



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110430972 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201880015463.1

(22)申请日 2018.02.09

(30)优先权数据

62/457,379 2017.02.10 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.02

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/017688 2018.02.09

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2018/148590 EN 2018.08.16

(71)申请人 圣戈本陶瓷及塑料股份有限公司

地址 美国麻萨诸塞州

(72)发明人 N·纳哈斯 S·普莱恩

R·科斯基 S·博蒂格里里

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限公司
11287

代理人 章蕾

(51)Int.Cl.

B24D 3/14(2006.01)

B24D 3/02(2006.01)

B24D 3/06(2006.01)

B24D 3/04(2006.01)

B24D 3/18(2006.01)

B24D 3/10(2006.01)

C04B 35/515(2006.01)

C04B 35/58(2006.01)

C04B 35/583(2006.01)

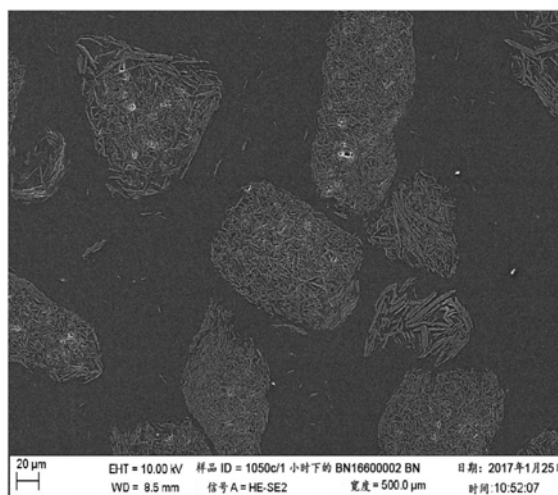
权利要求书2页 说明书16页 附图16页

(54)发明名称

具有受控氧化硼水平的氮化硼

(57)摘要

本公开涉及具有受控氧化硼水平的氮化硼粉末以及制造此粉末的方法。所述制造BN-B₂O₃粉末的方法可包括在800°C至1200°C的温度下热处理经高温焙烧的氮化硼粉末0.5小时至5小时的时段。本文所公开的所述BN-B₂O₃粉末具有低磨损、高强度、良好的流动性能、高抗水化性和低离子导电性。



1. 一种粉末, 包含:
90wt%至99wt%的氮化硼; 以及
1wt%至10wt%的氧化硼,
其中所述粉末具有30%至70%的开口孔隙率。
2. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述氧化硼占所述粉末的2wt%至6wt%。
3. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
4. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末的所述开口孔隙率为40%至60%。
5. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末的氧均质性指数大于100。
6. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末的球形度为至少高于0.8。
7. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末包含41wt%至45wt%的元素硼、48wt%至54wt%的元素氮以及1wt%至6wt%的元素氧。
8. 根据权利要求7所述的粉末, 其中所述粉末包含小于0.1wt%的杂质。
9. 根据权利要求1所述的粉末, 其中所述粉末聚集体的平均尺寸为50微米至250微米。
10. 一种形成BN-B₂O₃粉末的方法, 包括:
在800°C至1200°C的温度下热处理经高温焙烧的氮化硼(BN)粉末1小时至5小时的时间段。
11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述热处理的大气环境具有至少100Pa的氧分压和至多1000Pa的水分压。
12. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述热处理还包括以100°C/hr至500°C/hr的速率加热所述经高温焙烧的BN粉末, 直到达到所述温度。
13. 根据权利要求10所述的方法, 还包括以200°C/hr至400°C/hr的速率冷却所述形成的BN-B₂O₃粉末。
14. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述热处理发生在回转窑、马弗炉、升降窑、或推板窑中。
15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述窑或所述炉中的粉床高度低于至少5cm。
16. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述经高温焙烧的BN粉末包含小于1wt%的氧。
17. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述经高温焙烧的BN粉末包含小于0.1wt%的氧化硼。
18. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述经高温焙烧的BN粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
19. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述经高温焙烧的BN粉末具有40%至60%的孔隙率。
20. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述经高温焙烧的BN粉末具有高于0.8的球形度。
21. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述BN-B₂O₃粉末包含94wt%至96wt%的氮化硼以及2wt%至6wt%的氧化硼。
22. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述BN-B₂O₃粉末的氧均质性指数大于100。
23. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述BN-B₂O₃粉末包含41wt%至45wt%的元素硼、48wt%至54wt%的元素氮以及1wt%至5wt%的元素氧。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含小于0.1wt%的杂质。
25. 根据权利要求1所述的粉末,其中所述粉末具有在500℃下小于2wt%的烧失量。

具有受控氧化硼水平的氮化硼

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求2017年2月10日提交的美国临时申请号62/457,379的权益,其全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开涉及氮化硼粉末和使用所述粉末的应用。更具体地,本公开涉及具有受控氧化硼水平的氮化硼粉末。

背景技术

[0004] 氮化硼具有多种用途,包括用在热管理应用(例如,在热固性塑料、热塑性塑料、弹性体等的聚合物基体中用作填料)、电绝缘应用、耐腐蚀应用、塑料添加剂和润滑剂应用等中。此外,氮化硼化合物可用于制造各种陶瓷材料。例如,氮化硼可用作气体传感器(例如, λ 氧传感器)内的气体和电阻隔。

[0005] 混合有粉碎的 B_2O_3 的BN粉末可导致热管理应用和陶瓷应用的均质性水平不令人满意。当BN粉末混合有粉碎的 B_2O_3 时, B_2O_3 可在聚集体的外部,而不是均匀地分散在它们内。这可引起在对压制组分的烧结期间的不均匀熔融,从而导致在最终部件中的孔隙率。在热管理应用中,添加 B_2O_3 不会改变粉末的聚集体,因此聚集体不会表现出任何改善的机械性能(例如,抗磨损性)。

发明内容

[0006] 申请人已开发出可流动且高纯度的BN- B_2O_3 粉末,其具有低磨损、高强度、良好的流动性能、高抗水化性和低离子导电性。因此,本文所公开的BN- B_2O_3 粉末可适于多种热管理应用。例如,BN- B_2O_3 粉末可在聚合物基体中用作填料以改善各种热固性塑料、热塑性塑料、弹性体等的特性。

[0007] 此外,本文所公开的BN- B_2O_3 粉末可用于形成无压烧结网形状。因此,BN- B_2O_3 粉末可准备好通过陶瓷处理器压制成多种形状,而不是依靠加工以形成期望的形状。此外,BN- B_2O_3 粉末可在单个步骤中与各种其他组分共烧结,而不是必须热压BN、加工BN、应用各种其他组分,并且再重新烧结它。

[0008] 本公开涉及颗粒和粉末两者。这两个术语是等同的,不同的是要注意单数个“粉末”是指颗粒的集合。本发明可应用于多种粉末和颗粒。

[0009] 本文对“约”值或参数的引用包括(并且描述)涉及值或参数本身的变型形式。例如,对“约X”的描述包括对“X”的描述。此外,对短语“小于”、“大于”、“至多”、“至少”、“小于或等于”、“大于或等于”或其他类似短语后接一串值或参数的引用意味着将该短语应用于该串值或参数中的每个值或参数。例如,氧的重量百分数可以小于1%、0.5%或0.1%的声明意味着氧的重量百分数可以小于1%、小于0.5%或小于0.1%。

[0010] 如本文所用,除非上下文另有明确说明,否则单数形式“一个/一种(a/an)”和“该/

所述(the)”也旨在包括复数形式。还应理解,本文所用术语“和/或”是指并涵盖相关列出项目中的一个或多个的任何和所有可能组合。应进一步理解,术语“包括/包含(includes、including、comprises和/或comprising)”在本文中使用时,指定所述特征、整数、步骤、操作、元素、组分和/或单元的存在,但不排除一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、元素、组分、单元和/或它们的组的存在或添加。

[0011] 根据以下详细描述,另外的优势对于本领域技术人员将是显而易见的。本文中的实例和描述应视为说明性而非限制性的。

[0012] 附图简要说明

[0013] 参照附图描述示例性实施例,其中:

[0014] 图1示出了BN粉末流过回转窑的热区的图像。

[0015] 图2示出了用于本文所述部分实例中的马弗炉的图像。

[0016] 图3示出了装载有在马弗炉中使用的BN粉末的坩埚的图像。

[0017] 图4A示出了用于本文所述部分实例中的闭式升降炉的图像,其中平台升高到热区中。

[0018] 图4B示出了用于本文所述部分实例中的平台的图像,其设置有升降炉的凸起匣钵。

[0019] 图5示出了在升降炉中使用的装载有BN粉末的匣钵的图像。

[0020] 图6是根据本文所述的实例在升降窑中1050°C的温度下焙烧的作为时间函数的 B_2O_3 含量图。

[0021] 图7A至7F是实例5的BN- B_2O_3 粉末的横截面的扫描电镜(SEM)图像。

[0022] 图8A是显示实例5的BN- B_2O_3 粉末的横截面的氧含量的EDS映射图像。

[0023] 图8B是显示实例5的BN- B_2O_3 粉末的横截面的碳、氮、硼和氧含量的EDS映射图像。

[0024] 图8C是显示实例5的BN- B_2O_3 粉末的横截面的硼含量的EDS映射图像。

[0025] 图8D是显示实例5的BN- B_2O_3 粉末的横截面的氮含量的EDS映射图像。

具体实施方式

[0026] 申请人已开发出具有受控氧化硼(B_2O_3)水平的可流动且高纯度的氮化硼(BN)粉末以及制造此粉末的方法。此外,本文所公开的BN- B_2O_3 粉末具有低磨损、高强度、良好的流动性能、高抗水化性和低离子导电性。因此,BN- B_2O_3 粉末可在多种热管理应用中使用并且可准备好通过陶瓷处理器压制成多种形状,而不是依靠加工以形成期望的形状。

[0027] 已知氮化硼在温度升高的氧环境中氧化成氧化硼。然而,氮化硼氧化成 B_2O_3 可遵循若干途径。这些途径可导致由氧或 H_2O 将BN直接转化成 B_2O_3 。氮化硼转化成氧化硼可由两种主要现象引起:(1)反应动力学,其由于保护性 B_2O_3 钝化层形成而在超过给定转化百分数后迅速下降;以及(2) B_2O_3 与水的二次反应,以形成挥发性化合物。由于这些各种竞争性反应途径,BN的受控氧化是困难的。

[0028] 对水的反应性可导致以 B_2O_3 为代价形成的几种气体物质。此外,非气态氢基物质(诸如 H_3BO_3 或 HBO_2)可通过在热管理应用中释放水或离子导电性来影响烧结。当申请人开发出他们的用于控制BN的氧化的可再现方法时,相比于 B_2O_3 当与水接触时(在其他因素中,诸如喂料波动性以及炉内氧和水分压)的挥发,考虑 B_2O_3 增长发生的速率。

[0029] BN的反应性和形成的 B_2O_3 的后续反应性可描述为两个阶段：(1) BN与 B_2O_3 的初始反应；以及(2) B_2O_3 与 HB_2O_2 气体的二次反应。氮化硼的相可影响每个反应发生的温度和速率。例如，无序氮化硼（涡轮层析法）趋于具有在 900°C 至 1200°C 之间的重量损失，其可指示迅速的 $\text{BN} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3(l, s) \rightarrow \text{H-B-O}(g)$ 转变。相比之下，更有序的六边形氮化硼可在该温度范围内线性地增加重量。然而，在 1200°C 后，六边形氮化硼可迅速减轻重量。

[0030] 在BN粉末中，增加重量或减轻重量花费的时间可变化极大。这种差异可通过考虑诸如表面积的变化和测试材料的纯度来解释。此外，温度的升高和BN的表面积可影响BN的氧化速率。例如，具有 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之间的粒度差值的BN粉末的氧化速率可提供大致相同数量级的时间差值。

