

(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



(43) 国际公布日
2023年5月11日 (11.05.2023)

(10) 国际公布号
WO 2023/077709 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/081095

(22) 国际申请日: 2022年3月16日 (16.03.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111302454.0 2021年11月4日 (04.11.2021) CN

(71) 申请人: 南通三贵精密陶瓷有限公司
(NANTONG SANZER PRECISION CERAMICS CO.,
LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省南通市经济技术开
发区东常兴路99号, Jiangsu 226010 (CN)。

(72) 发明人: 闫永杰 (YAN, Yongjie); 中国江苏省南
通市经济技术开发区东常兴路99号, Jiangsu
226010 (CN)。 赵瑞康 (ZHAO, Ruikang); 中国
江苏省南通市经济技术开发区东常兴路
99号, Jiangsu 226010 (CN)。

(74) 代理人: 北京维正专利代理有限公司 (BEIJING
WEIZHENG PATENT AGENCY CO., LTD.); 中国
北京市西城区莲花池东路天莲大厦1101
室, Beijing 100000 (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,

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, IT,
JM, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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))。

(54) Title: SOLID PHASE SINTERED SILICON CARBIDE PRODUCT AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种固相烧结碳化硅制品及其制备方法

(57) Abstract: The present application relates to the field of engineering ceramic materials, and specifically discloses a solid phase sintered silicon carbide product and a preparation method therefor. The method for preparing a solid phase sintered silicon carbide product comprises the steps of: raw material grinding: mixing micron-sized silicon carbide powder with a boron-containing sintering aid, and performing wet grinding to obtain a slurry; spray granulation: adding water-soluble carbon black and a binder to the slurry, stirring evenly, and performing spray granulation to obtain silicon carbide granulated powder; mixing; aging: aging a wet powder obtained from mixing to obtain an aged material; and posttreatment: treating the aged material by means of mud refining, extruding, drying and heating. The silicon carbide product prepared by the preparation method of the present application can be used as for heat exchange tubes, roller bars, square beams, micro-reaction tubes, etc., which have the advantages of the high sintering density, high compressive strength and high toughness of the product. In addition, the preparation method of the present application has the advantages of low production costs and high production efficiency.

(57) 摘要: 本申请涉及工程陶瓷材料领域, 具体公开了一种固相烧结碳化硅制品及其制备方法。一种固相烧结碳化硅制品的制备方法, 包括如下步骤: 原料研磨: 将微米级碳化硅粉末与含硼烧结助剂混合并湿法研磨, 得到浆料; 喷雾造粒: 向浆料中加入水溶性炭黑和粘结剂, 搅拌均匀, 经过喷雾造粒, 得到碳化硅造粒粉体; 混料; 陈腐: 将混料得到的湿粉经过陈腐, 得到陈腐料; 后处理: 将陈腐料经过练泥、挤出、干燥、热处理即可。本申请的制备方法制备的碳化硅制品可用作换热管、辊棒、方梁、微反应管等, 其具有制品烧结密度高、抗压强度大、韧性高的优点; 另外, 本申请的制备方法具有生产成本低、生产效率高的优点。

WO 2023/077709 A1

一种固相烧结碳化硅制品及其制备方法

技术领域

本申请涉及工程陶瓷材料领域，更具体地说，它涉及一种固相烧结碳化硅制品及其制备方法。

背景技术

工程陶瓷是指应用于工程技术领域的各种陶瓷的总称，包括结构陶瓷、功能陶瓷和陶瓷基复合材料。近年来，随着科技的进步以及工业的发展，工程材料以其耐高温性、耐化学腐蚀性、耐磨性、抗氧化性等性能特点，成为材料领域研究的热点。目前应用的比较广泛的工程陶瓷主要有氧化铝陶瓷、碳化硅陶瓷、氮化硅陶瓷以及氧化锆陶瓷等。

其中，碳化硅陶瓷具有优异的高温强度以及耐腐蚀性，使其能够长期处于高温、高湿、高氧以及强酸强碱的环境下工作，广泛应用于石油化工、冶金机械、航空航天、微电子、汽车等领域。由于碳化硅为强共价键结合，烧结时扩散速率低，使其很难在常压下烧结致密，因此目前多采用无压烧结技术来生产碳化硅陶瓷。无压烧结可以分为液相烧结和固相烧结，其中，固相烧结是以硼（或碳化硼）和碳为烧结助剂，通过固相扩散实现致密烧结；相较于液相烧结，由于固相烧结的烧结助剂用量少，且烧结过程中不产生液相，因此固相烧结的碳化硅陶瓷具有更好的耐高温强度，可在换热管上应用。

在固相烧结工艺中使用的碳源烧结助剂一般为酚醛树脂，酚醛树脂作为一种高分子材料，既能提供碳源，又能起到粘结剂的作用，但是在碳化硅制品的制备中需要进行脱粘处理，在脱粘处理的过程中，因酚醛树脂的

存在会使尾气中含有部分酚类和醛类物质，产生环境污染问题，增加环保处理的成本。为了解决酚醛树脂的污染问题，也可以采用纳米级炭黑作为碳源，但是由于炭黑颗粒之间具有极强的聚集性，使其在固体粉末中难以分散，这又增加了加工的困难；并且炭黑的粘结性又不如酚醛树脂，导致胚体的成型性变差，制品的性能受到影响。

