

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号

WO 2020/237980 A1

(43) 国际公布日

2020 年 12 月 3 日 (03.12.2020)

(51) 国际专利分类号:

C04B 35/581 (2006.01) C04B 35/638 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01) B33Y 10/00 (2015.01)

C04B 35/626 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/111952

(22) 国际申请日: 2019 年 10 月 18 日 (18.10.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201910457324.0 2019 年 5 月 29 日 (29.05.2019) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国

广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。

(72) 发明人: 伍尚华(WU, Shanghua); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 聂光臨(NIE, Guanglin); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。 黎业华(LI, Yehua); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市精英专利事务所 (SHENZHEN TALENT PATENT SERVICE); 中国广东省深圳市福田区深南中路 6009 号绿景广场 B 栋 20 层 B, Guangdong 518000 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR NITRIDE CERAMIC

(54) 发明名称: 一种氮化物陶瓷的制备方法

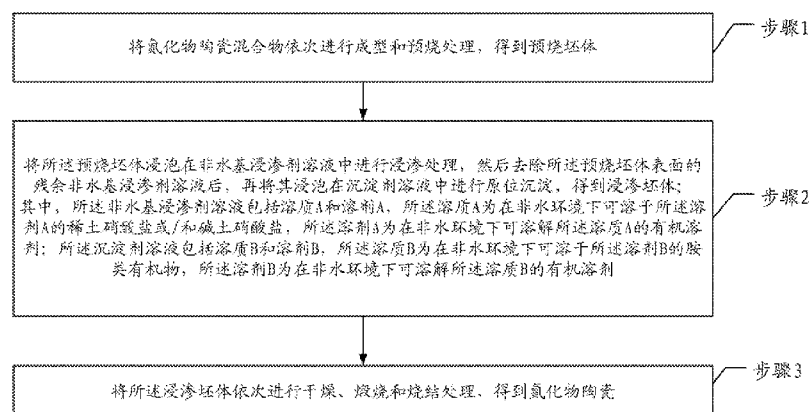


图 1

- Step 1 Successively form and pre-fire a nitride ceramic mixture to obtain a pre-fired blank
- Step 2 Immerse the pre-fired blank in a non-water-based infiltrant solution for infiltration treatment, remove the residual non-water-based infiltrant solution from the surface of the pre-fired blank, and then immerse the blank in a precipitant solution for in-situ precipitation to obtain an infiltrated blank, wherein the non-water-based infiltrant solution comprises a solute A and a solvent A, the solute A is rare earth nitrate and/or alkaline earth nitrate which can be dissolved in the solvent A in a non-water environment, and the solvent A is an organic solvent which can dissolve the solute A in the non-water environment; and the precipitant solution comprises a solute B and a solvent B, the solute B is an amine organic matter which can be dissolved in the solvent B in a non-water environment, and the solvent B is an organic solvent which can dissolve the solute B in the non-water environment
- Step 3 Dry, calcine and sinter the infiltrated blank in sequence to obtain the nitride ceramic

(57) Abstract: Provided is a preparation method for a nitride ceramic, comprising: sequentially forming and pre-firing a nitride ceramic mixture; immersing a pre-fired blank in a non-water-based infiltrant solution for infiltration treatment, and then immersing the blank in a precipitant solution for in-situ precipitation; and drying, calcining and sintering the infiltrated blank in sequence to obtain the nitride ceramic. The non-water-based infiltrant solution comprises a solute A and a solvent A, the solute A is rare earth nitrate and alkaline earth nitrate, and the solvent A is an organic solvent; and the precipitant solution comprises a solute B and a solvent B, the

BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

solute B is an amine organic matter, and the solvent B is an organic solvent. The described preparation method solves the technical problem in the conventional infiltration and precipitation technology that the thermal conductivity of the nitride ceramic is reduced due to the hydrolysis of nitride ceramic powder and the additional introduction of an oxygen impurity, and the in-situ precipitation after infiltration enables the sintering aids with high dispersion uniformity, which contributes to improving the thermal conductivity and the reliability of the nitride ceramic.

(57) 摘要: 提供一种氮化物陶瓷的制备方法, 包括: 将氮化物陶瓷混合物依次进行成型和预烧处理; 将预烧坯体浸入非水基浸渗剂溶液中进行浸渗处理, 然后将其浸入沉淀剂溶液中进行原位沉淀; 将浸渗坯体依次进行干燥、煅烧和烧结, 得到氮化物陶瓷; 其中非水基浸渗剂溶液包括溶质A和溶剂A, 溶质A为稀土硝酸盐和碱土硝酸盐, 溶剂A为有机溶剂; 沉淀剂溶液包括溶质B和溶剂B, 溶质B为胺类有机物, 溶剂B为有机溶剂。解决了传统浸渗沉淀技术中由于氮化物陶瓷粉体的水解和氧杂质的额外引入而使其热导率降低的技术难题, 且浸渗后的原位沉淀使得烧结助剂分散均匀性良好, 有利于提升氮化物陶瓷的热导率和可靠性。

一种氮化物陶瓷的制备方法

技术领域

本申请属于陶瓷材料的制备技术领域，尤其涉及一种氮化物陶瓷的制备方法。

背景技术

氮化物陶瓷是一类重要的结构与功能材料，具有良好的力学、化学、电学、热学及高温物理性能，在冶金、航空、化工、陶瓷、电子、机械及半导体等行业具有广泛的应用。氮化硅、氮化铝是研究与应用的热点。其中，氮化铝陶瓷具有高热导率（理论热导率 $320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ），优良的电绝缘性能、与硅和砷化镓等芯片材料的热膨胀系数相近、较低的介电常数和介电损耗，无毒等优异性能，使之成为高能/高频集成电路中陶瓷散热器件的理想候选材料，受到学术界和产业界的广泛关注。随着科技技术的发展革新，对于高导热的异形陶瓷部件的需求日益增长，例如：微电子技术领域中的三维异形陶瓷封装和散热器件（微通道基板）、捷联惯性导航系统用动力调谐陀螺仪的永磁力矩器骨架、大功率 LED 异型绝缘散热器件等均需要使用高导热的陶瓷异形部件。氮化硅陶瓷的理论热导率高达 $200\text{--}320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，且力学性能优良，弯曲强度可达 $600\text{--}900 \text{ MPa}$ ，断裂韧性可达 $4\text{--}7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ，是大功率半导体器件理想的散热基板材料，在航天航空、电动汽车、轨道交通、光伏逆变、风力发电、智能电网、大型工业自动化变频伺服等领域具有广阔的应用前景。

