



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104284860 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201380024435.3

(22)申请日 2013.03.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104284860 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据

102012104049.4 2012.05.09 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/055724 2013.03.19

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2013/167306 DE 2013.11.14

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 马丁·恩格勒 克里希纳·乌贝尔

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

C01B 21/064(2006.01)

C08K 3/38(2006.01)

C04B 35/583(2006.01)

C09C 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1332707 A,2002.01.23,

CN 1887797 A,2007.01.03,

CN 101648809 A,2010.02.17,

CN 102093058 A,2011.06.15,

审查员 常伟伟

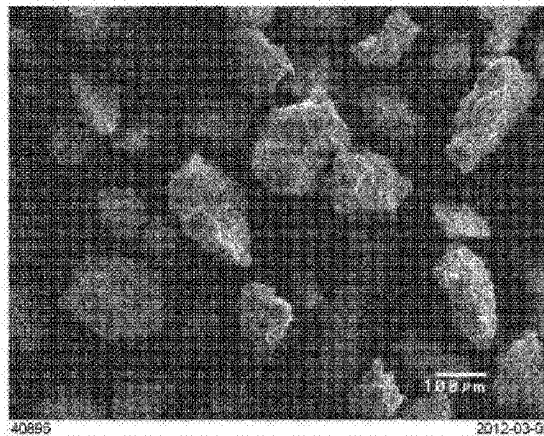
权利要求书2页 说明书22页 附图6页

(54)发明名称

氮化硼团聚体、其制备方法及其用途

(57)摘要

本发明涉及包含六方氮化硼初级颗粒的氮化硼团聚体,其中所述六方氮化硼初级颗粒使用包含至少一种氮化物和/或氮氧化物的无机粘结相彼此连接。本发明还涉及一种制备此类氮化硼团聚体的方法,其中,将呈氮化硼初级颗粒形式的氮化硼起始粉末与粘结相原料混合,加工成颗粒或模制体,所述颗粒或模制体随后在氮化气氛中经受至少1000℃的温度下的温度处理,并且如果必要的话将所获得的颗粒或模制体粉碎和/或分级。根据本发明的氮化硼团聚体适于作为待用于制备聚合物-氮化硼复合材料的聚合物的填料。



1. 一种氮化硼团聚体, 包含六方氮化硼初级颗粒, 其中所述六方氮化硼初级颗粒通过无机粘结相彼此连接, 所述无机粘结相包含铝、硅和钛中的至少一种元素的氮化物以及任选地包含氮氧化物,

其中当所述无机粘结相包含氮氧化物时, 所述氮氧化物选自 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 、 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ 和 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 且其中所述粘结相中不含氧化物相。

2. 根据权利要求1所述的氮化硼团聚体, 其中所述粘结相包含一种或多种选自下列组的化合物: 氮化铝、氮氧化铝、氮化硅、氮氧化硅和氮化钛, 其中所述氮氧化铝选自 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 和 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, 且所述氮氧化硅为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的氮化硼团聚体, 其中所述粘结相包含氮化铝和/或氮氧化铝, 其中所述氮氧化铝选自 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 和 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的氮化硼团聚体, 其中所述粘结相中的氮化物和氮氧化物的份额基于所述粘结相的总重量计为至少50重量%。

5. 根据权利要求1或2所述的氮化硼团聚体, 其中所述氮化硼团聚体的平均团聚体尺寸 d_{50} 为1mm或更小。

6. 根据权利要求1或2所述的氮化硼团聚体, 其中所述粘结相的份额基于所述氮化硼团聚体的总重量计为至少0.5重量%。

7. 根据权利要求1或2所述的氮化硼团聚体, 其中所述粘结相的份额基于所述氮化硼团聚体的总重量计不超过60重量%。

8. 一种制备根据权利要求1至7中任一项所述的氮化硼团聚体的方法, 其中, 将呈氮化硼初级颗粒形式的氮化硼起始粉末与粘结相原料混合、加工成成型制品, 并且使这些成型制品随后在至少1000℃的温度下于氮化气氛中经受温度处理, 并且其中将所获得的成型制品粉碎和/或分级。

9. 根据权利要求8所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中所述成型制品为颗粒。

10. 根据权利要求8所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中六方氮化硼、无定形氮化硼、部分结晶的氮化硼或它们的混合物用作所述氮化硼起始粉末。

11. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中所述氮化硼起始粉末的平均粒径 d_{50} 为0.5~50 μm 。

12. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中所述氮化气氛包含氮气和/或氨气。

13. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中所述氮化气氛中的温度处理在至少1400℃。

14. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中使所述氮化硼团聚体在进一步的处理步骤中经受表面改性。

15. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中将金属粉末用作制备所述粘结相的粘结相原料。

16. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中将金属化合物与还原剂联合用作制备所述粘结相的粘结相原料。

17. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中采用用来制造氮化硼的反应物作为用来产生所述粘结相的粘结相原料。

18. 根据权利要求8~10中的任一项所述的制备氮化硼团聚体的方法, 其中将在所述氮化气氛中的温度处理期间硬化的氮化物和/或氮氧化物化合物用作用来制备所述粘结相的粘结相原料。

19. 一种聚合物-氮化硼复合材料, 其包含根据权利要求1至7中任一项所述的氮化硼团聚体。

20. 根据权利要求1至7中任一项所述的氮化硼团聚体的一种用途, 其用于制备聚合物-氮化硼复合材料。

氮化硼团聚体、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及包含六方氮化硼的氮化硼团聚体或氮化硼基团聚体、其制备方法,以及此类团聚体作为聚合物的填料用于制备聚合物-氮化硼复合材料的用途。

背景技术

[0002] 由于其良好的导热率,六方氮化硼粉末可在同时需要所用填料具有良好电绝缘能力的应用中用作聚合物的填料。此外,氮化硼粉末还用作冶金应用中热压的烧结粉末。此外,六方氮化硼粉末作为润滑剂用于化妆品制备中,作为脱模剂用于冶金中以及作为原料用于制备立方晶型氮化硼。

[0003] 六方氮化硼粉末是通过在存在氮源的情况下氮化硼酸来进行技术合成的。氨气可用作氮源,在这种情况下通常将磷酸钙用作硼酸的载体材料。诸如三聚氰胺或脲的有机氮源可在氮气下与硼酸或硼酸盐进行反应。氮化通常在800至1200℃的温度下进行。因此,所获得的氮化硼很大程度上为无定形的,其也被称为湍层氮化硼。在最高至约2100℃的较高温度下,优选在氮气气氛中,由无定形氮化硼生成六方结晶氮化硼。对于此高温处理,还往往将结晶添加剂添加到无定形氮化硼中。

[0004] 在高温处理期间形成呈具有片晶形态的初级颗粒形式的六方氮化硼(hBN)。典型的片晶尺寸在大约1至20μm的范围内;但最多至50μm及以上片晶尺寸也是可能的。制备后,通常对退火物质进行研磨或解凝聚以获得可进行加工的粉末。

[0005] 六方氮化硼在片晶平面(a-轴)上的导热率大于其在垂直于所述平面(c-轴)上的导热率。在c-轴方向上,导热率为2.0W/mK;相比之下,在a-轴方向上,导热率为400W/mK(参见R.F.Hill,SMTA National Symposium“Emerging packaging Technologies”,Research Triangle Park,N.C.,Nov.18-21,1996(R.F.Hill,SMTA National Symposium“新兴封装技术”,三角研究园,N.C.,1996年11月18-21日))。

[0006] 除了片晶状初级氮化硼颗粒或在六方氮化硼合成期间聚集的此类初级颗粒的团聚体之外,六方氮化硼粉末还往往用于填料用途,形式为特别制备的颗粒,即,形式为由初级颗粒积聚得到的次生颗粒。颗粒化改善了氮化硼粉末的加工特性,例如流动性和定量性,并且例如可能在聚合物-氮化硼复合材料中实现较高的填充水平和较高的导热率。这样做时,此类次生颗粒存在不同的制备方法,导致产生具有不同形态和不同特性的颗粒。

[0007] 对于特别制备的颗粒,通常使用术语“团聚体”;该术语同样用于在六方氮化硼合成期间由于制备条件而聚集的团聚体或聚集体。

[0008] 现有技术

[0009] 已知的制备颗粒的方法为积聚造粒和喷雾造粒。喷雾造粒以固体在液体中的悬浮液为起始物,该悬浮液经雾化形成小滴,随后对这些小滴进行干燥。在积聚造粒中,向固体中加入少量液体,由于表面润湿和毛细作用力,该液体使得固体初级颗粒凝聚;随后对这些团聚体进行干燥。这两种方法分别产生低密度或高孔隙率的次生颗粒。

[0010] US 2006/0 127 422 A1描述了一种制备球形氮化硼团聚体的方法,其中片晶状六

方氮化硼自水悬浮液连同有机粘结剂被喷雾干燥。喷雾干燥导致球形氮化硼颗粒的平均团聚体尺寸为1至500 μm 。相比所述起始粉末,喷雾颗粒能够流动。

[0011] WO 03/013 845 A1描述了一种制备球形氮化硼颗粒的方法,其中六方氮化硼的初级颗粒连同加入的聚羧酸、硅烷或有机金属化合物被喷雾干燥,并且其中将获得的喷雾颗粒随后在介于1800 $^{\circ}\text{C}$ 和2400 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下烧结。