相关技术中，公开了一种碳化硅换热管的制备方法，其步骤包括配料、混合、练泥、挤出成型、干燥、脱粘和高温烧结；为了提高胚体内部的均匀性，减少压制过程中的裂纹、分层现象的出现，通常会在练泥和挤出成型之间增加陈腐工序，在练泥后，将泥料陈腐放置一段时间后，再对泥料进行挤出、干燥等工序，陈腐后的泥料具有更好的润湿程度，可以提高其成型性能，有利于后续的挤出成型。但是陈腐通常需要经过几十个小时甚至几天，这不仅使得生产周期延长，而且使得练泥、挤出成型、干燥等工序之间有较长的间隔，无法连续进行，不利于连续化生产的进行，影响生产效率。

此外，在碳化硅制品应用于换热管时，由于换热管长期在高温、高压的环境下使用，这就对其密度以及强度有更高的要求。为了获得高性能的碳化硅制品，另一相关技术将经过混料、陈腐、挤出成型、干燥后的坯体经过等静压成型处理后，再进行高温烧结，然而等静压成型设备成本高，不易自动化生产，且生产效率较低，增加等静压成型后会导致生产成本的进一步提高。

发明内容

为了解决上述问题，本申请提供一种固相烧结碳化硅制品及其制备方

法。

第一方面，本申请提供一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，采用如下的技术方案：

一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，包括如下步骤：

S1、原料研磨：将微米级碳化硅粉末与含硼烧结助剂混合并湿法研磨，得到粒径为 $0.4-0.8\ \mu\text{m}$ 的浆料；

S2、喷雾造粒：向浆料中加入水溶性炭黑和粘结剂，搅拌均匀，经过喷雾造粒，得到碳化硅造粒粉体；

S3、混料：将碳化硅造粒粉体与塑化剂混合均匀后，加入润滑剂以及水，搅拌均匀后，得到湿粉；

S4、陈腐：将湿粉经过陈腐，得到陈腐料；

S5、后处理：将陈腐料经过练泥、挤出、干燥、热处理即可。

优选的，微米级的粒径为 $3-10\ \mu\text{m}$ 。

碳化硅粉体作为碳化硅制品的主原料，其纯度、颗粒细度影响着碳化硅陶瓷制品的性能。由于碳化硅的金属杂质比较多，生产碳化硅粉末的厂家需要对其进行酸碱纯化处理、研磨、干燥，以得到亚微米级的碳化硅粉末成品；然后陶瓷制造商直接采购这种亚微米级的碳化硅粉末作为碳化硅陶瓷的主原料，使得成本较高。通过采用上述技术方案，本申请的碳化硅粉末选择粒径为 $3-10\ \mu\text{m}$ 的微米级碳化硅粉末，这种粒径的碳化硅曾大量应用于光伏行业硅片的切割，由于近年来光伏切割逐渐被金刚线切割取代，导致市场上存在大量过剩的粒径为 $3-10\ \mu\text{m}$ 的碳化硅粉末，因此相较于亚微米级的碳化硅，粒径为 $3-10\ \mu\text{m}$ 的碳化硅粉末的成本较低，可以降低

低主原料的成本。

本申请采用湿法研磨，在研磨的过程，将碳化硅与烧结助剂混合，一方面可以提高碳化硅粉末与烧结助剂的细度以及二者混合的均匀性，另一方面经过湿法研磨后得到的浆料可以直接用于后续的喷雾造粒，不需要单独将碳化硅粉末研磨后再干燥处理，简化了工序，降低粉体的处理成本；通过原料的选择以及工艺的配合，能够大幅度降低主原料的成本。

此外，传统的烧结助剂碳化硼的粒径较大、用量较高，会造成碳化硅制品的密度不足，对于碳化硅换热管来说，由于是在高压力的环境下使用，在这种情况下很容易出现断裂的问题，影响其使用性能；而本申请通过将其与碳化硅共同研磨，以降低烧结助剂碳化硼的细度，提高其活性，可以提高碳化硅制品的密度，从而提高其强度。

本申请的碳源选用炭黑代替传统的酚醛树脂碳源，不存在尾气处理问题，因此降低了环保处理的成本。由于酚醛树脂除了作为碳源外，其自身还会起到粘结剂的作用，因此本申请以炭黑为碳源时，通过添加粘结剂和塑化剂，以提高碳化硅材料的强度。相关技术中，是将碳化硅粉体与烧结助剂直接混合，但是由于炭黑颗粒之间具有极强的聚集性，使其在固体粉末中难以分散，因此，本申请在研磨后的浆料中加入水溶性炭黑，可以提高炭黑的分散性。

本申请的工序将得到的湿粉先经过陈腐后，再经过练泥、挤出、干燥、脱粘、烧结；区别于传统的先练泥，再陈腐、挤出、干燥等工序，调整了陈腐工序在工艺中的顺序。

在陶瓷生产中，练泥是为了排除空气，使得泥料组织更加均匀，有利

于提高泥料的可塑性和致密性；而陈腐的作用是为了使得坯体的内部均匀，以减少压制时的裂纹，经过陈腐后可以达到较高的润湿程度，提高泥料的成型性能；因此，相关技术一般在练泥后，再陈腐放置几十个小时后，再对泥料进行挤出、固化等工序。但是，发明人发现，泥料在练泥后进行陈腐时，泥料表面和内部干燥速度不一致，泥料表面容易硬化而出现硬颗粒；而本申请先对湿粉进行陈腐，湿粉的润湿性更好，泥料的表面不易硬化产生硬颗粒，可以提高泥料的均匀性以及塑性，有利于提高练泥工序中泥料的可塑性以及烧结时的致密度。此外，本申请直接先对湿粉进行陈腐后，再进行连续化的练泥、挤出、固化，缩短了后续工序中的间歇停顿，实现练泥、挤出、干燥工序的连续化生产，大大提高了生产效率，降低了生产成本。

