



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114875259 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 09

(21) 申请号 202210473884.7

(22) 申请日 2022.04.29

(71) 申请人 淄博晟钛复合材料科技有限公司  
地址 255000 山东省淄博市高新区傅山村委西(淄博市傅山焦化有限公司北)

(72) 发明人 石丽丽 张健 王朝 傅禄

(74) 专利代理机构 济南宝宸专利代理事务所  
(普通合伙) 37297

专利代理师 荆向勇

(51) Int. Cl.

C22C 1/05 (2006.01)

C22C 14/00 (2006.01)

B22F 3/10 (2006.01)

B22F 3/23 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图2页

## (54) 发明名称

一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺

## (57) 摘要

一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,属于粉末冶金工艺技术领域。其特征在于,工艺步骤为:1)将烘干后的纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒与钙粉按照比例混合均匀,得到混合物料;将混合物料加入自蔓延反应炉中,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物;将还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,过滤后得到滤液和浸出产物;将浸出产物洗涤、真空干燥后得到产品TC4合金粉。本发明通过自蔓延高温反应及酸浸反应,获得了纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀及氧含量低的TC4合金粉产品。



1. 一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于,工艺步骤为:

1) 将烘干后的纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒与钙粉按照比例混合均匀,得到混合物料;将混合物料加入自蔓延反应炉中,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.0\sim 3.0$ 配比;

2) 将还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,过滤后得到滤液和浸出产物;将浸出产物洗涤、真空干燥后得到产品TC4合金粉。

2. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:

所得的产品TC4合金粉的化学成分及质量百分比为:Al:5.5~6.75%,V:3.5~4.5%,O:0.08~0.15%,其余为Ti和不可避免杂质;平均粒径为 $5\mu m\sim 150\mu m$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤1)中所述的混合物料首先在10MPa~30MPa下压制成块状物料,然后再加入自蔓延反应炉中。

4. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤1)中所述的烘干的工艺条件为:温度 $100^{\circ}C\sim 160^{\circ}C$ ,时间24h~30h。

5. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤1)中所述自蔓延反应的引发方式为局部点火法:在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应。

6. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤2)中所述的稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量5%~35%配比,稀盐酸的摩尔浓度为 $1.0mol/L\sim 6.0mol/L$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤2)中所述的浸出的浸出温度为 $25^{\circ}C\sim 50^{\circ}C$ ,浸出时间60min~120min。

8. 根据权利要求1所述的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于:步骤2)中所述的洗涤、真空干燥的具体工艺为:将过滤得到的浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空烘箱中烘干,烘干温度为 $30\sim 50^{\circ}C$ ,烘干时间为12~24h。

## 一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺

### 技术领域

[0001] 一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,属于粉末冶金工艺技术领域。

### 背景技术

[0002] Ti-6Al-4V (TC4) 是一种两相钛合金,具有密度低、比强度高、优良的耐腐蚀性能和较好的焊接性能等而被广泛应用于航空航天、石油化工、生物医学及3D打印技术领域。目前,工业生产钛合金的方法主要有Kroll法、真空自耗电弧熔炼及电子束冷床熔炼等。传统钛合金制造技术存在工艺复杂、流程长、生产成本低及产品性能低等问题,在一定程度上限制了TC4钛合金的应用。随着材料设计概念的变化以及新技术、新应用领域的开发,低成本的合金化设计以及近净成形技术尤其是增材制造技术的开发是目前钛合金领域一个非常关注的话题,而TC4是钛合金研究中的热点。

[0003] 中国专利202010217878.6公开了一种Ti-6Al-4V合金粉的制备方法,该方法将金属钛原料、含铝原料和含钒原料混合、压制成块并烧结使压制块致密化并实现元素合金化,再破碎烧结块料至颗粒状料,同时进一步用还原剂金属脱除氧,可保证制得氧含量较低的Ti-6Al-4V合金粉;所述方法原料选择面广,无需限定氧含量低的原材料,而且制备过程能耗低,可极大降低合金粉的制备成本。该制备方法包括高温烧结过程,仍存在工艺流程长、能耗高等问题。

