



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107876754 A

(43)申请公布日 2018.04.06

(21)申请号 201711267821.1

B02C 23/08(2006.01)

(22)申请日 2017.12.05

G23C 14/34(2006.01)

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所

G23C 14/18(2006.01)

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

G23C 14/06(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(72)发明人 于雯 唐红 李雄耀 王世杰
冯俊明 张森森 莫冰 李瑞
金宏 刘连银

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 夏艳

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

B22F 1/02(2006.01)

B02C 21/00(2006.01)

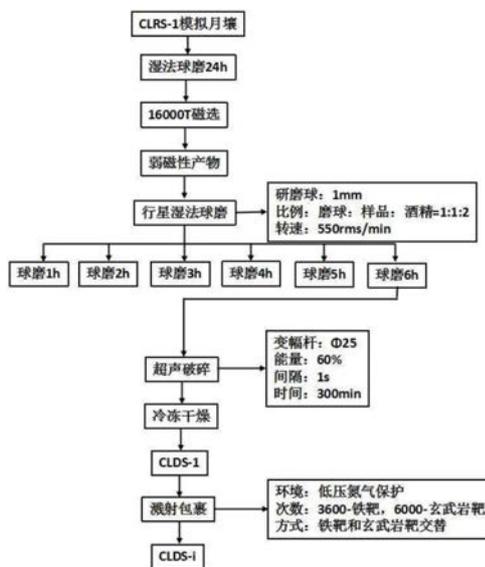
权利要求书1页 说明书12页 附图11页

(54)发明名称

一种模拟月尘的制备方法

(57)摘要

本发明提供一种模拟月尘的制备方法,包括:选取国家标准样品CLRS-1模拟月壤;将CLRS-1模拟月壤进行初步球磨破碎;在高强度磁场下对破碎后的CLRS-1模拟月壤进行磁法筛选,将其分选为强磁性样品和弱磁性样品两个部分,实现玻璃组分的富集;对弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,再经快速冷却凝冻,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米金属铁的CLDS-1模拟月尘;利用脉冲激光器在低压无氧环境下依次对金属铁靶材和玄武岩靶材进行轰击溅射,实现月尘颗粒表面覆盖有一层包裹纳米金属铁的非晶质硅酸盐膜,从而获得与月尘十分接近的CLDS-i模拟月尘。本发明可以研制出与月球真实样品性能相近的模拟月尘样品,供月球科学和工程等方面的研究。



1. 一种模拟月尘的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 选取国家标准样品CLRS-1模拟月壤;

2) 将CLRS-1模拟月壤进行初步球磨破碎;

3) 在高强度磁场下对破碎后的CLRS-1模拟月壤进行磁法筛选,将其分选为强磁性样品和弱磁性样品两个部分,实现玻璃组分的富集;

4) 对弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,再经快速冷却凝冻,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米金属铁的模拟月尘;

5) 最后利用脉冲激光器在低压无氧环境下依次对金属铁靶材和玄武岩靶材进行轰击溅射,实现月尘颗粒表面覆盖有一层包裹纳米金属铁的非晶质硅酸盐膜,从而获得化学组成、物质组分、粒度粒形和纳米金属铁性质均与月尘接近的CLDS-i模拟月尘。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤2)所述初步球磨破碎包括:

将CLRS-1模拟月壤、水、粒径为1cm的研磨球分别按照1:1:1体积比放入研磨罐中,在180rms/min的转速下,湿法研磨24h,得到中值粒径约 $3\mu\text{m}$,最大粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ 的CLRS-1模拟月壤湿法球磨破碎后样品。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤3)包括:

采用平环湿法强磁选机对初步球磨破碎后的CLRS-1模拟月壤进行筛选,在2r/min的转速下,磁场强度选择16000T,得到弱磁性的CLRS-1模拟月壤玻璃质组分。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤4)包括:

采用行星式研磨与超声波破碎相结合的办法对以玻璃质为主的弱磁性模拟月壤样品进行破碎,选用50ml研磨罐、1mm研磨球,将转速调高至550rms/min,按照研磨球、物料、酒精体积比1:1:2的比例,分别进行1h、2h、3h、4h、5h、6h的研磨破碎。根据研磨后样品的分析结果,选取经过6h破碎后的物料,选用 $\Phi = 25$ 的变幅杆,进行超声波破碎300min,再经快速冷却凝冻,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米金属铁的CLDS-1模拟月尘。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,步骤5)包括:

先将玄武岩靶材,铁靶和CLDS-1模拟月尘放入低压氮气保护的真空腔室中,用脉冲激光轰击玄武岩靶材,轰击次数为6000次;

待轰击出的熔融体或等离子体沉积于模拟月尘颗粒表面上,静置10分钟,改用铁靶轰击3600次;

静置10分钟,再改用玄武岩靶激光轰击6000次,静置10分钟,让激光轰击出的金属铁包裹于玄武质非晶质中,并沉积于模拟月尘颗粒表面上,获得纳米金属铁性质与月尘十分接近的CLDS-i模拟月尘。

一种模拟月尘的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备方法,尤其涉及一种模拟月尘的制备方法。

背景技术

[0002] 随着月球探测的不断发展和月球科学的不断深入,月尘对航天器和航天员产生的危害已成为了月球探测尤其是载人月球探测迫切需要解决的重要问题之一。Apollo载人月球探测已很好地证实了月球表面弥漫的尘埃颗粒会造成视觉阻碍、仪表读数错误、月尘的附着和污染、表面打滑、机械阻塞、表面磨损、热控问题、密封失效和生理刺激等等,对航天器的性能安全和航天员的生命健康造成危害。我国的“玉兔”月球车在经历一个昼夜的巡视探测后出现了运动故障,也很有可能是由于月尘粘附阻塞造成。

[0003] 目前,许多有关月球科学的工程试验和科学研究都需要大量的月尘样品,然而真实的月尘样品非常稀少珍贵,无法满足工程试验和科学研究的大量需求,利用具有相似性质的模拟月尘样品替代真实月尘样品开展研究是一个现实可行的重要途径。为此美国国家宇航局下属的约翰逊空间中心利用模拟月壤JSC-1A进行研磨并筛选出粒径小于20 μm 部分研制成JSC-1Avf型月尘,另外,北京卫星环境工程研究所和北京航空航天大学的模拟月尘是参考月壤的标准研制的,其矿物组成与化学组成等均与CLRS-1模拟月壤相似。通过文献调研发现,这两种月尘中均不含有月球表面的独特组成纳米金属铁,并且北京卫星环境工程研究所和北京航空航天大学的模拟月尘的平均粒径远远大于月尘的平均粒径。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的缺陷,在上述研究与实践的基础上,提供一种科学而完整的模拟月尘的制备方法。

[0005] 一种模拟月尘的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 1) 选取国家标准样品CLRS-1模拟月壤;

[0007] 2) 将CLRS-1模拟月壤进行初步球磨破碎;

[0008] 3) 在高强度磁场下对破碎后的CLRS-1模拟月壤进行磁法筛选,将其分选为强磁性样品和弱磁性样品两个部分,实现玻璃组分的富集;

[0009] 4) 对弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,再经快速冷却凝固,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米金属铁的模拟月尘;

[0010] 5) 最后利用脉冲激光器在低压无氧环境下依次对金属铁靶材和玄武岩靶材进行轰击溅射,实现月尘颗粒表面覆盖有一层包裹纳米金属铁的非晶质硅酸盐膜,从而获得化学组成、物质组分、粒度粒形和纳米金属铁性质均与月尘接近的CLDS-i模拟月尘。

[0011] 进一步地,如上所述的方法,步骤2)所述初步球磨破碎包括:

[0012] 将CLRS-1模拟月壤、水、粒径为1cm的研磨球分别按照1:1:1体积比放入研磨罐中,在180rms/min的转速下,湿法研磨24h,得到中值粒径约3 μm ,最大粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ 的CLRS-1模拟月壤湿法球磨破碎后样品。

[0013] 进一步地,如上所述的方法,步骤3)包括:

[0014] 采用平环湿法强磁选机对初步球磨破碎后的CLRS-1模拟月壤进行筛选,在2r/min的转速下,磁场强度选择16000T,得到弱磁性的CLRS-1模拟月壤玻璃质组分。

[0015] 进一步地,如上所述的方法,步骤4)包括:

[0016] 采用行星式研磨与超声波破碎相结合的办法对以玻璃质为主的弱磁性模拟月壤样品进行破碎,选用50ml研磨罐、1mm研磨球,将转速调高至550rms/min,按照研磨球、物料、酒精体积比1:1:2的比例,分别进行1h、2h、3h、4h、5h、6h的研磨破碎。根据研磨后样品的分析结果,选取经过6h破碎后的物料,选用 $\Phi = 25$ 的变幅杆,进行超声波破碎300min,再经快速冷却凝冻,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米金属铁的CLDS-1模拟月尘。

[0017] 进一步地,如上所述的方法,步骤5)包括:

[0018] 先将玄武岩靶材,铁靶和CLDS-1模拟月尘放入低压氮气保护的真空腔室中,用脉冲激光轰击玄武岩靶材,轰击次数为6000次;

[0019] 待轰击出的熔融体或等离子体沉积于模拟月尘颗粒表面上,静置10分钟,改用铁靶轰击3600次;

[0020] 静置10分钟,再改用玄武岩靶激光轰击6000次,静置10分钟,让激光轰击出的金属铁包裹于玄武质非晶质中,并沉积于模拟月尘颗粒表面上,获得纳米金属铁性质与月尘十分接近的CLDS-i模拟月尘。

[0021] 有益效果:

[0022] 1、利用本发明,实现了利用国家标准模拟月壤进行模拟月尘的制备,可以研制出与月球真实样品性能相近的模拟月尘样品,供月球科学和工程等方面的研究。

[0023] 2、利用本发明经过玻璃组分富集、球磨、超声破碎、冷冻干燥和溅射包裹等处理,与相应真实月尘样品化学成分、物质组成、粒度粒形、纳米金属铁特征、密度等物理特征较为相似,可用于月球科学工程研究。

附图说明

[0024] 图1为本发明模拟月尘制备方法流程图;

[0025] 图2为模拟月壤的扫描电镜图像;

[0026] 图3为选用磁选方法对模拟月壤中组分进行分选的流程;

[0027] 图4为物料配比对出料物粒度的影响图;