优选的，所述含硼烧结助剂的用量为微米级碳化硅粉末重量的0.2-0.5wt%；所述水溶性炭黑的用量为微米级碳化硅粉末重量的0.5-3.0wt%。

通过采用上述技术方案，由于本申请的碳化硅的原料未经过额外的酸碱洗工序的处理，其原料中的游离硅、二氧化硅的含量会增加，会影响制品的性能，为了解决这一问题，本申请通过炭黑的碳热还原性反应，使其与游离硅、二氧化硅反应，生成碳化硅，以降低杂质含量，提高产品质量。

硼源烧结助剂通常为碳化硼或硼粉，本申请在研磨的过程中直接加入硼源烧结助剂，可以使得烧结助剂的粒径更小、分散的更加均匀；以碳化硼为例，在碳化硅研磨时加入碳化硼共同研磨，使得碳化硼的粒径达到亚微米级，活性大幅度增加，使得碳化硼的用量从目前常用的0.6-1.0%降低

至 0.2-0.5%，大大降低了烧结助剂的用量，从而降低了烧结助剂的成本。

优选的，所述塑化剂由分子量为 15-20 万的高分子量塑化剂和分子量为 4000-6000 的低分子量塑化剂组成。

通过采用上述技术方案，本申请以炭黑代替传统的酚醛树脂，可以解决酚醛树脂带来的污染问题。但是由于酚醛树脂除了作为碳源外，其自身还会起到粘结剂的作用，而本申请虽然加入了粘结剂，但是其相较于酚醛树脂，粘结作用有限，降低素胚的成型性，导致碳化硅制品的强度下降；因此，本申请通过对塑化剂进行改进，通过高分子量的塑化剂与低分子量的塑化剂相配合，配合练泥工序，以提高碳化硅制品的可塑性和致密性，从而改善缺少酚醛树脂时强度不足的问题。

优选的，所述陈腐的温度为 5-10℃、湿度为 40-50%、时间为 12-24h。

传统的工艺通常是将练泥料在温度为 20-40℃、湿度为 80-90%的环境中进行陈腐，而本申请通过采用上述技术方案，在低温、中湿的环境中进行陈腐，一方面可以提高泥料各原料混合的均匀性，避免因体系粘度过大而影响后续的练泥等工序，另一方面低温、中湿环境也有利于本申请的塑化剂的粘结作用，可以提高制品的成型性。

优选的，所述干燥包括一次干燥，所述一次干燥为远红外干燥，干燥温度为 80-100℃，物料传送速度为 0.5-1m/min。

传统的固化干燥工序多采用微波固化，微波固化是物料的内部和外部同时固化，其固化干燥速度较快，但是这会导致陶瓷制品易出现分层的现象。通过采用上述技术方案，本申请采用远红外固化干燥技术，只对物料的表面进行干燥，起到表面定型的作用，然后再经过后续的缓慢

干燥的配合，可以降低陶瓷制品分层的现象，有利于提高制品内部的均匀性以及致密性，提高其力学性能。

优选的，所述干燥包括一次干燥之后的二次干燥，所述二次干燥为热风干燥，干燥温度为 120-150℃，干燥时间为 15-20h。

通过采用上述技术方案，物料经过固化处理时，起到了表面定型的作用，而后经过热风干燥，可以缓慢干燥物料的内部，有利于降低陶瓷制品分层的现象，有利于提高制品力学性能。

优选的，所述热处理包括脱粘处理、碳热还原处理以及高温烧结；所述碳热还原处理温度为 1400-1600℃，保温时间为 0.5-2h。

优选的，所述热处理包括如下步骤：

脱粘处理：将物料升温至 600-900℃，保温 1-3h；

碳热还原处理：将经过脱粘处理的物料升温至 1400-1450℃，然后以 0.5-2℃/min 的速度升温至 1550-1600℃，在 1550-1600℃ 的温度下保温 0.5-2h；

高温烧结：将经过碳热还原处理的物料升温至 1950-2150℃，保温 2-3h。

通过采用上述技术方案，相关技术中物料的热处理一般包括两段温区，即脱粘处理和高温烧结，而本申请的热处理可以分为三段温区：

脱粘段，物料升温至 600-900℃，在此温度下保温脱粘处理，以去除高分子助剂；

碳还原段，脱粘处理后，先升温至 1400-1450℃，然后以 0.5-2℃/min 的速度升温至 1550-1600℃，在此温度下保温促进碳的还原的反应，

使碳与碳化硅粉体表面的游离硅和二氧化硅发生反应，以生成碳化硅，降低杂质含量，让碳的还原反应更加完全，从而改善了烧结性能，得到高密度的产品；

烧结段，在 1950-2150℃ 的温度下烧结，由于本申请的碳化硼的粒径更小、含量更低，在满足烧结自密化的前提下，烧结温度可较传统烧结温度降低 30-50℃。

优选的，所述喷雾造粒采用离心式喷雾造粒，进口温度为 220-230℃，出口温度为 95-100℃。

第二方面，本申请提供一种固相烧结碳化硅制品的制备方法制得的碳化硅制品。

综上所述，本申请具有以下有益效果：

1. 主原料成本低：本申请以商业化库存的碳化硅切割用微粉为原料，其碳化硅原粉成本低；相较于目前常用的以亚微米级碳化硅为原料，本申请不需要碳化硅原粉供应商额外对碳化硅原粉进行酸碱纯化处理、研磨、干燥处理，本申请直接以微米级的碳化硅原粉为原料，直接湿法研磨成亚微米级粉体用于后续的加工，去除了酸碱纯化工序以及干燥的工序，可以降低粉体的处理成本，从而大幅度降低了主原料的成本。