[0004] 本发明针对现有TC4合金粉制备方法中存在的技术难题,减少反应中的添加剂,简化反应操作过程,制备成本低、纯度高、粒度分布均匀、氧含量低的TC4合金粉,提出了钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀及氧含量低的钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺。

[0006] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:该钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,其特征在于,工艺步骤为:

[0007] 1) 将烘干后的纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒与钙粉按照比例混合均匀,得到混合物料;将混合物料加入自蔓延反应炉中,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.0\sim 3.0$ 配比;

[0008] 2) 将还原产物TC4合金粉及氧化钙混合物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,过滤后得到滤液和浸出产物;将浸出产物洗涤、真空干燥后得到产品TC4合金粉。

[0009] 针对现有技术的TC4合金粉的缺点,本发明提出一种钙热自蔓延反应制备TC4合金的工艺,本发明以纳米二氧化钛粉体为钛源,以钙粉为还原剂,通过合理的配比能够稳定、

安全的发生自蔓延高温反应。通过自蔓延高温反应及酸浸反应,获得了纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀及氧含量低的TC4合金粉产品。本方法原料成本低、操作简单,不但省去了金属钛的提前制备,而且无需像传统工艺那样重复进行烧结、破碎,工艺流程及反应时间短、能耗低,对仪器和设备要求低,为工业化生产奠定了基础。

[0010] 本发明采用的自蔓延高温合成技术,是制备无机化合物高温材料的一种新方法。它成功克服了传统制备高温难熔材料方法的缺点,如:高温熔炼及高温烧结等,由于熔炼温度高和工艺时间长,造成较大的能源和时间消耗。自蔓延高温合成技术是在高真空或介质气氛中点燃原料,产生化学反应,化学反应放出的生成热使得邻近的物料温度骤然升高,而引起新的化学反应并以燃烧波的形式蔓延至整个反应物,当燃烧波推行前进的时候反应物变成生成物产品。

[0011] 上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,所得的产品TC4合金粉的化学成分及质量百分比为:Al:5.5~6.75%,V:3.5~4.5%,O:0.08~0.15%,其余为Ti和不可避免杂质;平均粒径为5 $\mu$ m~150 $\mu$ m。本发明纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀及氧含量低。

[0012] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤1)中所述的混合物料首先在10MPa~30MPa下压制成块状物料,然后再加入自蔓延反应炉中。在压制成块状物料后,自蔓延高温反应的反应速率更加合理,所的产品球形度更好、粒度分布更均匀。

[0013] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤1)中所述的烘干的工艺条件为:温度100 $^{\circ}$ C~160 $^{\circ}$ C,时间24h~30h。纳米二氧化钛粉体经过优选的工艺条件烘干,烘干彻底,且物料之间分散,容易与其他物料混合均匀。

[0014] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤1)中所述自蔓延反应的引发方式为局部点火法:在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应。局部点火法引发的自蔓延高温反应的反应速率更加合理,所的产品球形度更好、粒度分布更均匀。

[0015] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤2)中所述的稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量5%~35%配比,稀盐酸的摩尔浓度为1.0mol/L~6.0mol/L。

[0016] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤2中)所述的浸出的浸出温度为25 $^{\circ}$ C~50 $^{\circ}$ C,浸出时间60min~120min。

[0017] 优选的一种上述钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,步骤2中所述的洗涤、真空干燥的具体工艺为:将过滤得到的浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空烘箱中烘干,烘干温度为30~50 $^{\circ}$ C,烘干时间为12~24h。

[0018] 与现有技术相比,本发明的一种钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺所具有的有益效果是:(1)本发明利用钛氧化物在还原过程中的价态演变规律,将自蔓延高温合成作为还原反应,无需外加能量即可完成反应,同时反应的温度梯度大,产物的活性高,产品粒度可控。自蔓延高温反应方程式为: $TiO_2+2Ca=Ti+2CaO$ ;

[0019] (2)本发明TC4合金材料合成和烧结同时完成,工艺流程短、操作简单、能耗低等优点,解决了现有TC4合金制备过程中的工艺复杂,流程长、能耗高污染大等技术难题,有效解决了能量消耗、时间消耗、环境污染等。