氮化物陶瓷是典型的共价键化合物，其烧结温度通常较高。为获得完全致密的氮化物陶瓷，通常加入稀土金属氧化物或碱土金属氧化物作为烧结助剂。稀土金属氧化物或碱土金属氧化物作为烧结助剂主要起到两方面的作用：①形成液相，促进氮化物陶瓷的烧结致密化，降低氮化物陶瓷的烧结温度；②与氮化物陶瓷粉体表面氧化物发生反应形成第二相，从而降低氮化物陶瓷晶格氧含量，有利于提升氮化物陶瓷的热导率。目前，稀土金属氧化物或碱土金属氧化物烧结助剂主要是通过机械球磨混合的方式引入，该方法简单，易于操作，但是球磨混合易导致烧结助剂分散不均匀，这对提升氮化物陶瓷的致密度、热导率与可靠性不利。而浸渗沉淀技术可以实现烧结助剂在陶瓷

中的纳米级均匀分布，并在氧化铝、氧化锆陶瓷制备中得以应用，而鲜见其应用于氮化物陶瓷的制备。这是因为目前的浸渗沉淀技术一般是将烧结助剂组元制备成水基浸渗剂，再通过氨水沉淀的方式，将烧结助剂组元引入陶瓷中。由于氮化物陶瓷在含水环境下，易发生水解，继而会额外引入氧元素，在后期烧结过程中会急剧降低氮化物陶瓷的热导率。若将现有的浸渗沉淀技术应用于氮化物陶瓷的制备，会使得氮化物陶瓷中引入较多的氧元素，不利于氮化物陶瓷热导率的提升。因此，亟待开发一种新型的浸渗沉淀技术，使其适用于氮化物陶瓷的制备，既能实现烧结助剂的均匀分散，又可以避免氮化物陶瓷在浸渗沉淀过程中发生水解。

申请内容

有鉴于此，本申请的目的是提供一种非水基浸渗沉淀技术，旨在提高烧结助剂的分散均匀性，且同时克服传统水基浸渗沉淀技术中氮化物陶瓷粉体易发生水解以及氧杂质的额外引入的缺陷，可提高氮化物陶瓷的热导率和致密度。

本申请提供了一种氮化物陶瓷的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、将氮化物陶瓷混合物依次进行成型和预烧处理，得到预烧坯体；

步骤 2、将所述预烧坯体浸入非水基浸渗剂溶液中进行浸渗处理，然后去除所述预烧坯体表面的残余非水基浸渗剂溶液后，再将其浸入沉淀剂溶液中进行原位沉淀，得到浸渗坯体；

其中，所述非水基浸渗剂溶液包括溶质 A 和溶剂 A，所述溶质 A 为在非水环境下可溶于所述溶剂 A 的稀土硝酸盐或/和碱土硝酸盐，所述溶剂 A 为在非水环境下可溶解所述溶质 A 的有机溶剂；所述沉淀剂溶液包括溶质 B 和溶剂 B，所述溶质 B 为在非水环境下可溶于所述溶剂 B 的胺类有机物，所述溶剂 B 为在非水环境下可溶解所述溶质 B 的有机溶剂；

步骤 3、将所述浸渗坯体依次进行干燥、煅烧和烧结处理，得到氮化物陶瓷。

需要说明的是，根据不同的成型方法，步骤 1 还包括脱脂处理；脱脂、预烧、干燥、煅烧和烧结处理为本领域常规的方法，根据实际产品的原料或

者产品需要采用不同的成型、脱脂、预烧、干燥、煅烧和烧结方式。

需要说明的是，根据不同的成型方法，步骤 1 的氮化物陶瓷混合物可以为氮化物陶瓷浆料，也可以为氮化物陶瓷粉体混合物。

具体的，成型方法可以为用于 3D 打印的成型方法，也可以为湿法成型方法，也可以为干法成型方法，干法成型方法可以为干压成型、冷等静压成型等方法，本申请不对成型方法做具体限定。

作为优选，步骤 1 中，所述氮化物陶瓷混合物的氮化物选自氮化铝、氮化硅、氮化硼、氮化镓、氮化钛或过渡金属氮化物中的一种。

更为优选，步骤 1 中，所述氮化物陶瓷混合物的氮化物选自氮化铝或氮化硅。

需要说明的是，所述氮化物陶瓷混合物的氮化物为氮化铝或氮化硅时，使用本申请的制备方法可以提高氮化铝陶瓷或氮化硅陶瓷的热导率。

作为优选，步骤 1 中，所述预烧坯体的孔隙率为 20-50%。

需要说明的是，氮化物陶瓷混合物的氮化物种类选自的依据为：稀土硝酸盐引入的稀土氧化物，和碱土硝酸盐引入的碱土金属氧化物能够作为其烧结助剂；稀土氧化物助剂的均匀引入能够提升其热导率。

更优选的，所述氮化物陶瓷混合物的氮化物选自氮化铝，本申请的氮化物陶瓷混合物为树脂基氮化铝陶瓷浆料，树脂基氮化铝陶瓷混合物包括氮化铝陶瓷粉体、光敏树脂、分散剂和光引发剂。其中，光敏树脂选自环氧丙烯酸酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、醋酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、己二醇二丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯或二季戊四醇六丙烯酸酯中的一种或几种；分散剂选自 BYK AT204、BYK 9076、BYK 9077、BYK P104S、BYK 110、BYK W9010、SOLSPERSE 8000、SOLSPERSE 17000、SOLSPERSE 24000 中的任一种或多种，分散剂掺量占氮化铝陶瓷粉体质量的 1.5%~2%；光引发剂选自 Darocur 1173、TP0、Irgacure 819、Irgacure 184、Irgacure 127、Irgacure 369、Irgacure 907 中的任一种或多种，光引发剂掺量占光敏树脂质量的 0.1%~3%。