[0028] 图5为不同研磨时间对出料物粒度的影响图;

[0029] 图6为不同波长激光轰击铁靶形成的沉积物二次电子图像,其中(a) 266nm; (b) 355nm; (c) 532nm; (d) 1064nm;

[0030] 图7为不同沉积距离时激光轰击铁靶形成的沉积物二次电子图像,其中(a) 1cm; (b) 2.5cm;

[0031] 图8为不同脉冲频率轰击铁靶和玄武岩靶沉积物的二次电子图像;其中(a) 铁靶、0.5Hz; (b) 玄武岩靶、0.5Hz; (c) 铁靶、2Hz; (d) 玄武岩靶、2Hz; (e) 铁靶、10Hz; (f) 玄武岩靶、10Hz;

[0032] 图9为圆球状沉积物不同阶段凝固的二次电子图;

[0033] 其中,图(a) 冷凝时间短,形成较小均匀细长多晶体,图(b)-图(c) 冷凝时间较长,

晶粒之间相互作用并长大；(d) 冷凝时间长，圆球表面光滑形成整体；

[0034] 图10为激光交替轰击铁靶和玄武岩靶沉积物的二次电子像，十字点为EDS能谱分析点；

[0035] 其中，(a) 为圆形小球与絮状物混合在一起，部分小球附在絮状物上的电镜图；

[0036] (b) 为絮状物中包裹有圆形小球电镜图；

[0037] 图11为透射电镜图，其中，11 (a) 为玻璃质透射电镜图、11 (b) 为结晶质透射电镜图；

[0038] 图12为月尘样品和JSC-1Avf模拟月尘的粒度分布图，其中图12 (a) 为编号10084、70051月尘样品的粒度分布；图12 (b) 为JSC-1Avf模拟月尘粒度分布。(纵坐标 $\Delta N / [\Sigma N \Delta (\log D)]$ 中， ΔN 表示相应颗粒大小半径对应的数目， ΣN 为整体数目， $\Delta (\log D)$ 为对应直径的修正对数。)

[0039] 图13为CLDS-i模拟月尘的粒度分布图。

[0040] 图14为颗粒粒度累积比分布图；

[0041] 图15为扫描电镜下的CLDS-i模拟月尘颗粒形态图；

[0042] 图16为颗粒的复杂度因子图表；

[0043] 图17为纳米金属铁的高分辨率透射显微镜图片；

[0044] 其中，(a) 为纳米金属铁被包裹在该非晶质层中，粒径约为3nm-10nm的电镜图；

[0045] (b) 为纳米金属铁颗粒(101)面的晶面间距测量值为0.204nm的电镜图；

[0046] 图18为CLDS-i模拟月尘比表面积随温度变化曲线图；

[0047] 图19为CLDS-i模拟月尘热物性特征图。

具体实施方式

[0048] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面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作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。

[0049] 为了更好地对月球进行探测，本发明依据实际月球样品中小于20 μ m的颗粒性质，以月尘的化学组成、矿物组成、粒度粒形和纳米金属铁作为模拟月尘研制的四个标准，结合工程需要，在CLRS-1系列模拟月壤国家标准样品基础上，经过玻璃组分富集、球磨、超声破碎、冷冻干燥和溅射包裹等处理得到的。与已报道的月尘在粒度和纳米金属铁上具有更高的相似性。研制出的模拟月尘样品为月球探测工程有效载荷的地面验证试验提供了测试对象，为科学数据的解译提供了基础。

[0050] 本发明是在大量科学实验的基础上，结合国家标准模拟月壤样品，经过不断摸索和改进实现的。图1是本发明提供的制备模拟月尘的方法流程图，结合图1所示，本方法具体包括以下步骤：

[0051] 1) 选取国家标准样品CLRS-1模拟月壤；

[0052] 2) 将CLRS-1模拟月壤进行初步球磨破碎；

[0053] 3) 在高强度磁场下对破碎后的CLRS-1模拟月壤进行磁法筛选，将其分选为强磁性样品和弱磁性样品两个部分，实现玻璃组分的富集；

[0054] 4) 对弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,获得粒径粒形特征与月尘相似的样品;

[0055] 5) 最后利用脉冲激光器在低压无氧环境下依次对金属铁靶材和玄武岩靶材进行轰击溅射,实现月尘颗粒表面覆盖有一层包裹纳米金属铁的非晶质硅酸盐膜,从而获得化学组成、物质组分、粒度粒形和纳米金属铁性质均与月尘十分接近的CLDS-i模拟月尘。

[0056] 上述方案中,虽然国家标准样品CLRS-1模拟月壤与月尘的矿物和化学成分较为接近,但是同样也在矿物组成、化学成分、粒度粒形和纳米金属铁等方面存在着一定的差异。选样之后,我们对两者之间的差异进行了对比分析。

[0057] 具体地,其中选用国家标准模拟月壤样品的步骤中选取由中国科学院地球化学研究所与国家天文台合作研制的国家标准样品,低钛玄武质模拟月壤(Chinese Lunar Regolith Simulant-1,简称CLRS-1,批号GSB 01-2186-2008)作为模拟月尘样品的初始样。CLRS-1是利用天然岩石制备而成的模拟月壤样品,初始物质是吉林省金川镇红旗林场的玄武质火山岩(郑永春,2007),还混合了富含钛铁的攀枝花钒钛磁铁矿矿床围岩辉长岩。模拟月壤的主要矿物相为长石、橄榄石、辉石、钛铁矿,同时含有50-60%的玻璃质,扫描电镜(SEM)镜下,模拟月壤主要矿物组成如图2所示。模拟月壤和月尘在物质组成上比较相似,但也存在着一定的差异:月尘的物质组成主要为胶结质玻璃,一般为50%以上,并含有斜长石、辉石、钛铁矿和纳米金属铁等矿物,其中斜长石含量一般约20%,而橄榄石、辉石含量相对较低(辉石含量 $\leq 10\%$,橄榄石含量 $\leq 5\%$)。在化学成分方面,月壤和月尘比较接近,其中 SiO_2 含量变化不大,但月尘中的 Al_2O_3 、 CaO 和 Na_2O 更高,而 FeO 、 MgO 和 TiO_2 相对更低。在粒度特征方面,月壤颗粒的直径变化范围较大,直径在 $30\sim 1000\mu\text{m}$ 之间的颗粒占绝大多数。月壤的分选性较差,中值粒径约为 $40\sim 130\mu\text{m}$,平均粒径在 $70\mu\text{m}$ 左右。而月尘的颗粒非常小,约95%的颗粒粒径小于 $2.5\mu\text{m}$,大部分颗粒粒径位于 $100\sim 300\text{nm}$ 之间,并且颗粒形态复杂,具有锋利的棱角。另外,月尘颗粒表面普遍含有独特的纳米金属铁矿物。因此,基于以上差异,我们选用模拟月壤作为制备模拟月尘的原样,还需要进行玻璃组分富集、球磨、超声破碎、冷冻干燥和溅射包裹等处理。

[0058] 上述方案中,将CLRS-1模拟月壤进行初步球磨破碎,具体包括:CLRS-1模拟月壤、水、粒径为 1cm 的研磨球按照1:1:1体积比放入2L研磨罐中,在 $180\text{rms}/\text{min}$ 的转速下,湿法研磨24h之后,得到中值粒径约 $3\mu\text{m}$,最大粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ 的CLRS-1模拟月壤湿法球磨破碎后样品。

[0059] 具体地,由于粒度分布是月尘的另一重要特征之一,是模拟月尘研制的重要标准之一。作为原料的模拟月壤中值粒径为 $85.94\mu\text{m}$,最大颗粒直径约 $1000\mu\text{m}$,月尘的最大颗粒直径 $\leq 20\mu\text{m}$,平均粒径 $\leq 0.3\mu\text{m}$ 。因此,对模拟月壤颗粒进行初步破碎是制备模拟月尘的关键技术之一。目前被广泛应用的物理破碎方法有高速气流破碎、超声波破碎和球磨破碎。通过实验效果的对比分析发现,球磨破碎是最适宜对模拟月壤原样进行初步破碎的技术方法。原因在于气流破碎的能量不能把大部分颗粒破碎到 $1\mu\text{m}$ 以下,当破碎至 $1\mu\text{m}$ 时,样品损失过多,使得收集效果较差;超声波破碎是超声波作用于颗粒内部的裂隙中,使得无论大颗粒还是小颗粒直径都相对更小。因此,我们选择球磨破碎,利用此方法将CLRS-1模拟月壤、水、粒径为 1cm 的研磨球按照1:1:1体积比放入2L研磨罐中,在 $180\text{rms}/\text{min}$ 的转速下,湿法研磨24h之后,得到破碎后的模拟月壤颗粒为中值粒径约 $3\mu\text{m}$,最大粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ 。

[0060] 上述方案中,在高强度磁场下对初步破碎后的CLRS-1模拟月壤进行磁法筛选,将

其分选为强磁性样品和弱磁性样品两个部分,弱磁性样品以玻璃质为主,矿物与化学组成与月尘接近,具体包括:采用平环湿法强磁选机对CLRS-1模拟月壤进行筛选,在2rms/min的转速下,磁场强度选择16000T,得到玻璃质为主的弱磁性模拟月壤样品。

[0061] 具体地,模拟月壤和月尘在物质组分上存在的主要差异是月尘中的玻璃质和斜长石含量明显高于模拟月壤中玻璃质和斜长石的含量,而橄榄石、辉石等暗色矿物含量相对较低。将模拟月壤中的辉石、橄榄石组分有效分选出去,可以达到富集玻璃质与斜长石的目的。

[0062] 目前对矿物分选的方法有多种,主要包括重选、磁选、电选、浮选、化选、光电选、摩擦选和手选等方法。通过对比这些分选方法,磁选的操作简单、人工工作量少、无污染、效果好。因此我们选用磁选方法对模拟月壤中的组分进行分选,此方法利用各种物相之间的磁性差异,在磁力作用下进行分选的过程。辉石、橄榄石、斜长石等均为顺磁性物质,辉石和橄榄石的磁化率高于斜长石和玻璃质的磁化率,所以利用磁法分选可以有效的将模拟月壤中的玻璃质富集起来。我们选用XCQS~72型平环湿法强磁选机对模拟月壤进行筛选。磁场的最高强度约为16000T。在转速为2rms/min的模式下,分别选择磁场强度为8000T(电流表显示为2A)、12000T(电流表显示为4.5A)和16000T(电流表显示为15A)三种条件下分别对已经初步破碎的模拟月壤颗粒(平均粒径为3 μm ,最大粒径直径为20 μm)进行磁选,并依次获得四种磁选样品。将分选后的磁选样品放入烘箱80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干约24h,烘干后称重,随后对四种样品分别取样进行显微镜观察、X射线荧光分析、粒度分析与X粉晶衍射分析。本步骤的实验操作流程见图3。根据分析结果,其中经16000T磁选后弱磁性样品的化学成分和组分特征与真实月尘的最接近。