[0031] 此外，在氧化期间存在的含水量可影响BN氧化过程。例如，当水存在时，可能出现近似线性的动力学行为。通过 B_2O_3 比例积聚的抛物线重量增加以及同时发生的 HB_2O_2 气体的线性重量损失，可导致遵循近似线性行为的动力学。近似线性行为可为一致的，而不管测试的BN的几何特性。

[0032] 因此，氧可比水更强地驱使氧化成 B_2O_3 ；当存在水时（由于挥发的 B_2O_3 ，水可促使重量变化减少，并且其速率随着含水量的增加而增加），可发生近似线性的动力学行为；并且氧化时间可根据BN颗粒的表面积/尺寸和用于氧化的温度而不同。

[0033] 混合有粉碎的 B_2O_3 的BN粉末导致热管理应用和无压烧结的均质性水平不令人满意。当BN粉末混合有粉碎的 B_2O_3 时， B_2O_3 可在聚集体的外部，而不是均匀地分散在它们内。这可引起在对压制组分的烧结期间的不均匀熔融，从而导致在最终部件中的孔隙率或就氧传感器而言不充足的不透气性。在热管理应用中，添加 B_2O_3 不会改变聚集体，因此聚集体不会表现出任何改善的机械性能（如抗磨损性）。因此，申请人开发出形成BN- B_2O_3 粉末的方法，其中 B_2O_3 可呈其无水形式并且可在BN小板块水平上均匀地分布。实现这个的一种方法是通过空气中的热处理来直接氧化BN粉末。

[0034] BN原料

[0035] 形成BN- B_2O_3 粉末的原料可为包括六边形BN粉末的BN粉末。如上所述，在最终BN- B_2O_3 粉末中的氮化硼也可为六边形的。此外，BN粉末可为经高温焙烧的BN粉末。“经高温焙烧的”应当理解为是指利用热量来处理材料的过程（诸如烧结型过程）。因此，经高温焙烧的BN粉末可为先前已烧结的BN粉末。在一些实施例中，通过在惰性气氛下在高于 1600°C 的温度下焙烧BN粉末来形成经高温焙烧的BN粉末。在一些实施例中，惰性气氛包含氮气或由氮气组成。当比较于其他BN粉末时，经高温焙烧的BN粉末可具有相对低的表面积（或大的小板块尺寸），并且经高温焙烧的BN粉末可为聚集的（即，将小板块“烧结”在一起以保持一定强度水平）。例如，经高温焙烧的BN粉末的表面积可为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $4\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $3.7\text{m}^2/\text{g}$ 。在一些实施例中，经高温焙烧的BN粉末的表面积可小于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $7\text{m}^2/\text{g}$ 、约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或约 $4\text{m}^2/\text{g}$ 。相对低的表面积可在后续氧化步骤期间提供多重有益效果。例如，在氧化之后，低表面积可减少后续水合，使得BN- B_2O_3 粉末保持稳定。在热管理应用中，除抗水合性外，低表面积可导致低树脂吸收和较低粘度。对于氧传感器，较低表面积可提供更好的压制能力（即，压制致密物没有分层）。

[0036] 经高温焙烧的BN粉末可具有约1微米至50微米、约2微米至40微米、约5微米至30微米、约7微米至20微米或约10微米的小板块直径。在一些实施例中，经高温焙烧的BN粉末可

具有小于约50微米、约40微米、约30微米、约25微米、约20微米、约15微米、约12微米或约10微米的小板块直径。此外,经高温焙烧的BN粉末的单独颗粒可被聚集以形成聚集体,该聚集体具有约25微米到300微米、约50微米到250微米、约25微米到200微米、约50微米到150微米、约75微米到125微米、约90微米到110微米或约100微米的尺寸。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的单独颗粒可被聚集以形成聚集体,该聚集体具有小于约500微米、约400微米、约300微米、约250微米、约200微米、约150微米、约125微米、约110微米、约100微米、约90微米、约75微米、约50微米或约25微米的尺寸。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末可过筛,使得仅使用一定尺寸的粉末。

[0037] 经高温焙烧的BN粉末也可具有低密度。对于热管理应用,低密度粉末可在给定的重量负载下提供较高体积分数,继而可在某个重量分数下提供较高热导率。对于氧传感器应用,低密度粉末允许更好的压制能力。太密的粉末可能太硬(因为氧化硼)并且可在烧结时在最终陶瓷中产生孔隙率。经高温焙烧的BN粉末可具有约0.1至1、约0.2至0.8、约0.3至0.7、约0.4至0.6、约0.5、或约0.51的振实密度。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的振实密度小于约0.75、约0.7、约0.65、约0.6、约0.55、约0.53、约0.51、约0.5。此外,经高温焙烧的BN粉末可具有约0.5至2、约0.75至1.5、约0.75至1.25、约0.9至1.1、约1、或约1.1的堆积密度。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的堆积密度小于约2、约1.5、约1.25、约1.2、约1.15或约1.1。

[0038] 经高温焙烧的BN粉末也可具有初始氧含量。通常,氧含量小于约1wt%、约0.75wt%、约0.5wt%、约0.25wt%、约0.2wt%、约0.15wt%或约0.1wt%。在一些实施例中,氧含量为约0.01wt%至0.5wt%、约0.01wt%至0.25wt%、约0.01wt%至0.2wt%、约0.01wt%至0.1wt%。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的氧含量可为约0.2wt%。初始氧也可作为 B_2O_3 的形式。经高温焙烧的BN粉末的 B_2O_3 含量可小于约0.2wt%、约0.15wt%、约0.1wt%或约0.05wt%或约0.025wt%。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的 B_2O_3 含量可为约0.001wt%至0.1wt%、约0.005wt%至0.1wt%、约0.01wt%至0.05wt%或约0.02wt%。经高温焙烧的BN粉末可包括杂质。例如,这些杂质可包括碱元素、碱土元素或它们的组合。这些元素可在热管理应用中产生离子导电性,并且阻碍陶瓷的烧结。然而,这些混合的杂质可为小于约2000ppm、约1500ppm、约1000ppm或约500ppm的经高温焙烧的BN粉末。

[0039] 经高温焙烧的BN粉末也可多孔隙的。多孔性可提供一致性,使得最终BN- B_2O_3 粉末准备好压制。对于热管理应用,多孔的粉末可在给定的重量负载下提供较高体积分数,继而可在某个重量分数下提供较高热导率。对于氧传感器应用,多孔性可实现更好的压制能力。经高温焙烧的BN粉末可具有约30%至80%、约40%至70%、约40%至60%、约50%至60%或约55%的开口孔隙率。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的孔隙率小于约90%、约80%、约75%、约70%、约65%、约60%、约57%、约55%、约53%、约50%、约45%、约40%、约35%或约30%。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末的孔隙率大于约90%、约80%、约75%、约70%、约65%、约60%、约57%、约55%、约53%、约50%、约45%、约40%、约35%或约30%。

[0040] 经高温焙烧的BN粉末也可球形形状。粉末的球形性质可改善粉末的包装。通过增加粉末装载,可达到热导率的增大。经高温焙烧的BN粉末可具有大于约0.5、约0.75、约0.8、约0.85、约0.90或约0.95的球形度。

[0041] 此外,经高温焙烧的BN粉末可具有优异的流动性。流动性的改善可提高压制部件的质量,因而改善压制部件的不透气性。如上所述,后续的BN-B₂O₃粉末随后可易于装载并压制在模具中。经高温焙烧的BN粉末可具有25克粉末约20秒至120秒、约30秒至110秒、约40秒至100秒、约40秒至90秒、约40秒至80秒、约45秒至75秒或约50秒至70秒的流动性。相比于经高温焙烧的BN粉末,原始BN粉末可能不是可流动的。在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末为由圣戈班(Saint-Gobain)商业制备的PCTL7MHF。

[0042] 在一些实施例中,经高温焙烧的BN粉末可在氧化热处理之前与其他添加剂混合。这些添加剂可包括过渡金属、镧系元素、放射性元素、后过渡金属、类金属、其他非金属及其氢氧化物、氧化物或它们的组合。例如,勃姆石、氧化铝或氧化钇可在氧化热处理之前添加到经高温焙烧的BN粉末。这些添加剂可以约0.01wt%至5wt%、约0.05wt%至1wt%或约0.1wt%至0.5wt%的经高温焙烧BN粉末和添加剂的组合的量添加到经高温焙烧的BN粉末。在一些实施例中,添加剂可以至多约5wt%、约3wt%、约1wt%、约0.75wt%或约0.5wt%添加剂的经高温焙烧BN粉末和添加剂的组合的量添加到经高温焙烧的BN粉末。

[0043] 热处理BN粉末以形成BN-B₂O₃粉末

[0044] 申请人已开发出在特定条件下焙烧上述BN粉末可形成具有低磨损(即,高耐磨性)、高强度、良好的流动性能、高抗水合性和低离子导电性的BN-B₂O₃粉末。如上所述,BN粉末可包括微量的B₂O₃。然而,该量可能太低以至于不能为粉末提供先前描述的益处。相反,粉末的目标氧化硼含量为约1wt%至10wt%、约1wt%至6wt%、约1wt%至5wt%、约2wt%至6wt%、约2wt%至5wt%、约3wt%至6wt%、或约3wt%至5wt%。如果氧化硼含量低于目标氧化硼含量,则BN-B₂O₃粉末在热管理应用中可具有低耐磨性、低强度、较高粘度以及较低的热导率。如果氧化硼含量高于目标氧化硼含量,则当在热管理应用中使用BN-B₂O₃粉末时,热导率将降低并且BN-B₂O₃粉末可显示出较高的离子导电性和抗水合性(因此当加入聚合物时,降低体积电阻率)。

[0045] 当在氧传感器中使用,低氧化硼含量可导致在传感器烧结时的不良致密性,从而形成具有低不透气性的传感器以及烧结传感器的低机械性能。高于目标氧化硼含量的高氧化硼含量也可导致不良包装/粉末装载和不良压性,从而降低烧结部件的机械性能。

[0046] 为了获得粉末的目标氧化硼含量,申请人开发了热处理方法以氧化上述BN粉末。如上所述,BN-B₂O₃粉末可包括约90wt%至99wt%、约94wt%至99wt%、约95wt%至99wt%、约94wt%至99wt%、约94wt%至98wt%、约95wt%至98wt%、约95wt%至97wt%的氮化硼。此外,BN-B₂O₃粉末的结构组分可包括至少约90%、约94%、约95%、约96%、约97%、约98%或约99%的氮化硼(基于所有结晶相的总重量)。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可包括如上所述的添加剂。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可包括约0.01wt%至5wt%、约0.05wt%至1wt%或约0.1wt%至0.5wt%的添加剂。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可包括至多约5wt%、约3wt%、约1wt%、约0.75wt%或约0.5wt%的添加剂。

[0047] 可在BN粉末的氧化热处理中使用的各种装置包括回转窑、马弗炉、升降窑或推板窑等。虽然各种装置可用于热处理BN粉末,但存在氧化热处理的主要组分。这些主要组分可包括例如在氧化热处理中氧的分压、氧化热处理中水的分压、氧化热处理的BN粉床高度,以及温度(在保持时间),包括加热速率和氧化热处理的冷却速率。如前所述,由于各种竞争反应途径,BN的控制氧化是困难的。因此,氧化热处理的主要组分可使BN粉末氧化成目标氧化