[0012] 一种制备用于填料应用的氮化硼颗粒的可能性描述于US 6,048,511和EP 0 939 066 A1中。其中,将六方氮化硼粉末加工成颗粒,其粒径分布延伸超出100 μm 的最小粒径范围;对研磨的hBN粉末进行冷压;随后通过破碎该冷压成形制品来制备颗粒;最后,对这样形成的颗粒进行筛分以获得具有所需粒径范围的团聚体。通过若干次重复破碎和冷压步骤,可挤压密度为最多至1.91g/ cm^3 的成形制品,通过该成形制品可经由破碎制备颗粒。此方法的缺点是非常昂贵,因为首先必须设定起始粉末的具体粒径分布,然后必须分若干步骤进行压实和粉碎。

[0013] 在US 2002/0 006 373 A1中,对在氮气气氛下的1400至2300 $^{\circ}\text{C}$ 的高温处理期间制备六方氮化硼时所形成的凝聚的氮化硼片晶的团块进行研磨,由此形成包含六方氮化硼的团聚体和非凝聚氮化硼片晶的粉末,随后移除非凝聚片晶,得到由六方氮化硼片晶的团聚体形成的粉末,团聚体的粒径分布为10至125 μm 。

[0014] US 2004/0 208 812 A1描述了一种制备包含氮化硼粉末的氮化硼团聚体的方法,其中对平均片晶尺寸为至少2 μm 的六方氮化硼进行挤压以形成生坯;然后将生坯在高于1400 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下烧结至密度为1.4-1.7g/ cm^3 ,然后研磨获得的烧结体。

[0015] WO 2005/021 428 A1描述了一种制备具有低度和中等密度的氮化硼团聚体的方法,其中使粒径不超过5 μm 的湍层或六方氮化硼粉末经受超过1400 $^{\circ}\text{C}$,优选1850至1900 $^{\circ}\text{C}$ 的温度处理,随后进行研磨。在温度处理之前,可将氮化硼粉末等压地挤压和研磨以形成成形团粒。

[0016] 所形成的团聚体为球形至立方体形,并且该团聚体具有各向同性特性。

[0017] US 5,854,155和US 6,096,671描述了一种制备聚集的片晶状氮化硼颗粒的方法,其中聚集体中的氮化硼片晶彼此连接而无需粘结剂。氮化硼聚集体是松果形的;它们已经在由硼酸、三聚氰胺和结晶催化剂合成六方氮化硼期间形成。

[0018] 到现在为止,所描述的制备氮化硼颗粒的方法所具有的共同之处是可实现的机械稳定性往往不足。因此,当用作聚合物(例如热塑性塑料、硬塑料和有机硅)填料时,团聚体可由于加工期间所产生的高剪切力而发生部分或甚至完全崩解;即,团聚体可崩解成氮化硼初级颗粒(所述团聚体即由该氮化硼初级颗粒构成),即崩解成单独的氮化硼片晶。这中断了由完整团聚体所提供的导热通道。在精细分散的氮化硼填料颗粒与聚合物之间产生新的大量热传递。热传递的增加量降低了化合物中的导热率。此外,当团聚体崩解时填料的表面积增加,导致化合物的流变性劣化到使得化合物中可获得的填料含量降低的程度,这进一步使得可实现的导热率劣化。

[0019] 发明目的

[0020] 因此,本发明的目的在于提供具有良好机械稳定性,特别是用作聚合物的填料的氮化硼团聚体,同时克服现有技术的缺点。

[0021] 此外,本发明的目的在于提供一种制备具有良好机械稳定性的氮化硼团聚体的节

省成本的简单方法。

发明内容

[0022] 根据本发明,上述目的是通过根据如下项1所述的氮化硼团聚体、根据如下项2所述的制备此类氮化硼团聚体的方法、根据如下项3所述的聚合物-氮化硼复合材料来实现。

[0023] 项1:一种氮化硼团聚体,包含六方氮化硼初级颗粒,其中所述六方氮化硼初级颗粒通过无机粘结相彼此连接,所述无机粘结相包含铝、硅和钛中的至少一种元素的氮化物和/或氮氧化物。

[0024] 项2:一种制备氮化硼团聚体的方法,其中,将呈氮化硼初级颗粒形式的氮化硼起始粉末与粘结相原料混合、加工成成形制品,并且使这些成形制品随后在至少1000℃的温度下于氮化气氛中经受温度处理,并且其中将所获得的成形制品粉碎和/或分级。

[0025] 项3:一种聚合物-氮化硼复合材料,其包含根据上述项1所述的氮化硼团聚体。

[0026] 因此,本发明的主题涉及包含六方氮化硼初级颗粒的氮化硼团聚体,其中六方氮化硼初级颗粒使用包含至少一种氮化物和/或氮氧化物的无机粘结相彼此连接。

[0027] 本发明的主题还为一种制备此类氮化硼团聚体的方法,其中,将呈氮化硼初级颗粒形式的氮化硼起始粉末与粘结相原料混合、加工成颗粒或成形制品,这些颗粒或成形制品随后在至少1000℃的温度下于氮化气氛中经受温度处理,并且其中如果必要的话将所获得的颗粒或成形制品粉碎和/或分级。

[0028] 根据本发明的氮化硼团聚体还可被称为氮化物粘结的氮化硼团聚体或具有氮化物粘结相的氮化硼团聚体。

[0029] 本发明的主题还为包含根据本发明的氮化硼团聚体的聚合物-氮化硼复合材料。

[0030] 在它们的结构中,根据本发明的团聚体由许多经由粘结相彼此粘结的单独的氮化硼片晶积聚而成。粘结相包含至少一种氮化物和/或氮氧化物。

[0031] 在根据本发明的团聚体中,氮化硼片晶基本上朝向彼此取向而无任何特定方向上的偏向,这导致根据本发明的团聚体具有基本上各向同性的特性。

[0032] 与非凝聚的氮化硼粉末相比,根据本发明的团聚体是可倾倒的并且易于定量。在氮化硼的份额相同的情况下,采用根据本发明的团聚体与采用非凝聚的氮化硼粉末相比,可在聚合物-氮化硼复合材料中实现更高的导热率值。采用根据本发明的团聚体与采用非凝聚粉末相比,可在聚合物-氮化硼复合材料中实现更高的填充水平。

[0033] 意外的是,已经发现可使用根据本发明的方法制备具有良好机械稳定性的团聚体。团聚体的机械稳定性是重要的,因为团聚体必须经受住(如果可能的话不崩解)填充、传送、定量、配混和成形(例如使用注模、浇注或压缩),从而进一步将氮化硼团聚体加工成聚合物-氮化硼混合物和聚合物-氮化硼复合材料。如果团聚体在配混期间崩解,则存在聚合物-氮化硼混合物的流变性劣化以及聚合物-氮化硼复合材料的导热率降低的风险。

[0034] 而且还意外的是,采用根据本发明的具有氮化物粘结相的氮化硼团聚体与采用不含粘结剂的氮化硼团聚体相比可在填充的聚合物中实现更高的导热率值。

[0035] 使用各向同性团聚体,填充的聚合物中的导热率不如使用片晶状填料(从而不如使用例如片晶状氮化硼初级颗粒)那样具有方向依赖性。然而,仅在各向同性团聚体的机械稳定性足以经受住特别是配混步骤的情况下,才可成功实现方向依赖性的最小化。对于纯

的氮化硼团聚体,这并不适用。采用具有良好机械稳定性的氮化物粘结的氮化硼团聚体,可显著降低聚合物-氮化硼复合材料(填充的聚合物)中导热率的方向依赖性。

附图说明

[0036] 图1示出根据实例9的根据本发明的团聚体的SEM图像,放大100倍。

[0037] 图2示出根据实例16的根据本发明的团聚体的SEM图像,放大100倍。

[0038] 图3示出根据实例23的根据本发明的团聚体的SEM图像,放大100倍。

[0039] 图4a至4c、图5a至5c和图6a至6c示出关于根据本发明的团聚体的抛光横截面的实验(图4a至4c:实例9,图5a至5c:实例16,图6a至6c:实例23)。图4a、5a和6a示出嵌入环氧化物中的根据本发明的团聚体的抛光横截面的SEM图像。在这些图像中,环氧化物为深灰色。氮化硼为浅灰色,粘结相(氮化铝)甚至更浅。为了更佳的取向,图4b、5b和6b示出被检验团聚体的轮廓。图4c、5c和6c示出元素铝的相关EDX表面区域扫描。表面区域扫描上的像素的亮度指示Al-K α 线条的计数数目。它们越亮,计数越多,铝更多。黑色区域中无计数,因此也没有铝。基于这些图像,可容易地看出图4a、5a和6a的团聚体中的光亮区域对应于图4c、5c和6c的富铝区域。