作为优选，步骤 2 中，所述稀土硝酸盐的稀土离子选自 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 或

Dy³⁺所述非水基浸渗剂溶液；所述碱土硝酸盐的碱土金属离子选自 Mg²⁺或 Ca²⁺。

作为优选，步骤 2 中，所述非水基浸渗剂溶液的溶质 A 的浓度为 0.1-1.5 mol/L。

作为优选，步骤 2 中，所述溶剂 A 选自乙醇、异丙醇、丙酮和乙醚中的一种或多种。

更为优选，所述非水基浸渗剂溶液选自硝酸钪的乙醇溶液、硝酸钪的异丙醇溶液、硝酸镧的乙醇溶液、硝酸钇的乙醇溶液、硝酸钇的丙酮溶液、硝酸铈的乙醇溶液、硝酸铈的乙醚溶液、硝酸镁的乙醇溶液、硝酸钙的乙醇溶液或硝酸钙的丙酮溶液中的一种。

作为优选，步骤 2 中，所述溶质 B 的胺类有机物选自乙二胺、二乙胺、三乙胺、三乙烯二胺和一乙醇胺中的一种或多种。

作为优选，步骤 2 中，所述溶剂 B 选自乙醇、异丙醇、丙酮、乙醚、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

更为优选，所述沉淀剂溶液选自乙二胺的乙醇溶液、乙二胺的丙酮溶液、二乙胺的异丙醇溶液、二乙胺的乙醇溶液、二乙胺的乙醚溶液、三乙胺的乙醇溶液、三乙烯二胺的甲苯溶液、三乙烯二胺的二甲苯溶液、三乙烯二胺的乙醇溶液、三乙烯二胺的丙酮溶液、一乙醇胺的乙醇溶液、一乙醇胺的丙酮溶液中的一种。

需要说明的是，本申请的氮化物陶瓷混合物也可以为其他氮化物陶瓷混合物料，其他氮化物陶瓷混合物的组分可以根据实际需要进行调整，本申请不对其他氮化物陶瓷混合物料作一一赘述。

需要说明的是，如需要使用二元或三元复合烧结助剂，可以配制所需要的单元非水基浸渗剂溶液，进行二次或三次浸渗沉淀，将烧结助剂组元依次引入；也可配制二元或三元非水基浸渗剂溶液，进行一次浸渗沉淀，同时将二元或三元烧结助剂引入。

具体的，本申请提供了一种基于光固化 3D 成型技术的氮化物陶瓷的具体制备方法，包括以下步骤：

步骤 A、将氮化物陶瓷浆料依次进行成型、脱脂和预烧处理，得到预烧坯体；

步骤 B、将所述预烧坯体浸入非水基浸渗剂溶液中进行浸渗处理，然后去除所述预烧坯体表面的残余非水基浸渗剂溶液后，再将其浸入沉淀剂溶液中进行原位沉淀，得到浸渗坯体；

其中，所述非水基浸渗剂溶液包括溶质 A 和溶剂 A，所述溶质 A 为在非水环境下可溶于所述溶剂 A 的稀土硝酸盐或/和碱土硝酸盐，所述溶剂 A 为在非水环境下可溶解所述溶质 A 的有机溶剂；所述沉淀剂溶液包括溶质 B 和溶剂 B，所述溶质 B 为在非水环境下可溶于所述溶剂 B 的胺类有机物，所述溶剂 B 为在非水环境下可溶解所述溶质 B 的有机溶剂；

步骤 C、将所述浸渗坯体依次进行干燥、煅烧和烧结处理，得到氮化物陶瓷。

其中，所述氮化物陶瓷浆料的固含量大于等于 40 vol%。

具体的，步骤 A 中，所述成型技术为光固化 3D 成型技术。增材制造技术（也称为 3D 打印技术）作为一种新兴的成型制造技术，基于数字光处理（DLP）的 3D 打印技术，具有单层固化速度快、成型精度高、对陶瓷浆料粘度要求低、系统结构简单且易于实现等优点，在陶瓷异形部件制备领域中具有非常好的应用前景。光固化 3D 成型技术采用数字光处理 3D 打印机，采用光固化 3D 成型技术可以制备氮化物陶瓷异形部件，也可以制备氮化物陶瓷规则部件。光固化 3D 成型技术的光固化成型的激光波长为 250~460 nm，曝光量为 4~100 mJ/cm²，打印层厚为 10~50 μm，单层固化时间为 1~15s。

需要说明的是，本申请的成型技术也可以为其他常规成型技术，其他成型技术的操作参数可以根据实际需要进行调整，本申请不对其他成型技术作一一赘述。

更具体的，本申请提供了一种基于光固化 3D 成型技术的氮化铝陶瓷的具体的制备方法，包括以下步骤：

步骤一、将氮化铝陶瓷浆料依次进行成型、脱脂和预烧处理，得到预烧坯体；

步骤二、将所述预烧坯体浸入非水基浸渗剂溶液中进行浸渗处理，然后去除所述预烧坯体表面的残余非水基浸渗剂溶液后，再将其浸入沉淀剂溶液中进行原位沉淀，得到浸渗坯体；

其中，所述非水基浸渗剂溶液包括溶质 A 和溶剂 A，所述溶质 A 为在非水环境下可溶于所述溶剂 A 的稀土硝酸盐和碱土硝酸盐，所述溶剂 A 为在非水环境下可溶解所述溶质 A 的有机溶剂；所述沉淀剂溶液包括溶质 B 和溶剂 B，所述溶质 B 为在非水环境下可溶于所述溶剂 B 的胺类有机物，所述溶剂 B 为在非水环境下可溶解所述溶质 B 的有机溶剂；

