



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ **CH 677 488 A5**

⑤① Int. Cl.⁵: **C 04 B 35/58**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 504/89

㉔ Anmeldungsdatum: 14.02.1989

㉔ Patent erteilt: 31.05.1991

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 31.05.1991

㉓ Inhaber:
HTM AG, Biel/Bienne

㉓ Erfinder:
Bruder, Lothar, Waldorf (DE)
Menting, Wilhelm, Schermbeck (DE)
Hofer, Beat, Derendingen

㉓ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid.**

⑤⑦ Formkörper aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid mit einem homogenen, isotropen Mikrogefüge und einer Dichte von mindestens 97 % der theoretisch möglichen Dichte von Bornitrid werden erhalten, indem Bornitridpulver mit einem Gehalt von bis zu 4 Gew.-% Boroxid durch ein Formgebungsverfahren zu einem Grünkörper vorgeformt wird. Der dabei erhaltene grüne Bornitridkörper mit einer Dichte von mindestens 50 % der theoretisch möglichen Dichte des Bornitrides wird dann in eine vorgefertigte Stahlhülle gebracht, wobei der Bornitridkörper und die Stahlhülle durch eine Trennschicht abgetrennt sind. Der mit der Stahlhülle versehene Bornitridkörper wird anschliessend bei einer Temperatur von 500 bis 1100 °C und einer Haltezeit von 0,5 bis 2 Std. unter Vakuum ausgeheizt und anschliessend abgekühlt. Dann wird die Kapsel evakuiert und verschlossen und der in der Kapsel eingeschlossene Körper wird auf eine Temperatur von 1100 bis 1600 °C gebracht. Dabei wird der Gasdruck von 30 bis 200 MPa erhöht. Schliesslich wird die Stahlkapsel durch Erhöhen der Temperatur über den Schmelzpunkt des Stahles abgeschmolzen.

Die hergestellten Formkörper weisen eine höhere Dichte als herkömmliche solche Formkörper auf. Gleichzeitig kann als Ausgangsmaterial ein billigeres Bornitridpulver verwendet werden, da ein Boroxidgehalt von bis zu 4 % zulässig ist. Es ist nicht nur möglich, grossvolumige

Bornitrid-Formkörper herzustellen, aus denen nachher kleinere Körper beliebiger Form mechanisch herausgearbeitet werden, sondern es ist ebenfalls möglich, Formkörper mit nur geringen Wandstärken herzustellen, ohne dass wegen dem Bearbeiten grosse Mengen an Abfall entstehen.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid mit einem homogenen, isotropen Mikrogefüge und einer Dichte von mindestens 97% der theoretisch möglichen Dichte von Bornitrid. Das Verfahren erlaubt einerseits die Verwendung eines billigeren Ausgangsmaterials und andererseits führt es zu Formkörpern besserer Qualität.

Hexagonales Bornitrid zeichnet sich durch eine Reihe wertvoller technischer Eigenschaften aus, wie ausgezeichnetes elektrisches Isolationsvermögen, welches auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt, relativ niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient und hohe Wärmeleitfähigkeit sowie die hieraus resultierende gute Temperaturwechselbeständigkeit, die schlechte Benetzbarkeit durch geschmolzene Metalle wie Zink, Aluminium und Kupfer, Nicht-Metalle wie Silizium und Bor und nichtmetallische Verbindungen wie Glas und Kryolith. Diese Eigenschaften verleihen Formkörpern aus Bornitrid grosse Bedeutung im Einsatz in der Elektronik, der Stahlindustrie und dem Einsatz als Tiegelmateriale.

Das hexagonale Bornitrid ist das nächste strukturelle Analogon von Graphit. Das Gitter ist graphitartig, liegt jedoch genau aufeinander und ist durch die Aufeinanderfolge von Atomen des Bors und Stickstoffes längs der Z-Achse gekennzeichnet. Während beim Graphit ein grosser Anteil der Bindungen metallischer Natur ist, liegt beim Bornitrid eine überwiegend kovalente Bindung vor. Aus der kovalenten Bindung resultiert ein sehr unbewegliches Kristallgitter, was durch den geringen Diffusionskoeffizient des Bornitrids ausgedrückt wird.

