



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107108257 B

(45)授权公告日 2020.09.11

(21)申请号 201580073660.5

R · J · 洛克 H · K · 萨马

(22)申请日 2015.11.18

P · D · 特珀谢

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

申请公布号 CN 107108257 A

代理人 徐鑫 项丹

(43)申请公布日 2017.08.29

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C01G 23/00(2006.01)

62/081,627 2014.11.19 US

C04B 35/462(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C04B 35/626(2006.01)

2017.07.17

C04B 35/478(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

C04B 35/64(2006.01)

PCT/US2015/061256 2015.11.18

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 102177096 A,2011.09.07

W02016/081552 EN 2016.05.26

CN 101074161 A,2007.11.21

(73)专利权人 康宁股份有限公司

CN 102378746 A,2012.03.14

地址 美国纽约州

审查员 姚美玉

(72)发明人 M · 贝克豪斯-瑞考尔特

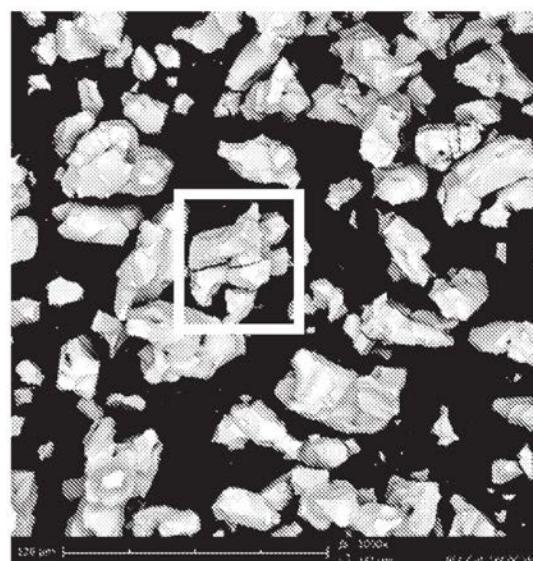
权利要求书2页 说明书13页 附图7页

(54)发明名称

具有受控的尺寸分布的陶瓷粉末

(57)摘要

本文揭示了制备钛酸盐/酯化合物粉末的方法，所述钛酸盐/酯化合物粉末包括具有受控粒度和/或粒度分布的钛酸盐/酯化合物颗粒。该方法包括混合至少一种第一无机化合物(其选自第一金属或金属氧化物源)、至少一种第二无机化合物(其选自氧化钛源)和至少一种粘结剂以形成混合物；煅烧混合物以形成包括多种钛酸盐/酯化合物晶粒和多个微裂纹的多晶材料；以及至少沿着一部分的微裂纹使多晶材料破裂开来。还揭示了具有受控粒度分布的钛酸盐/酯化合物粉末，包含该粉末的陶瓷批料组合物，以及从批料组合物制备的陶瓷制品。



1. 一种制备钛酸铝化合物粉末的方法,所述方法包括:

混合至少一种第一无机化合物、至少一种第二无机化合物和至少一种粘结剂以形成混合物,所述至少一种第一无机化合物选自氧化铝源,所述至少一种第二无机化合物选自氧化钛源;

在一定温度下煅烧所述混合物持续一定量的时间,以形成包括多种钛酸盐/酯化合物晶粒的自碾磨多晶材料,其中,所述自碾磨多晶材料还包括多个微裂纹;以及

通过至少部分由各向异性热膨胀诱发的应变能所提供的能量,至少沿着一部分的所述微裂纹使所述自碾磨多晶材料破裂开,以提供钛酸铝颗粒,其具有受控的粒度和粒度分布;

其中,由于自碾磨多晶材料破裂开所导致的受控的粒度包括 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的平均粒度,以及其中,粒度分布由 $D_{\text{宽度}}$ 所限定,其值是0.5至2.0,其中, $D_{\text{宽度}}$ 定义为 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ 。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述混合物还包括至少一种选自镁化合物、铁化合物及其组合的化合物。

3. 如权利要求2所述的方法,其特征在于,所述自碾磨多晶材料包括选自下组的化合物的晶粒:二钛酸镁、钛酸铁,及其组合。

4. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述混合物还包括至少一种二氧化硅组分。

5. 如权利要求4所述的方法,其特征在于,所述至少一种二氧化硅组分选自胶态二氧化硅。

6. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,用于煅烧的时间最高至30小时。

7. 如权利要求6所述的方法,其特征在于,所述用于煅烧的时间为1-25小时。

8. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,用于煅烧的温度为1200-1800°C。

9. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,加热速率至少为1°C/分钟。

10. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述钛酸盐/酯化合物颗粒具有受控的粒度分布,其特征是 $d_{50}$ 为5-60μm。

11. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,至少沿着一部分的所述微裂纹使所述自碾磨多晶材料破裂包括碾磨所述自碾磨多晶材料。

12. 一种制备陶瓷批料组合物的方法,所述方法包括用权利要求1所述的方法制备钛酸铝化合物粉末,然后制备包含所述钛酸铝化合物粉末的陶瓷批料组合物。

13. 一种制备生坯陶瓷体的方法,所述方法包括用权利要求12所述的方法制备陶瓷批料组合物,然后制备包含所述陶瓷批料组合物的生坯陶瓷体。

14. 一种制备陶瓷制品的方法,所述方法包括用权利要求13所述的方法制备生坯陶瓷体,然后通过烧制所述生坯陶瓷体以制备陶瓷制品。

15. 如权利要求14所述的方法,其特征在于,所述陶瓷制品包括从室温到800°C的范围内从 $0/\text{°C}$ 至 $25 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 的热膨胀系数。

16. 一种制备用于陶瓷制品的陶瓷堵塞物或陶瓷表皮的方法,所述方法包括用权利要求12所述的方法制备陶瓷批料组合物,然后对陶瓷批料组合物进行加工以提供用于陶瓷制品的陶瓷堵塞物或陶瓷表皮。

17. 一种根据权利要求12所述方法制备的陶瓷批料组合物,其包括具有受控的粒度分布的颗粒,所述具有受控的粒度分布的颗粒包括钛酸铝,以及选自下组的化合物:二钛酸镁、钛酸铁及其组合。

18. 如权利要求17所述的陶瓷批料组合物,所述陶瓷批料组合物还包括二氧化硅组分。

## 具有受控的尺寸分布的陶瓷粉末

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求2014年11月19日提交的美国临时专利申请系列第62/081,627号的优先权,本文以该申请为基础并将其全文通过引用结合于此。

[0003] 描述

### 技术领域

[0004] 本文涉及具有受控粒度分布的陶瓷粉末以及此类陶瓷粉末的制造方法。

### 背景技术

[0005] 形成的陶瓷体(包括但不限于高表面积结构,例如多孔蜂窝体)可用于各种应用。此类形成的陶瓷体可用于例如催化剂的支撑,用于进行化学反应,或者可作为用于从流体(例如,气流和液流)俘获微粒、液体或气态物质的吸附剂或过滤器。作为非限制性例子,某些高表面积材料(例如,蜂窝形状体)可用作催化剂基材或者用于从气流俘获重金属。

[0006] 低热膨胀系数(“CTE”)陶瓷是用于环境过滤应用的一类陶瓷。低CTE材料的两个例子是堇青石和钛酸铝(“AT”)。用于制造陶瓷蜂窝体的一种工艺涉及:配料堇青石或AT前体材料;形成生坯体;以及对前体材料进行反应烧结以原位产生最终相(例如,堇青石或AT)。该工艺会导致在接近最高均热温度形成液体;但是由于前体材料的烧结和反应,也会导致生坯体的相当程度的收缩。

[0007] 此外,采用反应烧结的工艺通常使用大量成孔剂来制造高孔隙度蜂窝体。在一些实施方式中,减少成孔剂的量可以增加效率和降低成本。

[0008] 最后,陶瓷批料的粒度分布(“PSD”)对于实现所需的微结构起到关键作用。采用反应烧结的工艺会需要使用特级原材料从而获得所需的微结构。

[0009] 因此,会希望使用替代方法。

### 发明内容

[0010] 根据本文的各个实施方式,揭示了生产钛酸盐/酯化合物粉末或钛酸盐/酯化合物粉末前体的方法,所述钛酸盐/酯化合物粉末或钛酸盐/酯化合物粉末前体具有特定的粒度和/或粒度分布。该方法包括:混合至少一种第一无机化合物(其选自第一金属或金属氧化物源)、至少一种第二无机化合物(其选自氧化钛源)和至少一种粘结剂以形成混合物;在一定温度下煅烧混合物持续一定量的时间,以形成包括多种钛酸盐/酯化合物晶粒(grain)的多晶材料,其中,多晶材料还包括多个微裂纹;以及至少沿着一部分的微裂纹使多晶材料破裂,以提供钛酸盐/酯化合物粉末,其包括具有受控的粒度和/或粒度分布的钛酸盐/酯化合物颗粒。