2. 烧结助剂成本低：本申请在研磨的过程中直接加入硼源烧结助剂，可以使得烧结助剂的粒径更小、分散的更加均匀，提高了硼源烧结助剂的活性，可以降低其用量，从而降低烧结助剂的成本。本申请的碳源烧结助剂选用炭黑，相较于酚醛树脂碳源，其脱粘时不易产生污染性气体，降低了环保处理的成本。

3. 生产效率高：本申请的制备方法先经过陈腐，再经过练泥、挤出、干燥等工序，区别于传统的先练泥，再陈腐、挤出、干燥等工序，调整了陈腐工序在工艺中的顺序，缩短了后续工序中的间歇停顿，实现练泥、挤出、干燥工序的连续化生产，大大提高了生产效率。

4. 制品性能高：本申请在研磨碳化硅的同时，加入硼源烧结助剂共同研磨，可以提高硼源烧结助剂的细度以及活性，有利于促进固相烧结，提高碳化硅制品的密度，提高其强度；

本申请以炭黑为烧结助剂，通过高分子量和低分子量复配得到的塑化剂，结合练泥工序，可以提高碳化硅制品的可塑性和致密性，从而改善缺少酚醛树脂时强度不足的问题；

本申请的制备方法采用先对湿粉进行陈腐，由于湿粉的润湿性更好，泥料的表面不易硬化产生硬颗粒，可以提高泥料的均匀性以及塑性，有利于提高练泥工序中泥料的可塑性以及烧结时的致密度；

本申请的干燥技术采用远红外固化干燥和热风干燥相结合的方式，相较于传统的微波固化干燥，本申请利用远红外固化干燥技术，只对物料的表面进行干燥，起到表面定型的作用，然后再经过后续的缓慢干燥的配合，可以降低陶瓷制品分层的现象，有利于提高制品的力学性能；

本申请在热处理工序相较于传统的脱粘段和烧结段，还增加了碳还原段，通过在 1400-1600℃ 的温度下保温，可以促进碳的热还原反应，使碳与碳化硅粉体表面的游离硅和二氧化硅发生反应，以生成碳化硅，降低杂质含量，让碳的还原反应更加完全，从而改善了烧结性能，得到高密度的产品。

5. 制品应用广泛：由本申请的制备方法制备的碳化硅制品的应用广泛，可以用于制备换热管、辊棒和方梁以及微反应管等。通过本申请的工艺制备的碳化硅挤出制品烧结密度可达 $3.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，最高可达 $3.16\text{g}/\text{cm}^3$ ，大大提高了固相烧结挤出碳化硅制品的性能。

具体实施方式

一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，包括如下步骤：

S1、配料：以粒径为 $3\text{-}10\ \mu\text{m}$ 的微米级碳化硅粉末为主要原料，以粒径为 $3\text{-}10\ \mu\text{m}$ 的含硼烧结助剂和水溶性炭黑作为固相烧结助剂；以粘结剂、塑化剂以及润滑剂作为功能助剂；其中，含硼烧结助剂的用量为微米级碳化硅粉末重量的 $0.2\text{-}0.5\text{wt}\%$ ，水溶性炭黑的用量为微米级碳化硅粉末重量的 $0.5\text{-}3\text{wt}\%$ ；粘结剂的用量为微米级碳化硅粉末重量的 $0.5\text{-}2\text{wt}\%$ ；塑化剂由分子量为 $15\text{-}20$ 万的高分子量塑化剂和分子量为 $4000\text{-}6000$ 的低分子量塑化剂组成，高分子量塑化剂和低分子量塑化剂的重量比为 $1\text{:}1\text{-}4$ ；

S2、原料研磨：先将微米级碳化硅粉末、含硼烧结助剂投入立式或卧式研磨机中，以水为溶剂，将其研磨得到粒径为 $0.4\text{-}0.8\ \mu\text{m}$ 、固含量为 $40\text{-}50\text{wt}\%$ 的浆料；

S3、喷雾造粒：向浆料中加入水溶性炭黑以及粘结剂，搅拌均匀后，采用离心式喷雾造粒，进口温度为 $220\text{-}230^\circ\text{C}$ ，出口温度为 $95\text{-}100^\circ\text{C}$ ，得到碳化硅造粒粉体；

S4、混料：将碳化硅造粒粉体与塑化剂在混合机中搅拌均匀，然后加入去离子水以及润滑剂，搅拌均匀，得到湿粉；其中，塑化剂的用量为碳化硅造粒粉体重量的 $4\text{-}10\text{wt}\%$ ；去离子水的用量为碳化硅造粒粉体重量的

15-25wt%；润滑剂的用量为碳化硅造粒粉体重量的 1-2wt%；

S5、陈腐：将湿粉在温度为 5-10℃、湿度为 40-50%的条件下，密封陈腐 12-24h 后，得到陈腐料；

S6、练泥：将陈腐料在温度为 20-30℃、压力为 1.0-1.5MPa、真空度为-0.08~-0.1MPa 的条件下练泥 20-30min，反复练泥 3-5 次，得到练泥料；

S7、挤出：使练泥料直接进入挤出成型机中，在挤出压力为 1.0-1.5MPa、真空度为-0.08~-0.1MPa、挤出速率为 0.5-1m/min 的条件下挤出成型，通过同步测速，同步定长切割后，得到素胚；

S8、干燥：使素胚直接进入带有气体悬浮的远红外干燥机中进行一次干燥，干燥工作区长度为 2-4m，干燥温度为 80-100℃，物料传送速度为 0.5-1m/min；然后在带有气体悬浮的管式干燥炉或热风干燥箱中进行二次干燥，干燥温度为 120-150℃，干燥时间为 15-20h，得到干燥后的碳化硅素胚；

