传送带送入退火窑在540°C进行退火,完成退火后冷却至室温进行切割,得到非晶态的基础玻璃。

[0122] (2) 首先将基础玻璃于590℃热处理4h形成晶核,该温度及持续时间用于玻璃中生成足够多的晶核;然后在700℃保持1h,该温度及持续时间使得晶体生长为理想的尺寸和形貌,从而制得晶粒大小较为均匀、轮廓无明显棱角、平均晶体尺寸约35nm以下的含有单一晶相的等轴二硅酸锂晶体的陶瓷玻璃。

[0123] 对该陶瓷玻璃进行XRD测试和SEM测试,得到XRD测试曲线(如图10所示)和SEM照片(如图11所示),由图10可看出,陶瓷玻璃中出现了高强度的二硅酸锂特征峰(图10中 2θ 为 25° 左右的峰),说明陶瓷玻璃中生成了单一晶相的高含量的二硅酸锂晶体。图11中的标尺为500nm,可看出生成的二硅酸锂晶体的平均晶体尺寸为6~35nm,且晶体呈等轴结构,分布均匀无团聚现象。

[0124] (3) 将陶瓷玻璃进行六面抛光,然后进行去结晶化处理。第一盐浴中摩尔比 $\text{Na}^+:\text{Li}^+=3:2$,在460℃下进行4小时的Li-Na离子交换,得到第一中间体,陶瓷玻璃表面生成一层厚度为638.2nm的非晶相层。

[0125] (4) 在800-815℃的范围内热压成型,得到第二中间体。

[0126] 热压成型具体包括预热段、热成型段和冷却段。

[0127] 预热:将陶瓷玻璃放在石墨模具中,经传送带或投料口进入自动成型装置中,经过三段温度区间进行预热,每步时长为50s,温度分别为550℃、700℃、810℃。预热及其温度设置是本领域习知的操作,目的是防止玻璃骤热开裂。

[0128] 热成型:石墨模具中的陶瓷玻璃经过3段温度不同的连续热压进行热成型,每段时长为50s,温度分别为820℃、825℃、830℃,得到曲面陶瓷玻璃。

[0129] 冷却:曲面陶瓷玻璃经过2段不同温度的连续降温进行冷却,每步时长为50s,温度分别为600℃、500℃。冷却及其温度设置是本领域习知的操作,目的是防止玻璃骤冷开裂。

[0130] (5) 将曲面陶瓷玻璃(即第二中间体)放置于含摩尔比 $\text{Na}^+:\text{K}^+=2:3$ 的金属熔融盐中,在460℃下进行6h的K-Na离子交换,得到强化陶瓷玻璃制品,维氏硬度为803kgf/mm²。

[0131] 实施例2~5及对比例1-2

[0132] 制备方法同实施例1,料方和测试参数见表1和表2。

[0133] 结合表1与表2,可看出,实施例1的陶瓷玻璃中生成了二硅酸锂晶体,如图11所示,二硅酸锂晶体呈等轴结构,分布均匀无团聚现象,平均晶体尺寸大约为6~35nm,玻璃表面结构相对疏松,熔盐中的 K^+ 离子较容易进入玻璃表层,离子交换性较强,K-Na交换易于发生,强化玻璃陶瓷制品的压应力和压应力深度值较大,玻璃的维氏硬度高,具体为803kgf/mm²。对比例1中 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 的摩尔比为2.06,摩尔比过低,低于3,生成了非单一晶相,且玻璃网络结构过于疏松,晶体过度生长为棒状晶体,如图12所示,棒状二硅酸锂晶体交错互锁地分布在玻璃相中,导致表层结构致密,熔盐中的 K^+ 离子进入玻璃表层困难,K-Na交换几乎无法发生,压应力非常低,且测不出压应力深度,玻璃的维氏硬度低,只有681kgf/mm²。对比例2中 $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ 摩尔比为7.9,摩尔比过高,超过了4,玻璃网络结构过于致密,过量的 SiO_2 会占据形核位生长成为方石英晶相,生成了非单一晶相。另外,对比例2未经过去结晶化处理,化学强化用时较长,离子交换性较差,断裂韧性也不足。

[0134] 结合参阅表1与表2,实施例1、3和4中 ZrO_2 的含量分别为2.56、3.75和0.33,断裂韧性分别为 $2.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、 $3.03\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $2.49\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,由此可见, ZrO_2 能够提高玻璃的韧性,在本申请 ZrO_2 含量范围内,适当增加 ZrO_2 的含量有利于提高玻璃的断裂韧性。实施例1中

ZrO₂/P₂O₅的摩尔比为3.71,实施例3中ZrO₂/P₂O₅的摩尔比为5.59,实施例4中ZrO₂/P₂O₅的摩尔比为0.49,实施例1和实施例3的ZrO₂/P₂O₅摩尔比均在本申请的范围内,能够充分发挥ZrO₂的增韧效果,尤其是实施例3的摩尔比接近6,能够最大程度增加玻璃的韧性。而实施例4的ZrO₂/P₂O₅摩尔比低于本申请0.6~16的范围,对玻璃的增韧效果欠佳。