[0011] 在各种实施方式中,第一金属或金属氧化物选自如下源:铝、氧化铝、镁、氧化镁、铁、铁氧化物,及其组合。在一些实施方式中,第一金属氧化物是氧化铝。

[0012] 在某些实施方式中,混合物还可包括至少一种选自镁化合物、铁化合物的化合物,

及其组合。在一些实施方式中，混合物还包括至少一种二氧化硅组分，例如胶态二氧化硅。

[0013] 在各个实施方式中，多晶材料可包括如下晶粒，其包括：钛酸铝、二钛酸镁、钛酸铁、二氧化硅，及其组合。

[0014] 在一些实施方式中，在煅烧步骤之前，将混合物形成为至少一种成形体或未成形体。

[0015] 在各个实施方式中，持续时间段范围可以最高至约30小时，例如约1-25小时。

[0016] 在某些实施方式中，温度范围可以约为1200-1800℃。

[0017] 在某些实施方式中，钛酸盐/酯化合物颗粒的受控粒度分布的特征在于， $d_{50}$ 约为5-60μm。在某些实施方式中，钛酸盐/酯化合物颗粒的平均粒度约为1-100μm。

[0018] 在各个实施方式中，至少沿着一部分的微裂纹使多晶材料破裂包括碾磨多晶材料。在一些实施方式中，多晶材料是自碾磨的。

[0019] 根据本文的其他示例性实施方式，揭示了制备陶瓷制品的方法。该方法包括：混合至少一种第一无机化合物（其选自第一金属或金属氧化物源）、至少一种第二无机化合物（其选自氧化钛源）和至少一种粘结剂以形成混合物；在一定温度下煅烧混合物持续一定量的时间，以形成包括多种钛酸盐/酯化合物晶粒的多晶材料，其中，多晶材料还包括多个微裂纹；至少沿着一部分的微裂纹使多晶材料破裂，以提供钛酸盐/酯化合物粉末，其包括具有受控的粒度和/或粒度分布的钛酸盐/酯化合物颗粒；以及制备包含钛酸盐/酯化合物粉末的陶瓷批料组合物，其包括具有受控的粒度分布的钛酸盐/酯化合物颗粒。

[0020] 在一些实施方式中，示例性方法还包括从陶瓷批料组合物制备生坯陶瓷体。在某些实施方式中，陶瓷批料组合物进行喷雾干燥、制粒或挤出以形成生坯陶瓷体。在其他示例性实施方式中，方法可以包括烧制生坯陶瓷体以制备陶瓷制品。在某些实施方式中，方法还包括对陶瓷批料组合物进行加工以提供用于陶瓷制品的陶瓷堵塞物或陶瓷表皮的步骤。

[0021] 在各个实施方式中，陶瓷制品包括在从约为室温到约800℃的范围最高至约 $25 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数。

[0022] 根据本文的其他实施方式，陶瓷批料组合物包括具有受控的粒度分布的颗粒，并且包括选自下组的至少一种化合物：钛酸铝、二钛酸镁、钛酸铁、二氧化硅，及其组合。在一些实施方式中，陶瓷批料组合物包含一种化合物。在其他实施方式中，陶瓷批料组合物包含两种化合物。在其他实施方式中，陶瓷批料组合物包含数种化合物。

## 附图说明

[0023] 图1A和1B是根据本文一个实施方式的钛酸铝团聚颗粒的抛光横截面的扫描电子显微图。

[0024] 图2A和2B是根据本文一个实施方式的钛酸铝粉末颗粒的扫描电子显微图。

[0025] 图3显示通过根据本文实施方式的各种技术碾磨的钛酸铝粉末的粒度分布。

[0026] 图4显示通过根据本文各种实施方式的钛酸铝粉末的粒度分布。

[0027] 图5显示煅烧时间、温度和化学品对于钛酸铝粉末的中值粒度( $d_{50}$ )的影响。

[0028] 图6显示镁浓度对于钛酸铝粉末的粒度分布的影响。

[0029] 图7显示镁浓度和二氧化硅的存在对于钛酸铝粉末的中值粒度( $d_{50}$ )的影响。

## 具体实施方式

[0030] 本文的实施方式涉及生产钛酸盐/酯化合物粉末的方法，所述钛酸盐/酯化合物粉末具有特定或受控的粒度和/或粒度分布（“PSD”）。钛酸盐/酯化合物粉末前体与粘结剂混合以形成混合物，以及煅烧混合物以形成多晶材料。多晶材料破裂开来形成钛酸盐/酯化合物粉末。经由钛酸盐/酯化合物粉末前体的化学性以及工艺参数（例如煅烧时间和温度）获得对于粉末的粒度和/或PSD的控制。

[0031] 如本文所述生产的多晶材料可以容易地破裂成预定粒度，不依赖于用于碾磨粉末的方法、机器或者技术。不用考虑碾磨工艺的类型（例如，碟式研磨工艺），在暴露于任意碾磨工艺之后可以减小至预定粒度和/或PSD的材料在本文中被称作“自碾磨”材料。预定粒度也可被称作“受控”粒度。

[0032] 如本文所述生产的钛酸盐/酯化合物粉末可以被用作各种应用的原材料，例如，挤出陶瓷蜂窝体或者陶瓷表皮和堵塞批料组合物中的低热膨胀系数（“CTE”）填料颗粒。根据本文实施方式生产的钛酸盐/酯化合物粉末的受控粒度和/或PSD可得到具有所需孔隙度和低CTE的陶瓷体，而不发生形成陶瓷体期间的反应烧结。根据某些实施方式，除了至少一种前体材料反应形成最终陶瓷体材料之外，陶瓷体的烧制还可导致陶瓷体的致密化。在其他实施方式中，陶瓷体的烧制可导致陶瓷体的致密化，以及不需要在陶瓷体的烧制过程中形成钛酸盐/酯化合物。在这些实施方式中，陶瓷体发生烧制而没有原位形成钛酸盐/酯化合物。

[0033] 因此，本文的各种实施方式涉及通过如下方式形成陶瓷体：使得钛酸盐/酯化合物前体预反应以形成钛酸盐/酯化合物粉末；通过钛酸盐/酯化合物粉末制备陶瓷批料组合物；用批料组合物形成陶瓷生坯体；以及烧结陶瓷生坯体以形成陶瓷体。在一些实施方式中，从钛酸盐/酯化合物前体形成钛酸盐/酯化合物的反应包括与烧结步骤分开的烧制步骤，其涉及陶瓷生坯体致密化成为陶瓷体。

[0034] 不希望受限于理论，由于晶体或“晶粒（grain）”的各向异性热膨胀的结果，多晶材料可以发生自碾磨。通过该方法产生的粉末的粒度和/或PSD与材料中的晶粒尺寸相关。在一些实施方式中，粒度基本等于晶粒尺寸。在其他实施方式中，粒度基本是晶粒的n倍，其中，n是大于零的数字。在一些实施方式中，n约为1-100，例如约为1-50，约为1-20，约为1-10，约为1-5，约为2-10，或者约为2-5。

[0035] 根据各种实施方式，晶粒的尺寸取决于烧制或煅烧形成钛酸盐/酯化合物球粒或团聚体的钛酸盐/酯化合物前体的球粒或团聚体的尺寸。

[0036] 不希望受限于理论，可以沿着多晶材料中的微裂纹将晶粒分开。在一些实施方式中，大于阈值尺寸的钛酸盐/酯化合物晶粒的存在导致晶粒沿着微裂纹发生分离。阈值尺寸可取决于钛酸盐/酯化合物球粒或团聚体的尺寸、钛酸盐/酯化合物球粒或团聚体的化学组成和/或晶粒周围的环境（例如，与孔的接近度或者孔隙度的量）。此外，钛酸盐/酯化合物材料中的任意其他金属（例如镁或铁）的量可能影响阈值尺寸。在某些实施方式中，较大的钛酸盐/酯化合物球粒或团聚体需要更大的阈值尺寸在晶粒间产生足够的应力以形成微裂纹。在一些实施方式中，阈值尺寸约为1-10微米，例如约为1-5微米。

[0037] 将多晶材料破裂成所需粒度或者受控粒度的能量可部分或者全部由应变能提供，所述应变能是由各向异性热膨胀诱发的。因此，至少在某些实施方式中，需要非常少量的外

部机械能来产生所需尺寸或受控尺寸的颗粒。在各种实施方式中，不含侵略性(aggressive)或能量密集碾磨步骤可降低煅烧后粉末发生污染的可能性。

[0038] 因为通过本文各种实施方式生产的钛酸盐/酯化合物粉末具有预定或受控的粒度和/或PSD，对于将粉末碾磨至所需粒度和/或PSD所需要的昂贵的机器和/或工艺的需求降低。至少在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物的粒度和/或PSD不依赖于碾磨工艺或技术。

[0039] 根据各个实施方式，钛酸盐/酯化合物粉末包括铁板钛矿粉末或者具有铁板钛矿晶体结构的钛酸盐/酯化合物。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物粉末包含至少一种选自铝、镁、铁或其组合的金属。

[0040] 根据本文各个实施方式的钛酸盐/酯化合物前体包括如下化合物，其含有第一金属或金属氧化物以及含钛化合物。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物前体包括至少一种化合物，其含有选自铝、镁、铁、硅或其组合的元素。申请人发现，钛酸盐/酯化合物前体材料的粒度不影响多晶钛酸盐/酯化合物材料的晶粒尺寸或微裂纹。