Der geringe Diffusionskoeffizient und die Tatsache, dass Bornitrid bei hohen Temperaturen instabil ist und in Bor und Stickstoff dissoziiert, führen dazu, dass sich reines Bornitridpulver ohne Zusatz von Sinterhilfsmitteln nicht verdichten lässt. Die Herstellung von Formkörpern mit oben aufgeführten Eigenschaften ist demnach nur mit hohem Aufwand durchzuführen.

Durch Heisspressen von Bornitrid enthaltenden Bornitridpulvern wurden relativ hohe Dichten erzielt. Da diese Erzeugnisse aber durch Boroxid und durch den beim Herstellungsverfahren anfallenden Kohlenstoff aus den Graphitformen verunreinigt sind, werden deren dielektrischen Elektroisoliereigenschaften und allgemein die Hochtemperatureigenschaften verschlechtert.

Nach der DE-AS 2 021 952 führt ein Auswaschen des Boroxids und ein anschliessendes Nachsintern der Bornitridformkörper zu einer Verbesserung der Hochtemperatureigenschaften. Der hohe Energie- und Zeitaufwand verurteilen dieses Verfahren aber zur Unwirtschaftlichkeit.

Formkörper, die durch Heisspressen hergestellt wurden, zeigen ausserdem ein irreversibles Quellen beim Erwärmen und eine starke Anisotropie in ihren Eigenschaften, welche durch ein gerichtetes Kornwachstum beim Pressvorgang hervorgerufen wird.

Nach der DE 2 643 930 B 2 ist ein ähnliches Verfahren bekannt, bei dem die erwähnten negativen Eigenschaften von heissgepressten Bornitridformkörpern durch geringeren Pressdruck weitgehend sublimiert werden, wobei die Dichte dieser Erzeugnisse jedoch nur ca. 70% der theoretischen Dichte von Bornitrid beträgt.

Ein allgemein bekanntes Verfahren ist neben dem üblichen Heisspressen das isostatische Heisspressen, bei dem durch ein inertes Gas als Druckübertragungsmedium ein allseitiger Druck auf den Formkörper ausgeübt wird. Damit eine Verdichtung auf diese Art stattfinden kann, muss die Oberfläche der Formkörper dicht, d.h. ohne offene Porosität sein. Formkörper mit offener Porosität müssen mit einer gasdichten Hülle umschlossen werden, um die Verdichtung zu gewährleisten. Als Hüllen eignen sich nach DE-PS 2 601 294 auch Glashüllen, in die vorgeformte Körper eingesetzt werden.

Die Verwendung von Tantalbehältern als Hüllenmaterial ermöglicht eine heissisostatische Verdichtung bei Temperaturen von 1650°C bis 2480°C und Drucken von 103 MPa bzw. 207 MPa bei einer Haltezeit von 1 bis 3 Stunden (nach «Development and Evaluation of Hot Isostatically Compacted Boron Nitride» von M.C. Brockway et al, AD 709 620 v.Juli 1970, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories). Die Ergebnisse der Versuche an derart hergestellten Formkörpern wichen jedoch kaum ab von den Ergebnissen der an heissgepressten Bornitridformkörpern durchgeführten Versuche. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in dem bei hohen Temperaturen stattfindenden Kornwachstum.

Aus der EP 0 084 369 B 1 sind Formkörper aus Bornitrid mit einer Dichte von mindestens 95% der theoretisch möglichen Dichte, bestehend aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid in Form eines homogenen, isotropen Mikrogefüges, bekannt. Diese werden im Hochdruckautoklaven bei Temperaturen von 1200°C bis 1500°C und Drucken von 50–300 MPa aus reinem Bornitridpulver, welches einen Boroxid-Gehalt von höchstens 1% aufweist, hergestellt. Nach dieser Erfindung werden die porösen Formkörper oder auch granuliertes Bornitridpulver zur Verdichtung in Stahlhüllen eingebracht, wie es seit vielen Jahren zur Herstellung von pulvermetallurgischen Stählen praktiziert wird (siehe NTIS National Technical Information Service U.S. Department of Commerce, March 1975; PM Superalloys, Aerospace Materials for the 1980's Vol. 2; Patent DE 3 005 474).