[0040] 在图4c中,铝在团聚体中不均匀地分布。单独的次生相晶粒不可见。团聚体中存在富铝区域和贫铝区域。

[0041] 在图5a中,粘结相在团聚体中可被识别为针状或片晶状包涵体。

[0042] 在图5c中,铝在团聚体中不均匀地分布。除了次生相的富铝区域之外,还可识别富铝区和贫铝区。

[0043] 在图6c中,铝在整个宽区域上均匀地分布。右侧团聚体的芯包含不含铝的区域。往往在团聚体的表面近侧区域检测到比团聚体芯中更多的铝。

具体实施方式

[0044] 正如上文已经提到的,根据本发明的氮化硼团聚体为片晶状六方氮化硼初级颗粒的团聚体,其中六方氮化硼初级颗粒通过无机粘结相彼此连接。无机粘结相包含至少一种氮化物和/或氮氧化物。氮化物或氮氧化物优选地为元素:铝、硅、钛和硼的化合物。

[0045] 粘结相中包含的化合物的实例为氮化铝、氮氧化铝、氮化硅、氮氧化硅(例如 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$)、氮化钛或混合的氮化物或氮氧化物,诸如,例如赛隆(sialon)(例如 $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$)。粘结相还可包含氮化硼或氮氧化硼。上述化合物的混合物也是可能的。

[0046] 粘结相中包含的氮化物和氮氧化物优选地为氮化铝(AlN)和/或氮氧化铝和/或氮化硼。

[0047] 粘结相特别优选地包含氮化铝和/或氮氧化铝。

[0048] 氮氧化铝可具有不同的组成;例如,粘结相可包含具有组成 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 和 $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ 的氮氧化铝,但其它化学计量也是可能的。

[0049] 粘结相的氮化物和氮氧化物可为无定形的、部分结晶的或完全结晶的。粘结相优选地为完全结晶的,因为这使得可在聚合物-氮化硼复合材料中实现较高的导热率值。

[0050] 氮化物粘结相另外还可包含氧化物相,诸如,例如氧化硼(B_2O_3)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化钇(Y_2O_3)、氧化镁(MgO)、氧化钙(CaO)和稀土金属氧

化物。

[0051] 此外,粘结相还可另外包含硼酸盐,例如硼酸铝或硼酸钙。

[0052] 由于还原-氮化工艺期间的制造条件,粘结相还可包含残余的碳或少量的碳化物。此外,还可包含并非由于制造条件而产生的残余碳的碳,而是还包含以例如石墨形式存在的碳。此外,粘结相还可包含金属杂质,例如形式为在氮化期间未完全反应的残余量的金属粘结相原料(例如铝、硅或钛)。金属相和碳的份额基于总的团聚体计优选地小于10重量%,更优选地小于5重量%。粘结相还可包含元素硼、硼化物、碳化硼或其它碳化物,诸如,例如碳化硅。硼、硼化物、碳化硼或其它碳化物的份额基于总的团聚体计优选地小于10重量%,更优选地小于5重量%。

[0053] 粘结相中氮化物和氮氧化物的份额基于粘结相的总重量计优选地为至少50重量%,特别优选地为至少80重量%。

[0054] 粘结相位于团聚体中的氮化硼初级颗粒之间,但其还可至少部分地位于团聚体的表面上或覆盖大部分表面区域。

[0055] 粘结相粘结团聚体中的氮化硼初级颗粒,从而使得可获得与不含粘结剂的团聚体相比机械性上更稳定的团聚体。

[0056] 可例如以超声实验测试团聚体的稳定性,而同时经由激光粒度测定法测定团聚体尺寸,其中团聚体由于超声作用而随时间推移发生崩解。记录团聚体瞬间崩解的尺寸,其中根据团聚体的稳定性而形成不同的曲线。在此处,软的团聚体要比机械性上更稳定的团聚体崩解得快。

[0057] 根据本发明的团聚体的团聚体密度(其可通过对挤压的硝化粉末制品进行几何密度测定而测得)优选地为理论密度的至少0.3%。

[0058] 取决于制备方法,根据本发明的团聚体可为略带圆形至球形或块状和角形。通过喷雾干燥制备的团聚体甚至在氮化之后保持其略带圆形至球形的形状。经由压实和粉碎制备的团聚体的形状略呈块状或厚块状、角形或方形。

[0059] 氮化硼初级颗粒随机分布在根据本发明的团聚体中,其中短程有序可存在于局部区域中。

[0060] 在根据本发明的团聚体中,氮化硼片晶基本上朝向彼此取向而无任何特定方向上的偏向,这导致根据本发明的团聚体具有基本上各向同性的特性。

[0061] 氮化硼团聚体的各向同性,即根据本发明的团聚体中的片晶状氮化硼初级颗粒的无规取向度,可通过织构指数来表征。片晶状氮化硼初级颗粒的各向同性取向(从而在任何特定方向上没有偏向)的六方氮化硼的织构指数为1。织构指数随着各向同性的降低而增加,即,氮化硼团聚体中片晶状氮化硼初级颗粒相对于彼此的取向度增加。根据本发明的团聚体的织构指数优选地小于5,更优选地小于3.5。

[0062] 使用X射线照相术测定织构指数。为此,通过测量X射线衍射图来确定(002)的反射强度与(100)的反射强度的比率,然后除以理想的非织构hBN样品的相应比率。此理想比率可由JCPDS数据来确定,其为7.29。

[0063] 因此,织构指数(TI)可根据下式来计算

$$[0064] \quad TI = \frac{I_{(002), \text{样品}} / I_{(100), \text{样品}}}{I_{(002), \text{理论}} / I_{(100), \text{理论}}} = \frac{I_{(002), \text{样品}} / I_{(100), \text{样品}}}{7.29}$$

[0065] 根据本发明的团聚体的平均团聚体尺寸 (d_{50}) 优选地为1mm或更小,更优选地为500 μm 或更小,甚至更优选地为300 μm 或更小,特别优选地为200 μm 或更小(wet measurement, Mastersizer 2000, Malvern, Germany (湿法测量, Mastersizer 2000, 德国马尔文))。

[0066] 根据本发明的团聚体的比表面积(BET) 优选地为20 m^2/g 或更小,更优选地为10 m^2/g 或更小。然而,该比表面积还可假设高于20 m^2/g 的值。

[0067] 根据本发明的氮化硼团聚体中氮化物粘结相的份额优选地为至少0.5重量%,更优选地为至少1重量%,甚至更优选地为至少5重量%,特别优选地为至少10重量%。根据本发明的氮化硼团聚体中的氮化物粘结相的份额优选地不超过60重量%,更优选地不超过50重量%,每种情况下均基于团聚体的总重量计。

[0068] 根据本发明的氮化硼团聚体中的片晶状氮化硼初级颗粒的平均粒径优选地为1-25 μm ,更优选地为1-10 μm 。

[0069] 为制备根据本发明的氮化硼团聚体,将氮化硼起始粉末与粘结相原料混合。在成形步骤中,由此混合物制备得到颗粒或成形制品,随后使所述颗粒或成形制品在氮化气氛中经受温度处理。如果必要,可随后将获得的颗粒或成形制品进一步粉碎和/或分级。

[0070] 六方氮化硼、无定形氮化硼、部分结晶的氮化硼以及它们的混合物可用作制备根据本发明的氮化硼团聚体的氮化硼起始粉末。

[0071] 所用氮化硼粉末的平均粒径 d_{50} 可为0.5-50 μm ,优选地为0.5-15 μm ,更优选地为0.5-5 μm 。例如,可使用平均粒径为1 μm 、3 μm 、6 μm 、9 μm 和15 μm 的六方氮化硼粉末,但最多50 μm 的更大平均粒径也是可能的。同样可使用具有不同粒径的不同六方氮化硼粉末的混合物。测量所用氮化硼粉末的平均粒径(d_{50}) 通常通过使用激光衍射(wet measurement, Mastersizer 2000, Malvern (湿法测量, Mastersizer 2000, 马尔文))来进行。

[0072] 可使用不含 B_2O_3 的氮化硼粉末和具有最多至0.5重量%的较低 B_2O_3 含量的氮化硼粉末,但也可使用具有最多至10重量%或更大的较高 B_2O_3 含量的氮化硼粉末。

[0073] 还可使用粉末状或颗粒状氮化硼的混合物。

[0074] 粘结相原料可以固体或液体或糊状形式存在。

[0075] 氮化硼起始粉末和粘结相原料的混合可例如在混合筒、V型混合机、筒环箍混合机(drum hoop mixer)、摇臂磨机或艾氏混合机(Eirich mixer)中进行。均匀性可在下文的研磨步骤(例如十字锤磨机、滚磨机、搅拌球磨机)中得到进一步提高。粉末混合物可为干燥的或润湿的。同样可添加挤压助剂,如果必要可添加润滑助剂。例如,如果后续的颗粒制备通过喷雾干燥或积聚造粒来进行,则可以湿法进行混合。

[0076] 可通过使用单轴压缩、等压压缩或碾压将干燥或润湿的粉末混合物压实成板或片来进行成形。同样可能的成形方法为诸如喷雾造粒或积聚造粒的造粒方法。可在经由大约100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度处理进行氮化之前驱出所制备的成形制品或颗粒的残余水分。