[0041] 在各个实施方式中，第一金属或金属氧化物选自含铝化合物。在一些实施方式中，含铝化合物是含铝的无机化合物，例如氧化铝源。非限制性的氧化铝源包括例如：经煅烧的氧化铝、 $\alpha$ -氧化铝、勃姆石、高岭土、经煅烧的高岭土、水合氧化铝、水铝矿、刚玉、氢氧化铝、氧代氢氧化铝和三水合铝。高岭土和经煅烧的高岭土是除了氧化铝之外的硅源，并且在一些实施方式中，以受限量添加。

[0042] 含铝化合物可以对于所需钛酸盐/酯化合物材料合适的任意量存在。在各种实施方式中，含铝化合物至少是含钛酸盐/酯化合物前体的混合物(或者钛酸盐/酯化合物前体混合物)的总无机部分的约35重量%。在一些实施方式中，含铝化合物至少是钛酸盐/酯化合物前体混合物的总无机部分的约40重量%、至少约45重量%、至少约50重量%或者至少约55重量%。例如，在某些实施方式中，含铝化合物占钛酸盐/酯化合物前体混合物的总无机部分的约45重量%、约46重量%、约47重量%、约48重量%、约49重量%、约50重量%、约51重量%、约52重量%、约53重量%、约54重量%、或者约55重量%。

[0043] 在各种实施方式中，含钛化合物是含钛的无机化合物，例如氧化钛源。非限制性氧化钛源包括例如二氧化钛、金红石二氧化钛、锐钛矿二氧化钛和金红石矿石。金红石矿石可能比其他氧化钛源的成本低，但是在一些实施方式中，可能比其他氧化钛源包含更高的杂质水平。

[0044] 含钛化合物可以对于所需钛酸盐/酯化合物材料合适的任意量存在。在各种实施方式中，含钛化合物至少是钛酸盐/酯化合物前体混合物的总无机部分的约35重量%。在一些实施方式中，含钛化合物至少是钛酸盐/酯化合物前体混合物的总无机部分的约40重量%、至少约45重量%、至少约50重量%或者至少约55重量%。例如，在某些实施方式中，含钛化合物占钛酸盐/酯化合物前体混合物的总无机部分的约41重量%、约42重量%、约43重量%、约44重量%、约45重量%、约46重量%、约47重量%、约48重量%、约49重量%、约50重量%、或者约51重量%。

[0045] 在一些实施方式中，向钛酸盐/酯化合物前体混合物添加至少一种额外无机材料。额外无机材料的非限制性例子包括含铝化合物、含镁化合物、含铁化合物、含镁和铁的混合物，及其混合物。在本文的各种实施方式中，钛酸盐/酯化合物前体混合物同时包括含镁化合物和含铁化合物。至少在某些实施方式中，多晶钛酸盐/酯化合物材料具有包括钛酸铝、

二钛酸镁和钛酸铁的晶粒。此类多晶钛酸盐/酯化合物材料可以破裂开来提供如下钛酸盐/酯化合物粉末，其包括颗粒，所述颗粒包含钛酸铝、二钛酸镁和钛酸铁。

[0046] 钛酸盐/酯化合物前体混合物中的镁和/或铁的量可用于控制多晶钛酸盐/酯化合物材料中的晶粒尺寸和/或从多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂所得到的钛酸盐/酯化合物粉末的粒度和/或粒度分布。

[0047] 在某些实施方式中，向钛酸盐/酯化合物前体混合物添加含镁化合物，例如氢氧化镁、滑石、经煅烧的滑石、氧化镁、碳酸镁、铝酸镁尖晶石、氢氧镁石，或其组合。滑石和经煅烧的滑石是除了镁之外的二氧化硅源，并且在一些实施方式中，以受限量添加。氢氧镁石的成本可能低于其他镁源。

[0048] 在钛酸盐/酯化合物前体混合物的煅烧之后，形成具有包含钛酸盐/酯化合物和二钛酸镁（“MT2”）的晶粒的多晶材料。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物是钛酸铝（“AT”），以及多晶材料具有包括AT和MT2的晶粒。

[0049] 基于多晶钛酸盐/酯化合物材料所需的MT2含量、多晶钛酸盐/酯化合物材料所需的晶粒尺寸或晶粒尺寸分布和/或由多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂得到的钛酸盐/酯化合物粉末所需的粒度或粒度分布，钛酸盐/酯化合物前体混合物中的含镁化合物可以以任意合适的量存在。在本文的各个实施方式中，含镁化合物存在的量最高至约30重量%，例如约1-20重量%或者约2-10重量%，以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的无机化合物的总重计。在一些实施方式中，含镁化合物的量是：约0重量%、约0.5重量%、约1重量%、约2重量%、约3重量%、约5重量%、约8重量%、约10重量%、约15重量%、或者约20重量%，以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的无机化合物的总重计。

[0050] 在其他实施方式中，向钛酸盐/酯化合物前体混合物添加含铁化合物，例如铁氧化物、赤铁矿和钛铁矿。在钛酸盐/酯化合物前体混合物的煅烧之后，形成具有包含钛酸盐/酯化合物和钛酸铁的晶粒的多晶材料。

[0051] 基于多晶钛酸盐/酯化合物材料所需的钛酸铁含量、多晶钛酸盐/酯化合物材料所需的晶粒尺寸或晶粒尺寸分布和/或由多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂得到的钛酸盐/酯化合物粉末所需的粒度或粒度分布，钛酸盐/酯化合物前体混合物中的含铁化合物可以以任意合适的量存在。在本文的各个实施方式中，含铁化合物存在的量最高至约4重量%，例如约1-4重量%或者约2-3重量%，以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的无机化合物的总重计。在一些实施方式中，含铁化合物的量是：约0重量%、约0.5重量%、约1重量%、约1.5重量%、约2重量%、约2.5重量%、约3重量%、约3.5重量%、或者约4重量%，以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的无机化合物的总重计。

[0052] 根据本文的一些实施方式，钛酸盐/酯化合物前体混合物包含二氧化硅化合物，例如胶态二氧化硅。在一些实施方式中，多晶钛酸盐/酯化合物材料具有包括钛酸铝和二氧化硅的晶粒。此类多晶钛酸盐/酯化合物材料可以破裂开来提供如下钛酸盐/酯化合物粉末，其包括颗粒，所述颗粒包含钛酸铝和二氧化硅。

[0053] 钛酸盐/酯化合物前体混合物中存在的胶态二氧化硅可消除镁和/或铁的量对于多晶钛酸盐/酯化合物材料的晶粒尺寸和/或由多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂得到的钛酸盐/酯化合物粉末的粒度和/或PSD的影响。因此，在某些实施方式中，由含二氧化硅的多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂得到的钛酸盐/酯化合物粉末的中值粒度可能不与钛酸盐/酯化

合物粉末中的镁和/或铁的量强烈相关或者完全不相关。

[0054] 根据各个实施方式,钛酸盐/酯化合物前体混合物包含会在烧结过程中形成玻璃的组分。不希望受限于理论,诸如胶态二氧化硅之类的玻璃质相可能影响多晶钛酸盐/酯化合物材料的烧结和晶粒生长动力学。在某些实施方式中,可以使用其他玻璃质相,例如,钙、硼、钠、钾、铈、镧、其他稀土元素,或其组合。

[0055] 在一些实施方式中,钛酸盐/酯化合物前体混合物包括会在烧结过程中或者在烧结之后形成晶相的组分。在某些实施方式中,晶相(例如,二氧化硅或硅酸盐/酯)可能影响多晶钛酸盐/酯化合物材料的烧结和晶粒生长动力学。

[0056] 胶态二氧化硅可以以任意合适量存在。在各个实施方式中,胶态二氧化硅作为超添加存在,存在的量最高至约5重量%,例如约1-4重量%或者约2-4重量%,以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的总无机部分为100重量%计。在某些实施方式中,胶态二氧化硅作为超添加存在,存在的量约为0重量%、约为0.5重量%、约为1重量%、约为2重量%、约为3重量%、约为4重量%、或者约为5重量%,以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的总无机部分为100重量%计。

[0057] 钛酸盐/酯化合物前体混合物可包括至少一种粘结剂。粘结剂可以是有机粘结剂或无机粘结剂。在一些实施方式中,钛酸盐/酯化合物前体混合物不包含粘结剂。根据一些实施方式,粘结剂是热敏粘结剂。在其他实施方式中,粘结剂不需要是热敏粘结剂。

[0058] 在一些实施方式中,钛酸盐/酯化合物前体混合物包含有机粘结剂。在某些实施方式中,有机粘结剂是纤维素或纤维素衍生物。有机粘结剂的非限制性例子包括改性淀粉、麸质、天然胶、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮、甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素,例如 Methocel<sup>®</sup> A4M。

[0059] 在其他实施方式中,钛酸盐/酯化合物前体混合物包含无机粘结剂。在某些实施方式中,发现无机粘结剂是胶态二氧化硅、胶态氧化铝、粘土类型材料,或其组合。

[0060] 在各种实施方式中,粘结剂可以作为超添加存在,存在的量是零至约10重量%,例如约0.1-5重量%、约0.2-3重量%、约0.3-2重量%、约0.3-1.5重量%、约0.3-1重量%或者约0.4-0.8重量%,以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的总无机部分为100重量%计。例如,粘结剂可作为超添加存在,存在的量约为0.1重量%、约为0.2重量%、约为0.3重量%、约为0.4重量%、约为0.5重量%、约为0.6重量%、或者约为0.7重量%,以钛酸盐/酯化合物前体混合物中的总无机部分为100重量%计。