[0063] 上述方案中,对弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,具体包括:采用行星式研磨与超声波破碎相结合的办法对以玻璃质为主的弱磁性模拟月壤样品进行破碎,选用50ml研磨罐、1mm研磨球,将转速调高至550rms/min,按照研磨球、物料、酒精体积比1:1:2的比例,分别进行1h、2h、3h、4h、5h、6h的研磨破碎。然后根据研磨结果,选取经过6h破碎后的物料,选用 $\Phi=25$ 的变幅杆,进行超声波破碎300min,再经快速冷却凝冻,在冷冻条件下进行干燥得到未含纳米颗粒金属铁的模拟月尘。

[0064] 具体地,对经16000T磁选后的弱磁性模拟月壤样品进行行星式球磨破碎和超声波破碎,其中:

[0065] (1) 行星式球磨破碎

[0066] 经过多次实验和文献调研发现,普通球磨破碎和行星式球磨破碎可分别获得月壤玻璃质的最小平均粒径约为1 μm 和0.1 μm 。因此在对经过磁选后的弱磁性模拟月壤样品进一步破碎时,我们选用行星式球磨破碎。行星式球磨对物料的破碎程度会受到研磨时间、研磨球的大小、分散剂的分散效果、研磨球之间的碰撞以及研磨球与球罐之间碰撞的强烈程度的影响。我们采用PM100行星式球磨机对弱磁性模拟月壤样品进行破碎,这台仪器的最大转速可达650rms/min,根据月尘颗粒直径大小,我们选择550rms/min的实验转速,为了使弱磁性模拟月壤得到充分研磨,在研磨过程中,采用顺时针、逆时针两种研磨方式,间隔时间为30min。

[0067] 由于分散剂性能和转速与物料的细化程度呈正相关关系,而月尘的粒径要求已接近球磨极限。因此,依据PM100行星球磨机的参数,分散剂选用无水乙醇。另外,研磨罐和研

磨球分别选用50ml的氧化锆和1mm氧化锆。由于仪器要求研磨球、分散剂和研磨物料的总积最高不超过45ml,我们需按照不同体积比将研磨球、无水乙醇和弱磁性模拟月壤充分混合,确定行星球磨破碎弱磁性模拟月壤的最佳物料配比。

[0068] 图4显示了不同研磨球、物料、酒精体积配比研磨1h之后的出料物颗粒粒度分布:在研磨球、物料、酒精比值在1:1:2和2:1:1时,物料的研磨效率最高,其他几种物料比例,由于碰撞频率相对较低,细化程度较差。但当物料比为2:1:1时,研磨球的比重较大,短时间内研磨球和物料之间的碰撞频率也较大,而且随着研磨时间的增长,研磨球高速运动产生了大量热能加速了酒精的挥发,当酒精含量不足时,出现粉末沉聚、结块现象,严重影响了研磨效率与研磨效果。因此在本次模拟月尘制备实验中,研磨球、物料、酒精比例设置为1:1:2。

[0069] 当物料比为1:1:2,转速为550r/min时,弱磁性模拟月壤的粒度分布与研磨时间存在一定的关系。选取中值粒径为4.25 μm 的弱磁性模拟月壤,经过1h、2h、3h、4h、5h、6h的研磨破碎发现,1h研磨后中值粒径下降为0.83 μm ;2h后中值粒径约为0.64 μm ,3h后中值粒径约0.54 μm ,4h后中值粒径约0.52 μm ,5h后中值粒径约0.48 μm ,6h后中值粒径约0.47 μm 。随着时间的增加,颗粒大小逐渐细化,但5h和6h研磨后的粒度大小差别不大,见图5。最后,我们选取6h研磨后的物料作为下一步的实验样品。

[0070] (2) 超声波破碎

[0071] 月尘颗粒粒形是不规则的且形状多样,然而经过行星式球磨破碎的模拟样品的颗粒形状为近圆形,与真实月尘样品粒形不符。基于此,我们对行星式球磨破碎后的样品进行进一步的超声波破碎。超声波破碎是利用超声波在液体中的分散效应,使液体产生空化的作用,从而使液体中的固体颗粒破碎。实验采用JY99~IIDN超声波细胞粉碎机,频率范围19.5~20.5KHZ,功率1800W,变幅杆: $\Phi 25$,破碎容量:50~1200ml,占空比:0.1~99.9%。经过调研,该机器属于目前市场范围内功率最大、破碎效果较好的仪器之一。

[0072] 室温条件下,选用 $\Phi = 25$ 的变幅杆,将经过6h行星球磨后的样品进行不同时间的超声破碎,发现经过300min后固体颗粒样品发生破碎现象,中值粒径由行星球磨破碎后的0.47 μm 变为0.41 μm 。另外,通过扫描电镜对样品的颗粒形态进行分析,发现样品中大部分颗粒都具有棱角,与真实月尘颗粒样品形态相似。由此可见,经过超声波破碎后的样品和月尘在颗粒形态特征方面具有一定的相似性。超声波破碎样品不但加强了矿物颗粒的细化程度,而且增加了颗粒的棱角度。

[0073] 上述方案中,先将玄武岩靶材、铁靶和模拟月尘放入带有石英观察窗口的真空腔室中,用脉冲激光轰击玄武岩靶材,轰击次数为6000次;待轰击出的熔融体或等离子体沉积于模拟月尘上,静置10分钟,改用铁靶轰击3600次;静置10分钟,再改用玄武岩靶激光轰击6000次,静置10分钟,让激光轰击后沉积的金属铁包裹于玄武质非晶质中,并沉积于模拟月尘颗粒表面上,获得纳米金属铁性质与月尘十分接近的CLDS-i模拟月尘。

[0074] 具体地,纳米金属铁(np-Fe^0)被发现以圆形小球状广泛存在于月壤的胶结质玻璃相中以及月壤颗粒的表面非晶质环带里,是月尘中重要的矿物之一,它的形成被认为与太空风化有关。通过对阿波罗月球样品研究,纳米金属铁是改变月球表面反射光谱最主要的因素,也是月尘生物毒性的主要原因之一。鉴于月尘纳米金属铁的重要作用,模拟月尘中的纳米金属铁成为了模拟月尘的重要组成部分之一。目前,国内外为制备月壤中的纳米金属

铁已展开了不同实验,其中为了模拟(微)陨石轰击熔融还原作用,将橄榄石、辉石、斜长石和玄武岩玻璃在氢气气氛中加热到1100℃,并迅速冷却,这种方法得到了亚微米甚至几个微米的金属铁,但大大超出了月壤中纳米金属铁的粒径范围;另外,还利用脉冲激光辐射橄榄石和辉石来模拟微陨石轰击蒸发沉积作用,辐射后观察到橄榄石和辉石颗粒表面均发生了非晶化并且包裹纳米金属铁;在模拟太阳风粒子溅射沉积作用方面,主要用离子注入机将高能H、He离子注入橄榄石和辉石,离子注入后样品表面出现了非晶质薄层以及气泡结构,但并没有观察到纳米金属铁。还有一些非成因模拟方法,如化学合成溶胶凝胶法、微波熔融法、磁控溅射以及两步热处理法等,但是这些方法都不能很好地获得与真实月球样品中纳米金属铁特征接近的样品。

[0075] 在本次制备实验中,为获得纳米金属铁,采用纳秒脉冲激光交替轰击铁靶和玄武岩靶,从而获得沉积在模拟月尘颗粒表层的包裹纳米金属铁的非晶质膜。通过控制发生作用时脉冲激光的波长、能量、瞬时功率、作用时间、作用频率、真空度、作用距离等条件,产生等同微陨石的作用效果,其中用钷铝石榴石激光器脉冲激光器,产生6nsec长度和30mJ能量的脉冲激光,可以得到 $10^{10}\text{W}/\text{cm}^2$ 功率,足以使样品蒸发并产生离子化。

[0076] 在纳米金属铁的制备实验中,我们采用Continuum型号Surelite I-10激光器,脉冲宽度4-7nsec,其中当脉冲波长选取为532nm时脉冲宽度为4-6nsec,脉冲直径为6mm,经过凸镜汇聚后可达到0.5mm。

[0077] 轰击过程中影响沉积物形成的主要因素为脉冲激光的脉冲宽度(激光波长)、靶材与基底材料距离(沉积时间)和激光频率。

[0078] a) 激光波长影响

[0079] 在脉冲激光器其它参数一定的情况下,即沉积距离为1cm,激光频率为2Hz,只改变激光波长,分别选取为1064nm、532nm、355nm和266nm,其中1064nm波长激光对应的脉冲宽度为5-7ns,其它波段激光脉冲宽度为4-6ns。图6为不同波长激光轰击铁靶形成沉积物的二次电子图像。实验结果表明沉积物绝大部分为圆形小球状,直径在50nm到2 μm 范围内,而且沉积物的形态和大小并没有随激光波长的变化而不同。由于激光波长的变化或者脉冲宽度的变化并不会明显影响沉积物的生成,并且考虑到532nm激光为可见光能直接观察到,可避免对人体伤害,实验激光波长优先采用532nm。

[0080] b) 沉积距离影响

[0081] 在脉冲激光器其它参数一定的情况下,即激光波长为532nm,激光频率为2Hz,只改变铁靶与基底距离,分别选取为1cm、2.5cm。图7为沉积距离不同时,脉冲激光轰击铁靶形成沉积物的二次电子图像。当沉积距离为1cm时,形成圆形小球,直径为50nm至1.5 μm ;沉积距离增大到2.5cm时,小球直径最大可达到2.5 μm 。结果表明圆形小球的直径随沉积距离的增大而变大,在沉积过程中只要有足够的时间,溅射蒸发出来的熔融体或者等离子体就会汇聚长大。因此,为了获得更小颗粒的纳米金属铁,本次实验中沉积距离采用1cm。

