



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115286246 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202211196127.6

H01M 10/54 (2006.01)

(22) 申请日 2022.09.29

C03C 1/02 (2006.01)

C04B 41/86 (2006.01)

(71) 申请人 天津包钢稀土研究院有限责任公司

地址 300000 天津市东丽区华明高新技术产业区华丰路6号B座5号楼

申请人 包头市安德窑炉科技有限公司

(72) 发明人 祁雅琼 张秀荣 张呈祥 张光睿

李璐 彭维 刘文静 闫雅倩

郝先库 阚丽欣 王计平 曹建伟

湛礼兵

(74) 专利代理机构 天津合正知识产权代理有限公司

公司 12229

专利代理师 邢月

(51) Int. Cl.

C03C 8/00 (2006.01)

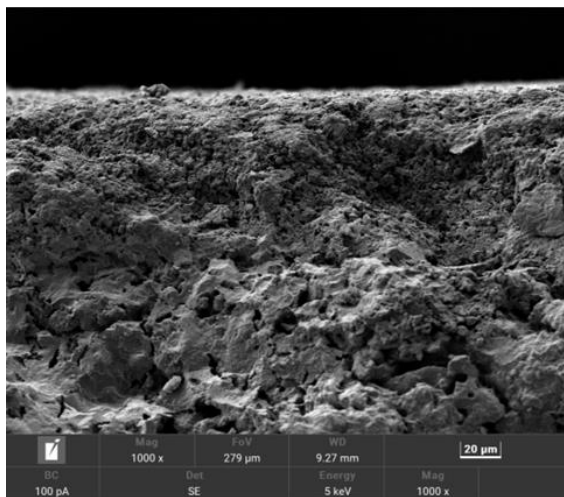
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料及其制备方法,所述的高温节能材料由镍氢电池废料与碳酸镧铈制成。所述的镍氢电池废料与碳酸镧铈的质量比为1:10-20。本发明所述的高温节能材料应用于高温窑炉可降低能源消耗,同时促进煤气的完全充分燃烧,节约了能源,实现了镍氢电池废料无害化、高效化和资源化利用,高温节能材料在高温窑炉中具有实际应用价值。



1. 一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料,其特征在于:所述的高温节能材料由镍氢电池废料与碳酸镧铈经过灼烧、研磨后和黏结剂溶液混合而成;所述的镍氢电池废料与碳酸镧铈的质量比为1: 10-20;所述的镍氢电池废料为废旧镍氢电池回收的粉体、镍氢电池加工过程中产生的废料与次品;所述的镍氢电池废料的平均配分Ni: 58-62%,RE: 28-32%,Co:5-7%,Mn: 2-4%,其它金属: 0.5-1.5%。

2. 根据权利要求1所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料,其特征在于:所述的黏结剂溶液由 $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 混合而成,其中, $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 的质量比为1: 10-30, $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 的质量之和为黏结剂溶液的质量的45-60%。

3. 根据权利要求1所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料,其特征在于:所述的灼烧的温度为小于等于1400℃。

4. 权利要求1-3中任一项所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

步骤(1) 预处理:将镍氢电池废料进行研磨,得到废料粉体,将碳酸镧铈进行烘干后与所述的废料粉体混合,得到混合粉体;

步骤(2) 稀土复合氧化物粉体制备:将所述的混合粉体进行灼烧、保温后得到稀土复合氧化物粉体;

步骤(3) 浆料制备:将分散剂溶于水中,充分混合后加入所述的稀土复合氧化物粉体,搅拌后进行研磨,研磨完成后得到浆料;

步骤(4) 高温节能材料制备:将所述的浆料与黏结剂溶液进行混合搅拌后制得所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料。

5. 根据权利要求4所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)中的镍氢电池废料与碳酸镧铈的质量比为1: 10-20;所述的镍氢电池废料为废旧镍氢电池回收的粉体、镍氢电池加工过程中产生的废料与次品;所述的镍氢电池废料的平均配分Ni: 58-62%,RE: 28-32%,Co:5-7%,Mn: 2-4%,其它金属: 0.5-1.5%;所述的步骤(1)中的废料粉体的粉体粒度 $D_{50} \leq 5\mu m$ 。