[0077] 使干燥的成形制品或颗粒在氮化气氛中经受温度为至少1000 $^{\circ}\text{C}$,优选地为至少1400 $^{\circ}\text{C}$,更优选地为至少1600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度处理。氮化气氛优选地包含氮气和/或氨气。由于氮化气氛中的温度处理,形成将氮化硼初级颗粒彼此连接的氮化物粘结相。由于氮化步骤,初

级颗粒的结晶度可增加,这与初级颗粒生长有关。

[0078] 在第一实施例(直接氮化)中,将金属粉末用作制备氮化物粘结相的粘结相原料,优选选自下列组:铝、硅、钛以及它们的混合物。在氮化步骤中,金属被转化成相应的金属氮化物。还可能的是在氮化期间形成氮氧化物或金属氮化物和氮氧化物的混合物。

[0079] 在第二实施例(还原-氮化)中,将金属化合物用作制备氮化物粘结相的粘结相原料以及还原剂。元素铝、硅和钛的化合物-优选地氧化物和/或氢氧化物,诸如,例如氧化铝(Al_2O_3)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、水软铝石(AlOOH)、二氧化硅(SiO_2)和二氧化钛(TiO_2)-可有利地用作金属化合物。硼酸盐,例如硼酸铝也可用作金属化合物。碳和氢以及有机化合物,诸如,例如聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、三聚氰胺和甲烷可用作还原剂。如果将诸如,例如氢或甲烷的气态物质用作还原剂,则将这些物质添加到氮化气氛中。还原所需的还原剂也可能已经存在于金属化合物中,因此使得无需使用额外的还原剂,例如当使用异丙醇铝、原硅酸四乙酯或异丙醇钛时。在氮化步骤中,金属化合物被转化成相应的金属氮化物。还可能的是在氮化期间分别形成氮氧化物或金属氮化物和氮氧化物的混合物。同样,粘结相仍可包含未反应氧化物的残余物。

[0080] 在第三实施例中,制备氮化硼的反应物可用作制备氮化物粘结相的粘结相原料。制备氮化硼的反应物可包含氧化物硼源,诸如,例如硼酸(H_3BO_3)和氧化硼(B_2O_3)以及还原剂,诸如,例如碳或氢或有机化合物例如聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、三聚氰胺和甲烷。如果将诸如,例如氢或甲烷的气态物质用作还原剂,则将这些物质添加到氮化气氛中。就制备氮化硼的反应物而言,还可使用基本上不含氧的硼源,诸如,例如元素硼、碳化硼和硼酸三甲酯。在氮化步骤中,这些原料被转化成六方氮化硼。

[0081] 在第四实施例中,在氮化气氛中进行热处理期间硬化的氮化物材料可用作粘结相原料。氮化物材料可为铝或硅的氮化物和/或氮氧化物,但也可使用氮化钛和稀土氮化物;同样,可使用来自赛隆的组的化合物。液相,诸如,例如氧化钇、氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化硅和稀土氧化物可用作烧结助剂。

[0082] 还可将不同的实施例彼此组合;例如,第一实施例可与第四实施例组合。

[0083] 反应结合实施例一至三是优选实施例,更优选的是实施例一和二;特别优选的是第一实施例。

[0084] 在氮化气氛中的温度处理后,在后续的粉碎和/或分级步骤中将成形制品或颗粒破碎或分级(如果必要的话)至所需的团聚体尺寸,从而制备根据本发明的氮化物粘结的团聚体。当将原料颗粒化时,例如当使用喷雾干燥或积聚造粒进行颗粒化时,如果已经达到最终团聚体尺寸,则省略氮化后的粉碎步骤。

[0085] 团聚体尺寸的目标尺寸主要取决于每种情况中的用途。如果其用作聚合物的填料,则所述目标尺寸取决于例如预期加工技术和寻求的填充水平,其中必须考虑每种合成材料的特性和加工参数(诸如,例如粘度),并且可根据每种使用条件进行调节,诸如,例如当用作热塑性塑料的填料时;用作硬塑料的填料时;用于通过注模、挤出、浇注、压印或挤压进行加工和制膜时。

[0086] 根据本发明的BN基填料以及与另外填料的填料组合可掺入到不同的基体材料。在这种情况下特别优选的是诸如硬塑料、热塑性塑料和有机硅的聚合物。可用硬塑料的实例为环氧化物、交联聚丙烯酸酯和聚氨酯;热塑性塑料的实例为聚酰胺(PA)、聚苯硫醚(PPS)、

聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)、热塑性弹性体(TPE)、热塑性聚氨酯弹性体(TPU)和聚醚醚酮(PEEK)。

[0087] 根据本发明的聚合物-氮化硼复合材料为预混合产品,其以例如颗粒形式存在并且根据常规方法(例如通过挤出方法)进一步加工成其它材料和成形制品。此处,这样制备的成形制品也被称为聚合物-氮化硼复合材料。

[0088] 为了实现目标团聚体尺寸,可采取典型步骤,例如过筛、粉碎筛分和筛选。如果包含细小级分,则首先将其移除。作为筛分的可选方案,团聚体的指定粉碎还可使用擦碎筛(sieve grater)、分类磨机、结构化辊式破碎机或切割轮来进行。干磨(例如在球磨机中)也是可能的。

[0089] 在其制备后,根据本发明的氮化硼团聚体还可经受其它处理。

[0090] 在此处,可进行例如以下可能处理中的一者或多者:

[0091] -氧气下的温度处理,其导致根据本发明的团聚体的表面氧化。例如,具有表面 TiO_2 的团聚体可通过在 500°C 下用含 TiN 粘结相的氧化团聚体来制备;表面 SiO_2 可用含 Si_3N_4 粘结相来制备,并且表面 Al_2O_3 可用含 AlN -粘结相来制备。

[0092] -水蒸汽处理

[0093] -用硅烷、钛酸盐或其它有机金属化合物在室温或在温度影响下以及用载体或反应气体进行表面改性

[0094] -用聚合物,例如用聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、共聚物、丙烯酸酯、油或羧酸进行表面改性

[0095] -用溶胶-凝胶体系,例如用水软铝石溶胶或 SiO_2 溶胶,或用水溶性玻璃或纳米颗粒或表面改性的纳米颗粒或它们的混合物进行浸润。

[0096] 还可对根据本发明的团聚体与其它氮化硼填料的混合物进行所列出的表面处理。

[0097] 还可以任何次序来组合所列处理的若干种。例如,可以流化床方法进行这些处理。

[0098] 如果其用作聚合物的填料,则所描述的处理实现对聚合物基体与根据本发明的氮化物粘结的团聚体的偶联改善。

[0099] 如此前所述,根据本发明的团聚体可用作聚合物的填料并且可加工成聚合物-氮化硼复合材料。为了制备填充的聚合物,还可将根据本发明的团聚体的混合物与其它已知的聚合物填料,诸如,例如碳、石墨、膨胀石墨、氧化铝、氮化铝和二氧化硅一起使用,例如呈纤维、球体或片晶的形式。根据本发明的团聚体的不同级分的混合物可同样制备填充的聚合物,以及此类级分与氮化硼初级颗粒级分的混合物(从而与片晶状氮化硼颗粒或氮化硼颗粒的片晶状团聚体的混合物)。这些氮化硼混合物可同样以与其它已知的聚合物填料的混合物使用。

[0100] 根据本发明的团聚体还可用于其它用途,例如制备烧结体。

[0101] 实例和比较例

[0102] 实例1

[0103] 将初级粒径 d_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 的990g的六方氮化硼粉末(**BORO-NID**[®]S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany);初级粒径通过激光衍射测量(湿法测量,Mastersizer 2000,德国马尔文))与10g的铝粉末($<100\mu\text{m}$ (铝粗粒,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany)))混合并在滑滚块(roller block)

上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。将粉末混合物在辊式压实机(RC 100,得自德国雷姆沙伊德的Powtec有限公司(Powtec GmbH, Remscheid, Germany))中压实。在压实过程中将辊挤压在一起的力为49kN。所用辊的表面带有凹槽,这导致形成的薄片达到0.4至1.6mm的厚度。将薄片在具有1mm网目尺寸的一体化擦碎筛中粉碎。将所得颗粒在相同条件下再次加工,其中通过绕过擦碎筛来获得基本表面积为大约 3cm^2 且厚度为0.4至1.6mm的薄片。

[0104] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于2050℃下进行两小时。将其以17.5℃/分钟加热直至达到2050℃的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至 $<200\mu\text{m}$ 的尺寸。

[0105] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0106] 将这样制备的 $<200\mu\text{m}$ 的氮化物粘结的氮化硼团聚体在行星式混合机(高速混合机DAC 150.1,得自德国哈姆的Hauschild公司(Hauschild, Hamm, Germany))中以3000RPM匀化30秒,其在环氧树脂和固化剂(德国威里奇的Epofix, Struers有限公司(Epofix, Struers GmbH, Willich, Germany))中的份额为40体积%。将混合物在室温下固化12小时,并且在80℃下再固化12小时。经由机械加工(锯切和碾磨/研磨)由固化的化合物制备维度为 $10*10*2\text{mm}^3$ 的样品。导热率(TC)通过测量导温率、比热容 c_p 和密度D的值来确定,并且根据下面的公式由这些值进行计算