Das Entkapseln derart hergestellter Teile bietet Schwierigkeiten und bedingt einen beachtlichen finanziellen Aufwand, ausserdem gestattet dieses Verfahren keine Herstellung von dünnwandigen Bornitrid-Teilen, da diese aufgrund der geringen Festigkeit von Bornitrid beim Entkapseln zerbrechen. Dünnwandige Teile müssen nach diesem Verfahren aus grösseren Blöcken herausgearbeitet werden, was ein Anfallen von grossen Mengen an Bornitridabfall bedingt. Im weiteren bildet sich zwischen Kapsel und Bor-

nitrid eine Übergangsschicht, die das Entkapseln erschwert und die Eigenschaften des Bornitrids negativ beeinflusst. Aus der Literatur und praktischen Versuchen ist bekannt, dass Boroxidgehalte über 1% im Bornitrid zu einer entscheidenden Verschlechterung der typischen Eigenschaften von Bornitrid im Hochtemperatureinsatz führen.

- 5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demzufolge, diese gravierenden Nachteile zu beheben und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, in welchem keine Entkapselung erforderlich ist und worin die Diffusionszone zwischen Stahl und Bornitridkörper verhindert wird und gleichzeitig Formkörper mit höheren Dichten und besseren Eigenschaften erhalten werden.

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demzufolge das im Patentanspruch 1 definierte Verfahren. Die erfindungsgemäss hergestellten Bornitridkörper weisen ein homogenes, isotropes Mikrogefüge und eine höhere Dichte als die bisherigen Bornitrid-Formkörper auf. Das erfindungsgemässe Verfahren stellt weiter eine geeignete Trennschicht zwischen Hülle und Bornitrid zur Verfügung, wodurch die frühere aufwendige Entkapselung entfällt und gleichzeitig verbesserte Eigenschaften des Produktes erzielt werden. Das Verfahren erlaubt die Verwendung eines billigeren Bornitridpulvers als Ausgangsmaterial, da dieses einen Boroxidgehalt bis zu 4% aufweisen darf. Durch die im erfindungsgemässen Verfahren entstehenden Trennschichten wird das Boroxid reduziert und wandelt sich mit dem in der Trennschicht freiwerdenden Stickstoff zu Bornitrid um. Dadurch kann erreicht werden, dass der Bornitridgehalt des Endproduktes 99 Gew.-% und mehr beträgt.

- 20 Die nach der Erfindung hergestellten Formkörper zeichnen sich durch ein homogenes, isotropes Mikrogefüge, bestehend aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid, aus. Die Dichte der Formkörper beträgt mindestens 97% der theoretisch möglichen Dichte von Bornitrid. Die Körper können aus reinem Bornitridpulver hergestellt werden. Der Boroxid-Gehalt des Pulvers beträgt beispielsweise 0,5 Gewichtsprozent oder weniger. Die Parameter für den heissisostatischen Pressvorgang liegen je nach verwendeter Trennschicht zwischen Hülle und Bornitrid z.B. einmal bei 1500°C bis 1600°C und zum anderenmal zwischen 1100°C und 1600°C, der Druck liegt jeweils zwischen 30–200 MPa. Die Herstellung wird normalerweise im Hochdruckautoklaven durchgeführt, als Druckübertragungsmedium dient ein inertes Gas. Das Pulver wird kaltisostatisch zu Körpern vorgeformt, diese werden mit einer Hülle aus Stahl vakuumdicht verschlossen.