S9、热处理：将干燥后的碳化硅素胚置于高温电阻炉中，在氩气气氛保护下进行热处理，热处理包括脱粘处理、碳热还原处理以及烧结处理；

脱粘处理：设置高温电阻炉的温度，使其以 2-4℃/min 的速度升温至 300℃，再以 0.5-1℃/min 的速度升温至 600-650℃，而后以 1-2℃/min 的速度升温至 850-900℃，在 850-900℃ 的温度下保温 1-3h；

碳热还原处理：以 2-4℃/min 的速度升温至 1400-1450℃，然后以 0.5-2℃/min 的速度升温至 1550-1600℃，在 1550-1600℃ 的温度下保温 0.5-2h；

高温烧结：以 2-4℃/min 的速度升温至 1950℃，然后以 1-2℃/min

的速度升温至 2050-2150℃，保温 2-3h，得到烧结制品；

S10、精加工：将烧结制品经过切割、内外圆倒角等精加工后，得到碳化硅制品。

采用本申请的方法可以用于制备碳化硅换热管、碳化硅辊棒、碳化硅方梁以及碳化硅微反应管等。

采用本申请的方法制得的外径为 14mm、壁厚为 1.5mm 的碳化硅换热管，在 200BAR 的耐水压测试条件下，合格率（指未出现裂纹、未发生变形等缺陷的样品量占总测试样品量的比例）能达到 98%以上；采用本申请的方法制得的外径为 25mm、壁厚为 3.0mm 的碳化硅换热管能够耐温达 1500℃以上；采用本申请的方法制得的外径为 38mm、壁厚为 5.0mm 的碳化硅辊棒和方梁，在 100MPa 的集中力测试下，合格率能达到 98%以上；采用本申请的方法制得的外径为 6mm、壁厚为 0.5mm 的微反应管能耐压强达 150BAR 以上。

以下结合实施例对本申请作进一步详细说明。

实施例中的原料均可通过市售获得。其中，碳化硅粉末的粒径为 3-10 μm ，纯度 >98.5%，金属铁杂质的含量 <0.1%；含硼烧结助剂可以选硼或碳化硼，以下实施例均选择粒径为 3-10 μm 的碳化硼；水溶性炭黑购自德国 ORION 欧励隆，型号为 SPECIAL BLACK 6；粘结剂选用聚乙烯醇，购自安徽皖维富新材料股份有限公司，型号为 PVA26-99；润滑剂可以选择油酸或甘油，以下实施例均选择甘油；塑化剂由分子量为 15-20 万的高分子量塑化剂和分子量为 4000-6000 的低分子量塑化剂组成，高分子量塑化剂可以为分子量为 20 万的聚氧化乙烯、分子量为 15 万或 20 万的羟丙基甲基纤维，低分子量塑化剂可以为分子量为 4000 或 6000 的聚乙二醇、分子量为

5000 的羟丙基甲基纤维素，以下实施例的塑化剂均选择分子量为 20 万的聚氧化乙烯以及分子量为 5000 的羟丙基甲基纤维素。

实施例

实施例 1-8

实施例 1-8 中的各原料的用量见表 1。如表 1 所示，实施例 1-8 的主要区别在于原料的配比不同。

以下以实施例 1 为例进行说明。

实施例 1 提供的碳化硅制品的制备方法如下：

S1、原料研磨：将 100kg 微米级碳化硅粉末、0.3kg 碳化硼粉末投入立式研磨机中，以水为溶剂，将其研磨，得到粒径为 0.4-0.8 μm 、固含量为 45wt%的浆料；

S2、喷雾造粒：向 S1 的浆料中加入 1kg 水溶性炭黑以及 1kg 粘结剂，搅拌均匀后，采用离心式喷雾造粒，进口温度为 225 $^{\circ}\text{C}$ ，出口温度为 98 $^{\circ}\text{C}$ ，得到碳化硅造粒粉体；

S3、混料：取 100kg 经 S2 制得的碳化硅造粒粉体，将其加入混合机中，然后加入 4kg 塑化剂，启动搅拌机，使二者混合均匀，然后加入 20kg 去离子水以及 1.5kg 润滑剂，搅拌均匀，得到湿粉；

S4、陈腐：将湿粉在温度为 5 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 40%的条件下，密封陈腐 24h 后，得到陈腐料；

S5、练泥：将陈腐料在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、压力为 1.0MPa、真空度为-0.08MPa 的条件下练泥 25min，反复练泥 4 次，得到练泥料；

S6、挤出：将练泥料在挤出压力为 1.0MPa、真空度为-0.08MPa、挤出

速率为 0.5m/min 的条件下挤出成型，通过同步测速，同步定长切割后，得到素胚；

S7、干燥：使素胚直接进入带有气体悬浮的远红外干燥机中进行一次干燥，干燥工作区长度为 4m，一次干燥温度为 80℃，物料传送速度为 1m/min；然后在热风干燥箱中进行二次干燥，二次干燥温度为 120℃，二次干燥时间为 20h，得到干燥后的碳化硅素胚；

S8、热处理：将干燥后的碳化硅素胚置于高温电阻炉中，在氩气气氛保护下进行热处理，热处理包括脱粘处理、碳热还原处理以及高温烧结；

脱粘处理：设置高温电阻炉的温度，使其以 3℃/min 的速度升温至 300℃，再以 0.6℃/min 的速度升温至 600℃，而后以 1.5℃/min 的速度升温至 900℃，在 900℃ 的温度下保温 2h；

碳热还原处理：碳热还原处理包括如下步骤：继续以 2℃/min 的速度升温至 1400℃，然后以 0.5℃/min 的速度升温至 1550℃，在 1550℃ 的温度下保温 2h；