[0020] (3) 本发明采用一级还原反应操作,即在自蔓延反应阶段还原剂该用量为理论量的120%~150%,因此,TC4合金中的氧被更完全脱除。

[0021] (4) 本发明可在真空或控制气氛下进行,制得产品纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀及氧含量低。

[0022] (5) 本工艺生产成本低,产品性能好,能够用于3D打印技术等增材制造领域。

### 附图说明

[0023] 图1为本发明的钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺的流程图。

[0024] 图2为本发明的实施例7制备的TC4钛合金粉颗粒形貌图。从图中可见产品纯度高、球形度高、流动性好、粒度分布均匀。

### 具体实施方式

[0025] 下面结合图1的流程图和具体实施例对本发明做进一步说明,其中实施例1为最佳实施。

[0026] 实施例1

[0027] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0028] 步骤1:自蔓延反应

[0029] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,120℃烘干24h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在15MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.5$ 投入物料;

[0030] 步骤2:酸浸反应

[0031] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为2.5mol/L,浸出温度30℃,浸出时间为80min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量10%配比;

[0032] 步骤3:洗涤干燥

[0033] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度38℃,烘干时间12h,烘干后得到产品TC4合金粉;

[0034] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:89.83%,Al:5.98%,V:4.1%,O:0.08%,余量为杂质;平均粒径为42 $\mu$ m,粒径平方差1.3 $\mu$ m,球形度平均值0.96,球形度平方差0.010。

[0035] 实施例2

[0036] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0037] 步骤1:自蔓延反应

[0038] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,110℃烘干28h;将烘干后的纳米二氧

化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在20MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.2$ 投入物料;

[0039] 步骤2:酸浸反应

[0040] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为1.2mol/L,浸出温度25℃,浸出时间为100min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量8%配比;

[0041] 步骤3:洗涤干燥

[0042] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度33℃,烘干时间15h,烘干后得到产品TC4合金粉;

[0043] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:91.71%,Al:6.1%,V:3.9%,O:0.09%,余量为杂质;平均粒径为47 $\mu m$ ,粒径平方差1.2 $\mu m$ ,球形度平均值0.94,球形度平方差0.011。

[0044] 实施例3

[0045] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0046] 步骤1:自蔓延反应

[0047] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,150℃烘干24h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在10MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.6$ 投入物料;

[0048] 步骤2:酸浸反应

[0049] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为4mol/L,浸出温度35℃,浸出时间为70min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量20%配比;

[0050] 步骤3:洗涤干燥

[0051] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度45℃,烘干时间12h,烘干后得到产品TC4合金粉;

[0052] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:89.47%,Al:6.32%,V:4.1%,O:0.10%,余量为杂质;平均粒径为53 $\mu m$ ,粒径平方差1.4 $\mu m$ ,球形度平均值0.93,球形度平方差0.010。

[0053] 实施例4

[0054] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0055] 步骤1:自蔓延反应

[0056] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,100℃烘干30h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在10MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.0$ 投入物料;

[0057] 步骤2:酸浸反应

[0058] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为1.5mol/L,浸出温度25℃,浸出时间为120min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量5%配比;

[0059] 步骤3:洗涤干燥

[0060] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度30℃,烘干时间24h,烘干后得到产品TC4合金粉;

[0061] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:90.83%,Al:5.6%,V:3.7%,O:0.12%,余量为杂质;平均粒径为5 $\mu$ m,粒径平方差0.64 $\mu$ m,球形度平均值0.91,球形度平方差0.012。

[0062] 实施例5

[0063] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0064] 步骤1:自蔓延反应

[0065] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,160℃烘干24h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在30MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:3.0$ 投入物料;

[0066] 步骤2:酸浸反应

[0067] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为1.5mol/L,浸出温度50℃,浸出时间为60min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量35%配比;

[0068] 步骤3:洗涤干燥

[0069] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度50℃,烘干时间12h,烘干后得到产品TC4合金粉;

[0070] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:88.62%,Al:6.75%,V:4.5%,O:0.12%,余量为杂质;平均粒径为150 $\mu$ m,粒径平方差2.82 $\mu$ m,球形度平均值0.90,球形度平方差0.014。