[0107] $TC = a * c_p * D$ 。

[0108] 在尺寸为 $10*10*2\text{mm}^3$ 的样品上于接近室温的温度下用Nanoflash LFA 447(德国塞尔布的Netzsch公司(Netzsch, Selb, Germany))来测量a和 c_p 的值。通过称量和测定精确成形样品的几何维度来计算密度。表2列出所获得的导热率测量值。

[0109] 将根据本发明的氮化硼团聚体掺入到填充的环氧化物样品中以测定导热率如上述来进行,其中份额为40体积%。将其在其它实例中尽可能地保持,以使得可更好地将所获得的导热率值与不同的氮化硼团聚体进行比较,因为氮化物粘结的氮化硼团聚体由于粘结相的份额不同而具有不同的理论密度值。要计算理论密度,为了简化计算,假设所用粘结相原料完全转化成相应的氮化物(AlN 或 TiN 或 Si_3N_4)。表2中的列“粘结相的量”中的数据为用此假设获得的计算值。

[0110] 由 $<200\mu\text{m}$ 的所制备的氮化物粘结的氮化硼团聚体,通过筛分分离 $<100\mu\text{m}$ 的细料。使用激光粒度计(具有分散装置Hydro 2000S的Mastersizer 2000,德国海伦贝格的马尔文(Malvern, Herrenberg, Germany))测定这样获得的100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性。为此,将由水中的润湿剂组成的溶液(2mL的清洗剂(G 530Spülflix,梅明根的BUZIL-Werk Wagner公司(BUZIL-Werk Wagner GmbH&Co.KG, Memmingen)) 和0.375mL的Imbentin(聚乙二醇烷基醚)在10L蒸馏水中的混合物)用作分散介质。在具有插入式顶盖的小瓶(8mL)中通过摇振用6mL的分散介质来分散10–20mg的团聚体。用吸管将悬浮液从样品中移出并滴入激光粒度计的润湿单元中直至激光阻滞(laser obscuration)达到5%(具体范围:5–30%)。开始在无超声的情况下进行测量,每15秒用超声进行进一步测量,其中将分散装置的超声功率(其可通过装置软件设定为介于0和100%之间的值)设定为每种情况下最大功率的5%。总共进行十次测量。分散装置的搅拌器在测量期间以1750RPM运行。使用十次测量后的 d_{90} 值与第一次测量的 d_{90} 值的商数(乘以100以用百分比表示)作为对凝聚稳

定性的量度。

[0111] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0112] 实例2

[0113] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的950g的六方氮化硼粉末(BORO-NID®S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与50g的铝粉末(铝粗粒,等级AS2WA1,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。将粉末混合物在辊式压实机(RC 100,得自德国雷姆沙伊德的Powtec有限公司(Powtec GmbH,Remscheid,Germany))中压实。在压实过程中将辊挤压在一起的力为49kN。所用辊的表面带有凹槽,这导致形成的薄片达到0.4至1.6mm的厚度。将薄片在具有1mm的网目尺寸的一体化擦碎筛中粉碎。将所得颗粒在相同条件下再次加工,其中通过绕过擦碎筛来获得基本表面积为大约3 cm^2 且厚度为0.4至1.6mm的薄片。

[0114] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1600℃下进行两小时。将其以17.5℃/分钟加热直至达到1600℃的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μm 的尺寸。

[0115] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0116] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μm)。

[0117] 由<200 μm 的所制备的氮化物粘结的氮化硼团聚体,通过筛分分离<100 μm 的细料。使用激光粒度测定法测定这样获得的100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0118] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0119] 实例3

[0120] 重复实例2;然而,氮化在流动的氮气中于1950℃下进行两小时。

[0121] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0122] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0123] 实例4

[0124] 重复实例2;然而,氮化在流动的氮气中于2050℃下进行两小时。

[0125] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0126] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布

的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0127] 实例5

[0128] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的900g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany;初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与100g的铝粉末(铝粗粒,AS2WA1,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。将粉末混合物在辊式压实机(RC 100,得自德国雷姆沙伊德的Powtec有限公司(Powtec GmbH,Remscheid,Germany))中压实。在压实过程中将辊挤压在一起的力为49kN。所用辊的表面带有凹槽,这导致形成的薄片达到0.4至1.6mm的厚度。将薄片在具有1mm网目尺寸的一体化擦碎筛中粉碎。将所得颗粒在相同条件下再次加工,其中通过绕过擦碎筛来获得基本表面积为大约3 cm^2 且厚度为0.4至1.6mm的薄片。粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。将其以17.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟加热直至达到1600 $^{\circ}\text{C}$ 的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μm 的尺寸。

[0129] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0130] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μm)。

[0131] 由<200 μm 的所制备的氮化物粘结的氮化硼团聚体,通过筛分分离<100 μm 的细料。使用激光粒度测定法测定这样获得的100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0132] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0133] 实例6

[0134] 重复实例5;然而,氮化在流动的氮气中于1950 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。

[0135] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0136] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0137] 实例7

[0138] 重复实例5;然而,氮化在流动的氮气中于2050 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。

[0139] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0140] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0141] 实例8

[0142] 将初级粒径 d_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 的700g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1, 得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co. KG, Germany); 初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000, 马尔文, 湿法测量))与300g的铝粉末(铝粗粒, 等级AS2WA1, 得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co. KG, Velden, Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。将粉末混合物在辊式压实机(RC 100, 得自德国雷姆沙伊德的Powtec有限公司(Powtec GmbH, Remscheid, Germany))中压实。在压实过程中将辊挤压在一起的力为49kN。所用辊的表面带有凹槽, 这导致形成的薄片达到0.4至1.6mm的厚度。将薄片在具有1mm网目尺寸的一体化擦碎筛中粉碎。将所得颗粒在相同条件下再次加工, 其中通过绕过擦碎筛来获得基本表面积为大约 3cm^2 且厚度为0.4至1.6mm的薄片。粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于 1600°C 下进行两小时。将其以 $17.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 加热直至达到 1600°C 的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至 $<200\mu\text{m}$ 的尺寸。

[0143] 除了作为主相的六方氮化硼之外, 还可使用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0144] 如实例1中所述, 制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体 $<200\mu\text{m}$)。

[0145] 由 $<200\mu\text{m}$ 的所制备的氮化物粘结的氮化硼团聚体, 通过筛分分离 $<100\mu\text{m}$ 的细料。使用激光粒度测定法测定这样获得的100– $200\mu\text{m}$ 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性, 如实例1中所述。

[0146] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer, 对100– $200\mu\text{m}$ 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0147] 实例9

[0148] 重复实例8; 然而, 氮化在流动的氮气中于 1950°C 下进行两小时。

[0149] 除了作为主相的六方氮化硼之外, 还可使用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0150] 对获得的氮化硼团聚体进行A1测定。所获得的测量值为26.0重量%, 其对应于团聚体中氮化铝的份额为39.5重量%。根据A1分析, 可假设所用铝粉末完全转化成氮化铝, 并且在氮化期间没有铝蒸发(起始混合物中30重量%的铝对应于铝完全氮化时氮化团聚体中26重量%的铝)。

[0151] 铝含量通过碱熔体熔融和ICP OES测量来测定。这样做, 作为主要组分的铝的含量以如下百分比范围测量: 粗糙或块状样品材料应用合适的磨机粉碎至 $<150\mu\text{m}$ (<100 目)的粒径。用于此工序的装置和方法应选择使得所引入的杂质不影响测量的准确度和精确度。

[0152] 样品熔融通过碱熔体熔融来进行。为此, 将约200mg的子样品精确称量至接近0.01mg的精确度并置于铂坩埚中, 与约3g的碳酸钠/钾混合, 用额外的2g的碳酸钠/钾层覆盖, 并将铂封盖置于顶部。将坩埚在本生灯(Bunsen burner)上加热直至形成透明熔体。将冷却的熔体用20mL的盐酸(浓度为约 10mol/L)溶解, 将溶液转移到250mL的有刻度的烧瓶中, 将烧瓶用水填充至所述刻度。

[0153] 使用ICP OES来测量样品溶液的铝浓度。此浓度根据含有已知铝浓度的基体匹配含水校准液进行校准。该方法空白试验值应使用相同的工序但无需样品来进行测量。计算

样品的铝含量,要考虑到样品溶液的体积、样品重量和方法空白试验值。

[0154] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μm)。

[0155] 由<200 μm 的所制备的氮化物粘结的氮化硼团聚体,通过筛分分离<100 μm 的细料。使用激光粒度测定法测定这样获得的100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0156] 测定100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结团聚体的织构指数(TI),其为1.9。此值表明团聚体并未强烈织构并且很大程度上为各向同性的。

[0157] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0158] 实例10

[0159] 重复实例8;然而,氮化在流动的氮气中于2050 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。

[0160] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0161] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0162] 实例11

[0163] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的950g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与50g的铝粉末(等级标准Pyro MT,德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0164] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。将其以17.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟加热直至达到1600 $^{\circ}\text{C}$ 的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μm 的尺寸。

[0165] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝和氮氧化铝 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 。