[0082] c) 脉冲频率影响

[0083] 在脉冲激光器其它参数一定的情况下,即激光波长为532nm,沉积距离1cm,只改变脉冲激光的频率,分别选取为0.5Hz、2Hz和10Hz。图8为激光频率不同时,沉积物的二次电子图像。脉冲激光频率为0.5Hz时,沉积物冷凝形成圆形小球,直径最大至4 μm ;频率增大至2Hz时,小球直径变小,50nm-2 μm ,玄武岩靶有极少量絮状物形成;脉冲频率为10Hz时,沉积物基

本为絮状。

[0084] 脉冲激光轰击靶材形成的沉积物主要有两种形态,即圆形小球状和絮状。激光波长对沉积物形成影响不大;沉积距离越大相应沉积时间越长,沉积物直径会增大;轰击频率会显著影响沉积物的形成,轰击频率越小,越倾向于形成较大的圆形球;轰击频率越大,则会形成较多絮状物。

[0085] d) 沉积物的形成机理

[0086] 当脉冲激光轰击频率较小时,沉积物倾向于形成圆形小球,通过图9分析,形成小球经历三个阶段:

[0087] 第一阶段是熔融体或者溅射蒸发物质在上升或者下降过程中团聚在一起,处于是熔融状态,且其尺寸为纳米或者微米级别,表面张力起主要作用,表面积越小,多出的表面位能就越小,熔体越稳定,所以沉积物熔体更倾向于形成圆球状。沉积时间越长汇聚物质越多,相应熔体球就越大,这就是沉积距离增大时圆球越大的原因。而当溅射频率增大时,会增加熔融体或者溅射蒸发物质上升或下降的速度,沉积较短不足以使熔体汇聚成圆球就到达基底表面,摔裂形成絮状物质。

[0088] 第二阶段是熔体温度低于理论结晶温度时,开始结晶成核,尺寸较大的短程有序原子集团就会通过结晶释放潜热排列形成长程有序的小晶体(晶核),在晶核长大过程中其它尺寸较大的短程有序原子集团也会同时形成晶核,晶核形成与长大同步进行。第三阶段是随着晶核逐渐长大,形成一个多晶圆形小球,并凝固吸附在基底材料上。

[0089] e) 包裹体结构

[0090] 微陨石撞击航天器时,形成的沉积物可能为二者的混合物,为模拟这种混合沉积物,用脉冲激光交替轰击铁靶和玄武岩靶。图10为交替轰击铁靶和玄武岩靶后沉积物二次电子像,图10a表明圆形小球与絮状物混合在一起,部分小球附在絮状物上,小球直径集中在50nm-800nm,图10b可以观察到絮状物中包裹有圆形小球。能谱数据表明,大部分小球为铁或铁氧化物,絮状物成分为硅酸盐(见表1)。图10b中包裹圆形小球部分(分析点4)铁含量明显高于周边的絮状物(分析点3)。

[0091] 表1分析点元素重量百分比(wt%)

[0092]

	C K	O K	Na K	Mg K	Al K	Si K	K K	Ca K	Fe k	Cu K
1	10.8	33.2	—	—	—	—	—	—	47.9	8.1
2	—	41.6	1.5	5.7	6.8	21.7	1.0	10.8	8.5	2.5
3	7.6	47.7	1.8	2.8	9.0	15.3	0.3	3.6	2.9	9.0
4	8.8	31.1	—	1.6	—	3.7	—	1.1	35.6	16.0

[0093] 根据条件实验对各影响因素的分析,脉冲激光参数最终选取为:波长532nm,能量

30mJ,脉冲宽度4-6nsec,聚焦束斑0.5mm,轰击频率玄武岩靶10Hz、铁靶2Hz,靶材倾斜45°,靶材与模拟月尘样品距离1cm。将靶材和样品放入带有石英观察窗口的真空腔室中,先用脉冲激光轰击玄武岩靶材,轰击次数为6000次;待轰击出的熔融体或等离子体沉积于基底上,静置10分钟,改用铁靶轰击3600次;再静置10分钟,改用玄武岩靶激光轰击6000次,静置10分钟,让激光轰击沉积的金属铁包裹于玄武质非晶质膜中,从而研制出具有纳米金属铁的模拟月尘。

[0094] 在完成模拟月尘样品的制备以后,本发明进一步对制备的模拟月尘样品进行测试分析,主要包括化学成分和物质组成特征、粒度分布和颗粒形状、比表面积、密度、和热物性特征,其中:

[0095] 1) 模拟月尘的物质组成特征

[0096] 物质组成特征是CLDS-i模拟月尘的最基本特征之一。研究证明,月尘的组分是月尘具有粘结性和生物毒性的重要影响因素。因此,模拟月尘组分与含量是衡量CLDS-i模拟月尘相似程度的重要标准之一。CLDS-i模拟月尘是CLRS-1模拟月壤经一系列加工处理获得的产物,CLRS-1模拟月壤主要组分有玻璃质、斜长石,橄榄石、辉石组成,其中,玻璃质含量约占总体含量的50-60%,其次为斜长石和辉石,还含有少量的橄榄石、钛铁矿等矿物。在经过加工处理之后,CLDS-i模拟月尘组分含量发生明显变化。由于CLDS-i模拟月尘的颗粒直径极其细微,特别是玻璃质组分的颗粒直径极其细微,光学显微镜的分辨率不够,难以对矿物的成分进行鉴别,而扫描电镜/EDAX可以对较大的矿物颗粒进行分析,部分粒径极其细微的矿物颗粒,能谱电子束轰击过程中,产生了矿物逃逸的现象,因此,单一方法难以对CLDS-i模拟月尘的组分含量进行有效统计。经过调研之后,拟采用扫描电镜能谱分析和透射电镜相结合的办法对CLDS-i模拟月尘的矿物组分和含量进行统计,即实验首先采用扫描电镜/EDAX对组分进行初步统计分析以后,然后采用透射电镜对玻璃质组分的含量进行统计分析。

[0097] 实验中采用扫描电镜/EDAX首先对组分进行分析,对样品组分进行分析的实验步骤如下:将CLDS-i模拟月尘颗粒在溶液中进行分散处理,取少量溶液滴在硅片上,烘干后将硅片放入扫描电镜下进行观察分析。

[0098] 在统计约500个较大颗粒后发现:样品颗粒中,含有较多的玻璃质,一部分颗粒太过细微未能分辨,斜长石占总体含量约15%,橄榄石、辉石、钛铁矿等含量很少。

[0099] 采用透射电镜统计玻璃质的实验步骤如下:将CLDS-i模拟月尘样品在溶液中进行分散处理,然后取少量溶液滴在铜网中,烘干后将铜网放入透射电镜下进行观察分析。在10000倍的放大倍率下,沿一中轴线对玻璃质组分进行晶体衍射分析并统计。玻璃质如图11(a)所示,结晶质如图11(b)所示。

[0100] 实验统计总共约500个颗粒,其中成分为玻璃质的颗粒约占整体数目的75%,非玻璃质组分约占整体组分的25%。综合分析可知,CLDS-i模拟月尘的玻璃质组分约占整体含量的75%以上,斜长石组分约占整体含量的15%,橄榄石辉石、石英等矿物含量较少。和CLRS-1模拟月壤和JSC-1Avf模拟月尘相比,CLDS-i模拟月尘的玻璃质、斜长石含量明显较高,而橄榄石、辉石等组分的含量有明显下降。和月尘相比,玻璃质含量接近Apollo月尘样品中玻璃质含量,斜长石含量基本相持平,辉石组分含量略低。主要原因是磁法筛选的过程中,CLRS-1模拟月壤中磁性较强的橄榄石、辉石组分与磁性较弱的玻璃质组分、斜长石组分

得到了较好的分离,而CLDS-i模拟月尘中物质来源于玻璃质相对富集玻璃质和斜长石的弱磁性样品,因此,CLDS-i模拟月尘玻璃质占总量的75%以上,斜长石约占15%,仅有少量的橄榄石与辉石。

[0101] 2) CLDS-i模拟月尘的化学成分

[0102] CLDS-i模拟月尘主量元素分析采用X射线荧光分析法获得的。为保证分析质量,CLDS-i模拟月尘采用压片法制样。CLDS-i模拟月尘的化学组分和月海低钛月尘、CLRS-1模拟月壤对比如表2所示:

[0103] 表2Apollo15、CLRS-1模拟月壤与CLDS-i模拟月壤化学特征

[0104]

	15041.94		CLRS-1	CLDS-i
	10-20 μm	<10 μm		
SiO ₂	46.20	46.60	49.20	49.99
Al ₂ O ₃	13.50	16.40	15.80	14.09
MgO	10.80	9.37	8.72	8.16
CaO	10.20	11.60	7.25	7.17
MnO	0.21	0.17	0.14	0.11
FeO	14.40	11.00	11.47	11.53
Na ₂ O	0.41	0.49	3.08	2.78
K ₂ O	0.18	0.23	1.03	1.23
TiO ₂	1.88	1.79	1.91	1.22
Total	97.78	97.65	98.64	96.28

[0105] 月尘的化学组分具有玻璃质组分(SiO₂),斜长石组分(Al₂O₃)含量较高,辉石组分(MgO)含量较低的特点,其中高地月尘的斜长石组分含量更高。CLRS-1模拟月壤化学组分和Apollo 14月壤样品的化学组分基本相似,月壤玻璃质组分(SiO₂),斜长石组分(Al₂O₃)含量明显低于月尘样品。CLDS-i模拟月尘与月海低Ti月尘的化学成分接近,其中SiO₂约为50%,Al₂O₃的含量约为14%,FeO和MgO含量在10%左右,TiO₂含量约为1%,但CaO含量相对偏低,这是由于地球上的斜长石主要为钠长石,而月球上的长石以钙长石为主。总而言之,CLDS-i模拟月尘与月海低Ti月尘的化学成分接近。

[0106] 3) CLDS-i的粒度特征

[0107] CLDS-i模拟月尘的粒度分布与颗粒形态特征与模拟月尘在月尘粘结性和生物毒理学中的应用联系密切。参照Liu等使用扫描电镜测量月尘粒度和颗粒形态的办法进行测定,并使用Master size 2000对样品的粒度分布进行检验(CLDS-i模拟月尘的颗粒绝大部分颗粒属于亚细微米级颗粒,测试时需要将样品进行5min左右频率约20HZ的超声波震荡)。图12和图13对比了月尘样品、JSC-1Avf和CLDS-i模拟月尘的粒度分布特征。