6. 根据权利要求4所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(1)中的烘干步骤的温度为200-220℃,时间为2-3小时;所述的步骤(1)中的混合步骤的时间为1-2小时。

7. 根据权利要求4所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(2)中的灼烧的温度为小于等于1400℃;所述的步骤(2)中的保温步骤的时间为2-4小时。

8. 根据权利要求4所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(3)中的分散剂为BYK-190、RT-8040或RT-8022中的至少一种;所述的步骤(3)中的水、分散剂与稀土复合氧化物的质量比为1:0.005-0.15:1-2;所述的步骤(3)中的浆料的粉体粒度 $D_{50} \leq 1.0\mu m$ 。

9. 根据权利要求4所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(4)中的浆料与黏结剂的质量比为1: 1-2;所述的步骤(4)中的黏结剂溶液由 $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 混合而成,其中, $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 的质量比

为1: 10-30, $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的质量之和为黏结剂溶液的质量的45-60%。

10. 权利要求1-3中任一项所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的应用, 其特征在于: 所述的高温节能材料在制备高温窑炉中的应用。

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于废弃资源综合利用领域,尤其是涉及一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从上世纪70年代初期,德国的Justi和Ewe首次发现储氢合金可以采用电化学的方法可逆地吸放氢以来,储氢合金的研究被广泛开展。

[0003] 稀土系储氢合金以 AB_5 和 AB_3 型合金为典型代表,其中 AB_5 系列合金是储氢合金最早被广泛研究的体系,经过几十年的研究开发,日本松下电器公司于1989年开始镍氢电池产业化生产和销售。1990年我国开始研究和开发镍氢电池,随着镍氢电池的日益成熟,国内镍氢电池的生产厂家越来越多,目前镍氢电池产量达到10亿只以上,电池使用寿命约为3年左右,镍氢电池报废量随着产量增加而增加,同时在镍氢电池加工过程中产生的废品和边角料为1%-3%,镍氢电池中含有稀土、镍、钴、锰等有价元素,将废旧电池和加工废料进行资源化、无害化处理,从资源化角度来分析,开发镍氢电池废料综合利用,将固废资源转变成宝贵的二次资源,继续发挥其价值,对其进行二次开发利用,充分利用有价和稀缺资源的特殊性质,具有节省资源、保护环境的重要意义。

[0004] 废旧镍氢电池回收工艺大量报道采用无机酸溶解,再经过萃取分离回收各种有价元素。如专利CN 101383440 B发明了一种从镍氢电池正极废料中回收、制备超细金属镍粉的方案,该方案是将废料用酸溶解,然后用萃取法制备超细镍粉;也有部分报道用火冶金方法回收镍氢电池废料,如专利CN 102206756 B发明了直接还原-渣金熔分综合回收利用镍氢电池废料的方法,该方法回收了Ni-Co合金和稀土氧化物渣。这些回收方法一方面无机酸的使用会造成二次环境污染,另一方面有价元素的回收率较低,成本较高,实现工业化困难。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明旨在克服现有技术中的缺陷,提出一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料及其制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料,所述的高温节能材料由镍氢电池废料与碳酸镧铈经过灼烧、研磨后和黏结剂溶液混合而成;所述的镍氢电池废料与碳酸镧铈的质量比为1: 10-20;所述的镍氢电池废料为废旧镍氢电池回收的粉体、镍氢电池加工过程中产生的废料与次品;所述的镍氢电池废料的平均配分Ni: 58-62%,RE: 28-32%,Co:5-7%,Mn: 2-4%,其它金属: 0.5-1.5%。

[0007] 进一步,所述的黏结剂溶液由 $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 混合而成,其中, $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 的质量比为1: 10-30, $(La_{0.36}Ce_{0.64})PO_4$ 与 $Al(H_2PO_4)_3$ 的质量之和为黏结剂溶液的质量的45-60%。