[0061] 钛酸盐/酯化合物前体混合物还可任选地包含其他添加剂,例如流变改性剂、分散剂、表面活性剂或润滑剂。添加剂的非限制性例子包括脂肪酸和妥尔油。在一些实施方式中,钛酸盐/酯化合物前体混合物不包含其他添加剂。

[0062] 钛酸盐/酯化合物前体混合物可以作为批料煅烧,或者混合物可以在煅烧之前形成为至少一种成形体或未成形体。在各个实施方式中,混合物在煅烧之前可以经过挤出、单轴或等静冷压、辊制、喷雾干燥、研光和/或压制至少一种成形体或未成形体。混合物可以形成为具有基本均匀尺度的多个体,用于各个体的均匀煅烧。在某些实施方式中,在煅烧之前,混合物形成为球粒。在一些实施方式中,通过煅烧之前的成形体或未成形体的尺寸来控制晶粒尺寸。在一些实施方式中,在煅烧之前较大的成形体或未成形体导致多晶材料中较大的晶粒尺寸。

[0063] 在一些实施方式中，煅烧期间的加热速率可以大于约1°C/分钟。在某些实施方式中，煅烧期间的加热速率大于约1°C/分钟、约2°C/分钟、约3°C/分钟、约4°C/分钟、约5°C/分钟、约6°C/分钟或者7°C/分钟。在一些实施方式中，加热速率可以最高至约100°C/分钟或1000°C/分钟。

[0064] 钛酸盐/酯化合物前体混合物可以在至少约1200°C的最高温度(或者“最高均热”温度)煅烧，例如，约1200-2000°C、约1250-1700°C、约1300-1700°C、约1400-1800°C、约1400-1700°C、约1450-1700°C、约1500-1700°C、或者约1500-1650°C。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物前体混合物在约为1450°C、约为1500°C、约为1550°C、约为1600°C、约为1650°C、或者约为1700°C的温度煅烧。

[0065] 钛酸盐/酯化合物前体混合物可以进行煅烧的时间被称作煅烧时间。煅烧时间是钛酸盐/酯化合物前体保持在最高温度或者最高均热温度的时间，并且不包括将钛酸盐/酯化合物前体加热至最高温度的耗时或者使钛酸盐/酯化合物前体从最高温度开始冷却的耗时。在各个实施方式中，煅烧时间至少约0.5小时或者至多约30小时，例如，约1-30小时，约1-25小时，约1-10小时，约1-5小时，约1-4小时，或者约1-3小时。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物前体混合物煅烧的时间约为0.5小时、约为1小时、约为1.5小时、约为2小时、约为2.5小时或者约为3小时。

[0066] 在一些实施方式中，煅烧期间的冷却速率可以大于约1°C/分钟。在某些实施方式中，煅烧期间的加热速率大于约10°C/分钟、约50°C/分钟、约100°C/分钟、约200°C/分钟、约300°C/分钟、约400°C/分钟、约500°C/分钟、约600°C/分钟、约700°C/分钟、约800°C/分钟、或者约1000°C/分钟。

[0067] 在煅烧步骤期间，钛酸盐/酯化合物前体混合物形成具有多种钛酸盐/酯化合物晶粒的多晶钛酸盐/酯化合物材料。在本文的各个实施方式中，基于煅烧步骤的时间和温度，多晶钛酸盐/酯化合物材料具有特定尺寸和/或尺寸分布的晶粒。在某些实施方式中，基于煅烧步骤的时间和温度以及钛酸盐/酯化合物前体混合物的组成，晶粒的特定尺寸和/或尺寸分布是预定的，从而晶粒尺寸和/或尺寸分布是受控的和/或是可控的。

[0068] 多晶钛酸盐/酯化合物材料还包括多个微裂纹。在各种实施方式中，通过微裂纹使得一部分的钛酸盐/酯化合物晶粒分开。在一些实施方式中，至少约20%的钛酸盐/酯化合物晶粒被微裂纹分开，例如，约20-100%、约25-95%、约30-90%、约35-85%、约40-80%或者约50-75%。在各个实施方式中，至少约30%、至少约40%、至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约80%、至少约85%、至少约90%、或者至少约95%的钛酸盐/酯化合物晶粒被微裂纹分开。

[0069] 可以通过任意已知的方法使多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂开来，以形成钛酸盐/酯化合物粉末。在各个实施方式中，多晶钛酸盐/酯化合物材料至少沿着一部分的微裂纹破裂开来，以提供具有钛酸盐/酯化合物颗粒的钛酸盐/酯化合物粉末，所述钛酸盐/酯化合物颗粒具有受控的粒度和/或PSD。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物颗粒包含微裂纹，即，钛酸盐/酯化合物材料没有沿着全部的微裂纹破裂开来。

[0070] 根据各个实施方式，钛酸盐/酯化合物颗粒的至少一个表面是微裂纹破裂的表面。在一些实施方式中，钛酸盐/酯化合物颗粒的至少一个表面是磨损表面，即至少部分的钛酸盐/酯化合物材料可以在除了微裂纹之外的位置破裂开来。

[0071] 在各个实施方式中,用于将多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂开来的方法不影响所得到的钛酸盐/酯化合物粉末的粒度和/或PSD。将多晶钛酸盐/酯化合物材料破裂开来的方法包括但不限于,碾磨、球磨、超声处理、碟式研磨以及使用手持式杵和研钵。

[0072] 本文的各种方法提供了中值粒度( $d_{50}$ )约为1-100 $\mu\text{m}$ (例如,约为5-60 $\mu\text{m}$ 或者约为10-50 $\mu\text{m}$ )的钛酸盐/酯化合物粉末。

[0073] 本文的各种方法提供了具有受控的粒度分布(“PSD”)的钛酸盐/酯化合物粉末。

[0074] 根据各个实施方式,钛酸盐/酯化合物粉末具有约为1-80 $\mu\text{m}$ (例如,约为5-60 $\mu\text{m}$ ,约为10-50 $\mu\text{m}$ ,约为12-25 $\mu\text{m}$ ,或者约为15-20 $\mu\text{m}$ )的 $d_{10}$ 。

[0075] 在各个实施方式中,钛酸盐/酯化合物粉末具有约为1-200 $\mu\text{m}$ (例如,约为5-150 $\mu\text{m}$ ,约为10-100 $\mu\text{m}$ ,约为20-80 $\mu\text{m}$ ,约为40-70 $\mu\text{m}$ ,或者约为50-60 $\mu\text{m}$ )的 $d_{90}$ 。

[0076] 根据各个实施方式,钛酸盐/酯化合物粉末的D<sub>宽度</sub>(定义为 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ )约为0.5-2.0,约为0.8-1.8,约为0.9-1.6,约为1.0-1.5,约为1.0-1.4,约为1.1-1.4,约为1.1-1.3,约为1.2-1.4,约为1.2-1.3,约为0.8-1.2,约为0.9-1.1,约为1.0-1.2,或者约为1.1-1.2。通过常规碾磨方法难以实现如此窄的粒度分布。

[0077] 通过上述方法提供的具有受控粒度和/或粒度分布的钛酸盐/酯化合物粉末可用于制备陶瓷批料组合物。在一些实施方式中,陶瓷批料组合物包括具有受控粒度和/或粒度分布的颗粒,并且所述颗粒包含选自钛酸铝、钛酸镁、钛酸铁及其组合的化合物。在某些实施方式中,颗粒还包括二氧化硅。

[0078] 陶瓷批料组合物可以形成为生坯陶瓷体,并通过任意已知方法烧制产生陶瓷体。在一些实施方式中,陶瓷批料组合物包括无机物、有机物、溶剂和钛酸盐/酯化合物。根据各个实施方式,陶瓷批料组合物包含至少一种成孔剂。在其他实施方式中,陶瓷批料组合物不包含成孔剂。

[0079] 根据某些实施方式,除了至少一种前体材料反应形成最终陶瓷体材料之外,生坯陶瓷体的烧制还可导致生坯陶瓷体的致密化。在其他实施方式中,生坯陶瓷体的烧制导致生坯陶瓷体的致密化,以及不需要在生坯陶瓷体的烧制过程中形成钛酸盐/酯化合物。在这些实施方式中,生坯陶瓷体发生烧制而没有原位形成钛酸盐/酯化合物。在一些实施方式中,在陶瓷批料组合物中使用钛酸盐/酯化合物可导致生坯陶瓷体的烧制过程中的较少固结或收缩。

[0080] 根据各个实施方式,包含至少一种钛酸盐/酯化合物的陶瓷批料组合物包括至少一种成孔剂。由于烧制过程中生坯陶瓷体的收缩减少,所需的成孔剂的量少于采用钛酸盐/酯化合物前体的陶瓷批料组合物。在某些实施方式中,在陶瓷批料组合物中使用至少一种具有特定颗粒分布的钛酸盐/酯化合物和减少的成孔剂量可以得到比采用钛酸盐/酯化合物前体和更大量的成孔剂的陶瓷批料组合物所可能实现的情况更高孔隙度的材料。