- 30 Das zur Herstellung erfindungsgemässer Formkörper verwendete hexagonale Bornitridpulver zeichnet sich vorzugsweise durch eine Reinheit von 99 Gewichtsprozent aus. Im Normalfall beträgt der Gehalt an freiem Boroxid nicht mehr als 0,5 Gewichtsprozent, der Anteil an metallischen Verunreinigungen nicht mehr als 0,15 Gewichtsprozent. Der noch fehlende Anteil zu 100 Gewichtsprozent besteht überwiegend aus Sauerstoff in Form von anhaftenden Boroxinitriden. Die spezifische Oberfläche des Bornitridpulvers liegt in einem Bereich von 10–25 m²/g (nach der BET-Methode gemessen).

- 35 Um die Beständigkeit des heissgepressten Körpers gegen Feuchtigkeit zu gewährleisten, muss das vorhandene Boroxid durch geeignete Zusätze in stabile Verbindungen überführt werden. Dies gelingt vorzugsweise durch die Zugabe von Al bzw. AlN in einer Menge von bis 3 Gewichtsprozent, oder durch die Zugabe von Kalzium in einer Menge bis zu 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Bornitridpulver. Ferner können die je nach Einsatzbereich geforderten technischen Eigenschaften des Bornitrids durch die Zugabe von ZrO₂, Si₃N₄, SiC, B₄C, SiO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, MgO oder metallischen Stoffen in Mengen bis 40 50 Gewichtsprozent optimiert werden.

Je nach Art und Menge der Zusätze können Festigkeit, Abrieb, Leitfähigkeit und chemische Beständigkeit beeinflusst werden.

- 45 Das mit den aufgeführten Zusätzen nassvermischte Bornitridpulver wird nach der Trocknung durch bekannte Formgebungsverfahren wie axiales Stempelpressen oder kaltisostatisches Pressen zu Körpern mit offener Porosität vorgeformt. Um eine gute Handhabung der Grünkörper zu gewährleisten und eine möglichst hohe Verdichtung zu erzielen, werden dem Pulver vorzugsweise 0,5 bis 6% eines temporären Binde- bzw. Gleitmittels auf der Basis von Polysaccharid oder Polyvinylalkohol zugesetzt. Um eine Verfärbung des Endproduktes auszuschliessen, ist darauf zu achten, dass der nach der Zersetzung des Binde- bzw. Gleitmittels vorliegende freie Kohlenstoff 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Bornitrid, nicht überschreitet.

- Die Dichte der kaltisostatisch vorgepressten Formkörper sollte für den anschliessenden heissisostatischen Pressvorgang mindestens 50% der theoretisch möglichen Dichte betragen. Anschliessend werden die Probekörper in die Stahlhülle eingebracht, welche durch das Evakuierrohr aber offen bleibt. Ein Ausheizen der Hülle einschliesslich des Probekörpers bei 500–1100°C unter Vakuum gewährleistet die Abspaltung von gasförmigen Zersetzungsprodukten aus Gleit- und Bindemitteln, sowie das Austreiben von noch eventuell anhaftender Feuchtigkeit, so dass ein Aufbersten der Hülle während des isostatischen Heisspressens ausgeschlossen ist.

- 55 Als Material für die gasdicht verschliessbaren Hüllen wird Stahl mit einem Schmelzpunkt von 1536°C verwendet.

- 60 Damit eine Reaktion des Stahls mit dem Bornitridformkörper und die Erniedrigung des Schmelzpunktes von Stahl in Anwesenheit von freiem Bor oder Stickstoff ausgeschlossen wird, wird zwischen Hülle und Bornitrid eine Trennschicht aus ZrO₂, Al₂O₃, Si₃N₄, AlN, TiN, Cr₂O₃, SiC oder Mischungen aus diesen in Verhältnissen von 1:1 bis 1:5 eingebracht. Die Aufbringung der Trennschicht erfolgt auf die Hülleninnenfläche oder auf den vorgepressten Formkörper durch Spritzen oder Aufstreichen einer Suspen-

sion, in welcher die genannten Verbindungen in feindispersierter Form vorliegen, oder durch das Einbetten in ein Pulverbett der oben aufgeführten Verbindungen oder deren Mischungen.