[0135] 如图13所示,为陶瓷玻璃去结晶化之前(图13中的a图)和之后(图13中的b图)的维氏硬度压痕图像。去结晶化的陶瓷玻璃柔韧性增加,承受相同力的维氏硬度测试时不易产生压痕裂纹扩展,而未去结晶化的平板陶瓷玻璃脆性大,沿压痕产生裂纹延展。图13中a图与b图可说明本申请制得的去结晶化的平板陶瓷玻璃有良好的表面柔韧性,有利于提高后续离子交换性能,同时有利于陶瓷玻璃热压破裂的问题。

[0136] 本申请将实施例1与对比例1和对比例2的热压成型性能进行了对比分析,如图14a、图14b和图14c所示,分别为实施例1、对比例1-2的陶瓷玻璃板经热压成型后的翘曲状况图像,图中陶瓷玻璃板不同位置的颜色均一程度代表了翘曲程度的大小,不同部位颜色越均一翘曲程度越小,不同部位颜色差异越大,翘曲程度越大。由图14a、图14b和图14c可看出,实施例1陶瓷玻璃板热压后不同部位的颜色更均一,翘曲程度最下;对比例2陶瓷玻璃板热压后不同部位的颜色差异较大,较实施例1的翘曲程度大;而对比例1陶瓷玻璃板热压后不同部位的颜色差异最大,翘曲程度最大。另外,翘曲实验得实施例1的面型值为0.230mm,对比例1的面型值为0.687mm,对比例2的面型值为0.307mm。面型值的大小可以直接反映玻璃的翘曲程度,面型值越大翘曲程度越大,代表玻璃成型性越差。实施例1的陶瓷玻璃的韧性较大,且在热压成型前经过表层去结晶化处理形成了非晶相层,进一步增加了陶瓷玻璃的柔韧性,热压成型时不会破裂,翘曲程度低。对比例1中SiO₂/Li₂O的摩尔比过低,玻璃网络结构过于疏松,晶体过度生长为棒状晶体,棒状晶体导致玻璃脆性大,且热压成型之前未进行去结晶化处理,热压成型非常容易发生翘曲和破裂等问题,热压成型性非常差。对比例2中SiO₂/Li₂O摩尔比过高,玻璃网络结构过于致密,不易热压成型,而且热压成型之前未过去结晶化处理,热压过程玻璃翘曲程度较大,热压成型性较差。

[0137] 综上所述,本申请通过调整配方制备出一种具有单一晶相且等轴的纳米级二硅酸锂晶相,能够有效改善陶瓷玻璃的离子交换效率和成型加工性能;通过在热压成型之前增加去结晶化处理工艺,使平板陶瓷玻璃的表面形成一非晶相层,从而改善热压成型的加工性;通过在热压成型之后进行至少一次离子交换,对曲面陶瓷玻璃进行强化,能够提高强化陶瓷玻璃制品的维氏硬度。