[0081] 在各个实施方式中,陶瓷批料组合物可以挤出成为生坯陶瓷体。在一些实施方式中,对生坯陶瓷体进行烧制以制备陶瓷制品,所述陶瓷制品在从约为室温到约800°C的热膨胀系数(“CTE”)最高至约 $25 \times 10^{-7}/\text{°C}$ ,例如,在从约为室温到约800°C的热膨胀系数最高至约为 $15 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 、约为 $1 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 至约 $10 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 或者约为 $1 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 至约 $5 \times 10^{-7}/\text{°C}$ 。

[0082] 在一些实施方式中,陶瓷批料组合物可用作用于另一陶瓷制品的陶瓷堵塞物或陶瓷表皮。

[0083] 通过如下实施例阐述了上文所述方法中的各个参数对于制备钛酸盐/酯化合物粉末的影响。可变参数可包括：(1) 煅烧温度；(2) 煅烧时间；(3) 胶态二氧化钛添加；(4) MT2水平。下面描述这些参数中的每一个对于钛酸盐/酯化合物粉末的PSD的影响。

[0084] 实施例

[0085] 以下实施例并不旨在限制本文。

[0086] 实施例1

[0087] 为了进一步阐述本文的原理，通过上文所揭示的方法制备包含钛酸铝（“AT”）的数种钛酸盐/酯化合物粉末。表1列出了用来制备实施例的原料的重量份数。

[0088] 表1

		批料序号				
	材料	1	2	3	4	5
[0089]	无机物 煅烧的氧化铝 -A10 325	50.866	50.866	50.866	40.349	50.866
	二氧化钛-Ti 纯 R101	46.896	46.896	46.896	52.317	46.896
	氢氧化镁 -Magshield UF	2.238	2.238	2.238	7.334	2.238
	粘结剂 羟丙基甲基纤维素 -Methocel A4M	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	添加剂 脂肪酸、妥尔油 -L-5	1	1	1	1	1
	二氧化 硅 -Ludox TMA	0	1	0	0	1
	总计	101.5	102.5	101.5	101.5	102.5

[0090] 表1(续)

[0091]

		<u>批料序号</u>			
	<u>材料</u>	6	7	8	9
	无机物 殷烧的氧化铝-A10 325	46.31	40.349	46.31	40.349
	二氧化钛-Ti 纯 R101	49.24	52.317	49.24	52.317
	氢氧化镁-Magshield UF	4.44	7.334	4.44	7.334
	粘结剂 羟丙基甲基纤维素 -Methocel A4M	0.5	0.5	0.5	0.5
	添加剂 脂肪酸、妥尔油-L-5	1	1	1	1
	二氧化 硅 胶态二氧化硅-Ludox TMA	1	1	0	0
	总计	102.5	102.5	101.5	101.5

[0092] 采用Littleford<sup>®</sup>混合器,使无机原材料(氧化铝、二氧化钛和氢氧化镁)与有机粘结剂(Methocel<sup>®</sup>A4M)一起混合,之后采用40mm双螺杆挤出机挤出成球粒。然后在箱式炉中煅烧球粒,采用小的氧化铝舟。然后采用各种方式使经煅烧的球粒破裂,并测量粉末的粒度分布(“PSD”)来研究批料化学性和加工条件对于所得到的粉末的粒度和PSD的影响。

[0093] 图1A和1B分别以100倍和500倍放大倍数显示具有表1所列出的批料2的组成的多晶AT材料的抛光横截面的扫描电子显微图(“SEM”)。证实了微裂纹将单独的晶粒分开。还证实了较窄的晶粒尺寸分布。

[0094] 图2A和2B分别以1000倍和5000倍放大倍数显示具有表1所列的批料2的组成的AT粉末颗粒的SEM图像。图2A和2B所示的AT粉末颗粒是通过手持式杵和研钵将多晶AT材料碾碎的结果。具体来说,如图2B所示,微裂纹看上去使单独的晶粒分开。此外,至少一部分的颗粒表面是微裂纹断裂的表面。还证实了较窄粒度分布,其基本与图1A和1B所示的晶粒尺寸分布成比例。

[0095] 图3显示通过四种技术碾磨批料2的多晶AT材料(在1600℃下煅烧2小时)获得的AT粉末的粒度分布,包括:研钵和杵,研钵和杵之后进行超声处理,球磨之后进行超声处理,以及碟式研磨(例如,Bico)。如图3所示,对于各种研磨技术,PSD保持恒定。这意味着多晶AT材料中的晶粒优先沿着微裂纹分离,与所采用的具体碾磨方法无关。还观察到仅需要温和的磨碎方法(例如低能磨损碾磨)从而将多晶AT材料破裂开来。

[0096] 图4显示15份批料1的粒度分布,它们在相同的条件下煅烧。所有的批料份都采用碟式研磨。如图4所示,对于15份批料中的每一个,粒度分布保持一致。这意味着对于给定化学性、煅烧温度和煅烧时间,粒度分布是可重复的。

[0097] 图5分别显示通过碾磨批料1、8和9的多晶AT材料(1600℃煅烧2小时)获得的AT粉末的粒度分布。随着MT2含量的增加,中值粒度( $d_{50}$ )增加。粒度分布也受到MT2含量的影响。

[0098] 图6分别显示通过碾磨批料3-7的多晶AT材料(1600°C煅烧2小时,加热速率为400°C/小时)获得的AT粉末的中值粒度。如图6所示,对于批料3和4,随着MT2水平的增加,中值粒度( $d_{50}$ )增加。但是,看上去批料5-7中存在的二氧化硅至少减小了MT2水平对于AT粉末的中值粒度的影响。因此,尽管MT2量不同,但是批料5和6具有近似相同的中值粒度。尽管MT2的量更大,但是批料7相比于批料5和6仅显示出中值粒度的略微增加。

[0099] 图7显示批料化学性以及煅烧时间和温度对于通过批料1和2的多晶AT材料碾磨获得的AT粉末的中值粒度的影响。

[0100] 发现煅烧温度对于产生的AT粉末的中值粒度( $d_{50}$ )具有强烈影响,如图7所示。较高的煅烧温度导致较粗的粒度。但是,发现该参数仅对于不含二氧化硅的组合物(批料1)是有效的,而发现含二氧化硅组合物(批料2)事实上对于煅烧温度是不敏感的。

[0101] 煅烧时间是影响粉末粒度的另一个参数。煅烧时间的增加导致更大的晶粒进而导致粗粉末,如图7所示。发现该变量对于不含二氧化硅的组合物(批料1)的影响强于含二氧化硅组合物(批料2)。

[0102] 发现含胶态二氧化硅组合物(批料2)产生的颗粒比其较少二氧化硅的对照物(批料1)更粗。但是,如上文所述,还发现其对于煅烧时间和温度较不敏感。

### [0103] 实施例2

[0104] 通过下文所述方法制备具有相同组成的数种纯AT粉末,并以不同加热速率煅烧。

[0105] 55.35%的煅烧氧化铝和44.65%的二氧化钛的混合物与3.64%超添加的羟丙基甲基纤维素-F 240LF干掺混。添加10.5%的水,以及将得到的混合物在双螺杆挤出机中挤出。挤出物进行干燥,之后以不同加热速率进行烧制。对于50°C/小时和5°C/小时的条件,从室温到1000°C的加热速率是300°C/小时,并且使用更慢的速率从1000°C到1600°C的最高温度。挤出物在最高温度保持2小时。所有条件都使用300°C/小时的冷却速率。

[0106] 表2显示加热速率对于AT粉末的粒度分布的影响以及XRD数据。在所有情况下,主相在所有情况下都是钛酸铝。材料在研钵和杵中手工研磨,之后测量粒度。

### [0107] 表2

	样品	加热速率	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	D 宽度	XRD
[0108]	A	500°C/小时	10	17	31	1.2	无金红石峰
[0109]	B	400°C/小时	12	21	40	1.3	无金红石峰
	C	200°C/小时	12	23	45	1.4	无金红石峰
	D	100°C/小时	13	24	45	1.4	无金红石峰
	E	50°C/小时	14	30	106	3.0	金红石峰
	F	5°C/小时	18	41	100	2.0	无金红石峰

[0110] 如表2所示,较为缓慢的加热速率得到较大的粒度分布。具体来说,加热速率为50

°C/小时的样品E的D<sub>宽度</sub>为3.0,是最大的样品D<sub>宽度</sub>。加热速率为5°C/小时的样品F也具有大的D<sub>宽度</sub>,2.0。加速速率分别至少为100°C/小时的样品A-D分别具有小于或等于1.4的D<sub>宽度</sub>。

[0111] 此外,较为缓慢的加热速率导致较大的粒度。相比于加热速率至少为100°C/小时且中值粒度为17-24μm的样品A-D,样品E和F具有大得多的中值粒度(d<sub>50</sub>),分别是30μm和41μm。样品E和F的d<sub>90</sub>分别是106μm和100μm,远大于样品A-D的d<sub>90</sub>(31-45μm)。

[0112] 存在金红石峰表明存在未反应的金红石相材料。XRD谱没有金红石峰的样品相比于XRD谱具有金红石峰的样品具有更为完全的反应。加热速率分别至少为100°C/小时的样品A-D没有展现出金红石峰,表明基本完全的反应。