Durch das Einbringen der Trennschicht wurde überraschenderweise gefunden, dass ein Boroxidgehalt von 0,5–4 Gew.-% im Normalfall 1,5 Gew.-%, die Verdichtung positiv beeinflusst, und durch die Zugabe der Trennmittel bei höheren Temperaturen in der Kapsel während des HIP-Prozesses der Boroxidgehalt von grösser als 1 Gew.-% im Bornitrid unter 1 Gew.-% reduziert wird. Das bei der Reduktion freiwerdende Bor reagiert wiederum mit dem in der Trennschicht freiwerdenden Stickstoff zu BN, so dass der BN-Gehalt nicht unter 99 Gew.-% fällt.

Nach dem gasdichten Verschliessen im Anschluss an das Evakuieren der Kapseln werden diese in den Hochdruckautoklaven eingebracht und auf eine Verdichtungs-temperatur von vorzugsweise 1500°C bis 1520°C erhitzt. Der Druck, der durch inerte Gase wie Argon oder Stickstoff übertragen wird, liegt vorzugsweise zwischen 30–200 MPa. Nach Ablauf der Haltezeit wird die Temperatur über den Schmelzpunkt des Stahls von 1536°C erhöht, damit die Stahlhülle vom BN-Formkörper abschmilzt.

Nach der Temperatur- und Druckerniedrigung können die Formkörper aus dem Hochdruckautoklaven entnommen werden. Die Formkörper haben eine theoretische Dichte von mindestens 97%, vorzugsweise von über 99%. Die angewendeten Parameter führen zu einem homogenen, isotropen Mikrogefüge, welches auch bei diesem hohen Verdichtungsgrad erhalten bleibt. Eine Anisotropie der Eigenschaften durch ein mögliches Kornwachstum ist an den Proben nicht feststellbar, da die Messdaten von Proben, die in verschiedenen Richtungen aus dem heissisostatisch verdichteten Formkörper genommen wurden, nahezu identisch sind. Die Werte für die Biegebruchfestigkeit betragen mehr als 60 N/mm².

Die erfindungsgemässen Formkörper aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid weisen, auch ohne die o.a. möglichen Zusätze zur Beeinflussung bestimmter Eigenschaften, bessere Eigenschaften auf als solche, die unter Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln nach dem üblichen Heisspressverfahren hergestellt worden sind, und auch bessere Eigenschaften als die Bornitridkörper, die ohne Mitverwendung von Sinterhilfsmitteln durch isostatisches Heisspressen und ein anschliessendes, mit grossen Schwierigkeiten und grossem Aufwand verbundenem Entkapseln hergestellt worden sind.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren ist es nicht nur möglich, grossvolumige Bornitridformkörper, aus denen nachher kleinere Körper beliebiger Form mechanisch herausgearbeitet werden, herzustellen, sondern es ermöglicht auch die Herstellung von Formkörpern, die nur geringe Wandstärken aufweisen, ohne dass durch das Bearbeiten von grossen Teilen Unmengen an Abfall anfallen.

Durch die Verwendung von Tantal als Trennschicht zwischen Hülle und Bornitridformkörper bietet sich ein weiteres Verfahren zur Steigerung des Verdichtungsgrades bei gleichem homogenen, isotropen Mikrogefüge. Der so gehüllte, kaltisostatisch vorgeformte Körper wird in den Hochdruckautoklaven eingebracht und auf 1180°C erhitzt. Nach einer bestimmten Haltezeit wird das Tantalpulver gasdicht, so dass die Temperatur auf 1600°C erhöht werden kann. Durch die Ausbildung eines Eutektikums bei ca. 1400°C zwischen 7,5 Gew% Tantal und 92,5% Eisen (Zweistoffdiagramm Fe-Ta) wird das Abschmelzen der Stahlhülle besonders begünstigt. Die Funktion der Stahlhülle übernimmt die gasdichte Tantalschicht. Der angewendete Druck liegt vorzugsweise im Bereich von 30–200 MPa. Als Übertragungsmedium werden die inerten Gase Argon oder Stickstoff verwendet. Nach Erniedrigung von Druck und Temperatur werden die nun von Tantal gehüllten Körper entnommen und von den dünnen Tantalschichten befreit. Die so hergestellten Formkörper weisen die gleiche Gefügestruktur auf wie die nach vorher erwähnten Verfahren hergestellten Formkörper, haben aber eine Dichte von mindestens 99% der theoretisch möglichen Dichte und weisen Biegebruchfestigkeiten >65 N/mm² auf.