硼含量,并且使氧化硼含量在冷却至室温后保持在最终BN-B₂O₃粉末中。

[0048] 在氧化热处理中氧的分压可直接影响BN粉末的氧化的量。没有足够的氧,BN粉末不能变成氧化的。因此,在氧化热处理中氧的分压可为至少约50Pa、至少约75Pa、至少约90Pa、至少约100Pa。低于这些分压,可发生不充分氧化。在一些实施例中,在氧化热处理中氧的分压可在约100Pa至10⁵Pa之间。在一些实施例中,氧化热处理的大气环境可为纯氧。

[0049] 如前所述,在氧化热处理中水的分压可导致可汽化的氢氧化物在BN粉末中的形成,从而耗减获得的BN-B₂O₃粉末的量。如上所述,在氧化热处理中水的分压可为至多约2000Pa、约1500Pa、约1250Pa或约1000Pa。高于这些分压,可发生大量水合。在一些实施例中,在氧化热处理中水的分压可为约1Pa至1000Pa。在一些实施例中,氧化热处理的大气环境为环境大气条件(即,空气)。

[0050] 在氧化热处理中使用的BN粉床高度可对BN-B₂O₃粉末内的B₂O₃均质性起重要作用。如上所述,先前试图形成BN-B₂O₃包括使用与粉碎的B₂O₃混合的BN粉末。与粉碎的B₂O₃混合的BN粉末当在氧传感器中使用具有不令人满意的性能。如果床高度太厚/太高,则床表面处的B₂O₃含量可能与床底部处的B₂O₃含量不同。在氧化热处理中使用的BN粉床高度可至多约10cm、约8cm、约5cm、约2.5cm、约1cm、约0.635cm或约0.5cm。

[0051] 氧化热处理的温度也可直接影响在形成的BN-B₂O₃粉末内的B₂O₃。例如,如果温度过高,即使具有低湿度,BN粉末仍可形成氢氧化物并且挥发。应用于氧化热处理中的BN粉末的温度可为约800℃至1200℃、约900℃至1100℃、约1000℃至1100℃、约1025℃至1075℃或约1050℃。如果温度过低,则在实际时间范围(例如,天)内可能不发生明显氧化。如果温度过高,则氧化可为不可控制的(即,灾难性氧化)。在一些实施例中,在氧化热处理中应用于BN粉末的温度小于约1200℃、约1175℃、约1150℃、约1125℃、约1100℃、约1090℃、约1080℃、约1070℃、约1060℃、约1055℃、约1050℃、约1045℃、约1040℃、约1030℃、约1020℃、约1010℃、约1000℃、约975℃、约950℃、约925℃、约900℃、约875℃、约850℃、约825℃或约800℃。在一些实施例中,应用于BN粉末的温度大于约800℃、约850℃、约875℃、约900℃、约925℃、约950℃、约975℃、约1000℃、约1010℃、约1020℃、约1030℃、约1040℃、约1045℃、约1050℃、约1055℃、约1060℃、约1070℃、约1080℃、约1090℃、约1100℃、约1125℃、约1150℃或约1175℃。

[0052] 在该温度下的保持时间可为约5分钟至5小时、约30分钟至约5小时或约1小时至5小时。在一些实施例中,在该温度下的保持时间为约0.25小时、约0.5小时、约1小时、约2小时、约3小时、约4小时或约5小时。在一些实施例中,在该温度下的保持时间小于约0.25小时、约0.5小时、约1小时、约2小时、约3小时、约4小时或约5小时。获得这些温度的加热速率可为约25℃/hr至1000℃/hr、约50℃/hr至750℃/hr、约100℃/hr至600℃/hr、约100℃/hr至500℃/hr或约300℃/hr至500℃/hr。在一些实施例中,获得这些温度的加热速率可为约100℃/hr、200℃/hr、300℃/hr、400℃/hr、500℃/hr或600℃/hr。在一些实施例中,BN粉末可在热处理装置中,同时装置被加热以获得设置的保持温度。

[0053] 在保持BN粉末在指定温度下持续该保持时间后,氧化粉末可在约100℃/hr至500℃/hr、约200℃/hr至400℃/hr、约250℃/hr至350℃/hr或约300℃/hr的速率下冷却。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末被冷却至室温。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末被冷却至室温,同时保持在热处理装置中。

[0054] 烧失量是1克粉末在500℃空气中煅烧1小时前后重量的差值。因此,烧失量可确定氧化硼是否已水合,因为当水从水合氧化硼中释放时发生重量损失。当BN粉末受到氧化热处理时,在500℃下的烧失量可小于约5wt.%、约3wt.%、约2wt.%、约1wt.%、约0.5wt.%或约0.1wt.%。

[0055] BN-B₂O₃粉末当相比于其他BN粉末时,可具有相对低的表面积。例如,BN-B₂O₃粉末的表面积可为约1m²/g至20m²/g、1m²/g至10m²/g、约1m²/g至5m²/g、约2m²/g至5m²/g、约2m²/g至4m²/g或约3m²/g至4m²/g。在热管理应用中,低表面积可导致低树脂吸收和较低粘度。对于氧传感器,较低表面积可提供更好的压制能力(即,压制致密物没有分层)。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末的表面积可为约3m²/g。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末的表面积可小于约10m²/g、约7m²/g、约5m²/g或约4m²/g。

[0056] BN-B₂O₃粉末可具有约1微米至50微米、约2微米至40微米、约5微米至30微米、约7微米至20微米或约10微米的小板块直径。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可具有小于约50微米、约40微米、约30微米、约25微米、约20微米、约15微米、约12微米或约10微米的小板块直径。此外,BN-B₂O₃粉末的单独颗粒可被聚集以形成聚集体,该聚集体具有约25微米至200微米、约50微米至150微米、约75微米至125微米、约90微米至110微米或约100微米的尺寸。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末的单独颗粒可被聚集以形成聚集体,该聚集体具有小于约500微米、约400微米、约300微米、约250微米、约200微米、约150微米、约125微米、约110微米、约100微米、约90微米、约75微米、约50微米、约25微米的尺寸。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可过筛,使得仅使用一定尺寸的粉末。

[0057] BN-B₂O₃粉末也可为多孔的。多孔性可提供一致性,使得BN-B₂O₃粉末准备好压制。对于热管理应用,多孔的粉末可在给定的重量负载下提供较高体积分数,继而可在某个重量分数下提供较高热导率。对于氧传感器应用,多孔性可实现更好的压制能力。BN-B₂O₃粉末可具有约30%至80%、约40%至70%、约40%至60%、约50%至60%或约55%的开口孔隙率。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末的孔隙率小于约90%、约80%、约75%、约70%、约65%、约60%、约57%、约55%、约53%、约50%、约45%、约40%、约35%或约30%。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末的孔隙率大于约90%、约80%、约75%、约70%、约65%、约60%、约57%、约55%、约53%、约50%、约45%、约40%、约35%或约30%。

[0058] BN-B₂O₃粉末也可为球形形状。粉末的球形性质可改善粉末的包装。通过增加粉末装载,可达到热导率的增大。BN-B₂O₃粉末可具有大于约0.5、约0.75、约0.8、约0.85、约0.90或约0.95的球形度。

[0059] 此外,BN-B₂O₃粉末可具有优异的流动性。流动性的改善可提高压制部件的质量,因而改善压制部件的不透气性。如上所述,后续的BN-B₂O₃粉末可易于装载并压制在模具中。BN-B₂O₃粉末可具有25克粉末约20秒至120秒、约30秒至110秒、约40秒至100秒、约40秒至90秒、约40秒至80秒、约45秒至75秒或约50秒至70秒的流动性。如上所述,BN-B₂O₃粉末可易于装载并压制在模具中。

[0060] BN-B₂O₃粉末的化学组分可包括元素硼、元素氮、元素氧和另外的元素组分。这些另外的元素组分可包括添加剂或在整个BN-B₂O₃粉末制备过程中可能已形成的任何杂质。例如,这些杂质可包括碱元素、碱土元素或它们的组合。BN-B₂O₃粉末的氧重量百分数可为约0.5%至10%、约1%至10%、约1%至8%、约1%至7%、约1%至6%、或约1%至5%。BN-B₂O₃

粉末的硼重量百分数可为约30%至60%、约35%至55%、约40%至50%、约40%至45%、约41%至45%或约41%至44%。BN-B₂O₃粉末的氮重量百分数可为约35%至70%、约40%至65%、约45%至55%或约48%至54%。BN-B₂O₃粉末的氮重量百分数可为约35%至70%、约40%至65%、约45%至55%或约48%至54%。BN-B₂O₃粉末中的杂质的重量百分数可小于约5%、3%、1%、0.5%或0.1%。在一些实施例中,这些混合的杂质可为小于约2000ppm、约1500ppm、约1000ppm或约500ppm的BN-B₂O₃粉末。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可包括小于约5%、3%、1%、0.5%或0.1%的羟基基团。羟基基团可包括水、硼酸或它们的组合。这些羟基基团可蒸发并且因此减少BN-B₂O₃粉末的总量。在一些实施例中,BN-B₂O₃粉末可呈其无水的形式。

[0061] BN-B₂O₃粉末中的氧可在整个粉末中均匀地分布。氧均质性指数可为至少约100、约500或约1000。

[0062] BN-B₂O₃粉末的磨损率可指粉末能够经受分解成细颗粒的程度。BN-B₂O₃粉末的磨损率可小于约25%、约20%、约15%、约10%、约5%或约1%。如果BN-B₂O₃粉末的磨损率大于这些范围,则在热管理应用中可能存在不稳定的流变性、高粘度和低导热性,并且在气体传感器应用中,可能存在搬运期间颗粒破碎、不良流动性、不良压制能力和不良气体渗透性。

[0063] 本文所公开的BN-B₂O₃粉末可用于多种应用中。例如,BN-B₂O₃粉末可用于热管理应用(例如,用作热固性(例如,硅树脂、环氧树脂等)聚合物基体中的填料、热塑性塑料(例如,聚碳酸酯、PTFE、PA、PEEK等)、弹性体等)、电绝缘应用、耐腐蚀应用、塑料添加剂、抛光应用和润滑剂应用等。在热管理中使用粉末作为填料所面临的一些挑战是影响热导率的耐磨性,以及影响化合物稳定性的吸水率和离子导电性。然而,本文所公开的BN-B₂O₃粉末可具有低磨损、高强度、良好的流动性能、高抗水合性和低离子导电性。例如,使用本文所公开的BN-B₂O₃粉末制造的膜的体积电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)可大于约 10^{13} 、约 5×10^{13} 、约 10^{14} 、约 5×10^{14} 或约 10^{15} 。此外,使用本文所公开的BN-B₂O₃粉末制造的膜的热导率(W/m.K)可为约1至10、约1至5、约1.5至5、约2至4、约2.5至3.5、约2至3或约3。

[0064] 此外,本文所公开的BN-B₂O₃粉末可用作喂料以制造陶瓷化合物。本文所公开的可流动的BN-B₂O₃粉末可被压制以形成陶瓷化合物。例如,可将粉末压制以形成气体传感器的一部分,诸如申请号DE201410222365中所公开的气体传感器的密封件,该文献全文以引用方式并入本文。先前的传感器是由氮化硼的大、热的压坯加工而成的。氮化硼压坯中的氧化硼改善不透性,并且有助于传感器的抗热震性。加工的BN构成氧传感器中的几层之一。因此,在它被加工后,它可与其他组分组装并烧结。遗憾的是,热压大块并且将它们切削加工下来是昂贵且低效的过程。相比于先前的传感器,本文所公开的BN-B₂O₃粉末可准备好通过陶瓷处理器压制成多种形状,而不依靠加工以形成所期望的形状。