[0113] 实施例3

[0114] 通过实施例1的方法制备具有批料1的组成的数种AT/MT2粉末,并以不同加热速率煅烧。

[0115] 对于50°C/小时的样品,从室温到1000°C的加热速率是300°C/小时,并且使用更慢的速率从1000°C到1600°C的最高温度。挤出物在最高温度保持2小时。所有条件都使用300°C/小时的冷却速率。

[0116] 表3显示加热速率对于AT/MT2粉末的粒度分布的影响以及XRD数据。在所有情况下,主相在所有情况下都是钛酸铝。材料在研钵和杵中手工碾磨,之后测量粒度。

[0117] 表3

样品	加热速率	d <sub>10</sub> (μm)	d <sub>50</sub> (μm)	d <sub>90</sub> (μm)	D 宽度	XRD	
[0118]	G	400°C/小时	14	22	37	1.0	无金红石峰
	H	200°C/小时	16	25	40	1.0	无金红石峰
	I	100°C/小时	16	26	42	1.0	无金红石峰
	J	50°C/小时	19	30	48	1.0	痕量氧化铝

[0119] 如表3所示,相比于实施例2所揭示的纯AT样品,对于AT/MT2样品而言,加热速率对于粒度分布的影响较小。具体来说,加热速率为50°C/小时至400°C/小时的AT/MT2样品G-J分别具有1.0的D<sub>宽度</sub>,这小于任意纯的AT样品A-F。

[0120] 此外,相比于实施例2所揭示的纯AT样品,对于AT/MT2样品而言,加热速率对于粒度的影响较小。具体来说,加热速率为100°C/小时至400°C/小时的AT/MT2样品G-I分别具有22μm至26μm的中值粒度(d<sub>50</sub>),而加热速率为50°C/小时的样品J具有30μm的中值粒度。AT/MT样品G-I的d<sub>90</sub>是37-48μm,这与样品A-D的31-45μm的d<sub>90</sub>是相当的。

[0121] 加热速率确实对AT/MT样品的反应完成度产生影响。加热速率为50°C/小时的样品J展现出痕量氧化铝,这表明了微量的未反应原材料。加热速率至少为100°C/小时的样品G-I分别都没有展现出金红石峰,表明基本完全的反应。

[0122] 除非另有说明,否则本说明书和权利要求书中使用的所有数字均应理解为在所有

情况下都受“约”字修饰，不管是否具有这样的表述。也应理解，本说明书和权利要求书所用的精确数值构成本文的附加实施方式。已尽力保证实施例所揭示的数值的准确度。然而，任何测定的数值必然会含有由各种测定技术中存在的标准偏差所造成的某些误差。