[0008] 进一步,所述的灼烧的温度为小于等于1400℃。

[0009] 所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤(1) 预处理:将镍氢电池废料进行研磨,得到废料粉体,将碳酸镧铈进行烘干后与所述的废料粉体混合,得到混合粉体;

步骤(2) 稀土复合氧化物粉体制备:将所述的混合粉体进行灼烧、保温后得到稀土复合氧化物粉体;

步骤(3) 浆料制备:将分散剂溶于水中,充分混合后加入所述的稀土复合氧化物粉体,搅拌后进行研磨,研磨完成后得到浆料;

步骤(4) 高温节能材料制备:将所述的浆料与黏结剂溶液进行混合搅拌后制得所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料。

[0010] 进一步,所述的步骤(1)中的镍氢电池废料与碳酸镧铈的质量比为1: 10-20;所述的镍氢电池废料为废旧镍氢电池回收的粉体、镍氢电池加工过程中产生的废料与次品;所述的镍氢电池废料的平均配分Ni: 58-62%,RE: 28-32%,Co:5-7%,Mn: 2-4%,其它金属: 0.5-1.5%;所述的步骤(1)中的废料粉体的粉体粒度 $D_{50} \leq 5\mu\text{m}$ 。

[0011] 进一步,所述的步骤(1)中的烘干步骤的温度为200℃,时间为2小时;所述的步骤(1)中的混合步骤的时间为1小时。

[0012] 进一步,所述的步骤(2)中的灼烧的温度为小于等于1400℃;所述的步骤(2)中的保温步骤的时间为3小时。

[0013] 进一步,所述的步骤(3)中的分散剂为BYK-190、RT-8040或RT-8022中的至少一种;所述的步骤(3)中的水、分散剂与稀土复合氧化物的质量比为1:0.005-0.15:1-2;所述的步骤(3)中的浆料的粉体粒度 $D_{50} \leq 1.0\mu\text{m}$ 。

[0014] 进一步,所述的步骤(4)中的浆料与黏结剂的质量比为1: 1-2;所述的步骤(4)中的黏结剂溶液由 $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 混合而成,其中, $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的质量比为1: 10-30, $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 的质量之和为黏结剂溶液的质量的45-60%。

[0015] 所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的应用,所述的高温节能材料在制备高温窑炉中的应用。

[0016] 所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度25℃-1250℃大于0.94,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了18%以上,涂覆在耐火砖上,涂层在1200℃保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。

[0017] 相对于现有技术,本发明具有以下优势:

本发明所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料将镍氢电池废料与碳酸镧铈在高温下反应,废料和碳酸镧铈中的铈作为基体氧化物,其中 CeO_2 含量58-62%, La_2O_3 含量31-34%,NiO等金属氧化物含量5-11%,废料中NiO等金属氧化物和氧化镧可以完全进入到氧化铈晶格中,形成稳定的稀土复合氧化物,稀土复合氧化物作为节能材料在高温环境下具有高温热稳定性,稀土复合氧化物中氧化铈晶格发生了畸变,有利于提高稀土复合氧化物的红外辐射率;废料中NiO、CoO、MnO等金属氧化物自身在红外不同波长具有很高的辐射性能,在制备的稀土复合氧化物中各种金属氧化物与氧化镧铈协同作用,在红外波长范围内

增加了不同波长的发射点位和增强了红外发射率,提高了高温节能材料的节能效果;碳酸镧铈在高温下释放出 CO_2 气体,易制备出粉体材料,同时也降低了生成固溶体反应温度。

[0018] 本发明所述的利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法将镍氢电池废料与碳酸镧铈有机结合,制备的高温节能材料应用于高温窑炉可降低能源消耗15%以上,同时促进煤气的完全燃烧,实现了镍氢电池废料无害化、高效化和资源化利用;对镍氢电池废料直接应用,充分利用了废料中镍、钴稀土等有价元素,提高了高温节能材料的节能效果,同时不需要采用火法冶金或湿法冶金技术回收废料中的有价元素,节省了能源和化工试剂消耗;对镍氢电池废料再利用,既合理利用了宝贵的镍、稀土、钴等资源,还解决了镍氢电池废料堆存造成的环境污染和安全隐患问题;采用镍氢电池废料作为高温节能材料的原料,生产成本明显优于其它高温节能材料;工艺简单,生产成本低,工业化生产易于控制。