[0065] 实施例

[0066] 以下从1至50连续编号的实施例提供了本文所述的各种实施例。

[0067] 实施例1:一种粉末,包含:90wt%至99wt%的氮化硼;以及1wt%至10wt%的氧化硼,其中所述粉末具有30%至70%的开口孔隙率。

[0068] 实施例2:根据实施例1所述的粉末,其中所述氧化硼占所述粉末的2wt%至6wt%。

[0069] 实施例3:根据实施例1至2中任一项所述的粉末,其中所述粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

- [0070] 实施例4:根据实施例3所述的粉末,其中所述粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0071] 实施例5:根据实施例1至4中任一项所述的粉末,其中所述粉末的所述开口孔隙率为40%至60%。
- [0072] 实施例6:根据实施例1至5中任一项所述的粉末,其中所述氧化硼在粉末中均匀地分布。
- [0073] 实施例7:根据实施例6所述的粉末,其中所述粉末的氧均质性指数大于100。
- [0074] 实施例8:根据实施例1至7中任一项所述的粉末,其中所述粉末的球形度为至少高于0.5。
- [0075] 实施例9:根据实施例8所述的粉末,其中所述粉末的球形度为至少高于0.8。
- [0076] 实施例10:根据实施例1至9中任一项所述的粉末,其中所述粉末包含40wt%至45wt%的元素硼、45wt%至55wt%的元素氮以及1wt%至10wt%的元素氧。
- [0077] 实施例11:根据实施例10所述的粉末,其中所述粉末包含41wt%至45wt%的元素硼、48wt%至54wt%的元素氮以及1wt%至6wt%的元素氧。
- [0078] 实施例12:根据实施例1至11中任一项所述的粉末,其中所述粉末包含小于5wt%的杂质。
- [0079] 实施例13:根据实施例12所述的粉末,其中所述粉末包含小于0.1wt%的杂质。
- [0080] 实施例13A:根据实施例12至13所述的粉末,其中所述杂质包括碱元素、碱土元素或它们的组合。
- [0081] 实施例14:根据实施例1至13中任一项所述的粉末,其中所述粉末聚集体的平均尺寸为30微米至300微米。
- [0082] 实施例15:根据实施例14所述的粉末,其中所述聚集体的平均尺寸为50微米至250微米。
- [0083] 实施例16:一种包括根据实施例1至15所述的粉末的聚合物基体。
- [0084] 实施例17:一种包括根据实施例1至15所述的粉末的陶瓷材料。
- [0085] 实施例18:根据实施例17所述的陶瓷材料,其中所述粉末被压制以形成陶瓷材料。
- [0086] 实施例19:一种形成BN-B₂O₃粉末的方法,包括:在800°C至1200°C的温度下热处理经高温焙烧的氮化硼(BN)粉末1小时至5小时的时段。
- [0087] 实施例20:根据实施例19所述的方法,其中热处理的大气环境具有至少100Pa的氧分压和至多1000Pa的水分压。
- [0088] 实施例21:根据实施例19至20中任一项所述的方法,其中热处理还包括以100°C/hr至500°C/hr的速率加热经高温焙烧的BN粉末,直到达到温度。
- [0089] 实施例22:根据实施例19至21中任一项所述的方法,还包括以200°C/hr至400°C/hr的速率冷却所述形成的BN-B₂O₃粉末。
- [0090] 实施例23:根据实施例19至22中任一项所述的方法,其中所述热处理发生在回转窑、马弗炉、升降窑、箱式炉或推板窑中。
- [0091] 实施例24:根据实施例23所述的方法,其中粉床高度低于至少5cm。
- [0092] 实施例25:根据实施例24所述的方法,其中所述粉床高度低于至少1cm。
- [0093] 实施例26:根据实施例19至25中任一项所述的方法,其中在热处理期间500°C下烧失量小于1wt%。

- [0094] 实施例27:根据实施例19至26中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末包含小于1wt%的氧。
- [0095] 实施例28:根据实施例19至27中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末包含小于0.1wt%的氧化硼。
- [0096] 实施例29:根据实施例19至28中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0097] 实施例30:根据实施例29所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0098] 实施例31:根据实施例19至30中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有30%至70%的孔隙率。
- [0099] 实施例32:根据实施例31所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有40%至60%的孔隙率。
- [0100] 实施例33:根据实施例19至32中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有高于0.5的球形度。
- [0101] 实施例34:根据实施例33所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末具有高于0.8的球形度。
- [0102] 实施例35:根据实施例19至34中任一项所述的方法,其中所述经高温焙烧的BN粉末为由圣戈班商业制备的PCTL7MHF。
- [0103] 实施例36:根据实施例19至35中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含90wt%至99wt%的氮化硼以及1wt%至10wt%的氧化硼。
- [0104] 实施例37:根据实施例36所述的方法,其中所述氧化硼占所述BN-B₂O₃粉末的2wt%至6wt%。
- [0105] 实施例38:根据实施例19至37中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0106] 实施例39:根据实施例38所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
- [0107] 实施例40:根据实施例19至39中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末的所述开口孔隙率为40%至60%。
- [0108] 实施例41:根据实施例36至40中任一项所述的方法,其中所述氧化硼在BN-B₂O₃粉末中均匀地分布。
- [0109] 实施例42:根据实施例41所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末的氧均质性指数大于100。
- [0110] 实施例43:根据实施例19至42中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末的球形度为至少高于0.5。
- [0111] 实施例44:根据实施例43所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末的球形度为至少高于0.8。
- [0112] 实施例45:根据实施例19至44中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含40wt%至45wt%的元素硼、45wt%至55wt%的元素氮以及1wt%至10wt%的元素氧。
- [0113] 实施例46:根据实施例45所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含41wt%至45wt%

的元素硼、48wt%至54wt%的元素氮以及1wt%至5wt%的元素氧。

[0114] 实施例47:根据实施例36至46中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含小于5wt%的杂质。

[0115] 实施例48:根据实施例47所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末包含小于0.1wt%的杂质。

[0116] 实施例49:根据实施例19至48中任一项所述的方法,其中所述BN-B₂O₃粉末聚集体的平均尺寸为30微米至300微米。

[0117] 实施例50:根据实施例49所述的方法,其中所述聚集体的平均尺寸为50微米至150微米。

[0118] 实例

[0119] 回转窑

[0120] 针对BN粉末的受控氧化的初始测试使用旋转管炉。旋转管炉为SiC, 3' ID管,其具有振动板给料系统,并且根据材料腐蚀性具有1500°C至1700°C的温度极限。测试的旋转速度为1rpm至3rpm并且测试倾斜度为1°至2°。已编程的旋转管的停留温度为900°C至1150°C。由圣戈班商业制备的PCTL7MHF BN粉末通过管炉连续进料(进料量变化)到另一端处的收集部。图1是BN粉末流过回转窑的热区的图片。在整个氧化热处理过程中,BN粉末被吹到空气中或粘附至管,从而发生BN粉末的损失。此外,管中BN粉末的量由给料系统大致保持,而不管焙烧的总量。在BN粉末完成其氧化热处理后,将获得的BN-B₂O₃粉末充分混合,并且针对氧和B₂O₃含量,测试2g样品。

[0121] 下表2包含在温度和时间依赖于使用回转窑制备的BN-B₂O₃粉末氧含量的映射期间生成的数据。

[0122] 表2

[0123]

温度 (°C)	倾斜度 (°)	旋转 (rpm)	停留时间 (min)	氧 (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%, 计算的)
900	2	3	15	0.077	0.109

[0124]

950	2	1	30	0.075	0.106
950	1	1	45	0.106	0.151
1050	1	1	45	0.26	0.368
1062	1	1	45	5.480	7.782
1150	1	1	45	48.9	69.44

[0125] 如表2所示,回转窑炉不具有足够的尺寸以接受在900°C至1050°C的温度范围内足够的停留时间,使B₂O₃ wt%在BN-B₂O₃粉末的2wt%至6wt%内。需注意,当炉的温度高于1050°C时,氧含量存在峰值。

[0126] 马弗炉

[0127] 马弗炉(图2)也被测试作为用于BN粉末的受控氧化的焙烧容器。马弗炉被编程,使得热梯度被设定成从室温到1050℃(或其他期望的温度)10℃/min并且保持/停留时间被设定。通过将10g的PCTL7MHF BN粉末倒入坩锅中并且轻轻地摇动以使粉末均匀地铺展,使坩锅(图3)装载有由圣戈班商业制备的粉末。然后,坩锅装载到马弗炉中,并且发起热处理程序。在保持/停留时间后,允许粉末在炉中自由冷却回室温。冷却后,移除坩锅,并且充分混合BN-B₂O₃粉末。针对氧和B₂O₃含量,测试两克BN-B₂O₃粉末。

[0128] 下表3包含在温度和时间依赖于使用马弗炉制备的BN-B₂O₃粉末氧含量的映射期间生成的数据。

[0129] 表3

温度 (°C)	停留时间 (小时)	氧 (wt%)	B ₂ O ₃ (wt%, 计算的)
950	1	0.427	0.61
[0130] 950	5	2.680	3.81
950	15	8.11	11.52
1050	0.45	1.35	1.92
1050	1	6.79	9.64
1050	5	23.5	33.37
[0131] 1050	15	56.7	80.51

[0132] 升降炉

[0133] 受控氧化过程也在升降炉(图4A-4B)上测试,其中可引入BN粉末到预热环境,以确保快速加热和冷却。将升降炉编程为1050℃的最终保持温度。匣钵(图5)装载有由圣戈班商业制备的100g的PCTL7MHF BN粉末。匣钵填充有BN粉末,然后粉床变平,使得厚度均匀并且具有约1/4”的床高度。使用钳子和耐热PPE,匣钵提升到升降窑床。然后,窑床被升高以关闭炉,BN粉末置于热区中。然后,BN粉末在指定的时间内保持在该温度下。在保持时间结束后,降低窑床,并且移除匣钵。移除前,冷却匣钵直到冷却到足以处理。冷却后,BN-B₂O₃粉末充分混合。针对氧和B₂O₃含量,测试两克BN-B₂O₃粉末。

[0134] 下表4包含由使用升降炉制备的BN-B₂O₃粉末生成的数据。

[0135] 表4

温度 (°C)	时间 (hr)	氧 (wt%)	B ₂ O ₃ (wt% , 计算的)	B ₂ O ₃ (wt% , 实际的)
1050	0.9	1.51	2.14	1.71
1050	1	1.49	2.12	1.6
1050	1.1	2.53	3.59	3.27
1050	1.15	3.65	5.18	4.45
1050	1.15	3.04	4.32	2.92
1050	1.2	2.33	3.31	3.1
1050	1.25	3.25	4.62	3.83
1050	1.29	1.82	2.58	1.67
1050	1.3	4.55	6.46	5.22
1050	1.4	5.15	7.31	6.96
1050	1.5	6.2	8.80	8.56

[0137] 图6是在升降窑中1050°C的温度下焙烧的作为时间函数的B₂O₃含量图。如图6所示，B₂O₃含量示出了作为时间函数的微指数增长趋势。

[0138] 比较例1

[0139] 在球磨机中，稳定的氮化硼粉末在干燥条件下被粉碎，使得它具有3微米的中等尺寸，该氮化硼粉末具有按重量计7%的氧含量以及按重量计小于1%的除氧之外元素的含量。然后，粉碎的粉末通过筛子过筛，该筛子具有80微米的网孔开口，然后在200MPa的压力下使用等静压机以具有50mm直径丸粒的形式被压制。丸粒的相对密度等于50%。然后，丸粒借助于辊磨机粉碎并且过筛至150微米和至50微米。然后，粉碎的丸粒在升降炉中氮下循环中经受热处理，该循环具有100°C/h至1500°C的加热速率、在该温度下2小时的保持时间，以及300°C/h的下降速率。最后，比较例1的粉末被过筛，以便使粒度范围保持在50μm和150μm之间。