步骤三、将所述浸渗坯体依次进行干燥、煅烧和烧结处理，得到氮化铝陶瓷。

更为优选，所述沉淀剂溶液的 pH 值为 10~12。

作为优选，步骤二中，所述浸渗处理的时间为 1-24h，所述浸渗处理的温度为 25-50℃，所述原位沉淀的时间为 0.2-4h。

更为优选，步骤一中，所述脱脂的步骤依次包括：真空脱脂与空气脱脂；真空脱脂是将氮化物陶瓷浆料成型的生坯置于真空炉内，以 0.5 ~ 3 °C/min 的加热速率升温至 400 ~ 600 °C，其中每间隔 100 °C 保温 0.5 ~ 2 h；真空脱脂完成后，将坯体置于马弗炉内，在空气气氛下进行进一步脱脂除碳，以 0.5 ~ 3 °C/min 的加热速率升温至 400 ~ 450 °C，并保温 2 ~ 4 h，然后随炉冷却至室温，得到氮化物陶瓷坯体。

更为优选，步骤一中，所述预烧处理是将脱脂后的氮化物陶瓷坯体置于气氛炉内，在流动氮气气氛下，以 5 ~ 10 °C/min 的加热速率升温至 1400 ~ 1600 °C，并保温 1 ~ 2 h，然后随炉冷却至室温，得到预烧坯体。

更为优选，步骤三中，所述干燥温度为 50~80 °C，干燥时间为 2~12h。

更为优选，步骤三中，所述煅烧处理工艺为：以 2~10 °C/min 的加热速率升温至 300 ~ 450 °C，并保温 2~6 h，然后随炉冷却。

更为优选，步骤三中，所述烧结工艺为：以 5 ~ 10 °C/min 的加热速率升温至 1700 ~ 2000 °C，保温 2~8 h，然后随炉冷却，得到氮化铝陶瓷。

现有技术中传统的浸渗剂溶液易使得氮化物陶瓷粉体水解，从而额外引入了较多的氧杂质，不利于高导热氮化物陶瓷的制备；且通过传统球磨工艺引入氧化物烧结助剂，难以实现烧结助剂的均匀分散，从而导致制得的氮化物陶瓷微观结构不均匀、热导率和致密度降低。因此，本申请提供了一种高导热氮化物部件的制备方法。传统的浸渗剂溶液和沉淀剂溶液均为水基溶液，

采用水作为溶剂对浸渗剂和沉淀剂进行溶解，本申请提出了一种非水基浸渗沉淀体系（包括非水基浸渗剂溶液和非水基沉淀剂溶液），可避免氮化物陶瓷粉体与水的接触和水解，避免了氧杂质的额外引入，且浸渗后的原位沉淀实现了烧结助剂的均匀分散，有利于提升氮化铝陶瓷制品的热导率，本申请的制备方法得到的氮化物陶瓷具有致密度高、微观结构均匀、热导率高、且形状结构可设计性强的优点。

本申请能解决传统的水基浸渗沉淀技术中由于氮化物陶瓷粉体的水解和氧杂质的额外引入而使其热导率降低的技术难题，且浸渗后的原位沉淀使得烧结助剂分散均匀性良好，克服了传统球磨混料工艺中烧结助剂不均匀分散导致其热导率和致密度降低的技术缺陷。

本申请提出了非水基浸渗沉淀技术，不仅适用于提升氮化铝、氮化硅陶瓷的热导率；也适用于其它易发生水解陶瓷（氮化物或碳化物陶瓷）的制备，实现烧结助剂的均匀分散继而改善氮化物、碳化物陶瓷的性能（热学、电学、磁学、力学性能等）。凡依据本申请设计思想所作的任何改变都在本申请的保护范围之内。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

图 1 为本申请提供的氮化物陶瓷的制备方法的工艺流程图；

图 2 为本申请实施例提供的基于光固化 3D 打印技术的氮化物陶瓷的制备方法的工艺流程图；

具体为：

（1）异形生坯成型：将 AlN 粉体、光敏树脂、分散剂和光引发剂球磨混合，配制得到树脂基陶瓷浆料，利用基于光固化 3D 打印技术进行光固化成型，制得氮化铝陶瓷异形生坯；

（2）脱脂、预烧：对所制得的氮化铝陶瓷异形生坯进行脱脂，制得氮化铝陶瓷异形坯体；然后置于气氛炉进行预烧处理，制得氮化铝陶瓷异形预烧坯体；

(3) 浸渗、原位沉淀：将制得的氮化铝陶瓷异形预烧坯体置于配制的非水基浸渗剂溶液内，浸渗处理 1~24 h 后，取出擦净预烧坯体表面的浸渗剂溶液，然后置于所配置的沉淀剂溶液内进行原位沉淀 0.2~2 h，制得氮化铝陶瓷异形浸渗坯体；

(4) 干燥、煅烧：将制得的氮化铝陶瓷异形浸渗坯体置于烘箱中进行干燥处理，然后将干燥后的氮化铝陶瓷异形浸渗坯体置于马弗炉内进行煅烧处理，制得氮化铝陶瓷异形煅烧坯体；

(5) 烧结：将制得的氮化铝陶瓷异形煅烧坯体置于气氛炉内进行烧结致密化，制得氮化铝陶瓷异形部件。

具体实施方式

本申请提供了一种氮化物陶瓷的制备方法，用于解决传统的浸渗沉淀技术易使得氮化物陶瓷粉体发生水解和额外引入氧杂质的技术缺陷，利用浸渗后的原位沉淀实现烧结助剂的均匀分散，旨在提高氮化物陶瓷的热导率和致密度。

下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

其中，本申请的实施例所用原料均为市售或自制。

实施例 1

本申请实施例提供了第一种氮化物陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

1、称取 68 重量份氮化铝陶瓷粉体、32 重量份己二醇二丙烯酸酯、1 重量份 BYK 9076 分散剂，球磨 10 h 后加入 0.068 份 Darocur 1173 光引发剂，继续球磨 5 min，制得固含量为 40vol% 的氮化铝陶瓷浆料。