高温烧结：然后以 3℃/min 的速度升温至 1950℃，然后以 1.5℃/min 的速度升温至 2100℃，在 2100℃ 的温度下保温 2.5h，得到烧结制品；

S9、精加工：将烧结制品经过切割、内外圆倒角精加工后，得到外径为 14mm、壁厚为 1.5mm 的碳化硅热交换管。

表 1 实施例 1-8 中原料的用量表 (单位: kg)

原料	实施例								
	用量	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
碳化硅		100	100	100	100	100	100	100	100

碳化硼		0.3	0.2	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
水溶性炭黑		2	0.5	3	1	1	1	1	1
粘结剂	聚乙烯醇	1	1	1	1	1	1	1	1
塑化剂	高分子量塑化剂	0	0	0	0	4	2	0.8	0.6
	低分子量塑化剂	4	4	4	10	0	2	3.2	3.4
润滑剂	甘油	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
去离子水		20	20	20	20	20	20	20	20

实施例 9-16

实施例 9-16 所用的原料以及用量与实施例 6 相同，不同之处在于工艺步骤以及工艺参数的不同。

实施例 9

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S4，将湿粉在温度为 10℃、湿度为 50%的条件下，密封陈腐 12h 后，得到陈腐料。

实施例 10

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S4，将湿粉在温度为 20℃、湿度为 80%的条件下，密封陈腐 24h 后，得到陈腐料。

实施例 11

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S7，使素胚直接进入带有气体悬浮的远红外干燥机中进行一次干燥，干燥温度为 100℃，物料传送速度为 0.5m/min；然后在热风干燥箱中进行二次干燥，干燥温度为 150℃，干燥时间为 15h，得到干燥后的碳化硅素胚。

实施例 12

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S7，一次干燥为微波干燥，微波

干燥频率为 2450MHz，一次干燥温度为 90℃，一次干燥时间为 20min；二次干燥为热风干燥，二次干燥温度为 120℃，二次干燥时间为 12h。

实施例 13

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S7，使素胚在热风干燥箱中进行干燥，干燥温度为 120℃，干燥时间为 20h，得到干燥后的碳化硅素胚。

实施例 14

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S8，碳热还原处理包括如下步骤：继续以 4℃/min 的速度升温至 1500℃，然后以 2℃/min 的速度升温至 1600℃，在 1600℃ 的温度下保温 0.5h。

实施例 15

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S8，碳热还原处理包括如下步骤：继续以 2℃/min 的速度升温至 1400℃，然后以 3℃/min 的速度升温至 1550℃，在 1550℃ 的温度下保温 2h。

实施例 16

本实施例与实施例 6 的不同之处在于 S8，热处理只包括脱粘处理以及高温烧结，具体步骤如下：

脱粘处理：设置高温电阻炉的温度，使其以 3℃/min 的速度升温至 300℃，再以 0.6℃/min 的速度升温至 600℃，而后以 1.5℃/min 的速度升温至 900℃，在 900℃ 的温度下保温 2h；

高温烧结：然后以 3℃/min 的速度，从 900℃ 升温至 1950℃，然后以 1.5℃/min 的速度升温至 2100℃，在 2100℃ 的温度下保温 2.5h，得到烧结制品。

对比例

对比例 1

本对比例与实施例 1 的不同之处在于 S4、S5、S6、S7、S8，其他步骤以及工艺参数与实施例 1 相同；将陈腐与练泥的顺序调换，具体如下：

S4、练泥：将 S3 得到的湿粉在温度为 25℃、压力为 1.0MPa、真空度为-0.08MPa 的条件下练泥 25min，反复练泥 4 次，得到练泥料；

S5、陈腐：将 S4 得到的练泥料在温度为 20℃、湿度为 80%的条件下，密封陈腐 24h，得到陈腐料；

S6、挤出：将陈腐料在挤出压力为 1.0MPa、真空度为-0.08MPa、挤出速率为 0.5m/min 的条件下挤出成型，通过同步测速，同步定长切割后，得到素胚；

S7、干燥：使素胚进入微波干燥机中进行一次干燥，微波干燥频率为 2450MHz、一次干燥温度为 90℃，一次干燥时间为 20min；二次干燥为热风干燥，二次干燥温度为 120℃，二次干燥时间为 12h；

S8、热处理：将干燥后的碳化硅素胚置于高温电阻炉中，在氩气气氛保护下进行热处理，热处理包括脱粘处理以及高温烧结；

脱粘处理：使其以 3℃/min 的速度升温至 300℃，再以 0.6℃/min 的速度升温至 600℃，而后以 1.5℃/min 的速度升温至 900℃，在 900℃ 的温度下保温 2h；

高温烧结：然后以 3℃/min 的速度，从 900℃升温至 1950℃，然后以 1.5℃/min 的速度升温至 2100℃，在 2100℃ 的温度下保温 2.5h，得到烧结制品。

对比例 2

本对比例与实施例 6 的不同之处在于 S4、S5，其他步骤以及工艺参数与实施例 6 相同；将陈腐与练泥的顺序调换，具体如下：

S4、练泥：将 S3 得到的湿粉在温度为 25℃、压力为 1.0MPa、真空度为-0.08MPa 的条件下练泥 25min，反复练泥 4 次，得到练泥料；

S5、陈腐：将 S4 得到的练泥料在温度为 5℃、湿度为 40%的条件下，密封陈腐 24h，得到陈腐料；将陈腐料经过与实施例 6 相同的挤出、干燥、热处理以及精加工即可。