附图说明

[0019] 图1为本发明实施例1所述的高温节能材料涂层示意图。

具体实施方式

[0020] 除有定义外,以下实施例中所用的技术术语具有与本发明所属领域技术人员普遍理解相同含义。以下实施例中所用的试验试剂,如无特殊说明,均为常规生化试剂;所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法。

[0021] 本发明实施例中的镍氢电池废料的平均配分为Ni: 60%,RE: 30%,Co:6%,Mn: 3%,其它金属: 1%。

[0022] 下面结合实施例来详细说明本发明。

[0023] 实施例1

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度 D_{50} 控制在小于 $5\mu\text{m}$,得到废料粉体,将碳酸镧铈在 200°C 下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1: 10比例加入到 2M^3 卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度 1400°C 下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到 1.5M^3 的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度 D_{50} 达到 $1\mu\text{m}$ 时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入100份浆料和100份高温黏结剂,高温黏结剂由质量分数2% $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与质量分数50% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 混合而成,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度 $25-1250^\circ\text{C}$ 大于0.96,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了22.7%。涂覆在耐火砖上,涂层在 1200°C 保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。图1为制备得到的高温节能材料涂层的示意图,与基材相比,涂层致密,经过煅烧后形成釉层,起到保护基材的作用。

[0024] 实施例2

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度 D_{50} 控制在小于 $5\mu\text{m}$,得到废料粉体,将碳酸镧铈在 200°C 下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1: 15比例加入到 2M^3 卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度 1400°C 下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到 1.5 M^3 的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度 D_{50} 达到 $1\mu\text{m}$ 时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入100份浆料和100份高温黏结剂,高温黏结剂由质量分数2% $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与质量分数50% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 混合而成,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度 $25-1250^\circ\text{C}$ 大于0.95,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了20.3%。涂覆在耐火砖上,涂层在 1200°C 保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。

[0025] 实施例3

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度 D_{50} 控制在小于 $5\mu\text{m}$,得到废料粉体,将碳酸镧铈在 200°C 下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1: 20比例加入到 2M^3 卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度 1400°C 下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到 1.5 M^3 的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度 D_{50} 达到 $1\mu\text{m}$ 时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入100份浆料和100份高温黏结剂,高温黏结剂由质量分数2% $(\text{La}_{0.36}\text{Ce}_{0.64})\text{PO}_4$ 与质量分数50% $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 混合而成,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度 $25-1250^\circ\text{C}$ 大于0.94,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了18.5%。涂覆在耐火砖上,涂层在 1200°C 保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。

[0026] 对比例1

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度 D_{50} 控制在小于 $5\mu\text{m}$,得到废料粉体,将碳酸镧铈在 200°C 下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1: 30比例加入到 2M^3 卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度 1400°C 下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到1.5 M³的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度D₅₀达到1μm时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入100份浆料和100份高温黏结剂,高温黏结剂由质量分数2%(La_{0.36}Ce_{0.64})PO₄与质量分数50%Al(H₂PO₄)₃混合而成,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度25-1250℃大于0.91,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了14.2%,涂覆在耐火砖上,涂层在1200℃保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。

[0027] 对比例2

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度D₅₀控制在小于5μm,得到废料粉体,将碳酸镧铈在200℃下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1:10比例加入到2M³卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度1400℃下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到1.5 M³的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度D₅₀达到1μm时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入40份浆料和100份高温黏结剂,高温黏结剂由质量分数2%(La_{0.36}Ce_{0.64})PO₄与质量分数50%Al(H₂PO₄)₃混合而成,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度25-1250℃大于0.90,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低了13.6%。涂覆在耐火砖上,涂层在1200℃保温15min,水淬冷30次无开裂、脱落现象。