2、利用光固化 3D 打印机进行光固化 3D 打印成型，控制激光波长为 250 nm，曝光量为 100 mJ/cm²，单层固化时间为 1s，打印层厚为 50 μm；按照预设的三维结构模型进行 3D 打印成型，制得异形的氮化铝陶瓷生坯。

3、将氮化铝陶瓷生坯置于真空炉内进行脱脂处理，以 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，其中每间隔 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 2 h ；随炉冷却至室温后，将真空脱脂处理后的生坯取出并置于马弗炉内，以 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并保温 2 h ，随炉冷却至室温，制得氮化铝坯体。

4、将氮化铝坯体置于气氛炉内进行预烧处理，在流动氮气气氛下，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并保温 1 h ，然后，随炉冷却至室温，得预烧坯体。

5、利用 42 重量份的 $\text{Y}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 58 重量份的无水乙醇配制 Y^{3+} 浓度为 1.5 mol/L 的非水基浸渗剂溶液，将预烧坯体置于非水基浸渗剂溶液内，于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 浸渗温度下处理 1 h ，取出并擦净预烧坯体表面的非水基浸渗剂溶液。

6、通过向乙二胺中滴加无水乙醇的方法配制 pH 值为 12 的乙二胺乙醇溶液，即制得沉淀剂溶液，然后将浸渗处理后的坯体置于该沉淀剂溶液中，原位沉淀 2 h 后取出，即得浸渗坯体。

7、将制得的浸渗坯体置于烘箱内进行干燥处理，以 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h ，以去除浸渗坯体内残留的乙醇溶剂。

8、将干燥后的氮化铝陶瓷浸渗坯体置于马弗炉内进行煅烧处理，在空气气氛下，以 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 2 h 后，随炉冷却，制得氮化铝陶瓷煅烧坯体。

9、将氮化铝陶瓷煅烧坯体置于气氛炉内进行烧结处理，在流动氮气气氛下，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，保温 2 h ，然后随炉冷却即得氮化铝陶瓷部件。

本实施例的氮化铝陶瓷部件可以为异形的陶瓷部件，也可以为规则的陶瓷部件。利用阿基米德排水法测得本实施例制得的氮化铝陶瓷部件的致密度为 99.8% ，利用闪光法测得的室温热导率为 $205\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即说明本实施例的制得的氮化铝陶瓷部件具有优良的导热性能和致密性能。

实施例 2

本申请实施例提供了第二种氮化物陶瓷的制备方法，具体步骤如下：

1、称取 72 重量份氮化铝陶瓷粉体、12 重量份聚氨酯丙烯酸酯、14.6 重量份丙烯酸正丁酯、1.4 重量份 SOLSPERSE 8000 分散剂，球磨 24 h 后加入 0.8 份 Irgacure 184 光引发剂，继续球磨 10 min，制得固含量为 44vol% 的氮化铝陶瓷浆料。

2、利用光固化 3D 打印机进行光固化 3D 打印成型，控制激光波长为 460 nm，曝光量为 4 mJ/cm^2 ，单层固化时间为 15 s，打印层厚为 10 μm ；按照预设的三维结构模型进行 3D 打印成型，制得异形的氮化铝陶瓷生坯。

3、将氮化铝陶瓷生坯置于真空炉内进行脱脂处理，以 $3 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率升至 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ，其中每间隔 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 0.5 h；随炉冷却至室温后，将真空脱脂处理后的生坯取出并置于马弗炉内，以 $0.5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率升至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，并保温 4 h，随炉冷却至室温，制得氮化铝坯体。

4、将氮化铝坯体置于气氛炉内进行预烧处理，在流动氮气气氛下，以 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率升至 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ ，并保温 2 h，然后，随炉冷却至室温，得预烧坯体。

5、利用 5.5 重量份的 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 94.5 重量份的无水乙醇配制 Dy^{3+} 浓度为 0.1 mol/L 的非水基浸渗剂溶液，将预烧坯体置于非水基浸渗剂溶液内，于 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 浸渗温度下处理 24 h，取出并擦净预烧坯体表面的非水基浸渗剂溶液。

6、通过向二乙胺中滴加无水乙醇的方法配制 pH 值为 10 的乙二胺乙醇溶液，即制得沉淀剂溶液，然后将浸渗处理后的坯体置于该沉淀剂溶液中，原位沉淀 0.2 h 后取出，即得浸渗坯体。

7、将制得的浸渗坯体置于烘箱内进行干燥处理，以 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 12 h，以去除浸渗坯体内残留的乙醇溶剂。

8、将干燥后的氮化铝陶瓷浸渗坯体置于马弗炉内进行煅烧处理，在空气气氛下，以 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率升至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ，保温 6 h 后，随炉冷却，制得氮化铝陶瓷煅烧坯体。

9、将氮化铝陶瓷煅烧坯体置于气氛炉内进行烧结处理，在流动氮气气氛

下,以 5 °C/min 的加热速率升至 600 °C,保温 0.5 h 后,以 5 °C/min 的加热速率升至 1700 °C,保温 8 h,然后随炉冷却即得氮化铝陶瓷部件。

本实施例的氮化铝陶瓷部件可以为异形的陶瓷部件,也可以为规则的陶瓷部件。利用阿基米德排水法测得本实施例制得的氮化铝陶瓷部件的致密度为 98.6%,利用闪光法测得的室温热导率为 $168 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,即说明本实施例制得的氮化铝陶瓷部件具有优良的导热性能和致密性能。

实施例 3

本申请实施例提供了第二种氮化物陶瓷的制备方法,具体步骤如下:

1、称取 70 重量份氮化铝陶瓷粉体、14 重量份季戊四醇四丙烯酸酯、14.9 重量份甲基丙烯酸羟乙酯、1.1 重量份 BYK W9010 分散剂,球磨 12 h 后加入 0.3 份 TP0 光引发剂,继续球磨 8 min,制得固含量为 42 vol% 的氮化铝陶瓷浆料。