[0071] 实施例6

[0072] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0073] 步骤1:自蔓延反应

[0074] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,100℃烘干24h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中用电热丝加热混合原料的局部,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.2$ 投入物料;

[0075] 步骤2:酸浸反应

[0076] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为1.5mol/L,浸出温度25℃,浸出时间为80min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量12%配比;

[0077] 步骤3:洗涤干燥

[0078] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度30℃,烘干时间12h,烘干后得到产品TC4合金粉。

[0079] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:90.03%,Al:6.1%,V:3.7%,O:0.15%,余量为杂质;平均粒径为84 $\mu m$ ,粒径平方差2.7 $\mu m$ ,球形度平均值0.87,球形度平方差0.016。

[0080] 实施例7

[0081] 钙热自蔓延反应制备TC4合金粉的工艺,参照附图1的工艺流程具体包括以下步骤:

[0082] 步骤1:自蔓延反应

[0083] 将纳米二氧化钛和五氧化二钒置于烘箱中,100℃烘干24h;将烘干后的纳米二氧化钛粉体、五氧化二钒、铝粉与钙粉混合均匀,将混合物料在12MPa下压制成块,将块状物料加入自蔓延反应炉中,在自蔓延反应炉中将混合原料整体升温,引发自蔓延反应,反应物料冷却后,得到还原产物;其中,纳米二氧化钛粉体、铝粉、五氧化二钒的配比按Ti-6Al-4V合金中Ti、Al、V的固有摩尔比配比,钙粉的加入量按摩尔比 $TiO_2:Ca=1:2.2$ 投入物料;

[0084] 步骤2:酸浸反应

[0085] 将还原产物置于密闭反应器中,以稀盐酸为浸出液对粗产物进行浸出,其中,盐酸的摩尔浓度为1.5mol/L,浸出温度25℃,浸出时间为80min;稀盐酸与还原产物TC4合金粉的加入量按反应理论需要的盐酸过量12%配比;

[0086] 步骤3:洗涤干燥

[0087] 将浸出产物用水洗涤至中性,然后在真空干燥箱中真空条件下烘干,烘干温度30℃,烘干时间12h,烘干后得到产品TC4合金粉。

[0088] 所得产品TC4合金粉,其化学成分及质量百分比为:Ti:89.73%,Al:5.8%,V:4.3%,O:0.14%,余量为杂质;平均粒径为14 $\mu m$ ,粒径平方差3.4 $\mu m$ ,球形度平均值0.89,球形度平方差0.015。

[0089] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。



图1

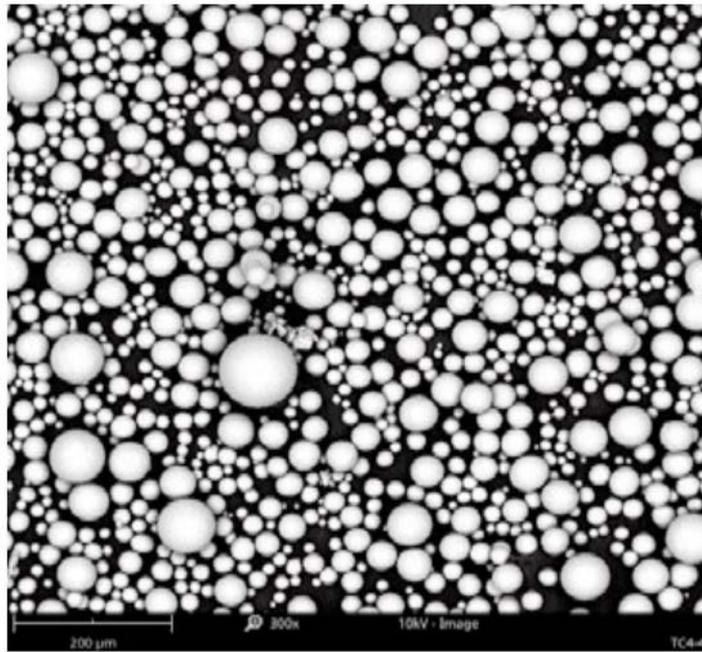


图2