[0166] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μm)。

[0167] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0168] 实例12–17

[0169] 重复实例11;然而,用于制备团聚体的粉末混合物中的铝粉末(等级标准Pyro MT)的份额和氮化温度根据表1中的数据而变化。

[0170] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝和氮氧化铝 $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ 。

[0171] 对实例16的获得的氮化硼团聚体进行根据实例9的A1测定。所获得的测量值为23.1重量%。

[0172] 测定100-200 μm 筛分级分的来自实例16的氮化物粘结团聚体的织构指数(TI);其为1.8。此值表明团聚体并未强烈织构并且很大程度上为各向同性的。

[0173] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100-200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0174] 实例18

[0175] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的950g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与50g的得自A1糊的铝粉末(等级STAPA Alupor SK I-NE/75,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0176] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1950 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。将其以17.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟加热直至达到1950 $^{\circ}\text{C}$ 的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μm 的尺寸。

[0177] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0178] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μm)。

[0179] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100-200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0180] 实例19-24

[0181] 重复实例18;然而,用于制备团聚体的粉末混合物中的铝粉末(等级STAPA Alupor SK I-NE/75)的份额和氮化温度根据表1中的数据而变化。

[0182] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0183] 对实例23的获得的氮化硼团聚体进行根据实例9的A1测定。所获得的测量值为26.4重量%。

[0184] 测定100-200 μm 筛分级分的来自实例23的氮化物粘结团聚体的织构指数(TI);其为2.7。此值表明团聚体并未强烈织构并且很大程度上为各向同性的。

[0185] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100-200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0186] 实例25

[0187] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的900g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1,得自ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG);粒径用Mastersizer 2000测量,马尔文,湿法测量)与

100g的TiO₂纳米粉末(德国杜伊斯堡Hombitech,Sachtleben公司(Hombitech,Sachtleben Duisburg,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0188] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1950℃下进行两小时。将其以17.5℃/分钟加热直至达到1950℃的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200μm的尺寸。

[0189] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和TiB₂。

[0190] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200μm)。

[0191] 测定100-200μm筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0192] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200μm筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0193] 实例26

[0194] 重复实例25;然而,将TiB₂用作含Ti粘结相原料。所用TiB₂粉末(ESK有限公司(ESK GmbH&Co.KG))的平均粒径d₅₀为16.5μm,TiB₂在粉末混合物中的份额为10重量%。

[0195] 氮化后,除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和TiB₂。

[0196] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200μm筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0197] 实例27

[0198] 重复实例25;然而,将Ti粉末用作粘结相原料(细粉末98+,No.1.12379.0250,德国达姆施塔特的默克公司(Merck,Darmstadt,Germany))。

[0199] 氮化后,除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和TiB₂。

[0200] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200μm筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0201] 实例28

[0202] 将总含氧量为8重量%的900g的无定形氮化硼粉末(得自ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG))与100g的TiO₂纳米粉末(德国杜伊斯堡Hombitech,Sachtleben公司(Hombitech,Sachtleben Duisburg,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0203] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1950℃下进行两小时。将其以17.5℃/分钟加热直至达到1950℃的最终温度。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200μm的尺寸。

[0204] 除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和

TiB₂。

[0205] 扫描电镜 (SEM) 测试能够证实由氮化硼的强晶体生长所引起的氮化退火。SEM中可检测到的团聚体中的六方氮化硼的平均初级粒径为大约12-15 μ m。

[0206] 相比之下,不能在已经使用结晶六方氮化硼的实例(除实例28至30之外的所有实例)中观察到晶体生长。

[0207] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μ m)。

[0208] 测定100-200 μ m筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0209] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0210] 实例29

[0211] 重复实例28;然而,将TiB₂用作含Ti粘结相原料。所用TiB₂粉末(ESK有限公司(ESK GmbH&Co.KG))的平均粒径d₅₀为16.5 μ m,TiB₂在粉末混合物中的份额为10重量%。

[0212] 氮化后,除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和TiB₂。

[0213] 与实例28中一样,扫描电镜 (SEM) 测试能够证实由氮化硼的强晶体生长所引起的氮化退火。SEM中可检测到的团聚体中的六方氮化硼的平均初级粒径为大约12-15 μ m。

[0214] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0215] 实例30

[0216] 重复实例28;然而,将Ti粉末用作粘结相原料(细粉末98+,No.1.12379.0250,德国达姆施塔特的默克公司(Merck,Darmstadt,Germany))。

[0217] 氮化后,除了作为主相的六方氮化硼之外,还可在X射线衍射测试中检测粘结相TiN和TiB₂。

[0218] 与实例28中一样,扫描电镜 (SEM) 测试能够证实由氮化硼的强晶体生长所引起的氮化退火。SEM中可检测到的团聚体中的六方氮化硼的平均初级粒径为大约12-15 μ m。

[0219] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的d₅₀和d₉₀值(Mastersizer,对100-200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0220] 实例31

[0221] 将初级粒径d₅₀为3 μ m的860g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®]S1,得自ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与140g的氮化铝粉末(等级B,d₅₀=3.4 μ m,H.C.Starck)混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0222] 颗粒的温度处理在流动的氮气气氛中于1950 $^{\circ}$ C下进行两小时。将其以17.5 $^{\circ}$ C/分钟加热直至达到1950 $^{\circ}$ C的最终温度。将获得的退火的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至

<200 μ m的尺寸。

[0223] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μ m)。

[0224] 测定100–200 μ m筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0225] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0226] 实例32

[0227] 将初级粒径 d_{50} 为3 μ m的550g的六方氮化硼粉末(BORO-NID[®] S1,得自德国ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG,Germany);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与450g的得自Al糊的铝粉末(等级STAPA Alupor SK I-NE/75,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0228] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1950℃下进行两小时。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μ m的尺寸。

[0229] 除了六方氮化硼之外,还可使用X射线照相术检测获得的氮化硼团聚体上的氮化铝。

[0230] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化硼团聚体<200 μ m)。

[0231] 测定100–200 μ m筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0232] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0233] 实例33和实例34

[0234] 实例33和实例34根据实例32来制备,其中粘结相原料的量按照表1的规定而变化。根据实例32在1950℃下将粘结相原料转化成氮化物粘结相。

[0235] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μ m筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0236] 实例35

[0237] 将初级粒径 d_{50} 为12 μ m的700g的六方氮化硼粉末(ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG);初级粒径通过激光衍射测量(Mastersizer 2000,马尔文,湿法测量))与300g的得自Al糊的铝粉末(等级STAPA Alupor SK I-NE/75,得自德国费尔登的Eckart有限公司(Eckart GmbH&Co.KG,Velden,Germany))混合并在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0238] 粘结相的氮化在流动的氮气气氛中于1950℃下进行两小时。将获得的氮化物粘结的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μ m的尺寸。

[0239] 可用X射线照相术检测获得的团聚体上的氮化铝和六方氮化硼。

[0240] 如实例1中所述,制备用于测定导热率的样品(环氧化物中40体积%的制备的氮化

硼团聚体<200 μm)。

[0241] 测定100–200 μm 筛分级分的氮化物粘结的团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0242] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、根据本发明的团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0243] 比较例1

[0244] 将初级粒径 d_{50} 为3 μm 的1000g的六方氮化硼粉末(BORONID[®] S1,ESK陶瓷有限公司(ESK Ceramics GmbH&Co.KG);初级粒径用Mastersizer 2000测量,马尔文,湿法测量))在滑滚块上的PE瓶中用研磨球匀化12小时。采用粉末混合物,如实例1中所述在辊式压实机中制备颗粒。

[0245] 薄片的温度处理在流动的氮气气氛中于1600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行两小时。将其以17.5 $^{\circ}\text{C}$ /分钟加热直至达到1600 $^{\circ}\text{C}$ 的最终温度。将获得的BN薄片通过筛分粉碎至<200 μm 的尺寸。

[0246] 将这样制备的<200 μm 的氮化硼团聚体在行星式混合机(高速混合机DAC 150.1,得自德国哈姆的Hauschild公司(Hauschild,Hamm,Germany))中以3000RPM匀化30秒,其中在环氧树脂和固化剂(德国威里奇的Epofix,Struers有限公司(Epofix,Struers GmbH,Willich,Germany))中的份额为40体积%。将混合物在室温下固化12小时,并且在80 $^{\circ}\text{C}$ 下再固化12小时。

[0247] 通过机械加工(锯切和研磨/研磨)由固化的化合物制备维度为10*10*2 mm^3 的样品,如实例1中所述在该样品上测定样品导热率。

[0248] 由<200 μm 的所制备的氮化硼团聚体,通过筛分分离<100 μm 的细料。测定这样获得的100–200 μm 筛分级分的氮化硼团聚体的凝聚稳定性,如实例1中所述。

[0249] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0250] 比较例2和比较例3

[0251] 比较例2和比较例3根据比较例1来制备;然而,温度处理并非在600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行,而是在1950 $^{\circ}\text{C}$ 下进行(比较例2)和在2050 $^{\circ}\text{C}$ 下进行(比较例3),每种情况下进行2小时。