[0123] 本文所用的“该”、“一个”或“一种”表示“至少一个(一种)”，不应局限为“仅一个(一种)”，除非明确有相反的说明。

[0124] 如本文所用术语“至少一个”表示“一个或多个”，例如，一个、两个、数个、许多个或者全部。

[0125] 如本文所用术语“和/或”表示选项中的至少一个，但是可以包括不止一个选项，例如，一个、两个、数个、许多个或者全部的选项。

[0126] 应理解，前面的一般性描述和详细描述都只是示例和说明性的，并不构成限制。

[0127] 结合在本说明书中并作为其一部分的附图并不是限制性的，而是为了阐述本文的实施方式。

[0128] 本领域的技术人员通过考虑说明书和实施本文所述的内容，可以显而易见地想到其他的实施方式。

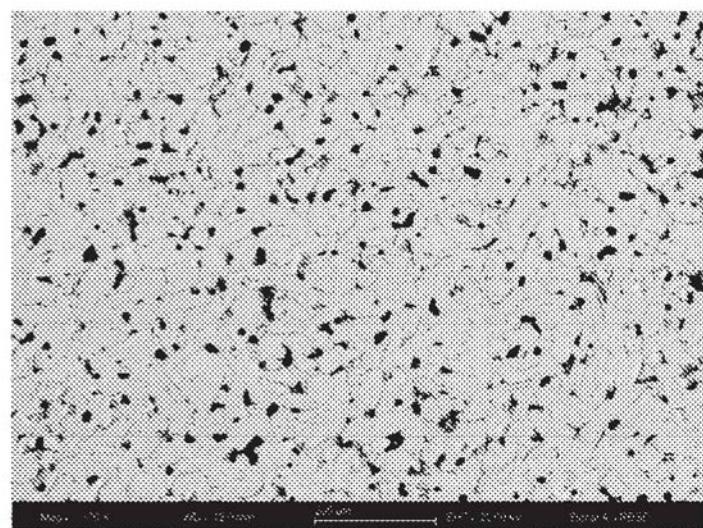


图1A