[0108] Apollo 11月尘样品的粒度峰值位于100nm-200nm, Apollo 17月尘样品的粒度峰值位于200nm-300nm, CLDS-i模拟月尘的峰值主要集中在500-600nm之间, 而JSC-1Avf的粒径集中在600~700nm。

[0109] 图14显示了Apollo 11月球样品10084、Apollo 17月球样品70051、JSC-1Avf模拟月尘和CLDS-i模拟月尘各粒径范围内颗粒的累积百分数, CLDS-i模拟月尘在0.1 μm 以上粒径范围内的颗粒累积百分数刚好位于Apollo 11和Apollo 17月尘样品之间, 50%左右颗粒 $\leq 0.4\mu\text{m}$, JSC-1Avf模拟月尘 $\leq 0.3\mu\text{m}$ 的颗粒相对较少, 约占40%, 而在 $\leq 1\mu\text{m}$ 的粒径范围内, 四组样品累计颗粒所占比例与月尘十分接近, 特别是 $\leq 2\mu\text{m}$ 的颗粒占总颗粒的比例均在95%以上。总体来说, CLDS-i模拟月尘各粒径范围内颗粒的累积百分数十分相似。

[0110] 4) CLDS-i的粒形特征

[0111] 月尘的颗粒形态复杂, 具有锋利的棱角。利用扫描电镜对CLDS-i模拟月尘颗粒形态的分析结果表明, CLDS-i模拟月尘的颗粒形态与月尘颗粒相似, 形态复杂多样, 大部分颗粒都具有锋利的棱角(图15)。对CLDS-i模拟月尘颗粒的复杂度因子(周长/投影面积)进行计算统计可知, 平均长轴长度0.444, 平均短轴长度0.327, 平均周长1.800, 平均截面面积0.085, 平均圆度0.408, 圆度小于0.5的颗粒占72.4%, 复杂度因子(颗粒的周长/拟合的椭圆周长)为1.38, 明显优于球形和立方体的复杂度因子值(图16), 表明CLDS-i模拟月尘颗粒形态更为复杂。

[0112] 5) CLDS-i的纳米金属铁特征

[0113] 月尘大部分颗粒表面都含有非晶质环带, 纳米金属铁以包裹体的形式存在于该环带中, 粒径一般为几个纳米到十几个纳米, 主要是由微陨石轰击蒸发沉积作用形成的。利用高分辨率透射显微镜对CLDS-i模拟月尘颗粒进行分析表明, 在大部分颗粒表层覆盖一层非晶质的硅酸盐膜, 纳米金属铁被包裹在该非晶质层中, 粒径约为3nm-10nm, 呈球状分布(图17中(a)) 纳米金属铁颗粒(101)面的晶面间距测量值为0.204nm(图17中(b)), 与Fe(bcc)的晶面间距(0.203nm)一致, 证实该纳米金属铁为体心立方结构的 α 相金属铁。

[0114] 6) CLDS-i的比表面积

[0115] CLDS-i模拟月尘的比表面积是指单位质量样品所具有的总面积, 国标单位 m^2/g 。CLDS-i模拟月尘的比表面积对物质的生物毒性、热学性质、吸附能力、化学稳定性等均有明显的影响。

[0116] 仪器采用美国micromeritics生产的Tristar II 3020M全自动比表面积和空隙分析仪。该仪器可以分析0.01 m^2/g 以上的P/P₀单点或多点BET比表面积。

[0117] 由图18可知, 在室温到160 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, CLDS-i模拟月尘P/P₀单点比表面积一般在16.00-18.00 m^2/g 区间范围内, 多点BET比表面积在17.00-19.00 m^2/g 区间范围内。目前尚没有明确的月尘比表面积参数, 月壤样品的平均比表面积为0.5 m^2/g 。由于月尘颗粒非常细微, 且结构复杂, 因此其比表面积要比月壤的更大。由此可估算, CLDS-i模拟月尘的比表面积接近月尘的比表面积。

[0118] 7) CLDS-i的密度

[0119] CLDS-i模拟月尘密度是指单位体积下样品的重量, 单位以 g/cm^3 表示。密度有绝对密度和体积密度两种。绝对密度又称相对密度, 是指颗粒质量与同体积纯水在4 $^{\circ}\text{C}$ 时的质量之比。体积密度是指在自然的松散条件下获取的密度, 将体积一定的样品称重, 计算单位体

积内的月尘重,以 g/cm^3 表示。

[0120] 实验采用UltraPYC 1200e,在室温 25°C 下测定6次CLDS-i模拟月尘的绝对密度,经测定CLDS-i模拟月尘绝对密度约为 $2.66\text{g}/\text{cm}^3$ (表3),和模拟月壤的密度为 $2.74\text{g}/\text{cm}^3$ 相比,密度有了一定程度的降低。大部分月壤颗粒的相对密度从 $2.3\sim >3.2$ 不等,这和其颗粒类型有关。由此可看出CLDS-i模拟月尘绝对密度与月尘的绝对密度差异不会很大。

[0121] 表3CLDS-i模拟月尘的密度

[0122]

Mass (g)	Volume (cm^3)	Density (g/cm^3)	sd
4.5733	1.7172	2.6630	0.0001
4.5733	1.7174	2.6632	0.0001
4.5733 (mean value)	1.7173	2.6631	0.0001
4.5899	1.7236	2.6630	0.0001
4.5899	1.7234	2.6632	0.0001
4.5899 (mean value)	1.7235	2.6631	0.0001
4.5355	1.7022	2.6628	0.0001
4.5355	1.7025	2.6632	0.0001
4.5355 (mean value)	1.7024	2.6630	0.0001
4.5573	1.7111	2.6631	0.0001
4.5573	1.7113	2.6633	0.0001
4.5573 (mean value)	1.7112	2.6632	0.0001
4.6194	1.7340	2.6630	0.0002
4.6194	1.7348	2.6638	0.0002
4.6194 (mean value)	1.7344	2.6634	0.0002
4.7248	1.7730	2.6642	0.0002
4.7248	1.7736	2.6650	0.0002
4.7248 (mean value)	1.7733	2.6646	0.0002

[0123] 8) CLDS-i的热物性

[0124] 实验采用瞬态平面热源法,利用瑞典公司生产的Hot Disk TPS2500s热导仪进行热物性的测量。分别在 -10°C 、 0°C 、 10°C 、 30°C 、 50°C 、 70°C 、 90°C 、 110°C 、 130°C 和 150°C 对CLDS-i模拟月尘的热物性进行测量。在特定温度下,对CLDS-i模拟月尘的热物性重复测量三次,并取其平均值。结果发现,模拟月尘的导热系数和比热随温度的上升变大,热扩散系数则反之。图19给出了导热系数、比热和热扩散系数的变化范围,分别为 $0.071\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}\sim 0.092\text{W}/\text{m}\cdot\text{k}$ 、 $0.11\text{MJ}/\text{m}^3\text{k}\sim 0.15\text{MJ}/\text{m}^3\text{k}$ 和 $0.7\text{mm}^2/\text{s}\sim 0.85\text{mm}^2/\text{s}$ 。