[0028] 对比例3

一种利用镍氢电池废料制备的高温节能材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 预处理:将镍氢电池废料利用立磨研磨,研磨后粉体粒度D₅₀控制在小于5μm,得到废料粉体,将碳酸镧铈在200℃下烘干2 h,得到烘干的碳酸镧铈,将废料粉体与烘干的碳酸镧铈按质量比1:10比例加入到2M³卧式混料机中,混合时间为1 h,得到混合粉体;

(2) 稀土复合氧化物粉体制备:混合粉体在梭式窑中灼烧,在最高温度1400℃下,保温3 h,得到稀土复合氧化物粉体;

(3) 浆料制备:将100份粉体加入到1.5 M³的调浆罐中与100份水和0.5份分散剂BYK190混合均匀,然后经过球磨机循环研磨,当浆液中粉体粒度D₅₀达到1μm时,停止研磨,得到浆料;

(4) 高温节能材料制备:在分散罐中分别加入100份浆料和100份黏结剂,黏结剂为质量分数30%的酸性铝溶胶,经过高速搅拌分散2 h,得到高温节能材料;

(5) 节能材料性能测试:采用红外发射率测试仪测试节能材料全波长积分发射率在工作温度25-1250℃大于0.94,节能材料与不含节能材料的高温窑炉相比能源消耗降低

了18.5%。涂覆在耐火砖上,涂层在1200℃保温15min,水淬冷22次出现开裂、脱落现象。

[0029] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

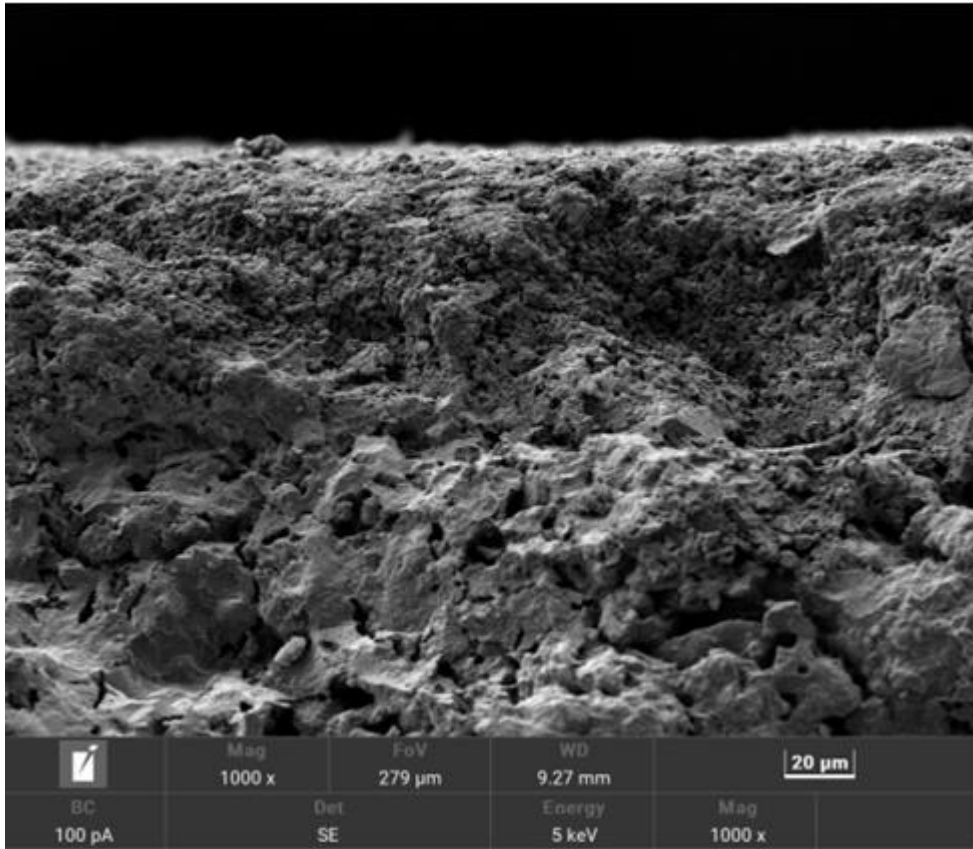


图1