Zum besseren Verständnis des Wesens der Erfindung werden nachstehende konkrete Ausführungsbeispiele der erfindungsgemässen Verfahren angeführt:

Beispiel 1

Ein Bornitridpulver mit folgender Analyse

50

55.

60

	Gew.-%
B	43,3
N ₂	55,7
B ₂ O ₃	0,3
O ₂ ges	0,5
C	< 0,05
metallische Verunreinigungen	< 0,15

und einer spezifischen Oberfläche von 18,5 m²/g wurde mit 0,3 Gew% eines Gleit- und Bindemittels auf der Basis von Polyvinylalkohol und 0,3 Gew% Ca versetzt und in einer Gummihülle bei 150 MPa Flüssigkeitsdruck kaltisostatisch zu einem Zylinder von 50 mm Durchmesser und 100 mm Höhe verpresst. Nach dem Pressvorgang wies der Grünkörper eine Dichte von 1,54 g/cm³ (entspricht 68% der theoretisch

möglichen Dichte) auf. Der Formkörper wurde in eine Stahlkapsel, deren Innenfläche mit ZrO_2 beschichtet war, eingefüllt und mit einem Deckel, in dem sich das Evakuierrohr befindet, verschweisst. Anschliessend wurde die so gefüllte Stahlkapsel bei $1100^\circ C$ unter Vakuum und 1 h Haltezeit ausgeheizt. Nach dem Abkühlen der Kapsel wurde diese über das Evakuierrohr evakuiert und vakuumdicht durch Zuquetschen und Verschweissen verschlossen. Die verschlossene Kapsel wurde in die heissisostatische Presse eingebracht und bei $1520^\circ C$ unter einem Argondruck von 100 MPa und einer Haltezeit von 150 min verdichtet. Anschliessend wurde die Temperatur auf $1600^\circ C$ erhöht und 10 min gehalten. Nach dem Abkühlen konnte der Bornitridzylinder, der mit einer dünnen, aufgerissenen ZrO_2 -Schicht umgeben war, aus dem Hochdruckautoklaven entnommen werden. Die ZrO_2 -Schicht war von Hand leicht zu entfernen.

Der Formkörper wies bei feinkristallinem Gefüge eine Dichte von $2,21 \text{ g/cm}^3$ auf, dies entspricht 99,2% der theoretisch möglichen Dichte.

In Tabelle 1 sind Mittelwerte von verschiedenen Messergebnissen zu verschiedenen Eigenschaften aufgeführt. Die Messwerte wurden an 6 Probekörpern ermittelt, von denen 3 in axialer und 3 in radialer Richtung aus dem Bornitridzylinder herausgeschnitten worden waren. Da die Messwerte in radialer wie in axialer Richtung gleich waren, wurden die Mittelwerte aus den 6 verschiedenen Messwerten gebildet.

Tabelle 1

Eigenschaften	Mittelwert
Biegefestigkeit [N/mm ²]	75,3
E-modul [N/mm]	62 100
Knoop-Härte [HK 100]	54
Thermische Ausdehnung [K ⁻¹ (25–1000°C)]	$2,96 \cdot 10^{-6}$
Wärmeleitfähigkeit [W/mk]	300 k 74
	600 k 50
	1000 k 40

Die Bindefestigkeit wurde nach der 4-Pkt-Methode an Proben der Abmessungen $2 \times 4 \times 34 \text{ mm}$ bestimmt.