[0125] 最后应说明的是:以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

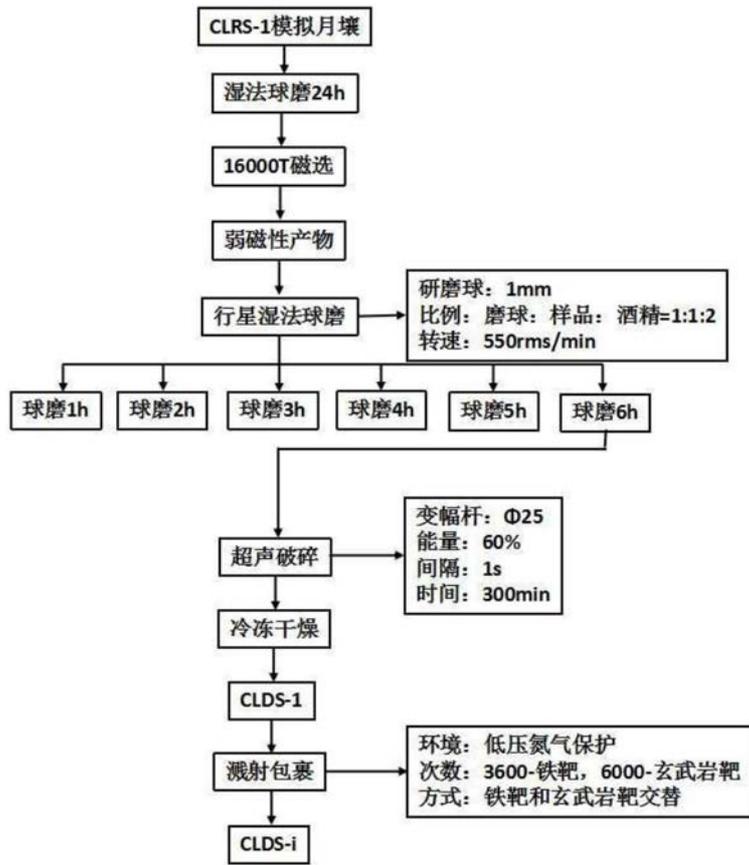


图1

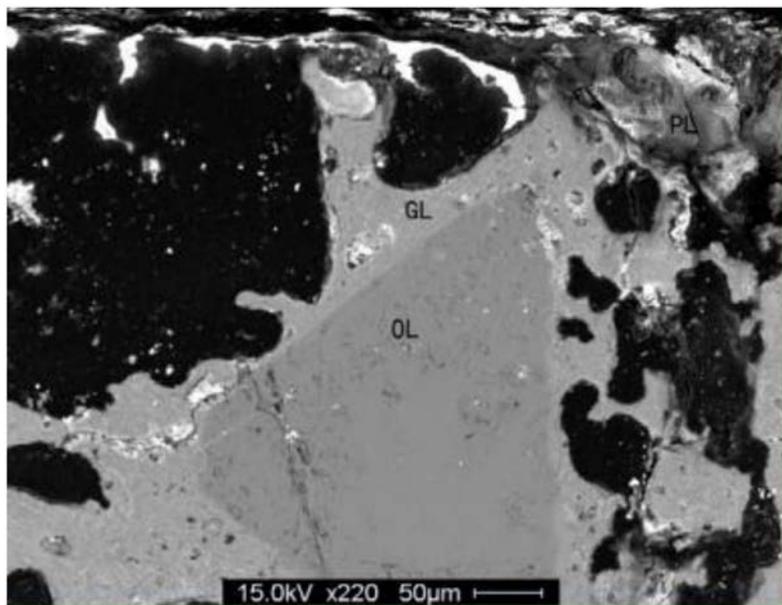


图2

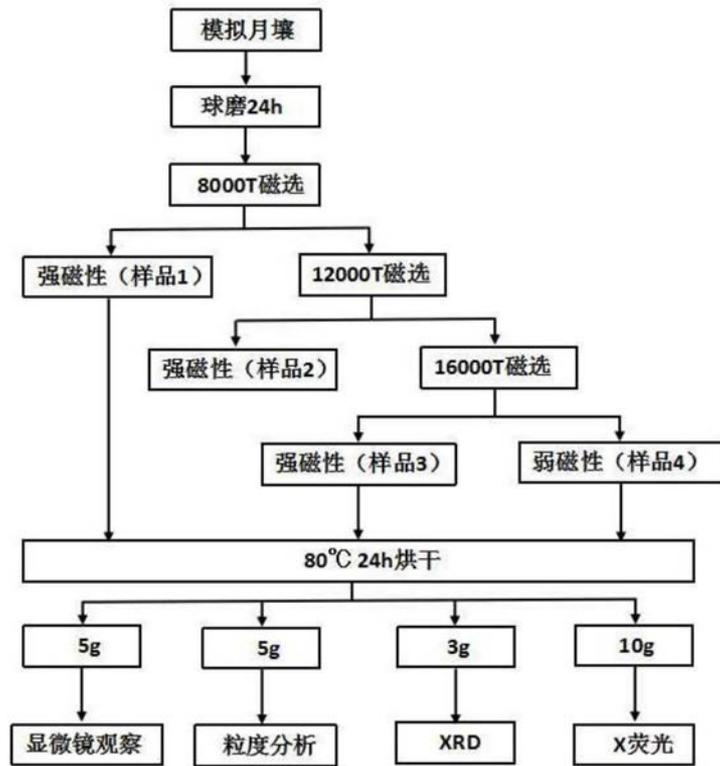


图3

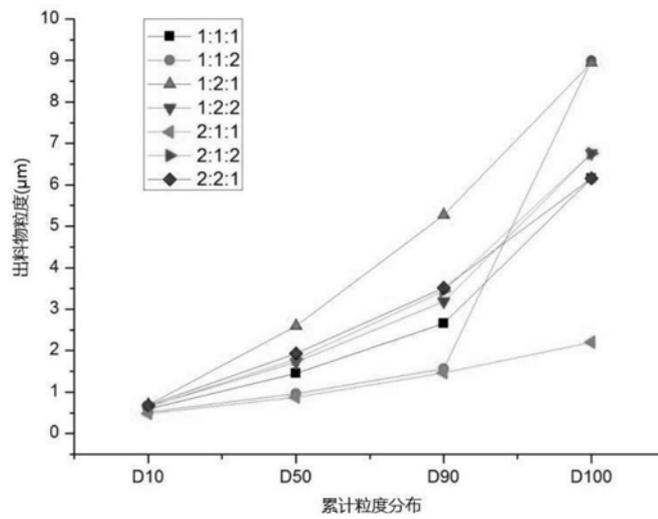


图4

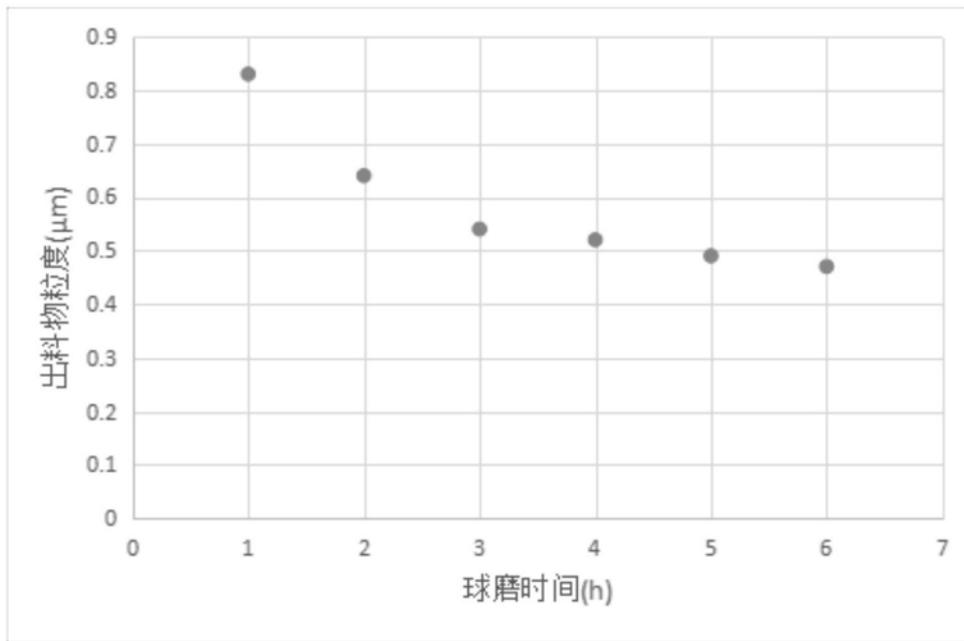


图5

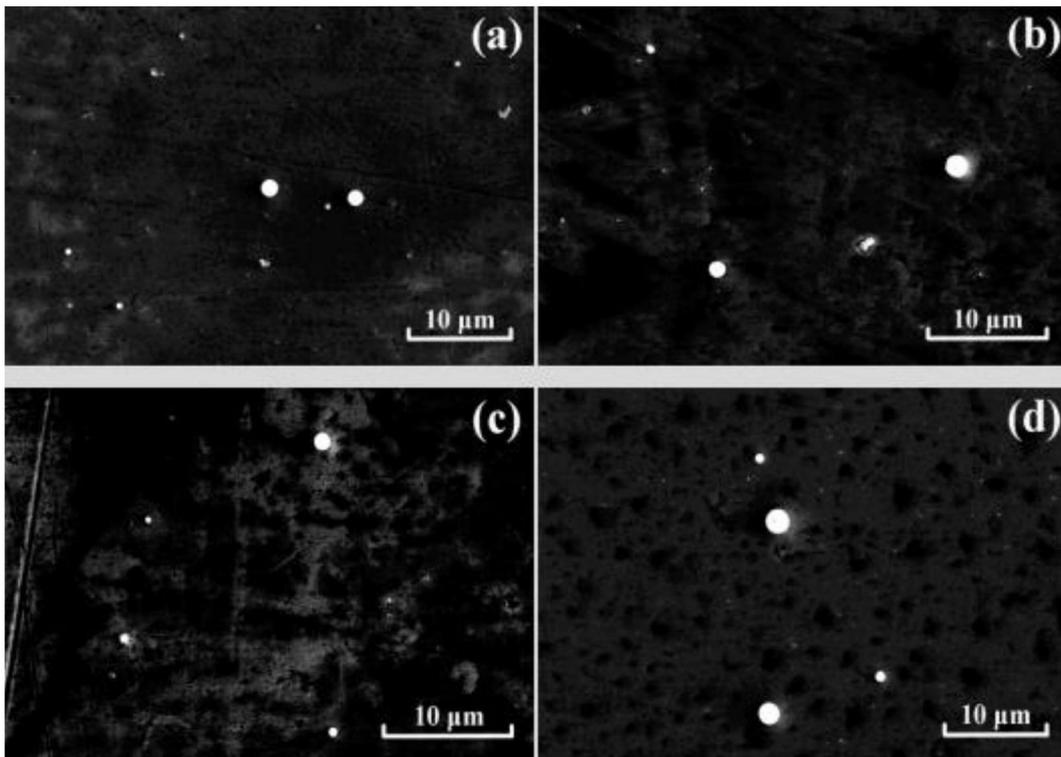


图6

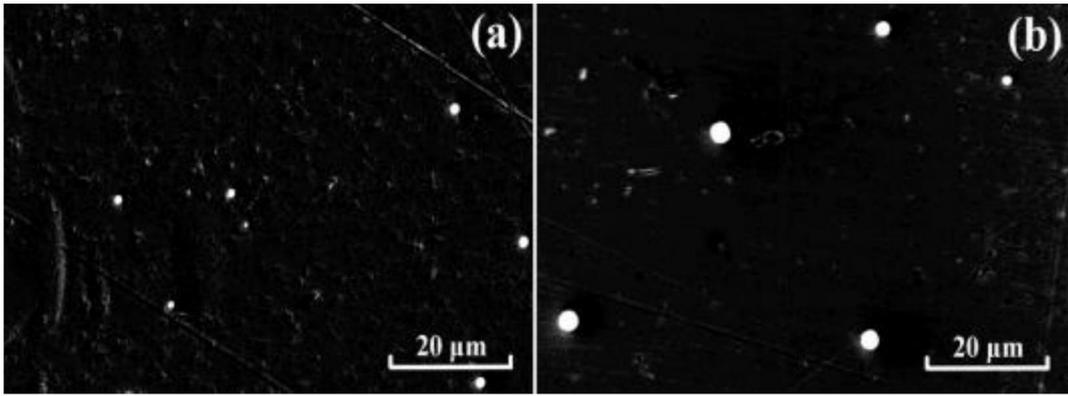