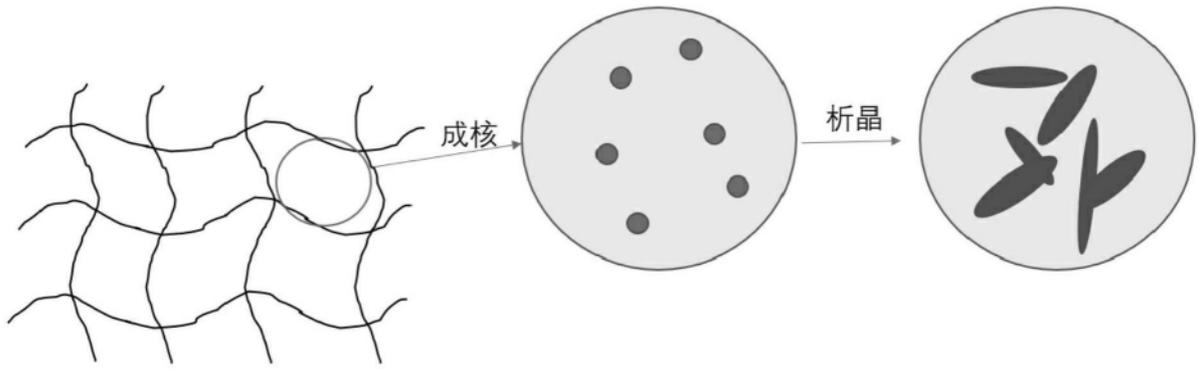


图1

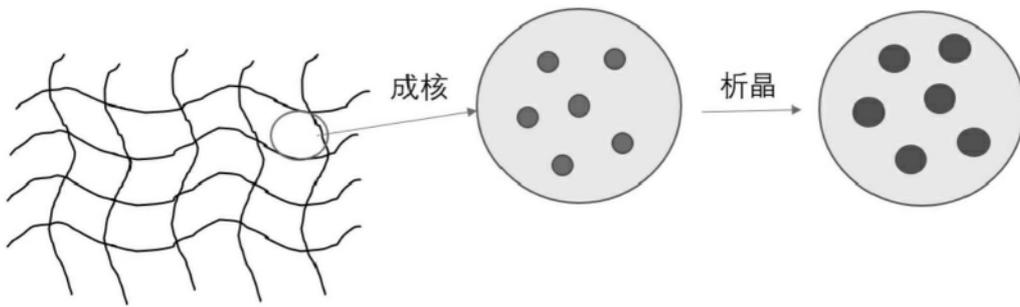


图2

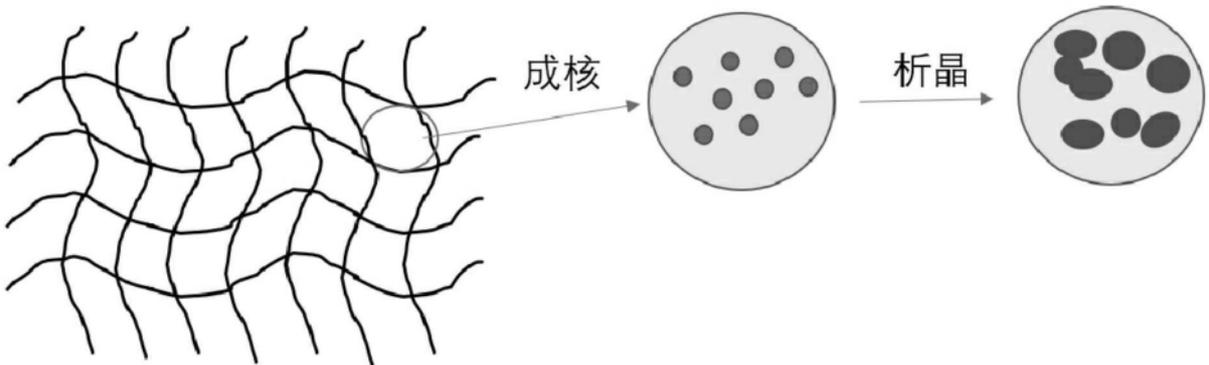