2、利用光固化 3D 打印机进行光固化 3D 打印成型,控制激光波长为 460 nm,曝光量为 15 mJ/cm^2 ,单层固化时间为 5 s,打印层厚为 20 μm ;按照预设的三维结构模型进行 3D 打印成型,制得异形的氮化铝陶瓷生坯。

3、将氮化铝陶瓷生坯置于真空炉内进行脱脂处理,以 2 °C/min 的加热速率升至 500 °C,其中每间隔 100 °C 保温 1 h;随炉冷却至室温后,将真空脱脂处理后的生坯取出并置于马弗炉内,以 1 °C/min 的加热速率升至 420 °C,并保温 3 h,随炉冷却至室温,制得氮化铝坯体。

4、将氮化铝坯体置于气氛炉内进行预烧处理,在流动氮气气氛下,以 8 °C/min 的加热速率升至 1500 °C,并保温 1.5 h,然后,随炉冷却至室温,得预烧坯体。

5、利用 36 重量份的 $\text{Sm}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 64 重量份的无水乙醇配制 Sm^{3+} 浓度为 1 mol/L 的非水基浸渗剂溶液,将预烧坯体置于非水基浸渗剂溶液内,于 40 °C 浸渗温度下处理 12 h,取出并擦净预烧坯体表面的非水基浸渗剂溶液。

6、通过向二乙胺中滴加异丙醇的方法配制 pH 值为 11 的乙二胺异丙醇溶液,即制得沉淀剂溶液,然后将浸渗处理后的坯体置于该沉淀剂溶液中,原位沉淀 1 h 后取出,即得浸渗坯体。

7、将制得的浸渗坯体置于烘箱内进行干燥处理，以 60 °C 热处理 10 h，以去除浸渗坯体内残留的乙醇和异丙醇溶剂。

8、将干燥后的氮化铝陶瓷浸渗坯体置于马弗炉内进行煅烧处理，在空气气氛下，以 5 °C/min 的加热速率升至 400 °C，保温 4 h 后，随炉冷却，制得氮化铝陶瓷煅烧坯体。

9、将氮化铝陶瓷煅烧坯体置于气氛炉内进行烧结处理，在流动氮气气氛下，以 2 °C/min 的加热速率升至 500 °C，保温 1 h 后，以 8 °C/min 的加热速率升至 1800 °C，保温 4 h，然后随炉冷却即得氮化铝陶瓷部件。

本实施例的氮化铝陶瓷部件可以为异形的陶瓷部件，也可以为规则的陶瓷部件。利用阿基米德排水法测得本实施例制得的氮化铝陶瓷部件的致密度 99.2%，利用闪光法测得的室温热导率为 $182 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，即说明本实施例制得的氮化铝陶瓷部件具有优良的导热性能和致密性能。

对比例 1

本申请提供了一种传统的水基浸渗沉淀技术制备氮化物陶瓷的方法，具体步骤如下：

1、称取 70 重量份氮化铝陶瓷粉体、14 重量份季戊四醇四丙烯酸酯、14.9 重量份甲基丙烯酸羟乙酯、1.1 重量份 BYK W9010 分散剂，球磨 12 h 后加入 0.3 份 TP0 光引发剂，继续球磨 8 min 制得固含量为 42 vol% 的氮化铝陶瓷浆料。

2、利用光固化 3D 打印机进行固化成型，控制激光波长为 460 nm，曝光量为 15 mJ/cm^2 ，单层固化时间为 5 s，打印层厚为 20 μm ；按照预设的三维结构模型进行 3D 打印成型，制得异形的氮化铝陶瓷生坯。

3、将氮化铝陶瓷生坯置于真空炉内进行脱脂处理，以 2 °C/min 的加热速率升至 500 °C，其中每间隔 100 °C 保温 1 h；随炉冷却至室温后，将真空脱脂处理后的生坯取出并置于马弗炉内，以 1 °C/min 的加热速率升至 420 °C，并保温 3 h，随炉冷却至室温即制得氮化铝坯体。

4、将氮化铝坯体置于气氛炉内进行预烧处理，在流动氮气气氛下，以 8 °C/min 的加热速率升至 1500 °C，并保温 1.5 h，然后随炉冷却至室温即可

得氮化铝陶瓷预烧坯体。

5、利用 36 重量份的 $\text{Sm}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 80 重量份的去离子水配制 Sm^{3+} 浓度为 1mol/L 的浸渗剂溶液，将氮化铝预烧坯体置于浸渗剂溶液内，于 40°C 浸渗温度下处理 12 h，取出并擦净预烧坯体表面的浸渗剂溶液。

6、配制 pH 值为 11 的氨水溶液，然后将浸渗处理后的坯体置于氨水溶液中，原位沉淀 1 h 后取出，即得氮化铝浸渗坯体。

7、将制得的氮化铝浸渗坯体置于烘箱内，以 60°C 热处理 10 h，以去除浸渗坯体内残留的水分。

8、将干燥后的氮化铝陶瓷浸渗坯体置于马弗炉内，在空气气氛下，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 400°C ，保温 4 h 后，随炉冷却，制得氮化铝陶瓷煅烧坯体。

9、将氮化铝陶瓷煅烧坯体置于气氛炉内，在流动氮气气氛下，以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 500°C ，保温 1 h 后，以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率升至 1800°C ，保温 4 h，然后随炉冷却即得氮化铝陶瓷部件。

本对比例与实施例 1 的区别在于，本对比例采用 $\text{Sm}(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液为浸渗剂溶液，氨水溶液为沉淀剂溶液。利用阿基米德排水法测得本对比例制得的氮化铝陶瓷的致密度为 98.8%，利用闪光法测得的室温热导率仅为 $68\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，说明常规方法采用含水的浸渗剂溶液和沉淀剂溶液，将稀土硝酸盐沉淀在预烧坯体的孔隙中，由于浸渗剂溶液和沉淀剂溶液含有水分，使得预烧坯体在浸渗沉淀以及后期的干燥过程中易发生水解，从而在氮化铝陶瓷内引入额外的氧，导致制得的氮化铝陶瓷的热导率较低。