图7

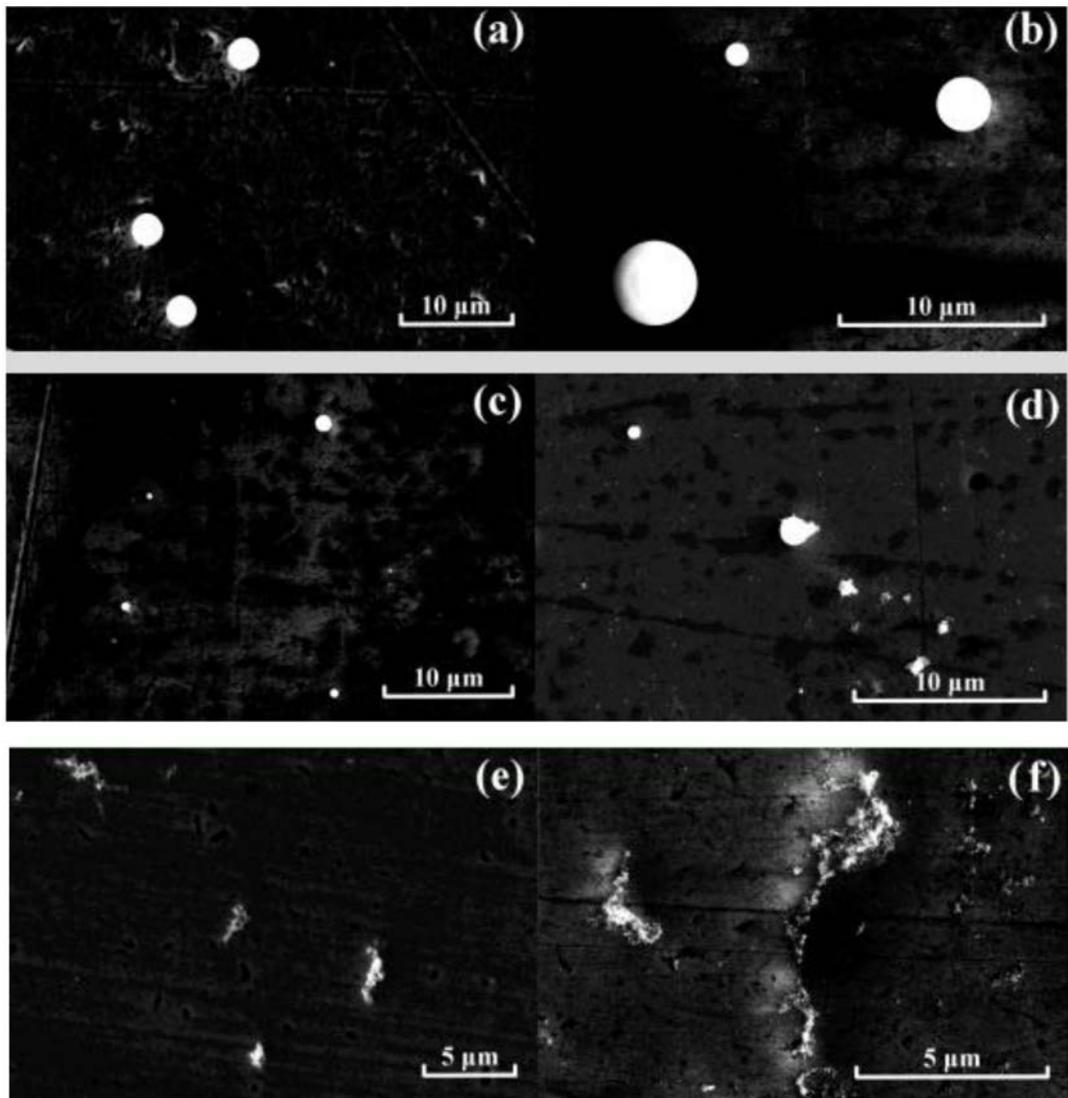


图8

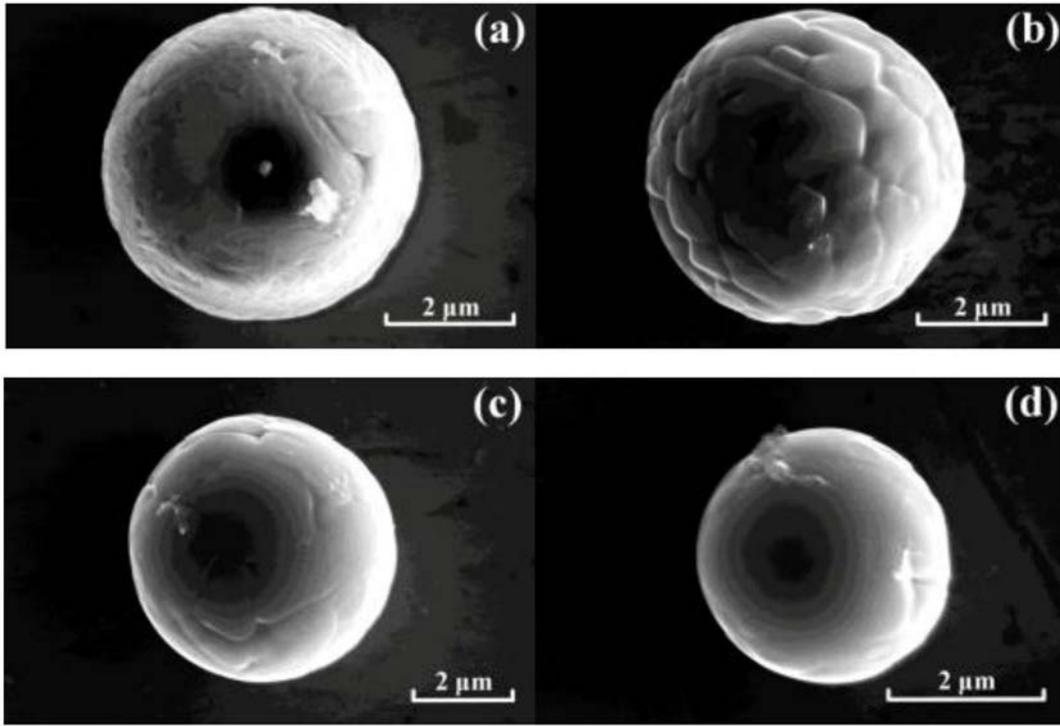


图9

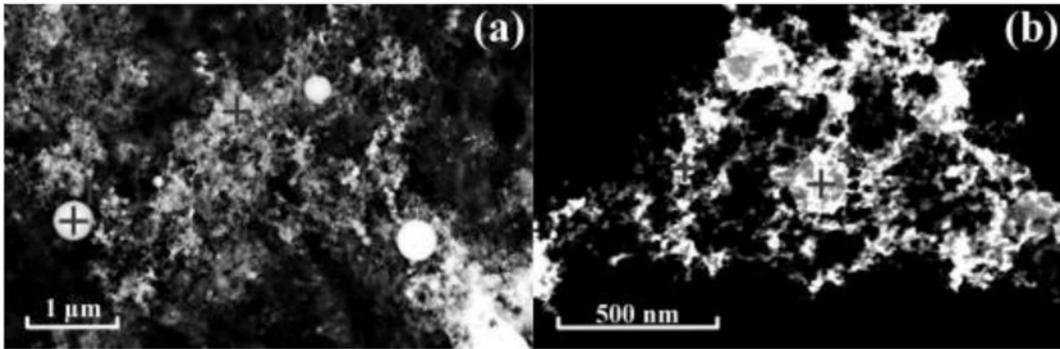


图10

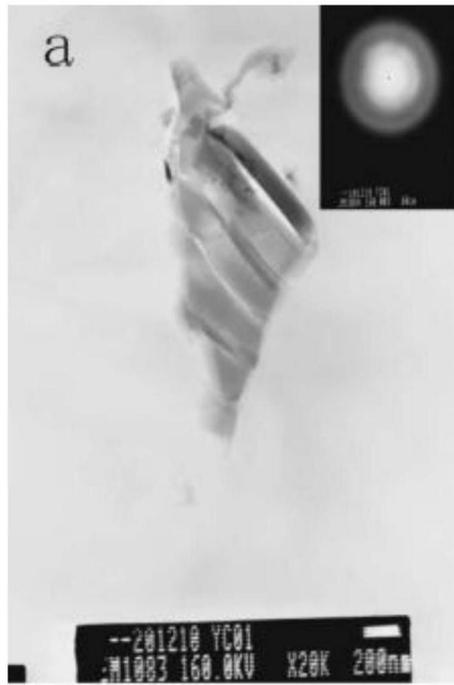


图11 (a)

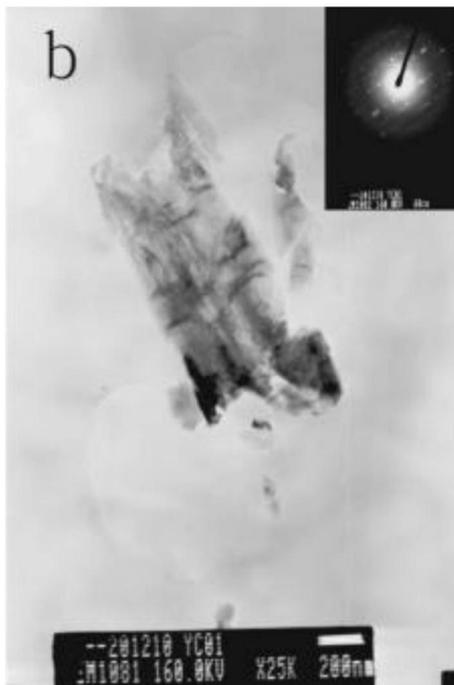


图11 (b)

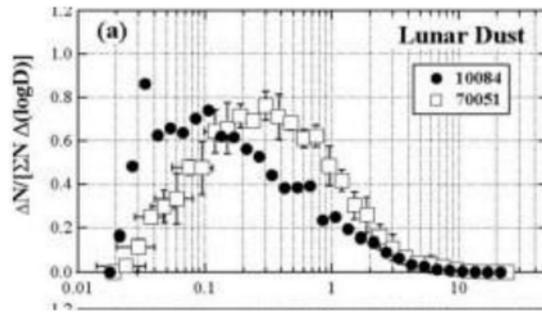


图12 (a)

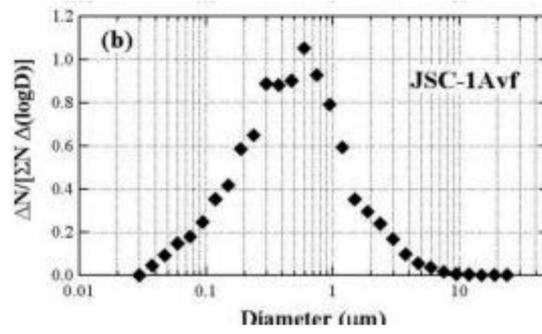


图12 (b)