[0140] 比较例2

[0141] 比较例2的粉末为由圣戈班商业制备的PCTL7MHF BN粉末。

[0142] 比较例3

[0143] 由圣戈班商业制备的PCTL7MHF BN粉末在升降炉中静电空气下循环中经受热处理，该循环具有300°C/h至1500°C的加热速率、在该温度下1小时的保持时间，以及300°C/h的下降速率。粉床高度为1cm。最后，比较例3的粉末被过筛，以便使粒度范围保持在50μm和150μm之间。

[0144] 实例4

[0145] 由圣戈班商业制备的PCTL20MHF BN粉末在升降炉中静电空气下循环中经受热处

理,该循环具有300°C/h至1000°C的加热速率、在该温度下1小时的保持时间,以及300°C/h的下降速率。粉床高度为1cm。最后,实例4的粉末被过筛,以便使粒度范围保持在50 μm 和150 μm 之间。

[0146] 实例5

[0147] 由圣戈班商业制备的PCTL7MHF BN粉末在升降炉中静电空气下循环中经受热处理,该循环具有300°C/h至1100°C的加热速率、在该温度下1小时的保持时间,以及300°C/h的下降速率。粉床高度为1cm。最后,实例5的粉末被过筛,以便使粒度范围保持在50 μm 和150 μm 之间。图7A至7G是实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的扫描电镜(SEM)图像。图8A是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的氧含量的EDS映射图像。图8B是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的碳、氮、硼和氧含量的EDS映射图像。图8C是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的硼含量的EDS映射图像。图8D是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的氮含量的EDS映射图像。

[0148] 下表5包括比较例1至3和实施例4至5的粉末的特性。

[0149] 表5

[0150]

实例	1	2	3	4	5
B (%)	42	44	40	44	44
N (%)	51	56	40	53	51
O (%)	5	<0.1	20	3	5
氧均质性指数	100	不适用	20	不适用	100
其他元素 (%)	2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
在 500°C (%) 下的烧 失量	3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
六边形氮化硼	100	100	100	100	100
球形度	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85
比表面积 (m ² /g)	30	3	1.5	3	3
开口孔隙率 (%)	70	55	45	55	55
平均聚集尺寸 (μm)	120	120	120	120	120

[0151] 然后,比较例1至3和实施例4至5的BN-B₂O₃粉末在由迈图高新材料(Momentive Performance Materials)商业制备的TSE3033硅树脂类型的聚合物基体中用作填料。每种粉末在环境温度下由VMI市售的Rayneri VMI Turbotest搅拌器中以每分钟200转的旋转速度分散在TSE3033硅树脂中(树脂的两个部分A和B以按重量计相同的量混合)。基于TSE3033硅树脂的重量和粉末的重量之和,引入粉末的重量等于40%。然后,获得的每种混合物被铸造,以便获得具有5mm厚度的膜。然后将膜在100°C的温度下加热2小时的时间段。下表6中包括对每种膜的热导率和体积电阻率进行测量的结果。

[0152] 表6

[0153]

实例	O (%)	在 500°C (%) 下的 LOI	SSA (m ² /g)	开口 孔隙 率 (%)	水接触 角 (°)	磨损 (%)	体积电阻 率 (Ω.cm)	热导率 (W/m.K)
1	5	3	30	70	不可用	100	10 ¹²	0.4
2	<0.1	<0.1	3	55	95	40	10 ¹⁴	0.9
3	20	<0.1	1.5	45	55	5	10 ¹³	0.5
4	3	<0.1	3	55	不可用	10	10 ¹⁴	1.4
5	5	<0.1	3	55	不可用	10	10 ¹⁴	1.3

[0154] 测试方法

[0155] 除非本文另外指明, 否则对上述说明书中的以下特性和所附权利要求书中的任一者的提及是指使用以下测试获得的值:

[0156] 化学组分可通常通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测量。元素N和O也可使用LECO系列TC 436DR装置测量, 并且元素C也可通过LECO系列SC 144DR装置测量。

[0157] 氧化硼含量可通常通过Karl-Fischer滴定使用甘露糖醇测量。此外, 氧化硼含量可通过氧含量乘以1.45来计算以便说明氧化硼中的三个氧。

[0158] 结构组分可通过X射线衍射和Rietveld精修获得。

[0159] 比表面积可通过在77K处的氮吸附使用由Micromeritics公司商业制造的Tristar II装置测量。

[0160] 水接触角可在压制部件上测量。压制部件可通过在200Mpa下单向压制8g粉末制得。压制部件上的水滴的接触角可通过由Dyne Technology商业制造的DyneX CAM光学张力计测量。在一些实施例中, 本文所公开的压制的BN-B₂O₃粉末的水接触角可低于或等于约90°、约80°、约70°、约60°、约50°或约40°。在一些实施例中, 本文所公开的压制的BN-B₂O₃粉末的水接触角可为约大于或等于约10°、约20°或约30°。在一些实施例中, 本文所公开的压制的BN-B₂O₃粉末的水接触角可为约10°至90°、约20°至80°、或约30°至70°。

[0161] 氧均质性指数可在聚集体的抛光部分上测量, 该聚集体被模制成环氧树脂并且在5.0kV和10.0kV之间的电压下, 利用3mm至7mm之间的工作距离, 使用Zeiss Merlin SEM-EDS观察样品, 以创建氧映射的图像以供分析。图像特征包括500微米的图像宽度和1024像素x768像素的分辨率。氧EDS映射以使聚合物树脂、第二相(氮化硼)与第三相材料(例如氧化硼)之间的对比度最大化的方式进行, 使得第二相的晶粒比树脂深, 并且树脂比第三相深。使用合适的图像分析软件, 诸如购自NIH的ImageJ 1.48v, 裁切图像以去除任何标签, 并且调节图像以增加第三相的明度, 从而有利于仅选择与第三相相关联的明亮物质。使用图像分析软件以改变图像至二元图像(即, 黑和白)。使用分析软件, 诸如ImageJ, 利用以下方法定量图像统计值: 步骤1) 使用ImageJ中的Analyze进程; 步骤2) 使用ImageJ中的“Analyze Particles”, 并且使用设置, 如尺寸 (pixel²): 0-无穷大和环状: 0-1; 步骤3) 比较从输出计

算的面积。应当理解,可以分析随机选择的多个图像。例如,本文提供的值可由样品的随机选择的至少5个不同的SEM图像计算。氧均质性指数由图像的总面积之间的比率给出,其基于EDS-SEM图像的500微米的总宽度并且使用上述指出的分辨率(1024x768)和第三相面积(以像素为单位)。图8A是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的氧含量的EDS映射图像。图8B是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的碳、氮、硼和氧含量的EDS映射图像。图8C是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的硼含量的EDS映射图像。图8D是显示实例5的BN-B₂O₃粉末的横截面的氮含量的EDS映射图像。

[0162] 球形度可以通过手动或自动观察粉末的照片来测量,例如使用由Malvern商业制造的Morphologi® G3S装置或由Retsch technologies商业制造的CamSizer装置。此类装置还可使得可能测定粉末的平均球形度。

[0163] 粉末孔隙度可通过压汞法根据标准ISO 15901-1评估。

[0164] 粉末的磨损率可使用以下测试来估计:将穿过具有500μm开口的筛的网孔开口,并且不穿过具有150μm开口的筛的网孔开口的20g粉末放置在密闭的尼龙容器中,使得粉末占据容器的体积的45%。然后该容器以20rpm的旋转速度在震击器中搅动120分钟。测试之后,测定穿过具有150μm开口的筛的网孔开口的颗粒的重量。穿过的颗粒对应于该测试中产生的细颗粒的量。该生成的细颗粒的量或“磨损率”表示为测试之前的粉末的重量的百分比。在测试期间生成的细颗粒的量越大,粉末的磨损率越高。

[0165] (“通过平面的”)热导率可利用通过平面的热扩散率、密度和热容量的乘积确定。热扩散率可根据标准ASTM C-518使用热流方法测量。热扩散率垂直于聚合物层测量(即,通过平面的热扩散率)。聚合物的热容量可通过差示扫描量热法使用Netzsch热天平测量。密度可通过氦测比重法测量。

[0166] 振实密度可根据ISO 23145-1:2007测量。

[0167] 堆密度可通过压汞法测量(体积质量考虑低于1微米的孔隙度)。

[0168] 流动性可根据ISO 14629:2012测量。

[0169] 体积电阻率可根据ASTM D257测量。

[0170] 本专利申请公开了本发明文本和附图中的若干数值范围。所公开的数值范围固有地支持所公开的数值范围内的任何范围或值,包括端值(即使精确的范围限值在本说明书中未逐字陈述),因为本公开可在整个公开的数值范围内实践。

[0171] 呈现上述具体实施方式以允许本领域的技术人员制备和使用本公开,并且在具体的应用和其要求的范围内提供。对优选的实施例进行各种修改将对于本领域的技术人员是显而易见的,并且本文所限定的一般原理可应用于其他实施例和应用,而不脱离本公开的实质和范围。因此,本公开不旨在限于所示的实施例,但将符合与本文所公开的原理和特征一致的最广泛的范围。最后,本申请中所涉及的专利和出版物的整个公开据此以引用方式并入本文。