性能检测试验

按照行业标准 JCT2212-2014《常压固相烧结碳化硅陶瓷热交换管》中的方法，对实施例 1-16 以及对比例 1-2 制得的碳化硅热交换管的性能进行检测，将检测结果示于表 2。

表 2 实施例 1-16 以及对比例 1-2 的碳化硅热交换管的性能测试表

	体积密度, g/cm ³	维氏硬度, GPa	断裂韧性, MPa·m ^{1/2}	弯曲强度(室 温), MPa	径向抗压强 度(室温), MPa
实施例 1	3.14	22.0	3.7	444	553
实施例 2	3.10	22.3	3.0	365	488
实施例 3	3.13	22.1	3.5	430	540
实施例 4	3.14	22.0	3.8	442	556
实施例 5	3.14	21.8	3.5	436	546
实施例 6	3.16	22.5	4.0	475	580
实施例 7	3.15	22.3	3.8	470	572
实施例 8	3.14	22.2	3.7	462	564
实施例 9	3.16	22.4	4.0	472	586
实施例 10	3.15	22.2	3.9	469	573

实施例 11	3.16	22.7	4.0	422	576
实施例 12	3.12	20.8	3.5	380	548
实施例 13	3.13	21.3	3.6	390	567
实施例 14	3.15	22.0	3.7	411	563
实施例 15	3.12	21.3	3.4	396	545
实施例 16	3.10	20.2	3.2	380	527
对比例 1	2.85	15.2	3.2	285	315
对比例 2	3.13	21.7	3.6	391	449

根据表 2 数据, 结合实施例 1 和对比例 1 可以看出, 相较于传统的固相烧结碳化硅制品的制备方法, 采用本申请的方法制备的碳化硅换热管的体积密度、硬度、断裂韧性、弯曲强度以及抗压强度明显提升, 说明采用本申请的制备方法可以明显提高碳化硅制品的烧结性能, 从而显著改善制品的力学性能。

结合实施例 1-3 可以看出, 当烧结助剂的用量发生变化时, 可以影响碳化硅的烧结性能, 从而影响到制品的力学性能。由于本申请的碳化硼的用量较小, 因此实施例 1-3 中对碳化硅制品的力学性能产生主要影响的是炭黑的用量。通过实施例 1-3 的实验数据可以看出, 在炭黑用量在 0.5-2wt% 的范围内变化时, 制品的体积密度、硬度、断裂韧性、弯曲强度以及抗压强度呈上升的趋势, 而当炭黑的用量超过 2wt% 时, 制品的力学性能上升缓慢, 当炭黑的用量为 3wt% 时, 制品的部分力学性能有下降的趋势。这是因为在一定范围内, 碳的加入可以与碳化硅粉末表面的游离硅和二氧化硅反应, 降低杂质含量, 提高粉体表面能以及活性, 促进碳化硼的扩散, 促进碳化硅的烧结, 从而提高烧结制品的致密性。但是当碳含量继续增加时, 过量的碳则会抑制碳化硅的烧结, 从而导致烧结制品的致密性以及力学性

能开始下降。

结合实施例 4、实施例 5、实施例 6 以及实施例 1 可以看出，塑化剂的用量以及种类对制品的力学性能有较大的影响。塑化剂的加入可以改善泥料的塑性，有利于提高其成型性以及烧结性能，从而提高烧结制品的致密性以及力学性能。当采用单一的低分子量的塑化剂时，虽然可以改善体系的塑性，但是粘结强度不足，导致制品的烧结强度下降，力学性能变差；当采用单一的高分子量的塑化剂时，虽然可以提供较强的粘结力，但是其造成体系混合不均匀，内部极易产生裂纹等缺陷，导致制品烧结的致密度不足，也会导致制品的力学性能下降。因此，当采用高分子量塑化剂和低分子量塑化剂复配时，可以改善体系的塑性，配合练泥工序，可以提高泥料混合的均匀性，又能提供所需的粘结强度，从而提高制品的烧结致密性，提高制品的力学性能。特别是结合实施例 6、7、8 可以看出，当高分子塑化剂和低分子量塑化剂的用量比为 1:1-4 时，制得的烧结制品具有较优的力学性能。

结合实施例 6、实施例 9、实施例 10 以及对比例 2 可以看出，陈腐的工艺参数以及工序顺序对制品的力学性能也有较大的影响。在本申请中，陈腐是为了提高湿粉的润湿性，提高泥料与粘结剂、塑化剂等原料混合的均匀性，降低泥料表面的硬化颗粒，提高练泥工序中的可塑性以及烧结时的致密度，从而显著提高制品的力学性能。

结合实施例 6、实施例 12 以及实施例 13 可以看出，干燥工序对制品的力学性能具有较大的影响。干燥不当时，会引起制品在烧结时出现分层、开裂等质量问题，从而影响到制品的力学性能。干燥处理采用远红外干燥

和热风干燥相结合的干燥方式，可以提高素胚内部、外部干燥的均匀性，避免分层、裂纹现象的产生，可以降低制品内部的缺陷，有利于提高制品的力学性能。

结合实施例 6、实施例 14、实施例 15 以及实施例 16 可以看出，热处理工序对制品的力学性能具有较大的影响。相较于二段热处理工艺，采用三段热处理工艺，并且在碳热还原段，降低升温速率，可以使得延长碳还原反应时间，让碳的热还原反应更加完全，有利于提高粉体活性，促进烧结的进行，提高烧结制品的致密度以及力学性能。

本具体实施例仅仅是对本申请的解释，其并不是对本申请的限制，本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改，但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。