Die Knoop-Härte wurde unter einer Last von 0,98 N bestimmt und der Wert auf daN/mm^2 bezogen.

Beispiel 2

Das Bornitridpulver aus Beispiel 1 wurde mit den gleichen Zusätzen versehen und unter den gleichen Bedingungen wie unter Beispiel 1 kaltisostatisch zu einem Zylinder von 50 mm Durchmesser und 100 mm Höhe verpresst. Als Trennschicht zwischen Stahl-Hülle und BN-Formkörper wurde Ta-Pulver auf die Innenfläche der Hülle gegeben. Ausheizen und Verschliessen der Kapsel entsprachen der Durchführung nach Beispiel 1. Die gehüllte Probe wurde auf $1180^\circ C$ erhitzt und bei einem Argondruck von 120 MPa für 90 min gehalten, bis das Tantal gasdicht war. Anschliessend wurden die Temperatur auf $1580^\circ C$ und der Druck auf 150 MPa erhöht. Unter diesen Bedingungen und einer Haltzeit von 120 min wurde die Probe verdichtet. Nach dem Verdichten wurde die dünne Tantalschicht durch Abdrehen vom BN-Körper entfernt. Bei feinkristallinem Gefüge betrug die Dichte des Formkörpers $2,27 \text{ g/cm}^3$, welche 100% der theoretisch möglichen Dichte entspricht.

Beispiel 3

Ein Bornitridpulver mit folgender Analyse

	Gew.-%
BN	> 98,3
B_2O_3	1,5
C	< 0,05
metallische Verunreinigungen	< 0,15

und einer spezifischen Oberfläche von $18,5 \text{ m}^2/\text{g}$ wurde mit 0,3 Gew% eines Gleit- und Bindemittels auf der Basis von Polyvinylalkohol versetzt und in einer Gummihülle bei 150 MPa kaltisostatisch zu einem Zylinder von 50 mm Durchmesser und 100 mm Höhe verpresst. Nach dem Pressvorgang wies der Körper eine Gründichte von $1,54 \text{ g/cm}^3$ auf. Der Formkörper wurde in eine Stahlkapsel, deren Innenfläche mit ei-

ner 2 mm starken Trennschicht aus 50 Gew% AlN + 50 Gew% Al₂O₃ ausgekleidet war, gelegt. Anschliessend wurde die so gefüllte Stahlkapsel bei 1100°C unter Vakuum 1 h lang ausgeheizt und anschliessend verschweisst. Die verschlossene Kapsel wurde in die heissisostatische Presse gebracht und bei 1420°C unter einem Argondruck von 100 MPa und einer Haltezeit von 3 h verdichtet. Anschliessend wurde die Temperatur auf 1600°C erhöht und 10 min gehalten.

Nach dem Abkühlen konnte der Bornitridkörper, der mit einer AlN-Al₂O₃-Schicht umgeben war, aus dem Hochdruckautoklaven entnommen werden. Die Stahlschicht war abgeschmolzen und die AlN-Al₂O₃-Schicht konnte mit leichten Hammerschlägen entfernt werden.