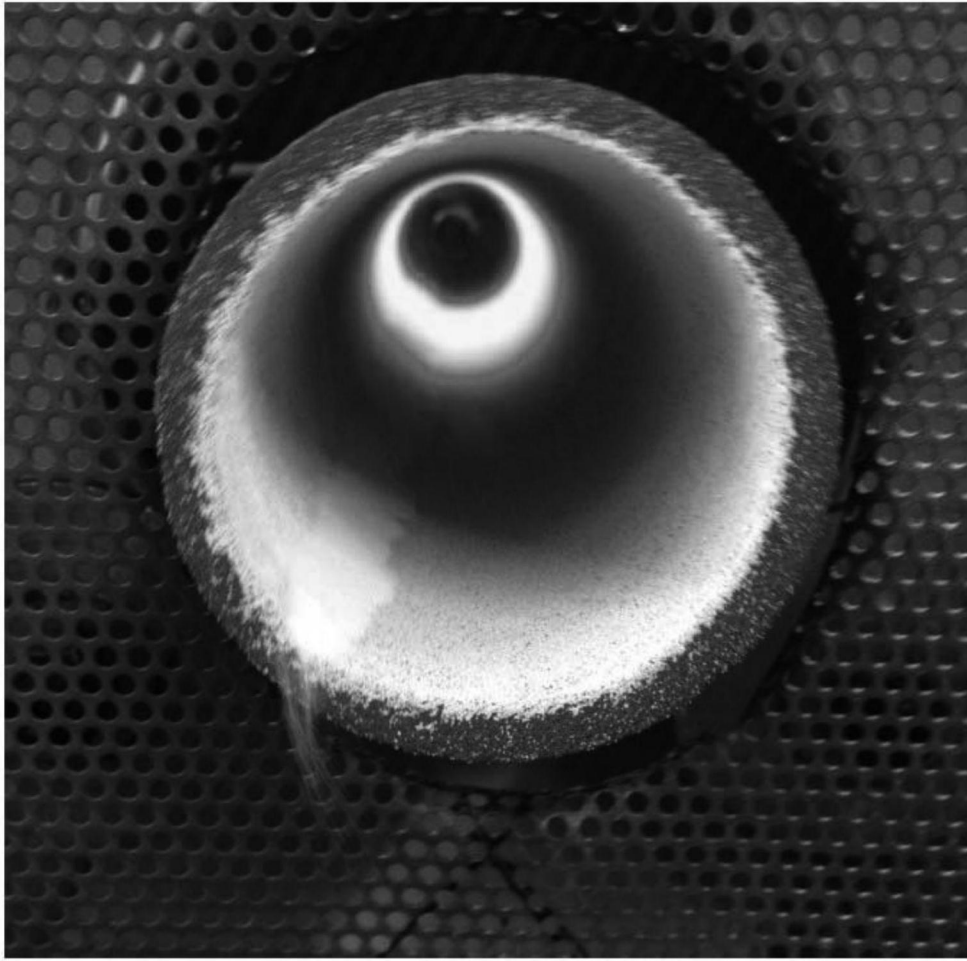


图1



图2



图3



图4A



图4B

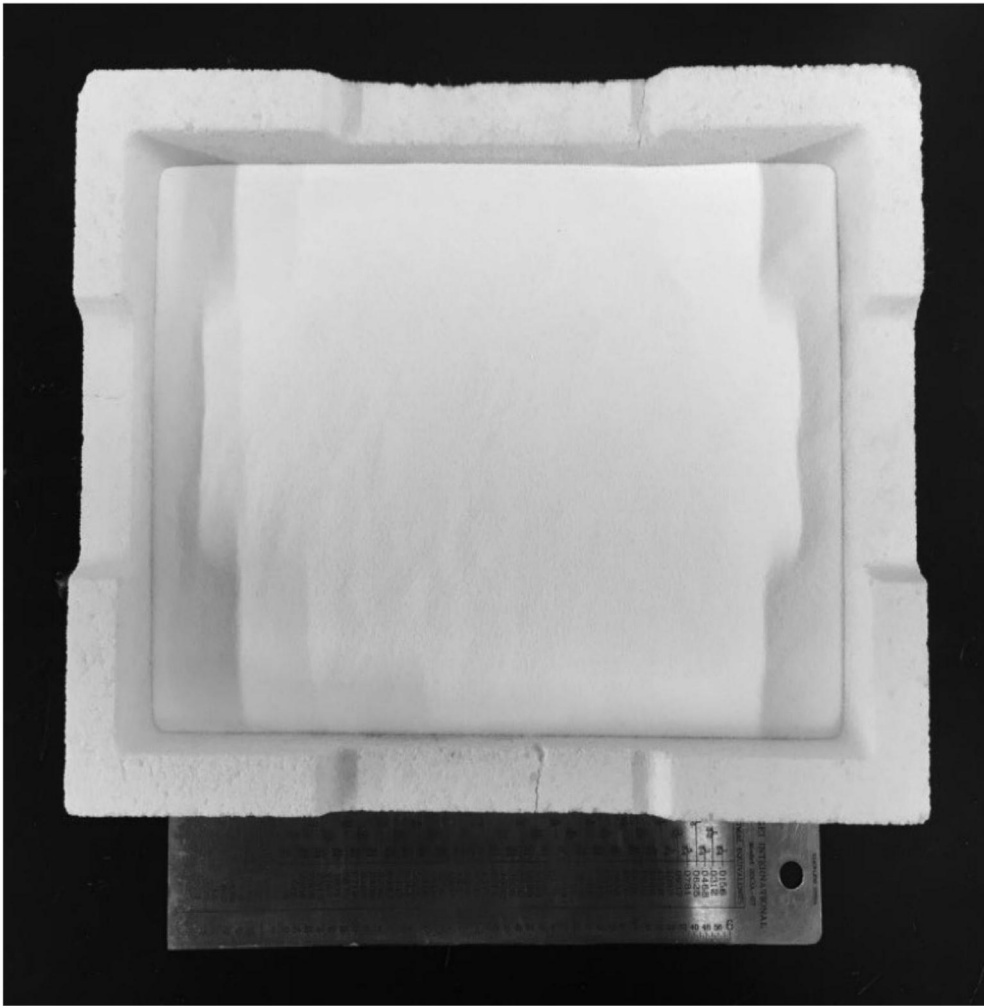


图5

测量的 B2O3

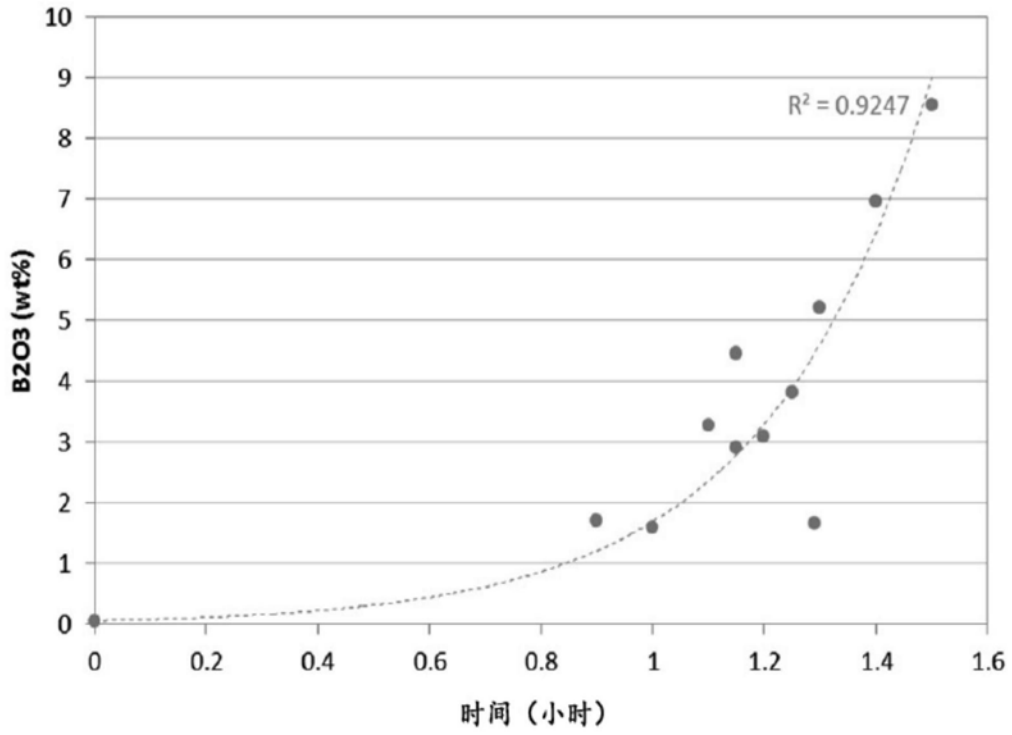


图6

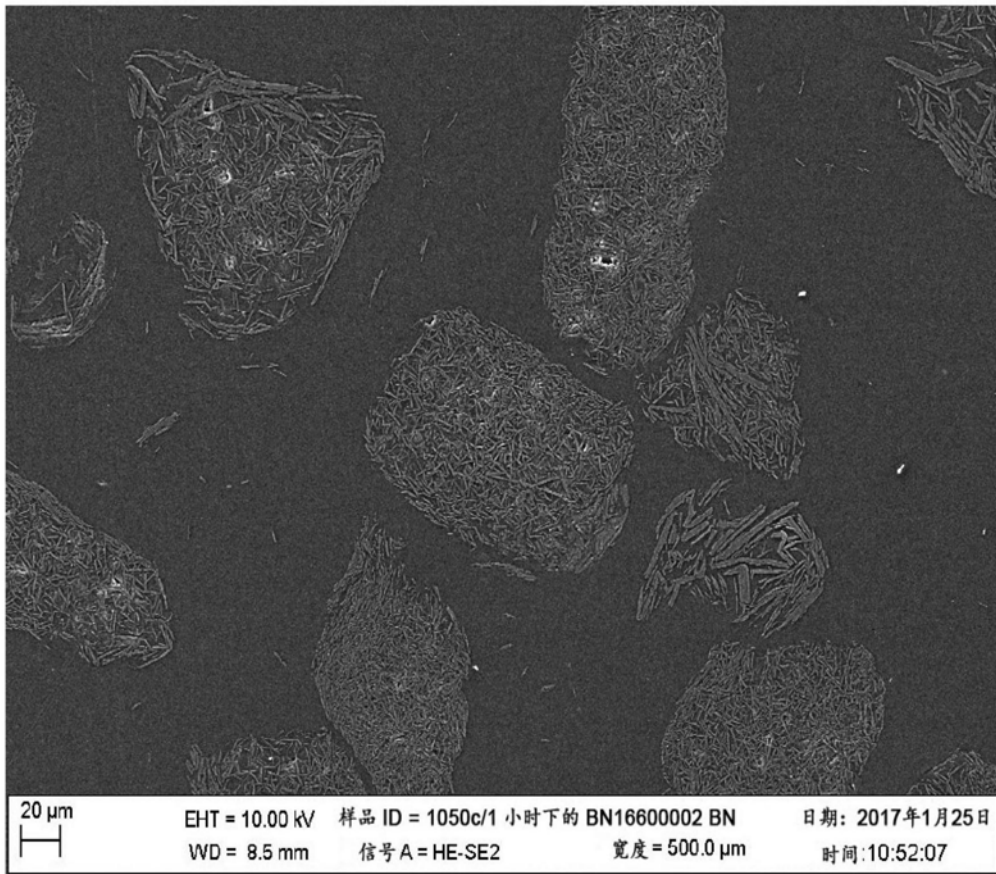