[0252] 表1示出起始混合物的组成和氮化温度。表2示出团聚体的组成、团聚体粒径分布的 d_{50} 和 d_{90} 值(Mastersizer,对100–200 μm 筛分级分进行无超声的湿法测量)、团聚体的凝聚稳定性和40体积%填充的环氧化合物的导热率。

[0253] 表1:

[0254]

实例编号	粘结相原料的类型[重量%]	粘结相原料的量[重量%]	氮化硼初级颗粒 (起始粉末) *][重量%]	氮化温度[℃]
实例 1	Al 粗粒	1	99	2050
实例 2	Al 粗粒	5	95	1600
实例 3	Al 粗粒	5	95	1950
实例 4	Al 粗粒	5	95	2050
实例 5	Al 粗粒	10	90	1600
实例 6	Al 粗粒	10	90	1950
实例 7	Al 粗粒	10	90	2050
实例 8	Al 粗粒	30	70	1600
实例 9	Al 粗粒	30	70	1950
实例 10	Al 粗粒	30	70	2050
实例 11	Al Pyro	5	95	1600
实例 12	Al Pyro	10	90	1600
实例 13	Al Pyro	10	90	1950
实例 14	Al Pyro	10	90	2050

[0255]

实例 15	Al Pyro	30	70	1600
实例 16	Al Pyro	30	70	1950
实例 17	Al Pyro	30	70	2050
实例 18	Alupor SK	5	95	1950
实例 19	Alupor SK	10	90	1600
实例 20	Alupor SK	10	90	1950
实例 21	Alupor SK	10	90	2050
实例 22	Alupor SK	30	70	1600
实例 23	Alupor SK	30	70	1950
实例 24	Alupor SK	30	70	2050
实例 25	TiO ₂ 粉末	10	90	1950
实例 26	TiB ₂ 粉末	10	90	1950
实例 27	Ti 粉末	10	90	1950
实例 28	TiO ₂ 粉末	10	90 (BN 无定形)	1950
实例 29	TiB ₂ 粉末	10	90 (BN 无定形)	1950
实例 30	Ti 粉末	10	90 (BN 无定形)	1950
实例 31	AlN 粉末	14	86	1950
实例 32	Alupor SK	45	55	1950
实例 33	Alupor SK	60	40	1950
实例 34	Alupor SK	75	25	1950
实例 35	Alupor SK	30	70 (d ₅₀ = 12μm 的 BN)	1950
比较例 1	-	0	100	1600
比较例 2	-	0	100	1950
比较例 3	-	0	100	2050

[0256] *) BORONID[®]-S1, 除非另外指明

[0257] (参见实例说明)。

[0258] 表2:

[0259]

	团聚体					BN 环氧化合物
实例编号	粘结相		团聚体尺寸 $d_{50}[\mu\text{m}]$	团聚体尺寸 $d_{90}[\mu\text{m}]$	凝聚稳 定性[%]	TC[W/m*K]
	相(采用 X 射线 照相术)	量[重量%, 计 算值]				
实例 1	AlN	1.5	136	223	35	2.71
实例 2	AlN	7.4	150	227	70	2.58
实例 3	AlN	7.4	142	226	50	2.53
实例 4	AlN	7.4	147	240	60	2.61
实例 5	AlN	14.5	155	239	80	2.52
实例 6	AlN	14.5	141	241	70	2.52
实例 7	AlN	14.5	142	224	80	2.46
实例 8	AlN	39.5	167	259	100	2.04
实例 9	AlN	39.5	163	261	90	2.32
实例 10	AlN	39.5	148	238	95	2.65
实例 11	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	7.4	135	214	35	2.33
实例 12	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	141	226	70	2.46
实例 13	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	128	225	45	2.28
实例 14	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	14.5	135	236	50	2.63
实例 15	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	163	256	80	2.09
实例 16	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	134	267	90	2.26
实例 17	AlN/Al ₈ O ₃ N ₆	39.5	145	237	90	2.43
实例 18	AlN	7.4	121	211	40	2.72
实例 19	AlN	14.5	137	217	45	2.49
实例 20	AlN	14.5	134	229	45	2.65
实例 21	AlN	14.5	131	209	50	3.02
实例 22	AlN	39.5	150	254	80	2.50

[0260]

实例 23	AlN	39.5	158	259	90	2.8
实例 24	AlN	39.5	147	245	80	3.20
实例 25	TiN/TiB ₂	8	183	293	80	3.74
实例 26	TiN/TiB ₂	9	175	280	95	2.97
实例 27	TiN/TiB ₂	13	174	279	75	3.56
实例 28	TiN/TiB ₂	8	166	260	65	2.25
实例 29	TiN/TiB ₂	9	170	268	70	2.78
实例 30	TiN/TiB ₂	13	170	269	70	2.7
实例 31	AlN	14	136	215	35	2.29
实例 32	AlN	55.4	180	292	95	1.90
实例 33	AlN	69.5	181	298	95	1.98
实例 34	AlN	82.0	171	271	100	1.72
实例 35	AlN	39.5	172	285	80	1.99
比较例 1	-	0	141	223	20	2.02
比较例 2	-	0	139	226	30	2.42
比较例 3	-	0	144	233	25	2.58