权利要求书

1. 一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
 - S1、原料研磨：将微米级碳化硅粉末与含硼烧结助剂混合并湿法研磨，得到粒径为 0.4-0.8 μm 的浆料；
 - S2、喷雾造粒：向浆料中加入水溶性炭黑和粘结剂，搅拌均匀，经过喷雾造粒，得到碳化硅造粒粉体；
 - S3、混料：将碳化硅造粒粉体与塑化剂混合均匀后，加入润滑剂以及水，搅拌均匀后，得到湿粉；
 - S4、陈腐：将湿粉经过陈腐，得到陈腐料；
 - S5、后处理：将陈腐料经过练泥、挤出、干燥、热处理即可。
2. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述含硼烧结助剂的用量为微米级碳化硅粉末重量的 0.2-0.5wt%；所述水溶性炭黑的用量为微米级碳化硅粉末重量的 0.5-3.0wt%。
3. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述塑化剂由分子量为 15-20 万的高分子量塑化剂和分子量为 4000-6000 的低分子量塑化剂组成。
4. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述陈腐的温度为 5-10 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度为 40-50%、时间为 12-24h。
5. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述干燥包括一次干燥，所述一次干燥为远红外干燥，干燥温度为 80-100 $^{\circ}\text{C}$ ，物料传送速度为 0.5-1m/min。
6. 根据权利要求 5 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述干燥包括所述一次干燥之后的二次干燥，所述二次干燥为

热风干燥，干燥温度为 120-150℃，干燥时间为 15-20h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述热处理包括脱粘处理、碳热还原处理以及高温烧结；

所述碳热还原处理温度为 1400-1600℃，保温时间为 0.5-2h。

8. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述热处理包括如下步骤：

脱粘处理：将物料升温至 600-900℃，保温 1-3h；

碳热还原处理：将经过脱粘处理的物料升温至 1400-1450℃，然后以 0.5-2℃/min 的速度升温至 1550-1600℃，在 1550-1600℃ 的温度下保温 0.5-2h；

高温烧结：将经过碳热还原处理的物料升温至 1950-2150℃，保温 2-3h。

9. 根据权利要求 1 所述的一种固相烧结碳化硅制品的制备方法，其特征在于，所述喷雾造粒采用离心式喷雾造粒，进口温度为 220-230℃，出口温度为 95-100℃。

10. 一种由权利要求 1 所述的固相烧结碳化硅制品的制备方法制备的碳化硅制品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/081095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C04B 35/565(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)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		
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) CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, ELSEVIER: 碳化硅, 湿磨, 喷雾造粒, 陈腐, 练泥, 挤出, 烧结, SiC, silicon carbide, wet grind, spray granulation, aging, mud refining, extrusion, sinter		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113831136 A (NANTONG SANZE PRECISION CERAMICS CO., LTD.) 24 December 2021 (2021-12-24) claims 1-10	1-10
X	CN 101560104 A (NINGBO OCEAN FINE CERAMICS TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 October 2009 (2009-10-21) claim 1, and description, page 3, the last paragraph	1-10
A	CN 105461306 A (SHI TING) 06 April 2016 (2016-04-06) entire document	1-10
A	JP 2001247367 A (TOKAI KONETSU KOGYO K.K.) 11 September 2001 (2001-09-11) entire document	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 27 July 2022		Date of mailing of the international search report 03 August 2022
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/CN2022/081095

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113831136	A	24 December 2021	None			
CN	101560104	A	21 October 2009	CN	101560104	B	16 November 2011
CN	105461306	A	06 April 2016	None			
JP	2001247367	A	11 September 2001	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/081095

<p>A. 主题的分类</p> <p>C04B 35/565(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i; C04B 35/64(2006.01)i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C04B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNABS, CNTXT, VEN, CNKI, ELSEVIER: 碳化硅, 湿磨, 喷雾造粒, 陈腐, 练泥, 挤出, 烧结, SiC, silicon carbide, wet grind, spray granulation, aging, mud refining, extrusion, sinter</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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>PX</td> <td>CN 113831136 A (南通三责精密陶瓷有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101560104 A (宁波欧翔精细陶瓷技术有限公司) 2009年10月21日 (2009 - 10 - 21) 权利要求1, 说明书第3页倒数第1段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105461306 A (石婷) 2016年4月6日 (2016 - 04 - 06) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001247367 A (TOKAI KONETSU KOGYO KK) 2001年9月11日 (2001 - 09 - 11) 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	PX	CN 113831136 A (南通三责精密陶瓷有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 权利要求1-10	1-10	X	CN 101560104 A (宁波欧翔精细陶瓷技术有限公司) 2009年10月21日 (2009 - 10 - 21) 权利要求1, 说明书第3页倒数第1段	1-10	A	CN 105461306 A (石婷) 2016年4月6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10	A	JP 2001247367 A (TOKAI KONETSU KOGYO KK) 2001年9月11日 (2001 - 09 - 11) 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															
PX	CN 113831136 A (南通三责精密陶瓷有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 权利要求1-10	1-10															
X	CN 101560104 A (宁波欧翔精细陶瓷技术有限公司) 2009年10月21日 (2009 - 10 - 21) 权利要求1, 说明书第3页倒数第1段	1-10															
A	CN 105461306 A (石婷) 2016年4月6日 (2016 - 04 - 06) 全文	1-10															
A	JP 2001247367 A (TOKAI KONETSU KOGYO KK) 2001年9月11日 (2001 - 09 - 11) 全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年7月27日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月3日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>李阳</p> <p>电话号码 (86-10)62084848</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/081095

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)
CN	113831136	A	2021年12月24日	无	
CN	101560104	A	2009年10月21日	CN 101560104	B 2011年11月16日
CN	105461306	A	2016年4月6日	无	
JP	2001247367	A	2001年9月11日	无	