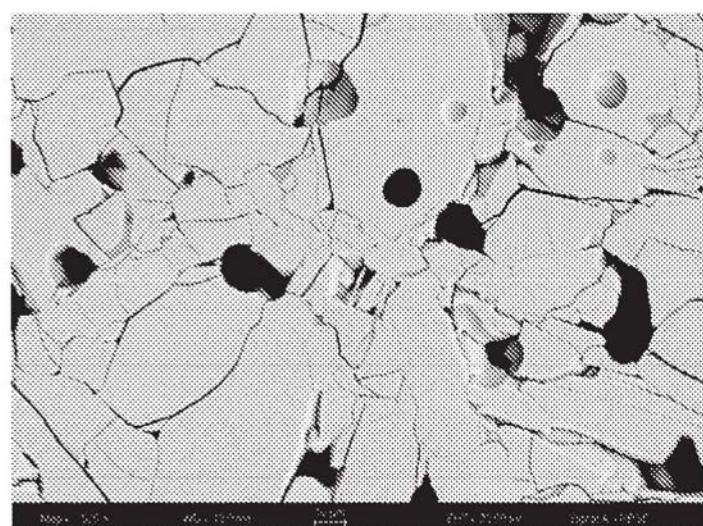


图1B

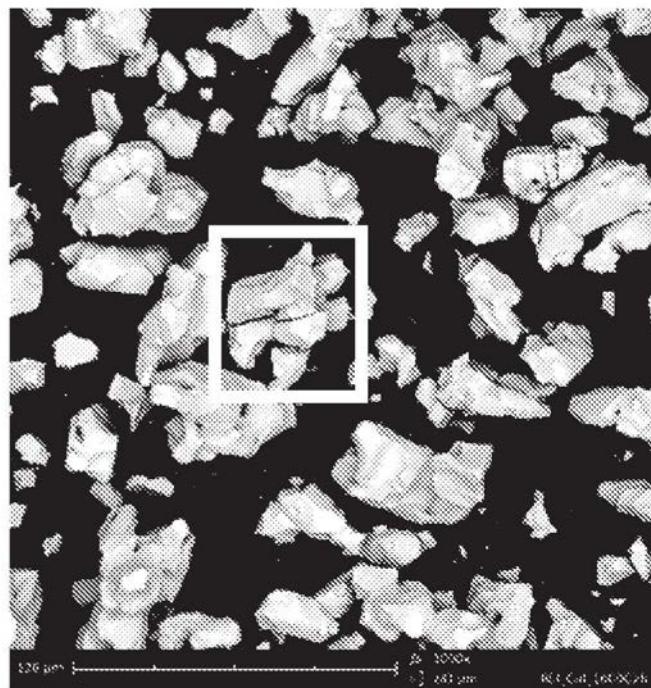


图2A

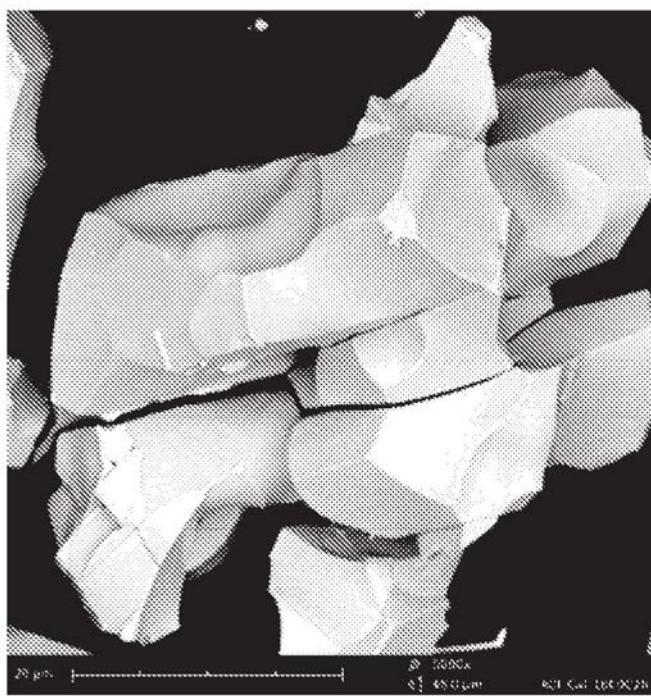


图2B

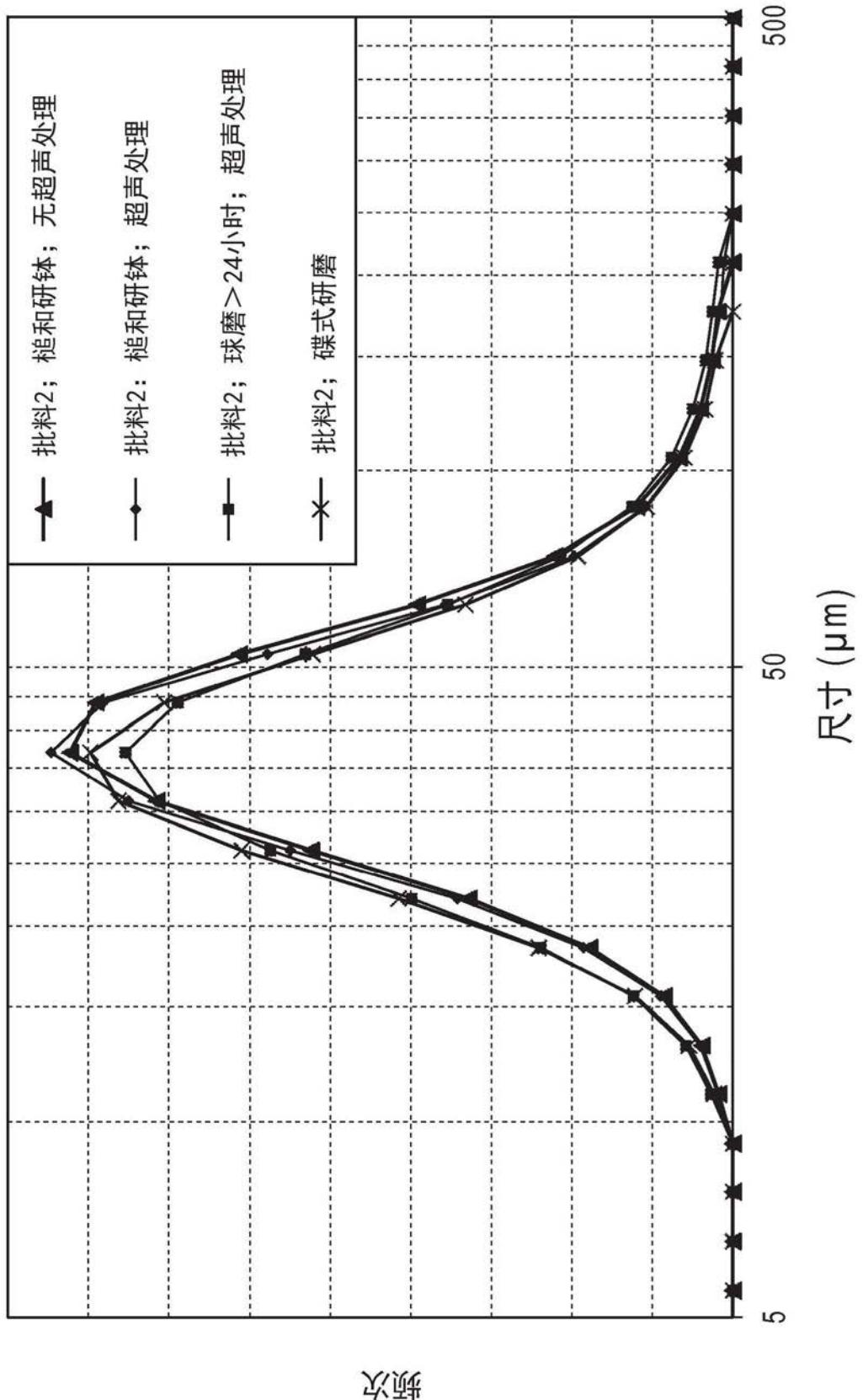


图3

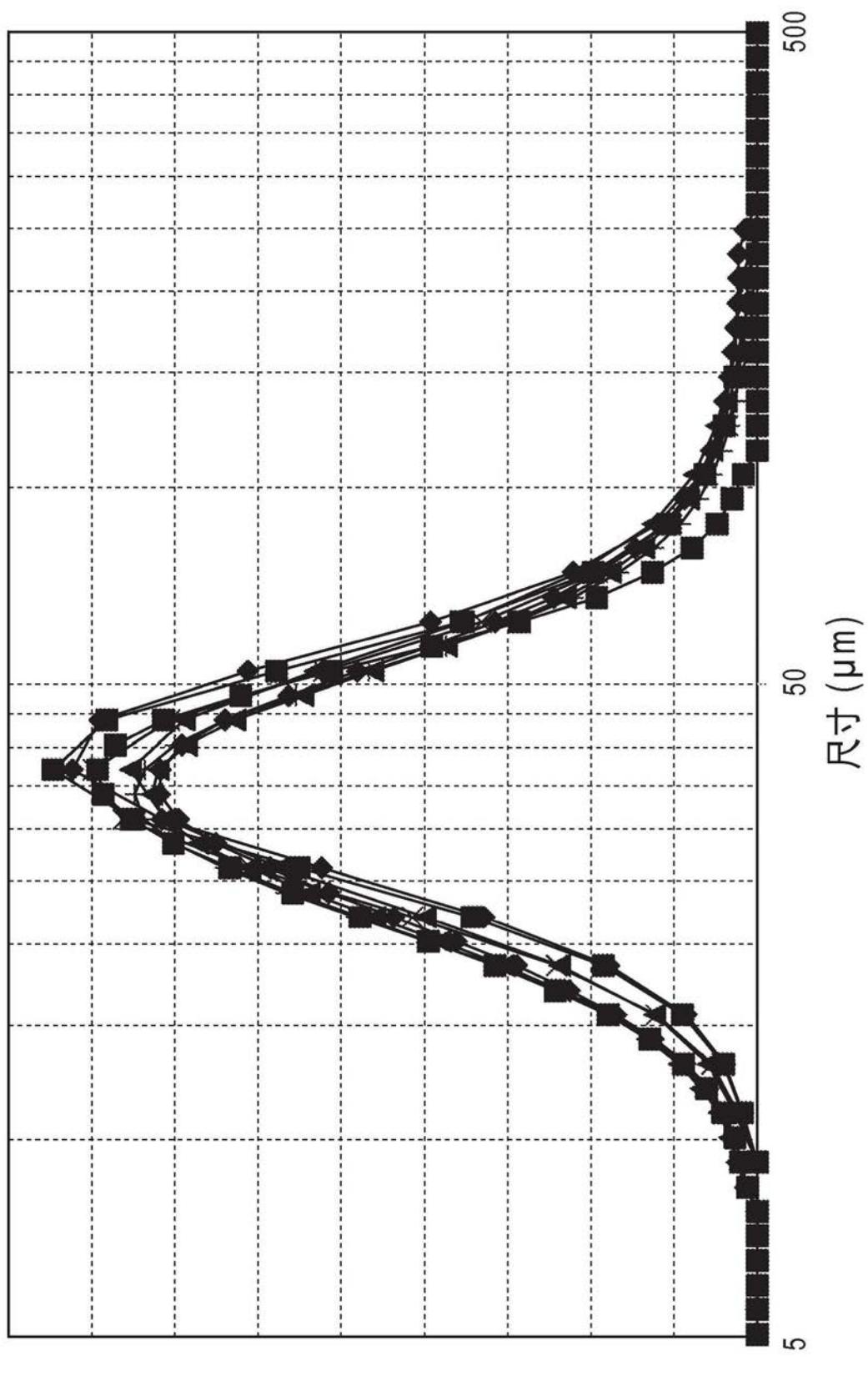


图4

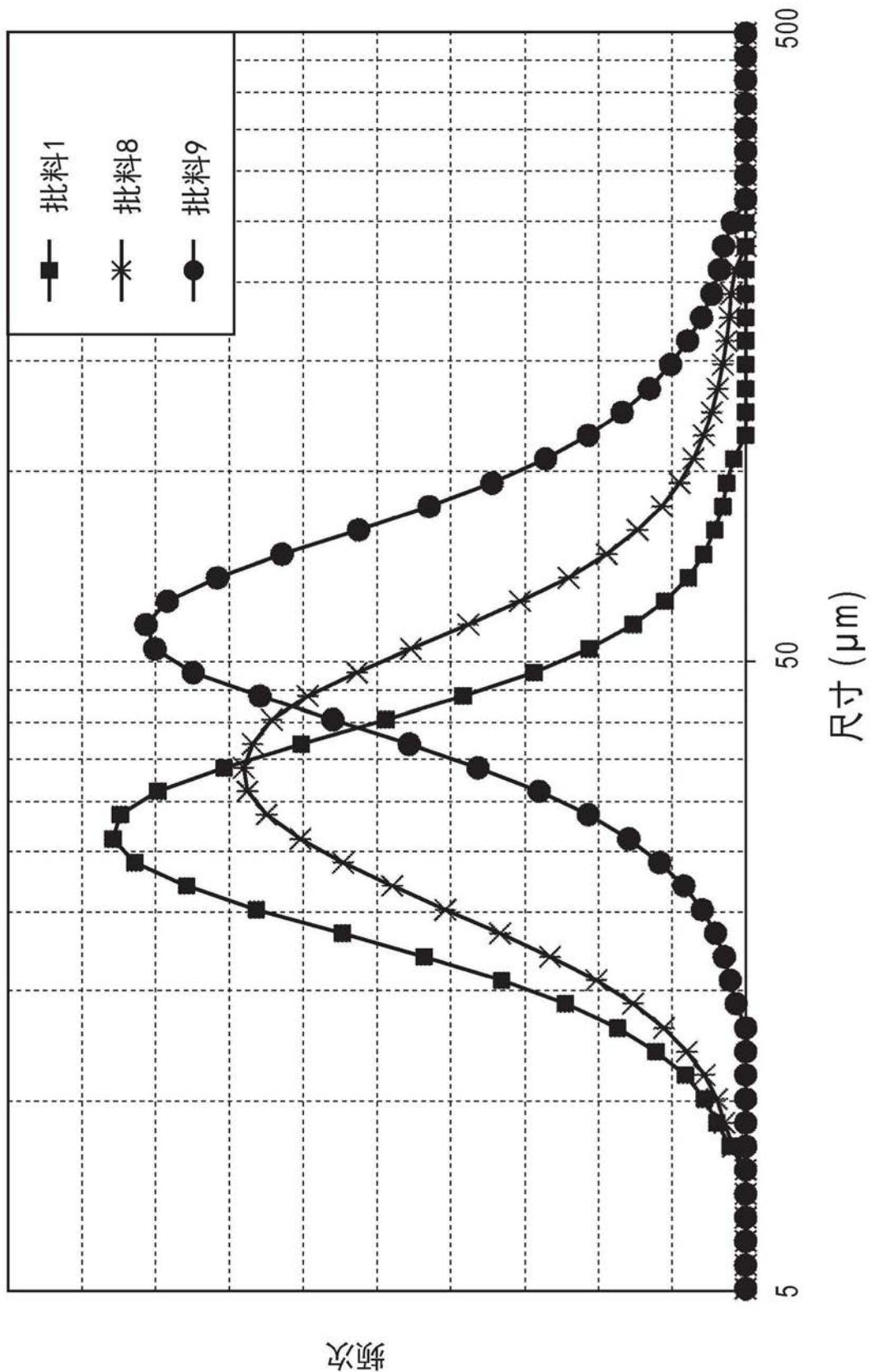


图5

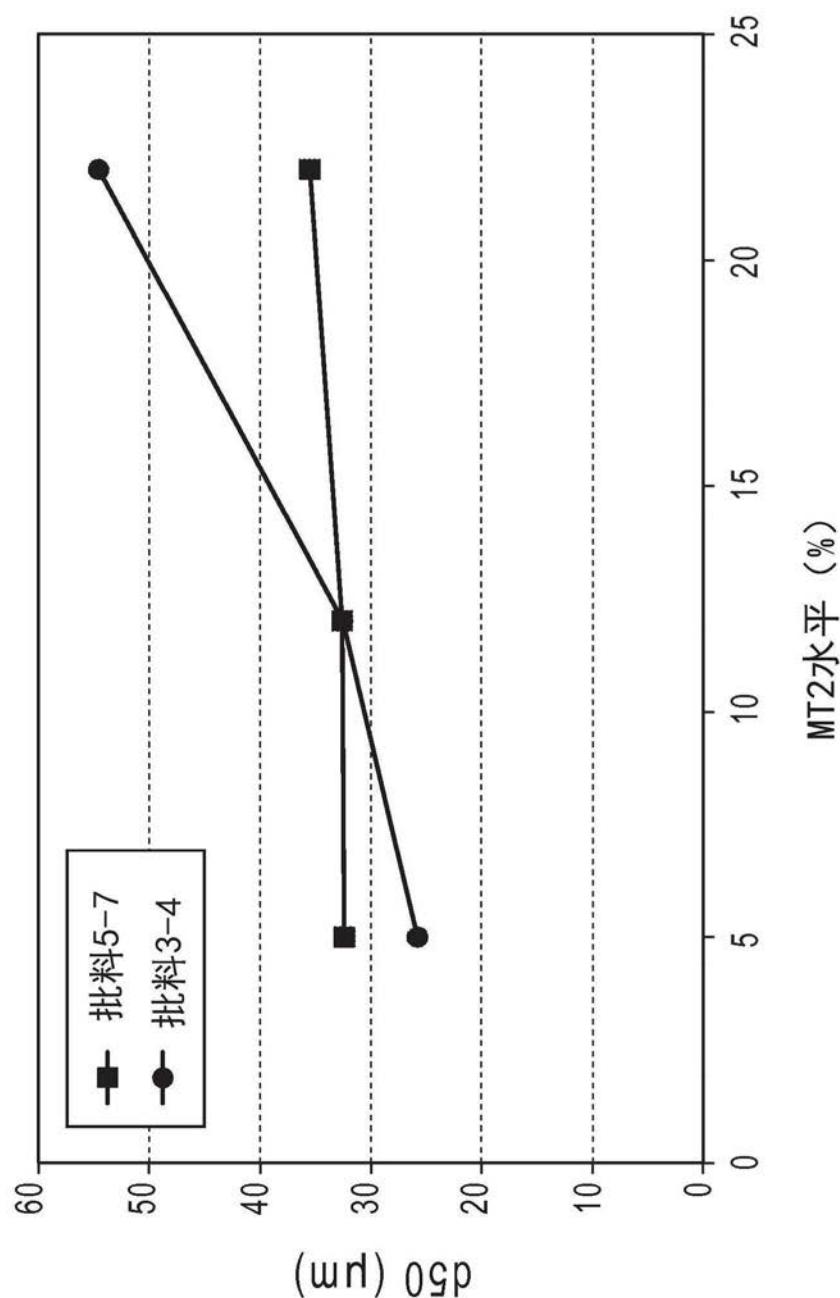


图6

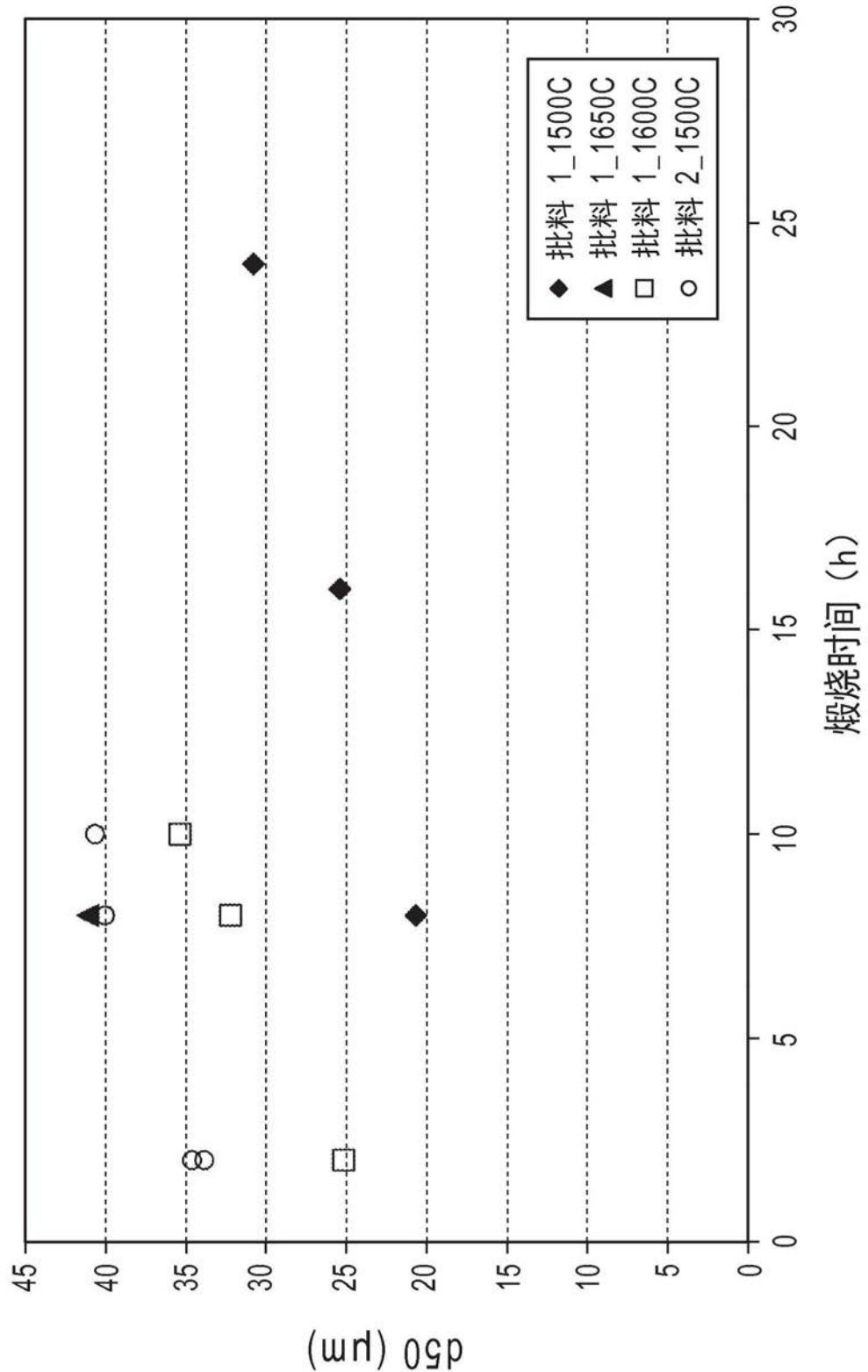


图7