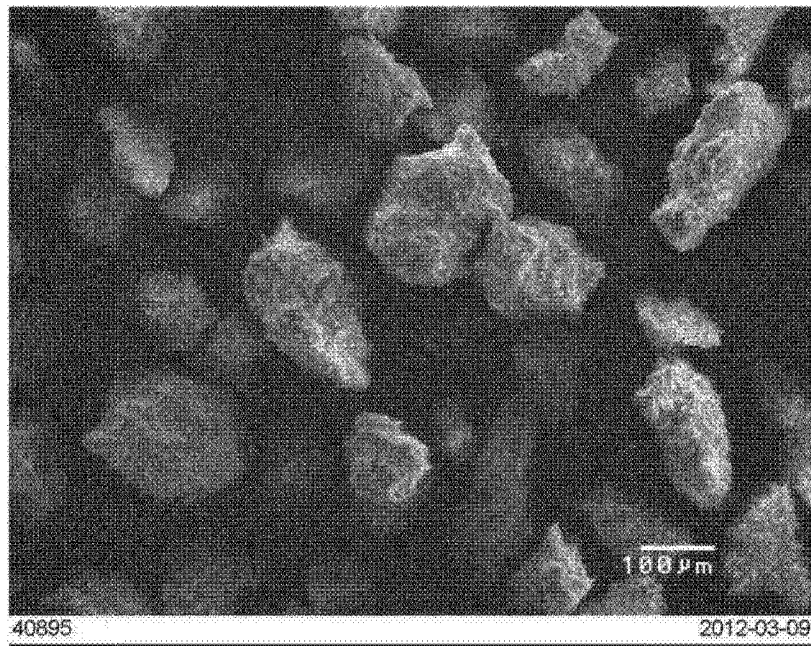


图1

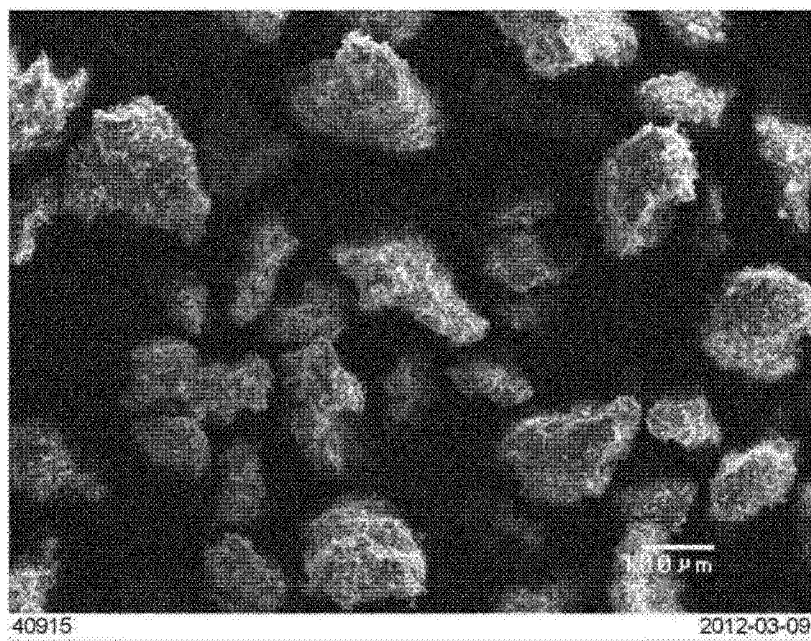


图2

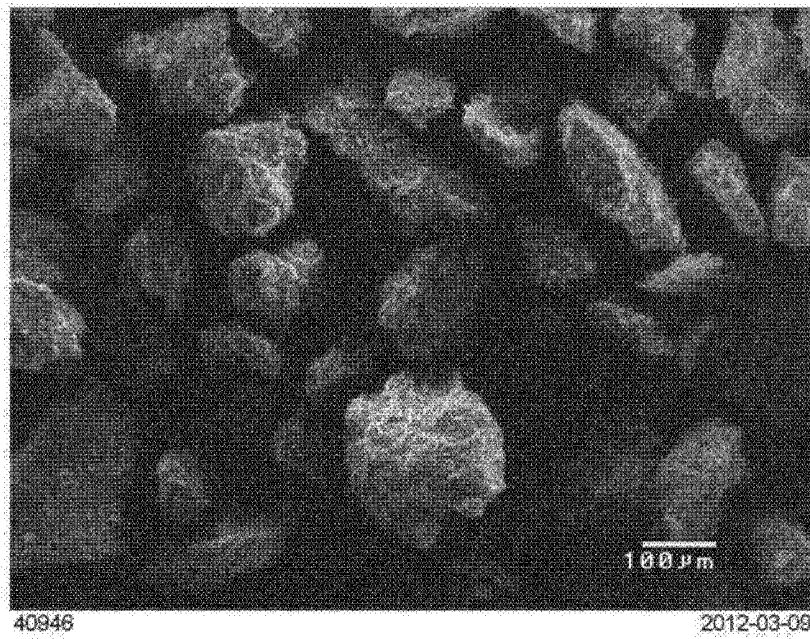


图3

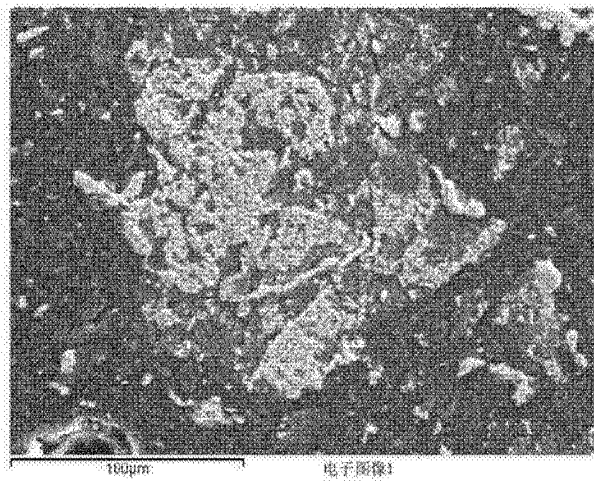


图4a

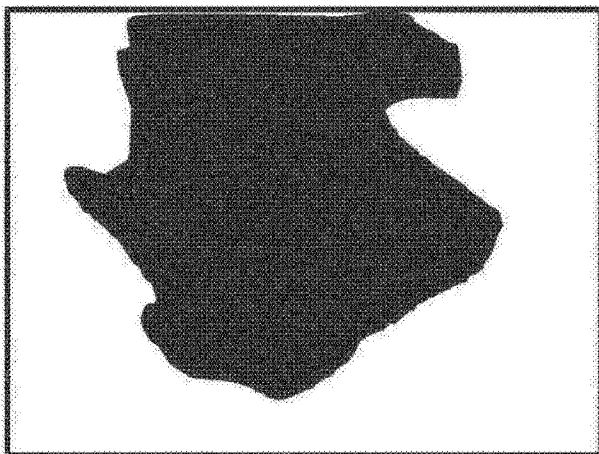
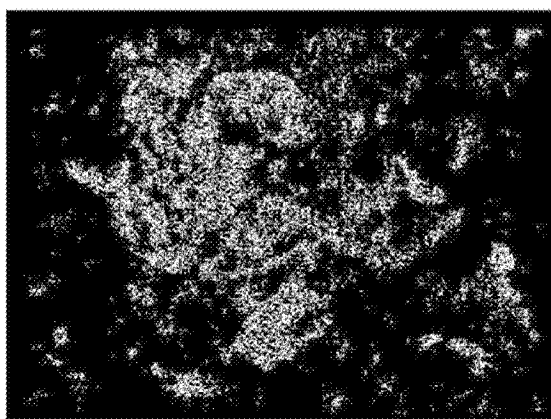


图4b



Al Ka1

图4c

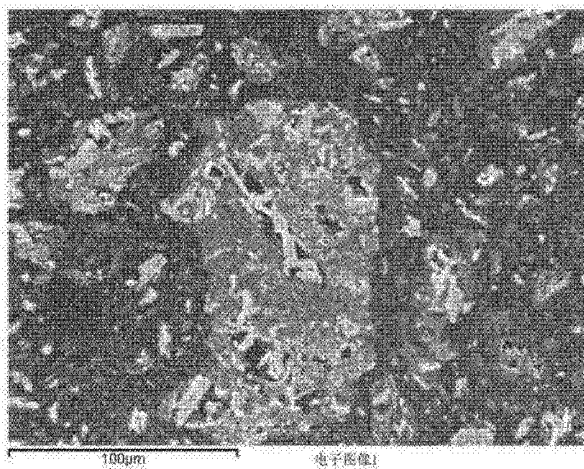


图5a

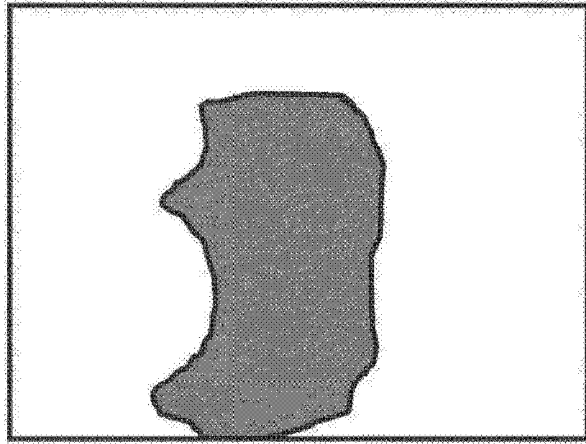
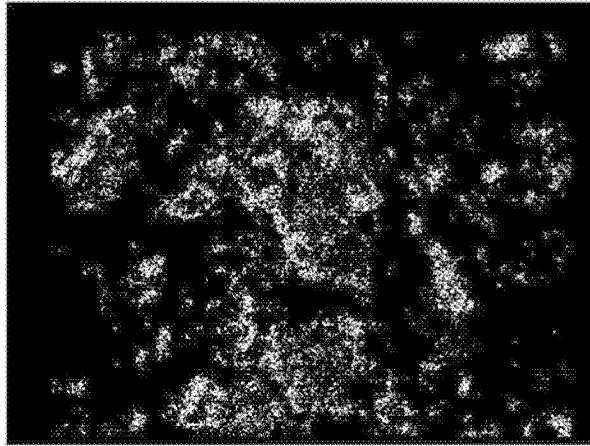


图5b



Al Ka1

图5c

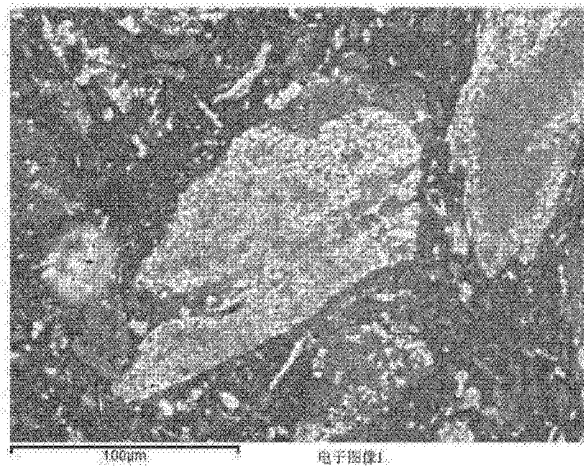


插图1: 凝聚物的左侧SEM图像

图6a

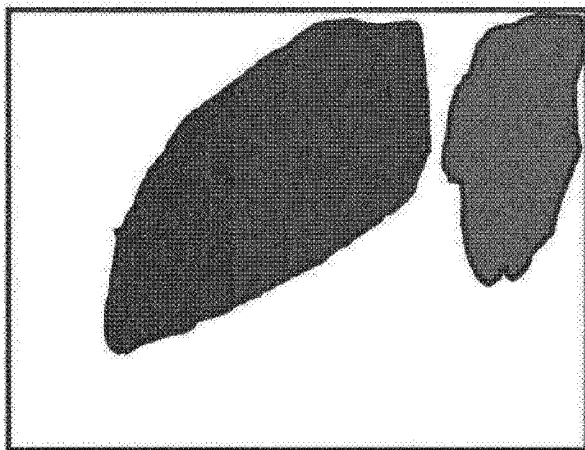
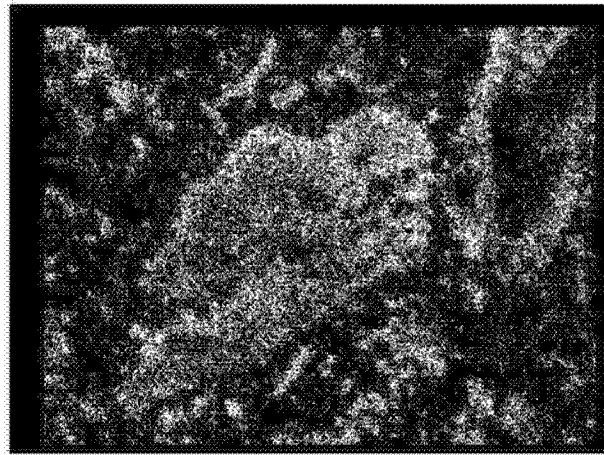


图6b



Al Ka1

图6c