以上所述仅是本申请的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种氮化物陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1、将氮化物陶瓷混合物依次进行成型和预烧处理，得到预烧坯体；

步骤 2、将所述预烧坯体浸入非水基浸渗剂溶液中进行浸渗处理，然后去除所述预烧坯体表面的残余非水基浸渗剂溶液后，再将其浸入沉淀剂溶液中进行原位沉淀，得到浸渗坯体；

其中，所述非水基浸渗剂溶液包括溶质 A 和溶剂 A，所述溶质 A 为在非水环境下可溶于所述溶剂 A 的稀土硝酸盐或/和碱土硝酸盐，所述溶剂 A 为在非水环境下可溶解所述溶质 A 的有机溶剂；所述沉淀剂溶液包括溶质 B 和溶剂 B，所述溶质 B 为在非水环境下可溶于所述溶剂 B 的胺类有机物，所述溶剂 B 为在非水环境下可溶解所述溶质 B 的有机溶剂；

步骤 3、将所述浸渗坯体依次进行干燥、煅烧和烧结处理，得到氮化物陶瓷。

2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述氮化物陶瓷混合物的氮化物选自氮化铝、氮化硅、氮化硼、碳氮化钛或过渡金属氮化物中的一种。

3、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述预烧坯体的孔隙率为 20-50%。

4、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 1 中，所述成型技术为光固化 3D 成型技术。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述非水基浸渗剂溶液的溶质 A 的浓度为 0.1-1.5 mol/L。

6、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述稀土硝酸盐的稀土离子选自 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Sm^{3+} 或 Dy^{3+} ，所述碱土硝酸盐的碱土金属离子选自 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。

7、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述溶剂 A 选自乙醇、异丙醇、丙酮和乙醚中的一种或多种。

8、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述溶质 B 的胺类有机物选自乙二胺、二乙胺、三乙胺、三乙烯二胺和一乙醇胺中的一种或多种。

9、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述溶剂 B 选自乙醇、异丙醇、丙酮、乙醚、甲苯和二甲苯中的一种或多种。

10、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 2 中，所述浸渗处理的时间为 1-24h，所述浸渗处理的温度为 25-50℃，所述原位沉淀的时间为 0.2-4h。