图3

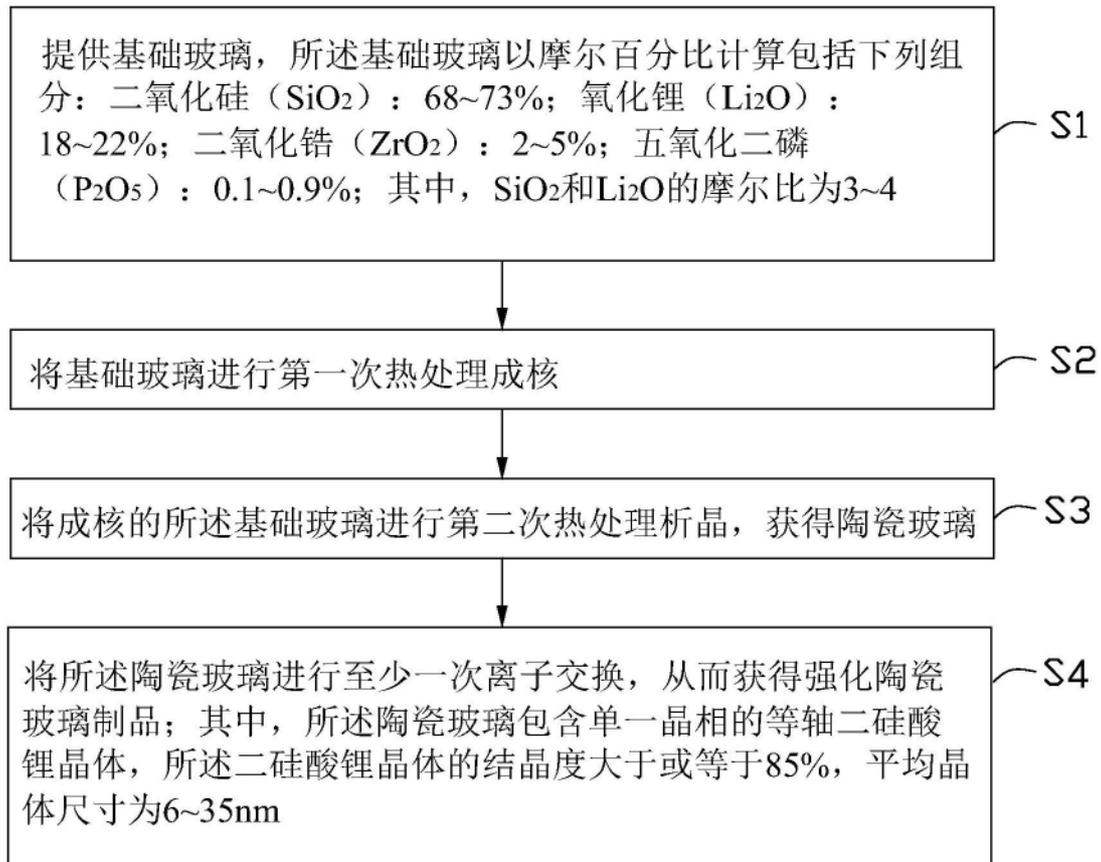


图4

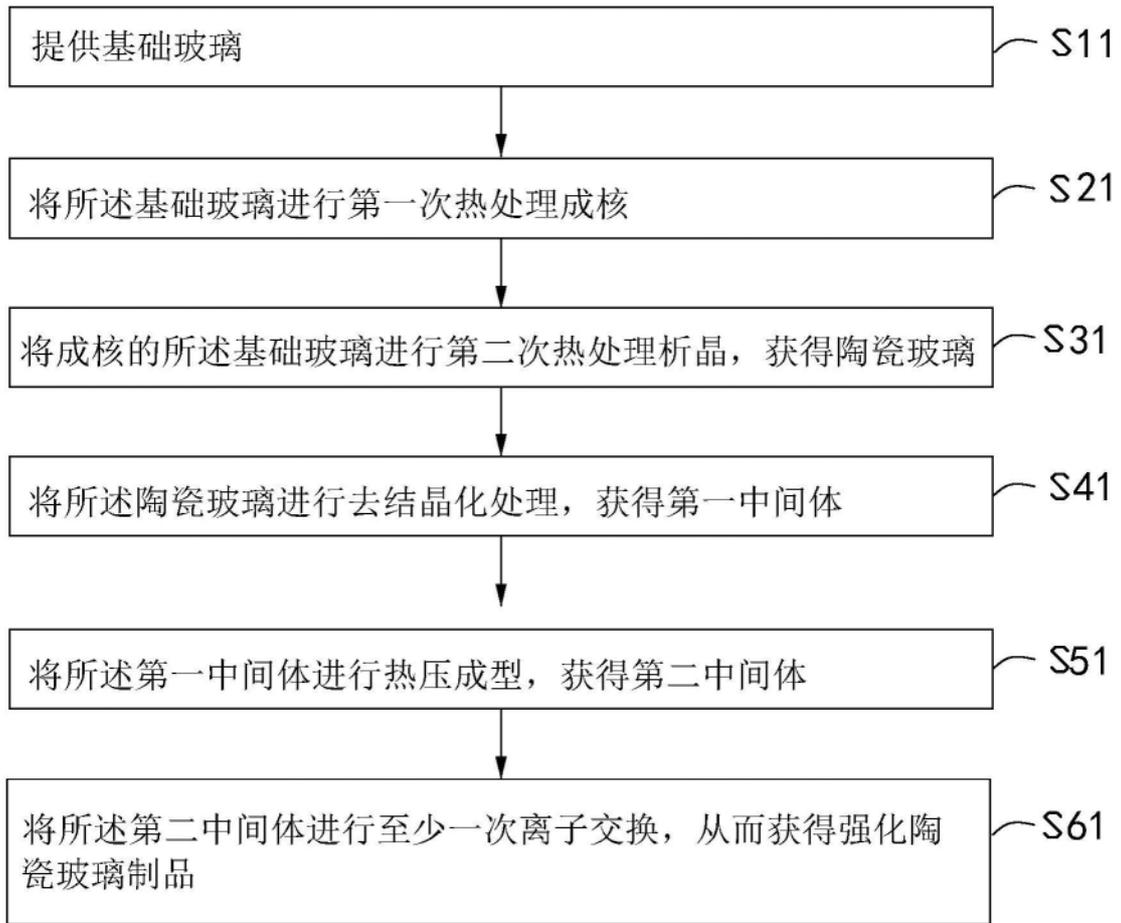


图5