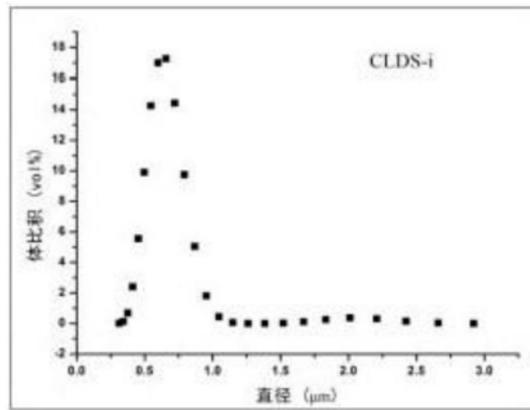


图13

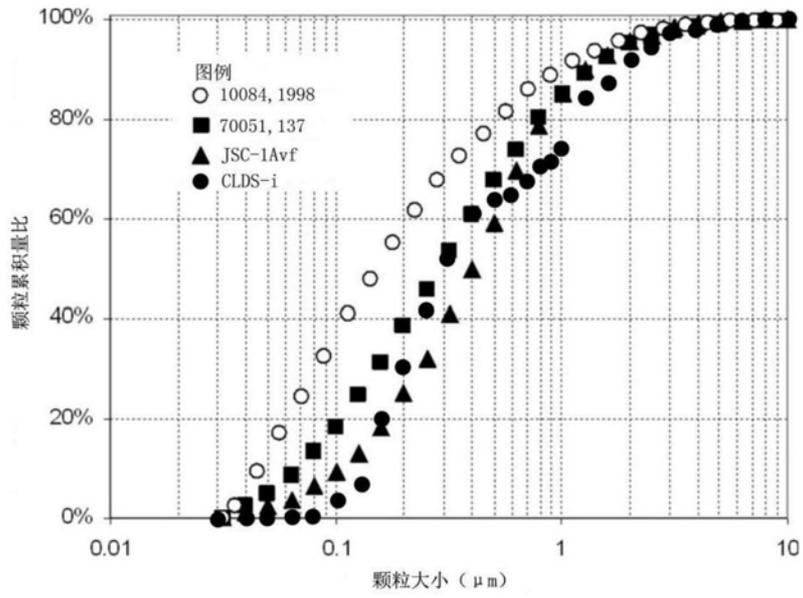


图14

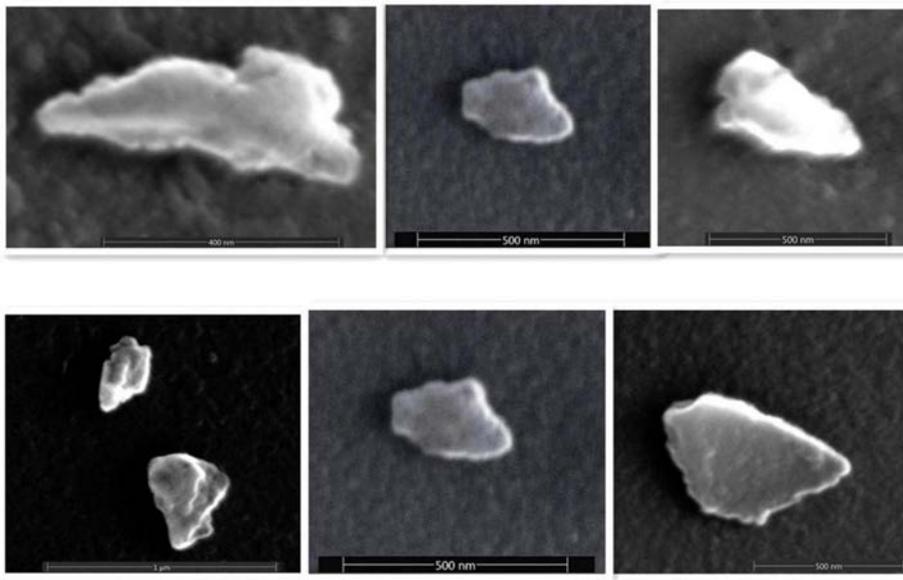


图15

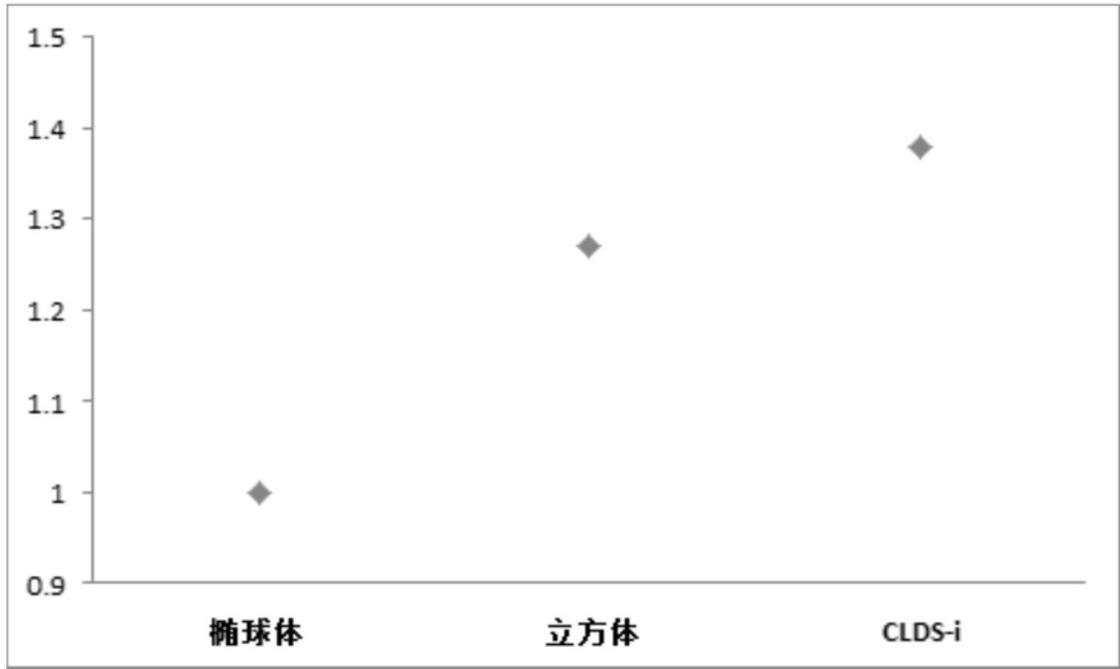


图16

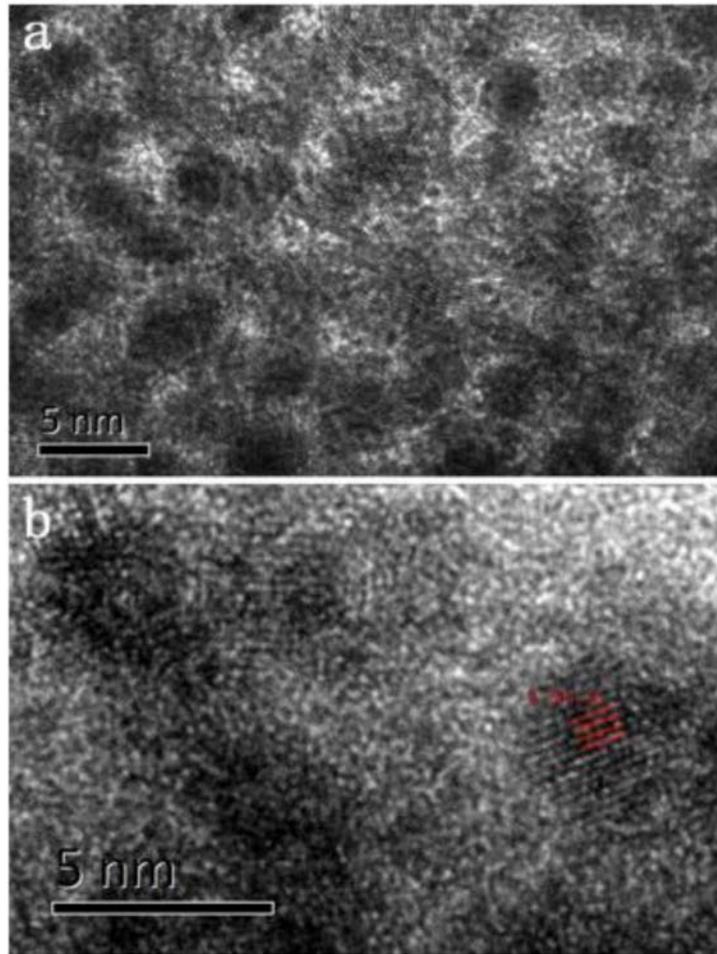


图17

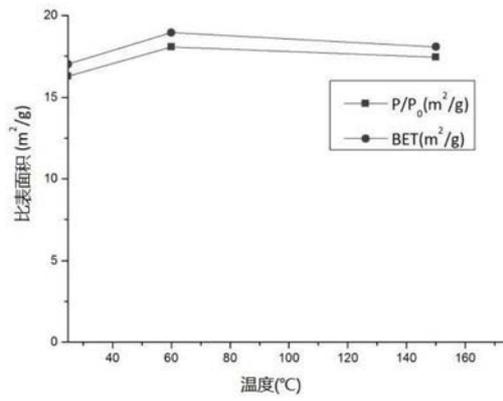


图18

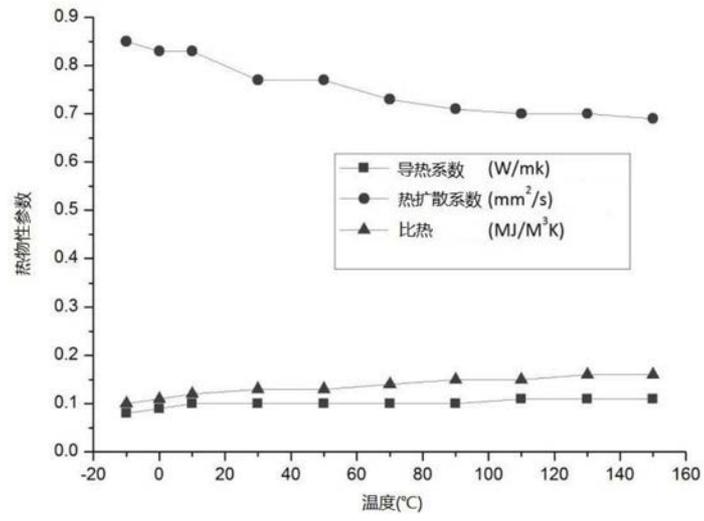


图19