图7A

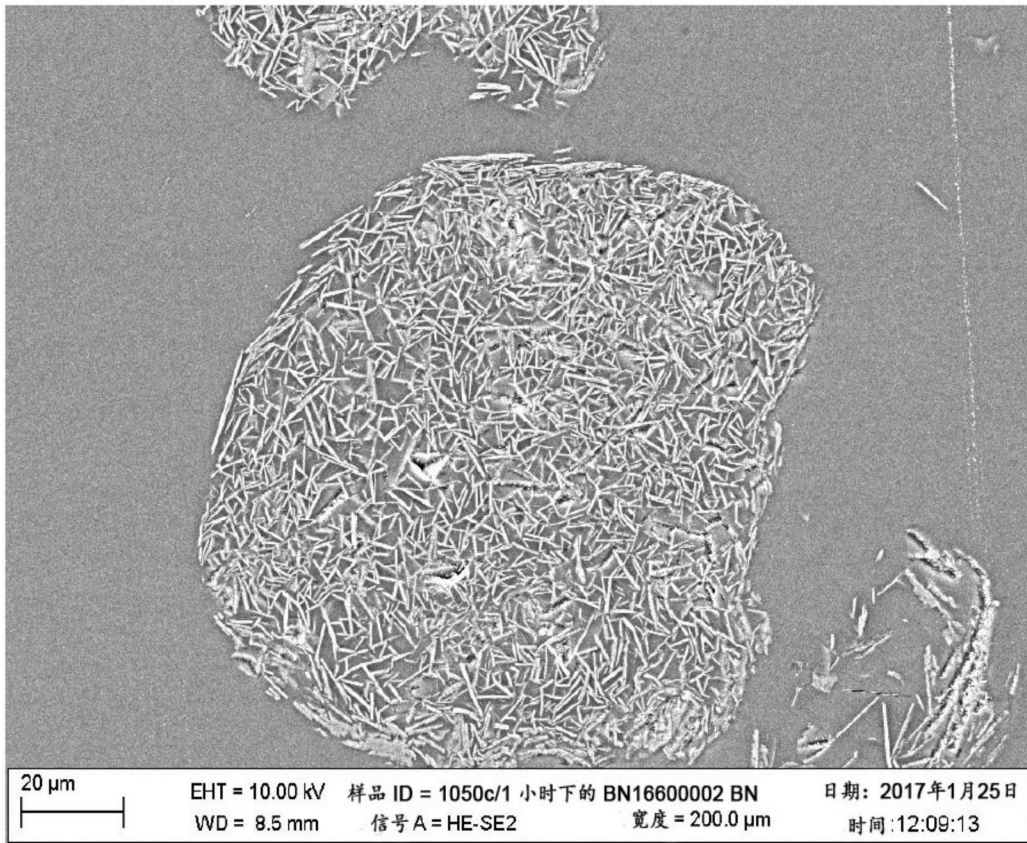


图7B

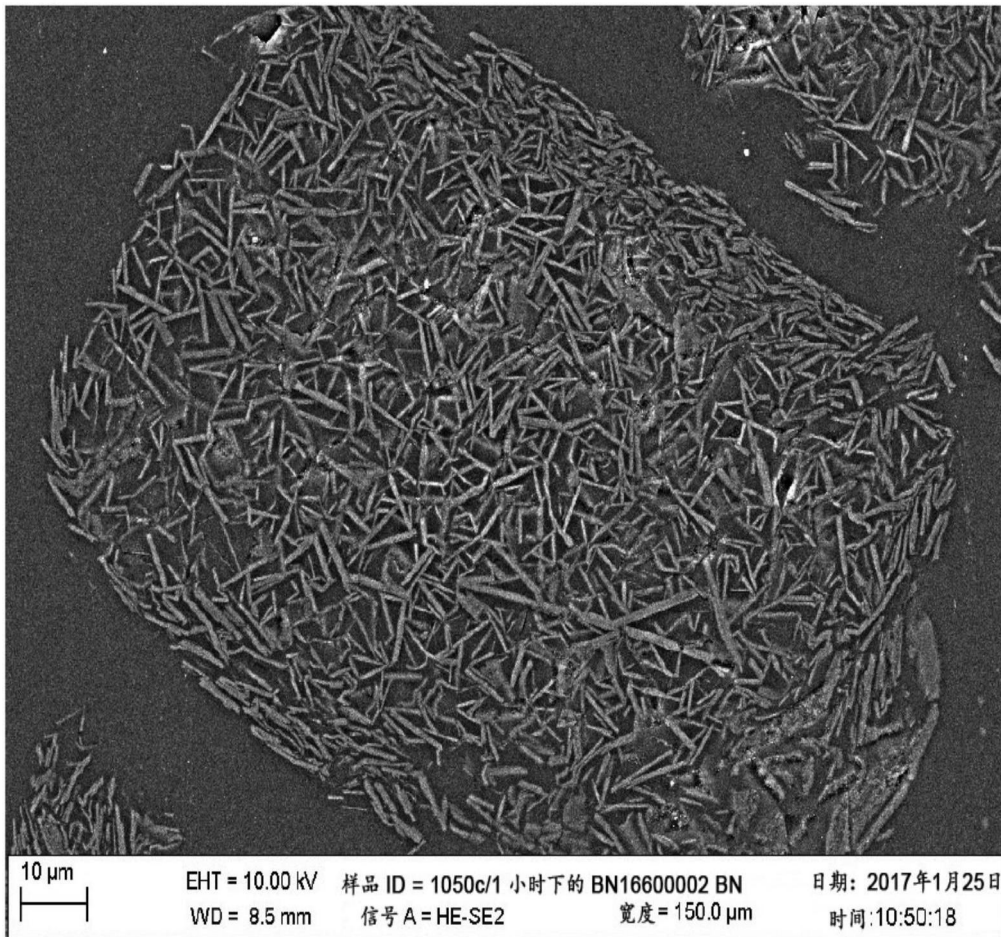


图7C

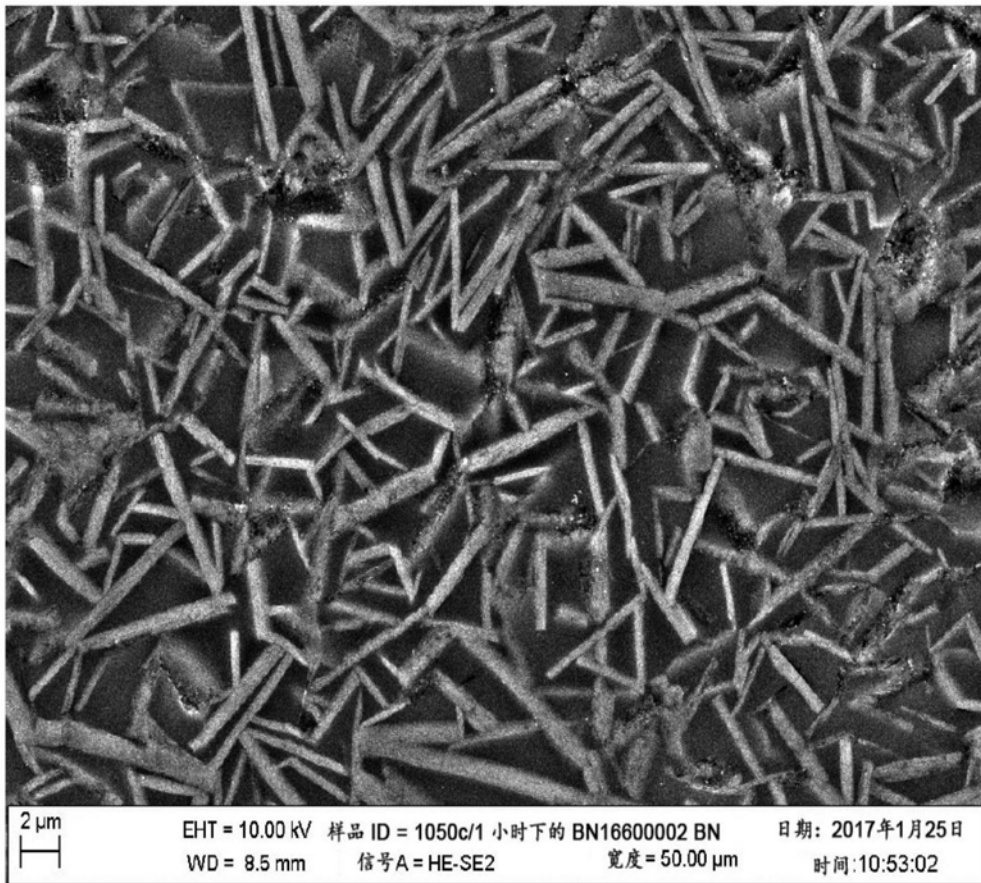


图7D

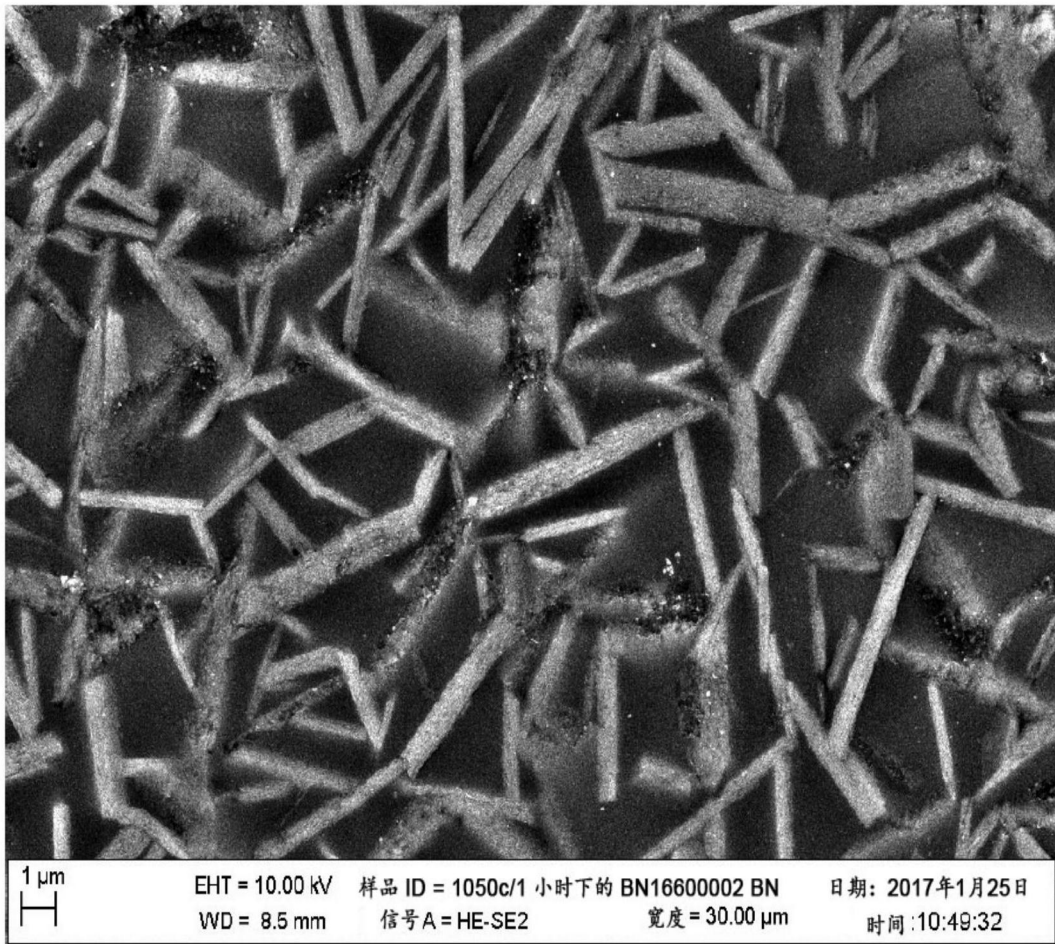


图7E