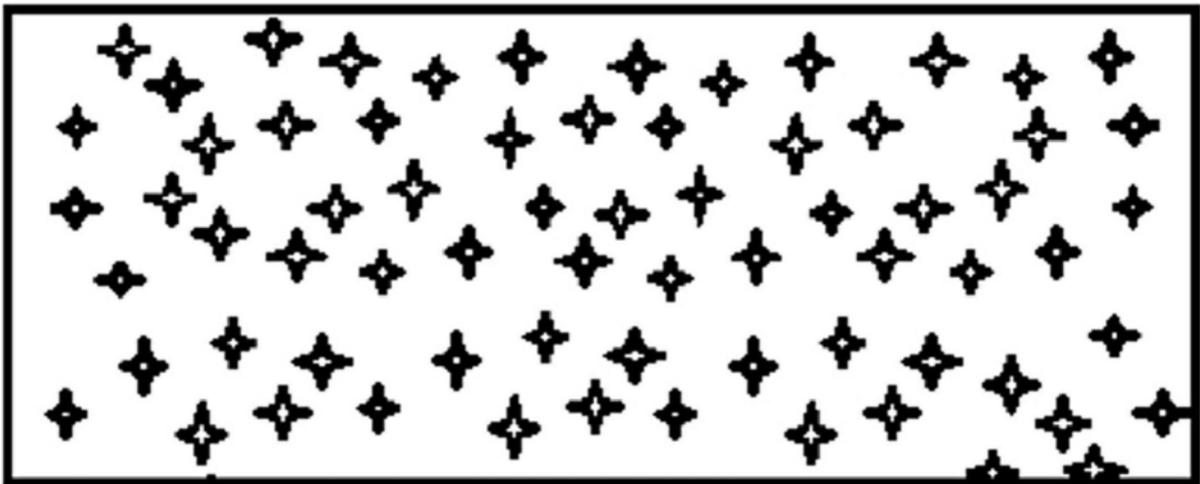


图6

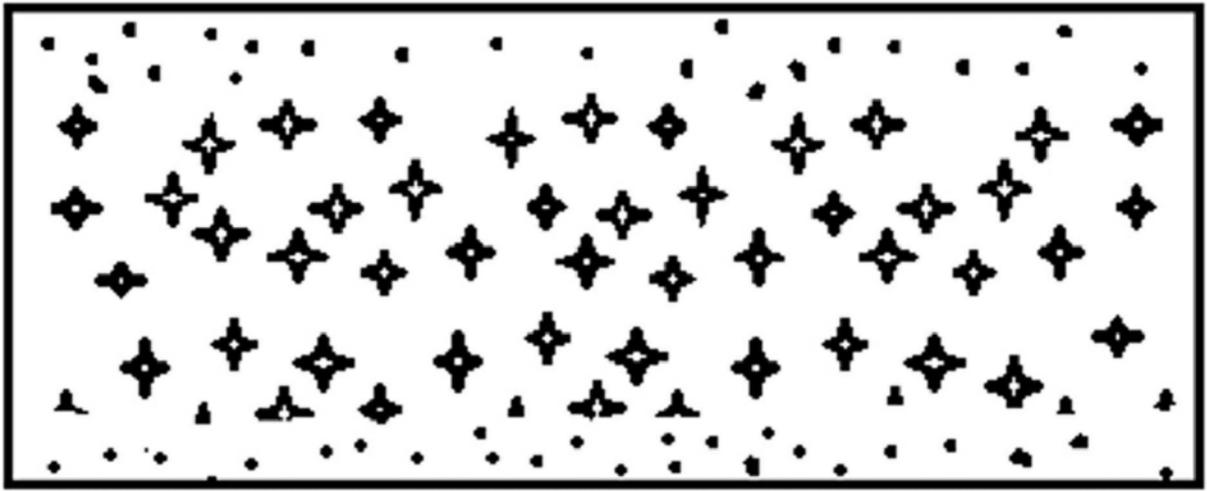


图7

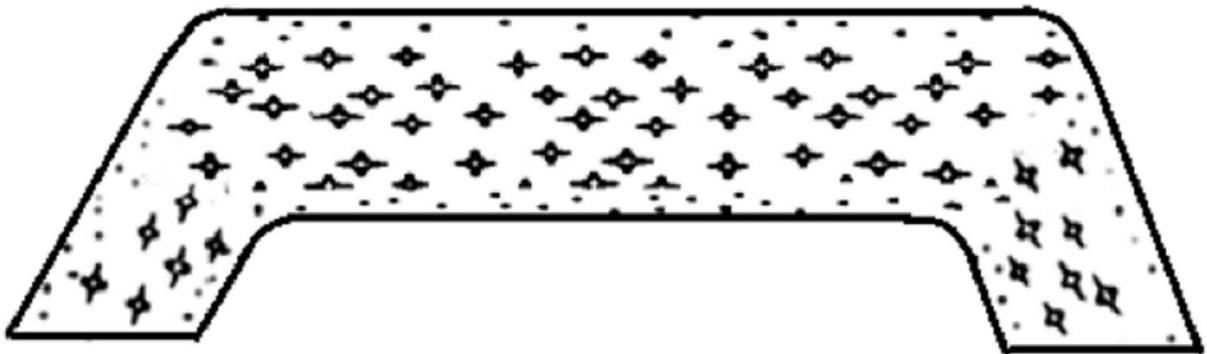


图8