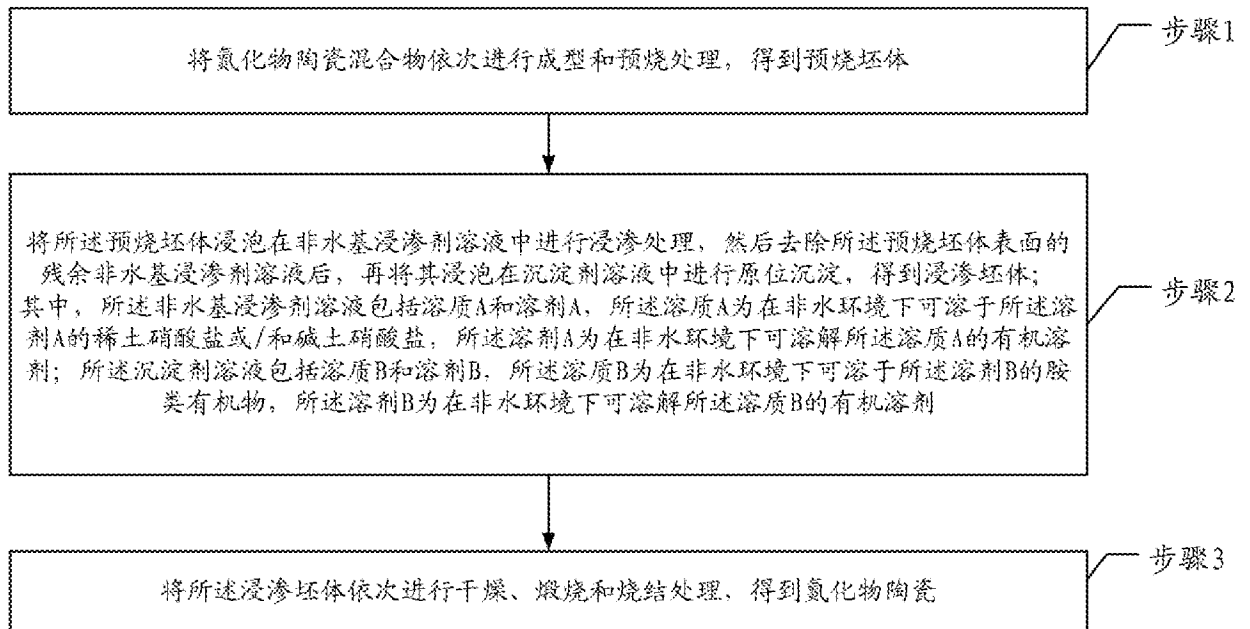


图 1

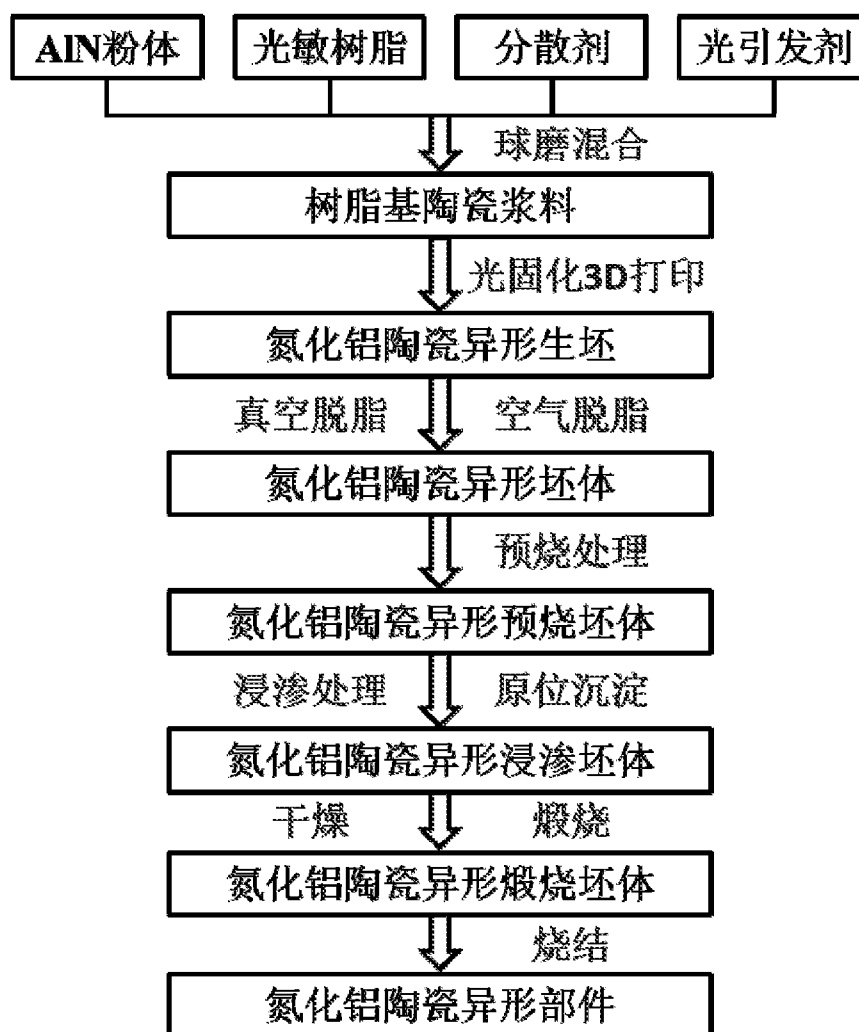


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/111952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C04B 35/581(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/626(2006.01)i; C04B 35/638(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B 35/- B33Y 10/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) VEN; CNABS; CNTXT; CNKI; ISI WEB OF SCIENCE: 氮化物, 陶瓷, 浸渗, 浸渍, 沉淀, 烧结助剂, 胺, 硝酸盐; nitride?, nitrogen ceramics, ceramics, infiltrat+, impregnat+, precipitat+, deposit+, sinter+ auxiliar+, amine, amic, nitrate																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD.) 08 January 2003 (2003-01-08) claims 1-4, description, paragraphs [0005]-[0017], and figure 1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110028324 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 July 2019 (2019-07-19) claims 1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102674819 A (TAIZHOU UNIVERSITY) 19 September 2012 (2012-09-19) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106914620 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD.) 08 January 2003 (2003-01-08) claims 1-4, description, paragraphs [0005]-[0017], and figure 1	1-10	PX	CN 110028324 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 July 2019 (2019-07-19) claims 1-10	1-10	A	CN 102674819 A (TAIZHOU UNIVERSITY) 19 September 2012 (2012-09-19) entire document	1-10	A	CN 106914620 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD.) 08 January 2003 (2003-01-08) claims 1-4, description, paragraphs [0005]-[0017], and figure 1	1-10															
PX	CN 110028324 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 19 July 2019 (2019-07-19) claims 1-10	1-10															
A	CN 102674819 A (TAIZHOU UNIVERSITY) 19 September 2012 (2012-09-19) entire document	1-10															
A	CN 106914620 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 July 2017 (2017-07-04) entire document	1-10															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 10 February 2020		Date of mailing of the international search report 03 March 2020															
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/111952

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2003002752	A	08 January 2003	None			
CN	110028324	A	19 July 2019	None			
CN	102674819	A	19 September 2012	CN	102674819	B	16 October 2013
CN	106914620	A	04 July 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/111952

A. 主题的分类 C04B 35/581(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/626(2006.01)i; C04B 35/638(2006.01)i; B33Y 10/00(2015.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																	
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C04B 35/- B33Y 10/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN;CNABS;CNTXT;CNKI;ISI WEB OF SCIENCE: 氮化物, 陶瓷, 浸渗, 浸渍, 沉淀, 烧结助剂, 胺, 硝酸盐; nitride?, nitrogen ceramics, ceramics, infiltrat+, impregnat+, precipitat+, deposit+, sinter+ auxiliar+, amine, amic, nitrate																	
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 权利要求1-4, 说明书第[0005]-[0017]段, 图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 110028324 A (广东工业大学) 2019年 7月 19日 (2019 - 07 - 19) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102674819 A (台州学院) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106914620 A (昆明理工大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 权利要求1-4, 说明书第[0005]-[0017]段, 图1	1-10	PX	CN 110028324 A (广东工业大学) 2019年 7月 19日 (2019 - 07 - 19) 权利要求1-10	1-10	A	CN 102674819 A (台州学院) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文	1-10	A	CN 106914620 A (昆明理工大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	JP 2003002752 A (ISUZU MOTORS LTD) 2003年 1月 8日 (2003 - 01 - 08) 权利要求1-4, 说明书第[0005]-[0017]段, 图1	1-10															
PX	CN 110028324 A (广东工业大学) 2019年 7月 19日 (2019 - 07 - 19) 权利要求1-10	1-10															
A	CN 102674819 A (台州学院) 2012年 9月 19日 (2012 - 09 - 19) 全文	1-10															
A	CN 106914620 A (昆明理工大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 全文	1-10															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																	
国际检索实际完成的日期 2020年 2月 10日		国际检索报告邮寄日期 2020年 3月 3日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 周荃 电话号码 62084698															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/111952

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
JP	2003002752	A	2003年 1月 8日	无	
CN	110028324	A	2019年 7月 19日	无	
CN	102674819	A	2012年 9月 19日	CN 102674819 B	2013年 10月 16日
CN	106914620	A	2017年 7月 4日	无	