Der Formkörper wies bei feinkristallinem Gefüge eine Dichte von 2,18 g/cm³ auf; dies entspricht einer Dichte von 97,8% der theoretisch möglichen Dichte. Der B₂O₃-Gehalt im BN wurde mit einem O₂-Bestimmungsgerät Typ O-Mat 353 von der Firma Ströhlein bestimmt und wies nach dem heissisostatischen Pressen einen Gehalt von ca. 0,5 Gew% auf. Dies beweist, dass während dem HIP-Prozess eine Reduktion des B₂O₃-Gehaltes durch die Randschicht stattgefunden hat. Das freigewordene Bor reagierte mit dem Stickstoff des AlN zu BN, so dass der totale BN-Gehalt im Formkörper >99,4% beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid mit einem homogenen, isotropen Mikrogefüge und einer Dichte von mindestens 97% der theoretisch möglichen Dichte von Bornitrid, dadurch gekennzeichnet, dass Bornitridpulver mit einem Gehalt von bis zu 4 Gew.-% Boroxid durch ein Formgebungsverfahren zu einem Grünkörper vorgeformt wird, und dieser vorgeformte grüne Bornitrid-Körper mit einer Dichte von mindestens 50% der theoretischen möglichen Dichte des Bornitrides in eine vorgefertigte Stahlhülle gebracht wird, wobei der Bornitrid-Körper und die Stahlhülle durch eine Trennschicht abgetrennt sind, der mit der Stahlhülle versehene Bornitrid-Körper bei einer Temperatur von 500 bis 1100°C mit einer Haltezeit von 0,5 bis 2 h unter Vakuum ausgeheizt und anschliessend abgekühlt wird, wonach die Stahlhülle evakuiert und zu einer Kapsel verschlossen wird und der in die Kapsel eingeschlossene Körper auf eine Temperatur von 1100 bis 1600°C gebracht wird, wobei der Gasdruck auf 30 bis 200 MPa erhöht wird, wobei der dichte Bornitrid-Formkörper gebildet wird und die Stahlkapsel durch Erhöhen der Temperatur über den Schmelzpunkt des Stahles abgeschmolzen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Formgebungsverfahren für die Bildung des Grünkörpers kaltisostatisches Pressen oder axiales Stempelpressen umfasst und dass das verwendete Bornitridpulver vorzugsweise mit einem Binde- und/oder Gleitmittel versehen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennschicht zwischen Kapsel und Bornitrid aus einem Element der dritten, vierten oder fünften Nebengruppe des periodischen Systems aus Oxiden und/oder Nitriden dieser Elemente oder Mischungen davon besteht.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennschicht aus Si₃N₄, ZrO₂, Al₂O₃, AlN, TiN, Cr₂O₃, SiC oder aus beliebigen Mischungen dieser Komponenten oder aus Tantal besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Boroxid-Gehalt des verwendeten Bornitrid-Pulvers 0,5 bis 4 Gew.-% und beispielsweise 1,5 Gew.-% beträgt und dieser Boroxid-Gehalt während des Verdichtungsprozesses durch Reaktionen mit den jeweiligen Trennschichten durch Reduktion aus dem Formkörper entfernt wird, wobei das freiwerdende Bor mit dem in der Trennschicht freiwerdenden Stickstoff zu Bornitrid reagiert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur zur Herstellung des Bornitrid-Körpers 1500 bis 1600°C beträgt und unter einem inerten Gasdruck von 30 bis 200 MPa gepresst wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Trennschicht Ta in die Stahlhülle eingebracht wird, die gehüllten Körper bei 1150 bis 1190°C und einem Druck von 30 bis 150 MPa solange gehalten werden, bis das Ta gasdicht ist, die Temperatur dann auf 1520 bis 1600°C angehoben und der Druck langsam von 150 bis 200 MPa erhöht wird, wobei ein dichter Formkörper entsteht und im Anschluss die dünne Tantalschicht vom Formkörper entfernt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bornitrid bis zu 3 Gew.-% Aluminium oder Aluminiumnitrid zugesetzt werden oder dem Bornitridpulver bis zu 1 Gew.-% Kalzium zugesetzt werden.

9. Verfahren zur Herstellung eines Formkörpers gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das hexagonale Bornitridpulver 1 bis 50 Gew.-% ZrO₂, Si₃N₄, SiC, B₄C, Al₂O₃, Y₂O₃, MgO, SiO₂, metallische Stoffe oder Mischungen davon enthält.

10. Formkörper aus polykristallinem Bornitrid mit einem homogenen, isotropen Mikrogefüge und einer Dichte von mindestens 97% der theoretisch möglichen Dichte von Bornitrid, erhalten nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.