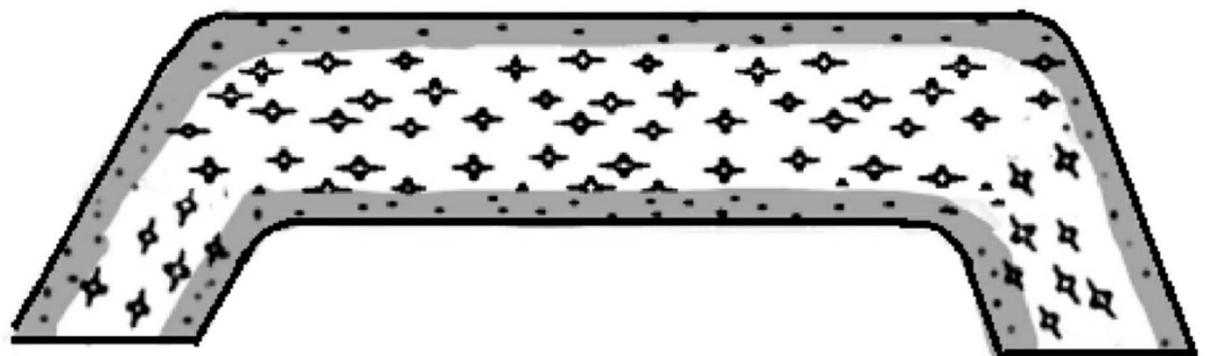


图9

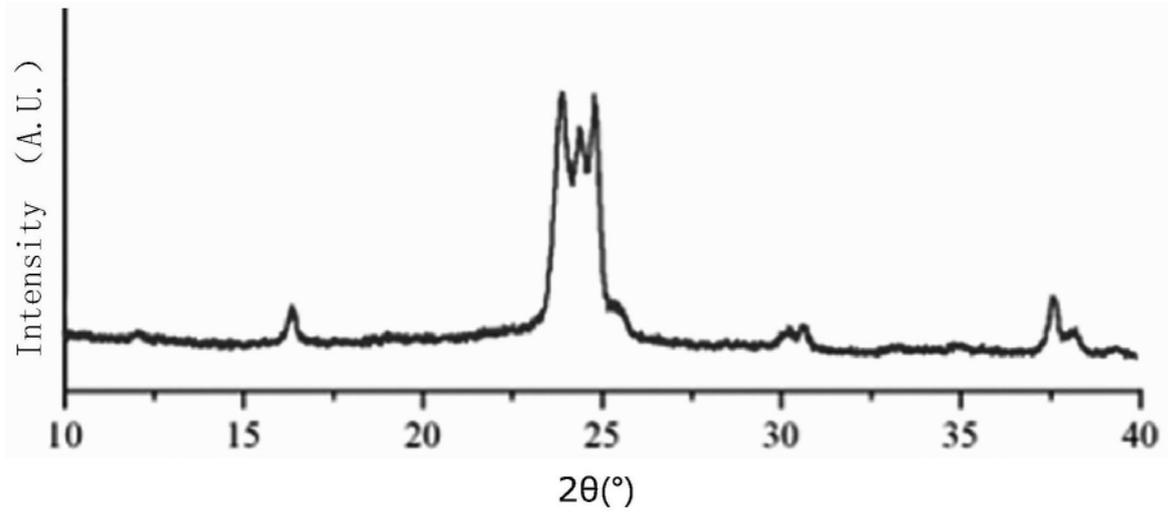


图10

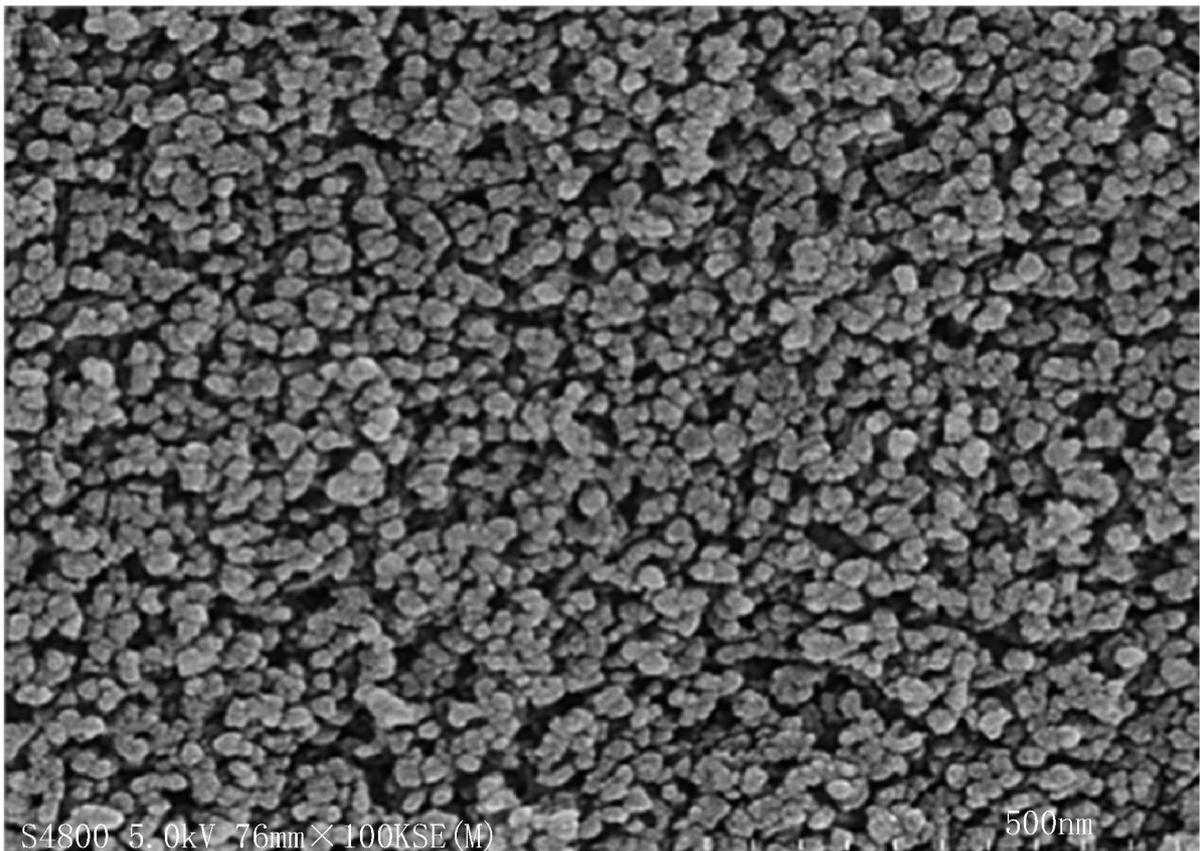