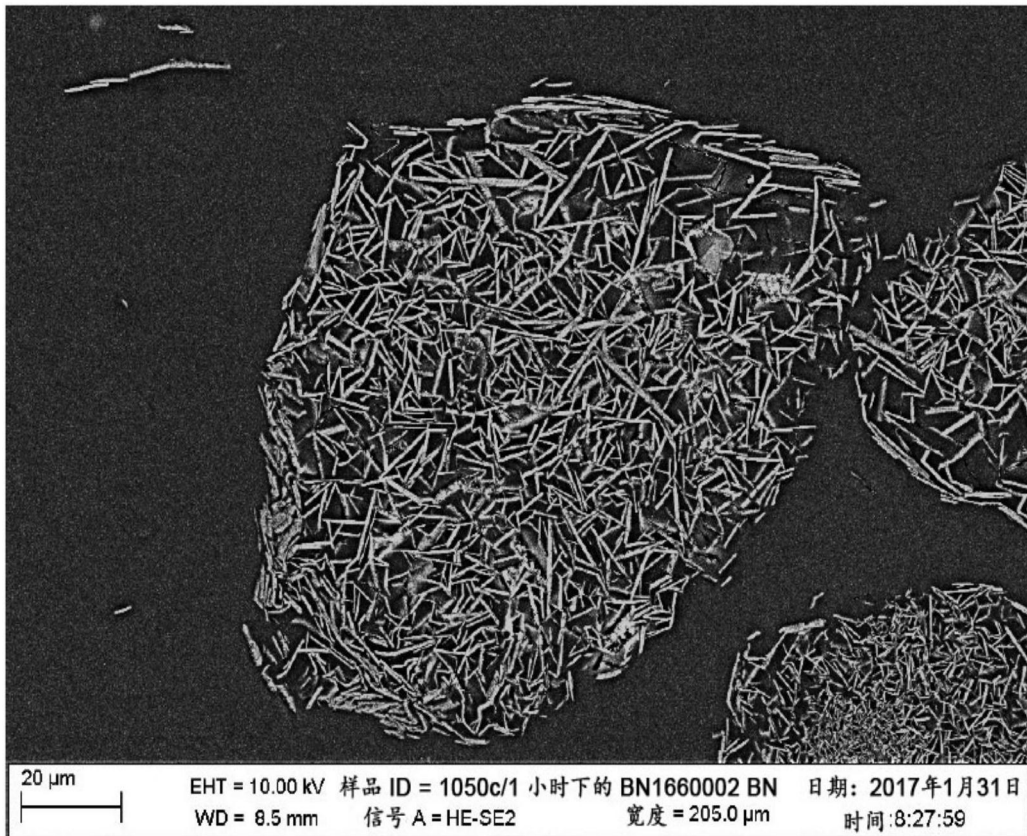


图7F

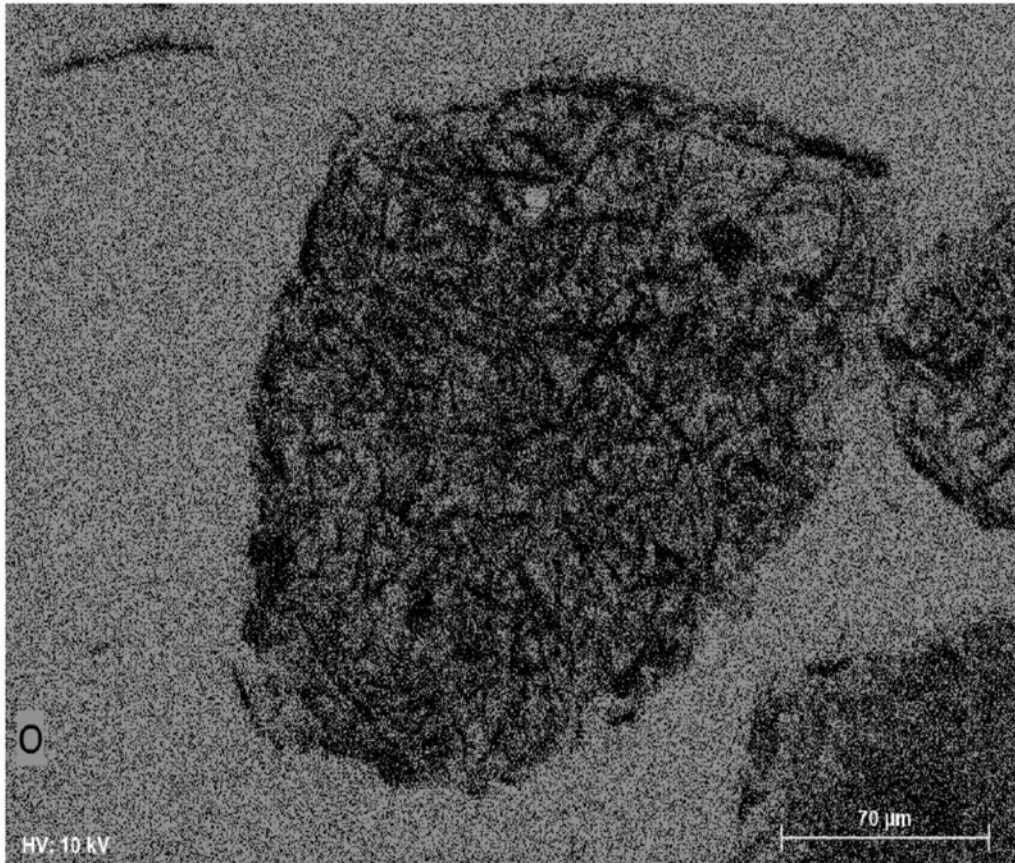


图8A

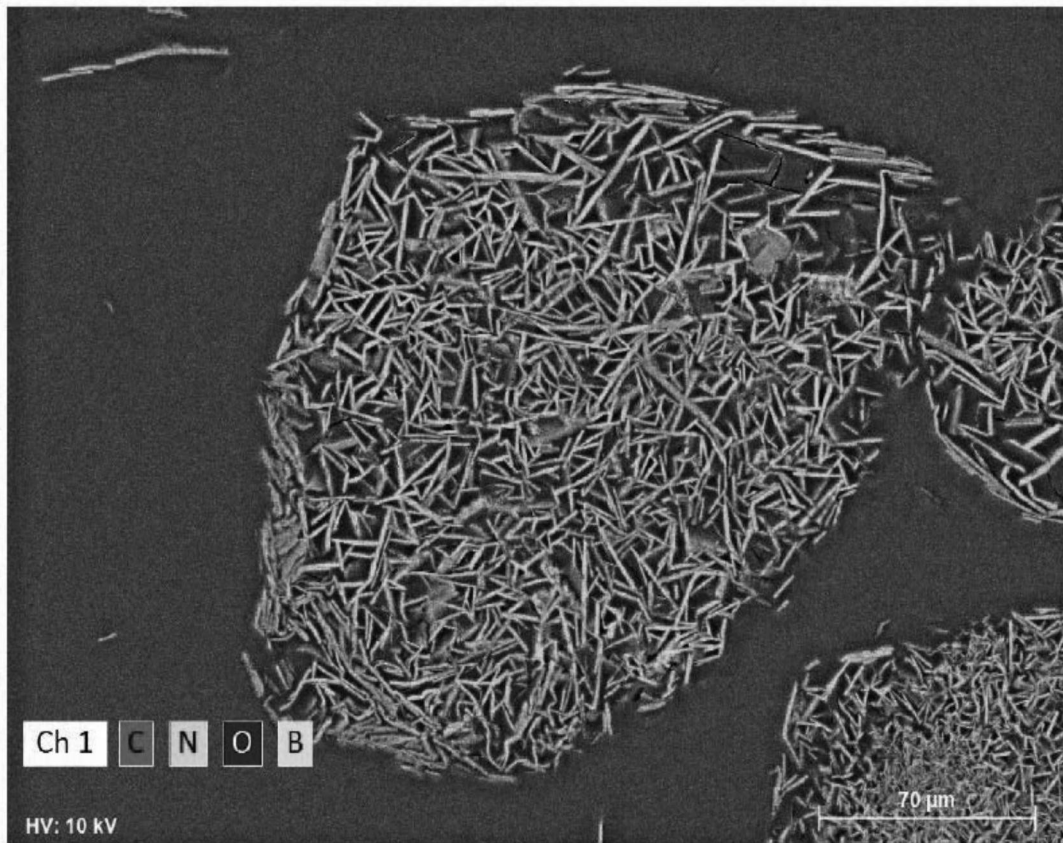


图8B

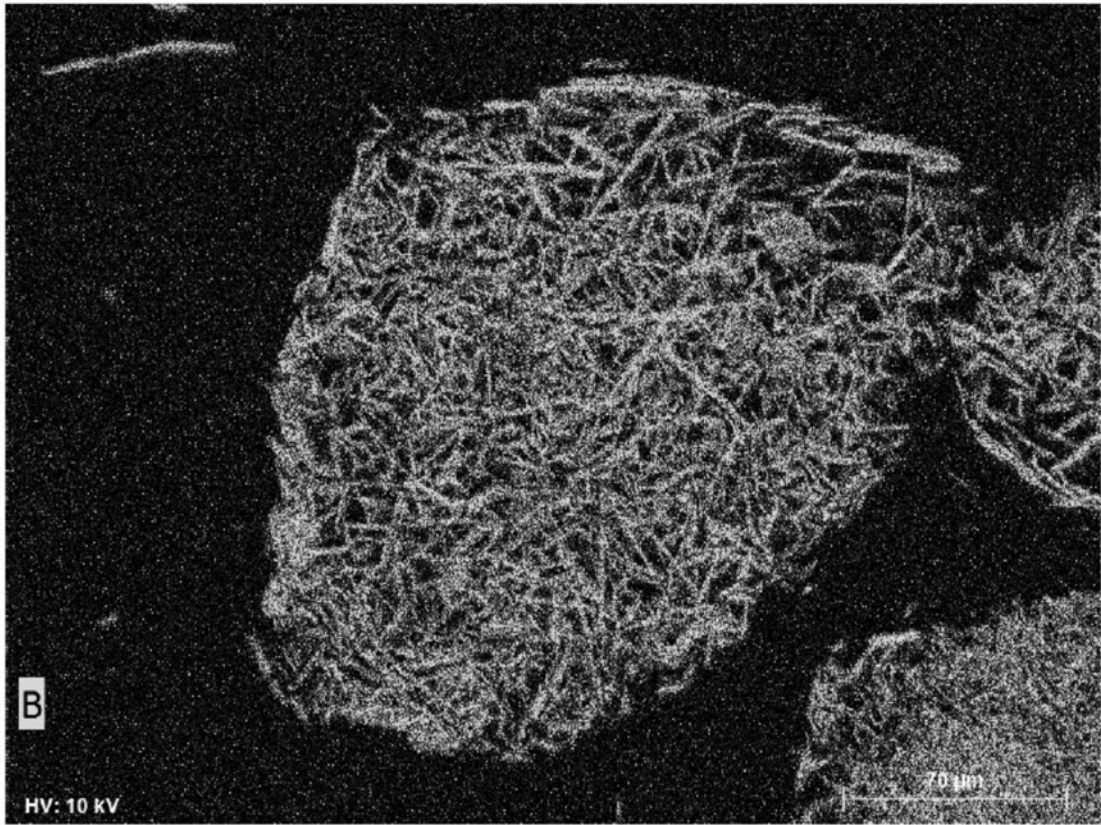


图8C

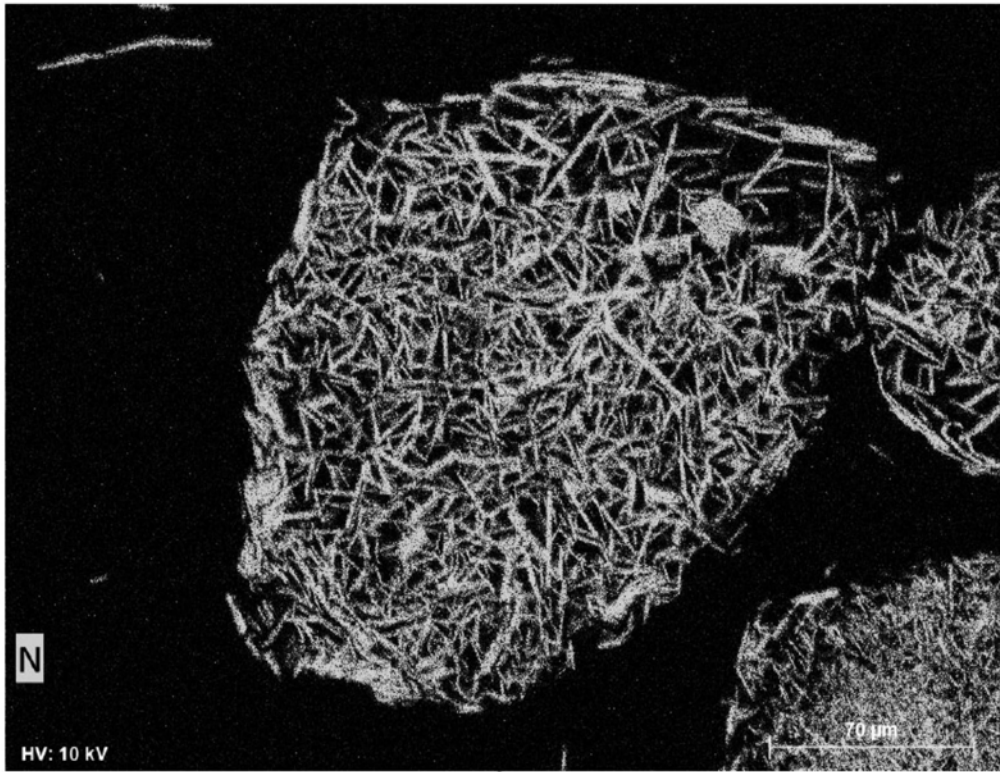


图8D