图11

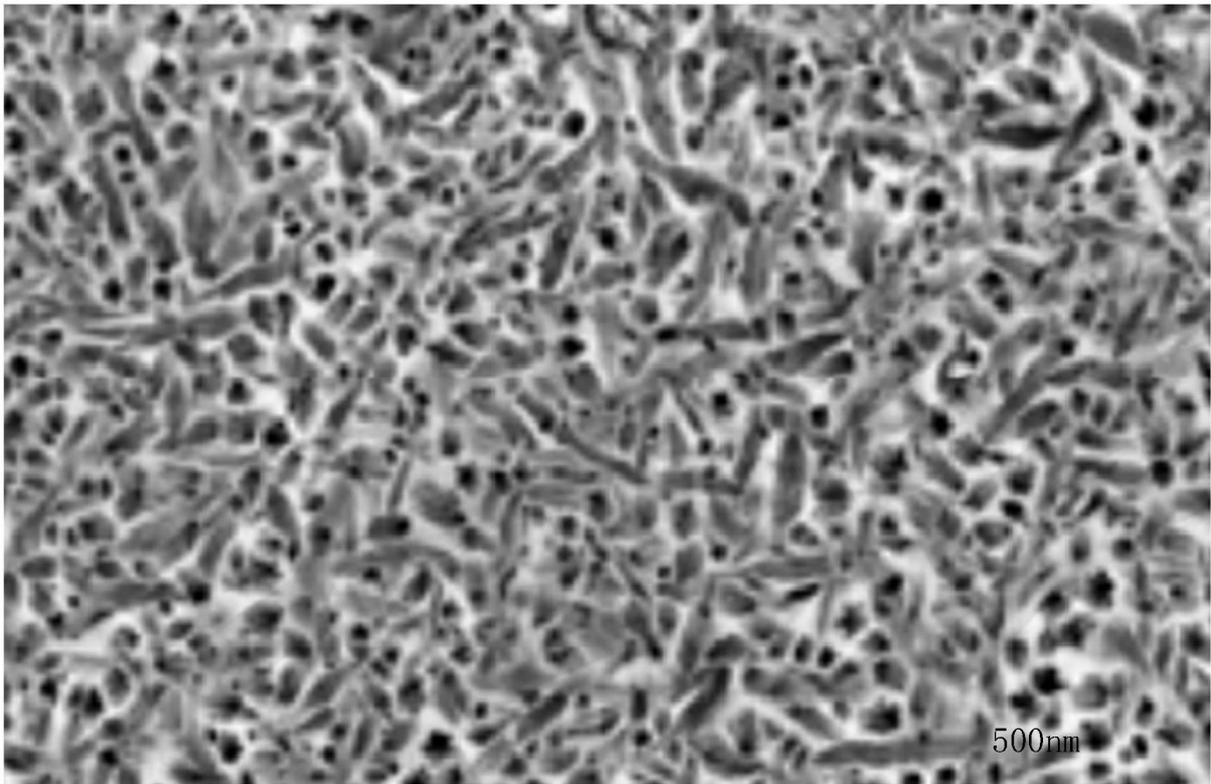


图12

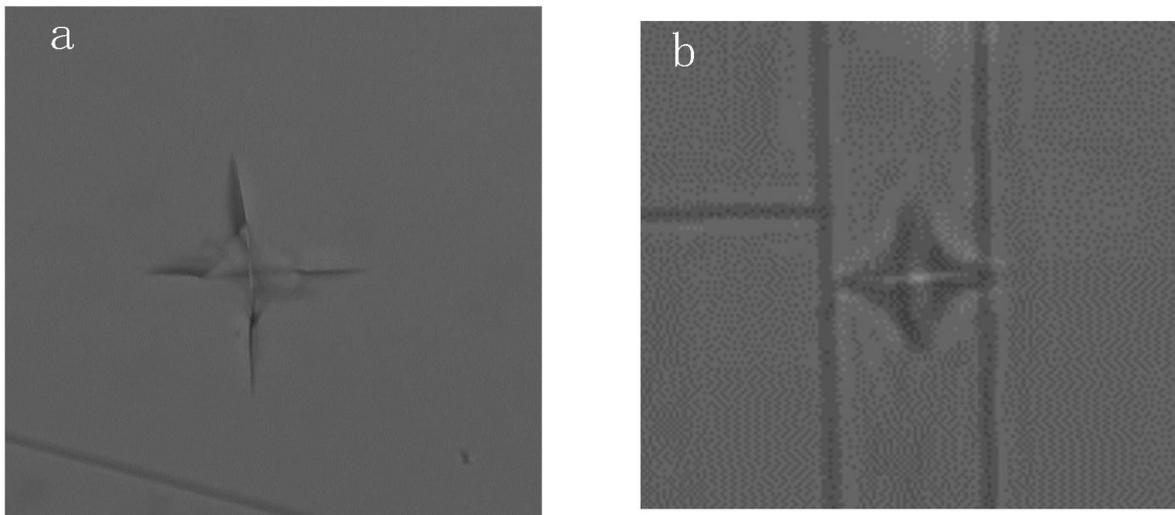


图13

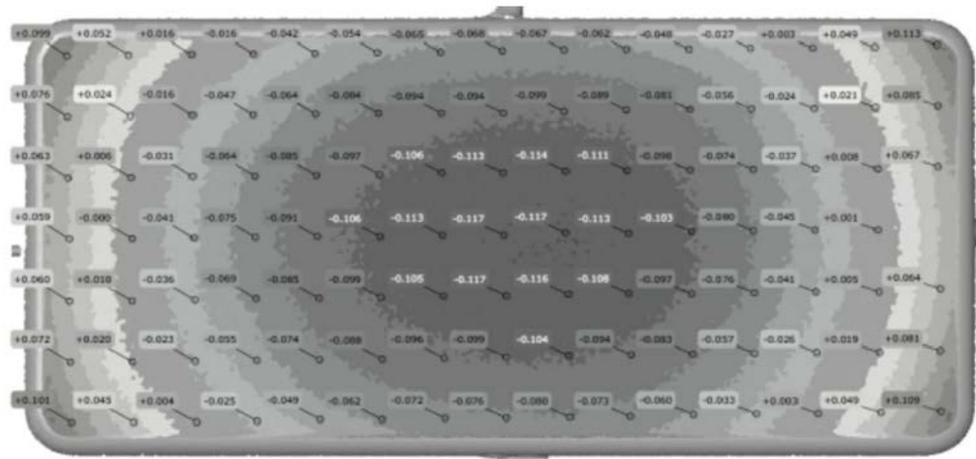


图14a

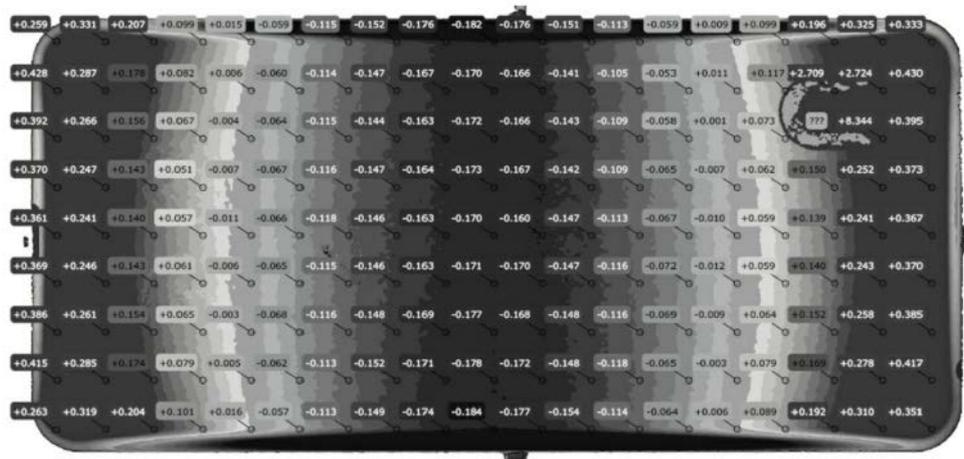


图14b

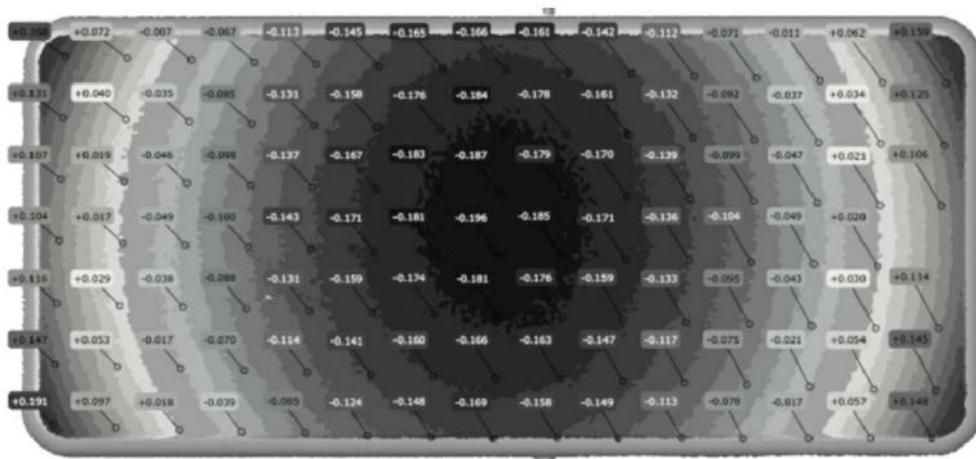


图14c