

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144007 B

DIREKTORATET FOR  
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

---

(21) Ansøgning nr. 2288/70

(51) Int.Cl.<sup>3</sup> C 04 B 35/58

(22) Indleveringsdag 5. maj 1970

(24) Løbedag 5. maj 1970

(41) Alm. tilgængelig 7. nov. 1970

(44) Fremlagt 16. nov. 1981

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 6. maj 1969, 822214, US

(71) Ansøger UNION CARBIDE CORPORATION, New York, US.

(72) Opfinder Victor Mandorf Jr., US: Lionel Clayton Montgomery,  
US.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

---

(54) Bornitridlegemer samt fremgangs=  
måde til fremstilling deraf.

0

Opfindelsen angår bornitridlegemer med høj renhed, der specielt foreligger som varmpressede bornitridlegemer med nåleformet krystalstruktur, lavt oxygenindhold og høj massefylde.

5

Bornitridgenstande fremstilles almindeligvis ved pressestøbnings- og sintringsteknik. Den anvendte teknik kan bredt klassificeres som:

- (a) Varmpresningsmetode: hvor sintring (ved 1.700°C til 2.200°C) udføres samtidigt med pressestøbningen.
- 10 (b) Koldpresningsmetode: hvor pressestøbningen først udføres, og derpå udføres sintringen.

En modificering af koldpresningsmetoden er beskrevet i engelsk patentskrift nr. 1.073.936, hvor koldpresset bornitridpulver sintres ved opvarmning i en form uden påførelse af ydre tryk, men idet en fri udvidelse af bornitridet under opvarmning dog begrænses af formen.

15

Bornitridgenstandene, der fremstilles ved varmpresningsmetoden, har et højt indhold af boroxid ( $B_2O_3$ ), og selv om dette materiale virker som bindemiddel under varmpresningen og derved tillader, at sådanne artikler af bornitrid i det hele taget kan varmpresses, bevirker det også en svækkelse af den mekaniske styrke hos de varmpressede færdige genstande. De varmpressede bornitridgenstande er derfor på grund af tilstedeværelsen af  $B_2O_3$  svage ved høje temperaturer med bøjningsstyrker på ca. 210 kg/cm<sup>2</sup> og noget lavere ved 1.000°C, og de udviser en permanent udvidelse tæt på 1% eller mere ved opvarmning til 1.800°C og afkøling til stuetemperatur. Desuden optager de tilstrækkelig fugtighed (som kemisk bindes til det tilstedeværende boroxid, hvorved der dannes borsyre) under normale fugtighedsbetingelser, hvilket bevirker brud, hvis bornitridet udsættes for en hurtig temperaturforøgelse. Disse egenskaber har begrænset anvendelsen af bornitrid, der er fremstillet på denne måde, til mange højtemperaturformål, hvor et stærkt materiale med en reversibel varmeudvidelse og høj modstandsdygtighed mod varmekok er ønsket.

20

25

30

35

Bornitridgenstande, der fremstilles ved koldpres-

0 ningsmetoden, har en lav massefylde (ca. 1,5 g pr. cm<sup>3</sup>  
til 1,6 g pr. cm<sup>3</sup>) og en lav bøjningsstyrke (ca. 210 kg/cm<sup>2</sup>  
fra stuetemperatur til 1.000°C). Under sintringstrinnet  
undergår det koldpressede materiale en varmeudvidelse,  
5 som bliver tilbage, selv efter at produktet er afkølet  
til stuetemperatur. Denne permanente udvidelse bevirkes  
af tilstedeværende boroxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) og er af en størrelses-  
orden på 4,5 til 5%, når der anvendes sintringstemperaturer  
på 1.500°C til 2.100°C. På grund af uddrivningen af bor-  
10 oxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) under sintringen har det iøvrigt ikke været mu-  
ligt at fremstille koldpressede genstande med en tykkelse,  
der er større end 6,35 - 12,70 mm (mindste dimension),  
uden at genstandene revner.

Ifølge engelsk patentskrift nr. 1.073.936 har man  
15 forsøgt at overvinde den irreversible varmeudvidelse, som  
koldpresset bornitrid undergår, når det opvarmes til sin-  
tringstemperaturer, og herved at forøge dets massefylde,  
nemlig ved at udføre denne operation under begrænsning  
af bornitridets frie udvidelse i en form; men ved denne  
20 metode er det kun lykkedes at hæve sådanne materialers  
tilsyneladende massefylde med 6 til 9% til en værdi på  
1,705 g/cm<sup>3</sup>. Endvidere er trykket, der udøves på grund  
af boroxidets undvigelse under sintringen, almindeligvis  
tilstrækkeligt til at fremkalde revner både i formen og  
25 i bornitridstykket selv. Yderligere giver denne metode  
ikke nogen forøgelse i bøjningsstyrken af betydning i  
forhold til bøjningsstyrken hos almindeligt koldpresset  
bornitrid.

I engelsk patentskrift nr. 777.000 beskrives, at  
30 varmpressede bornitridgenstande med en tilsyneladende  
massefylde på over 1,9 g pr. cm<sup>3</sup> kan fremstilles ved varm-  
presning af bornitridpartikler, som på forhånd er blevet  
opvarmet i en ammoniakatmosfære til formindskelse af bor-  
oxidindholdet (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). De bornitridgenstande, der frem-  
35 stilles på denne måde, rapporteres at have så lille et  
frit boroxidindhold som 1,67%. Forsøg på at formindske  
boroxidindholdet i sådanne varmpressede genstande ved op-

0

varmning til  $2.100^{\circ}\text{C}$  uden anvendelse af tryk resulterede i brud på genstandene, hvilket tilskrives, at det ikke lykkedes at begrænse legemet i en form under opvarmningen. Dette forsøg viser, at bornitridgenstande, der er varm-

5 presset fra bornitrid, som er blevet behandlet for at formindske dets boroxidindhold før varmpresningen, stadig revner ved opvarmning til høje temperaturer og er uegnede til anvendelse ved høje temperaturer.

Pyrolytisk bornitrid med en massefylde på over  $1,90\text{ g pr. cm}^3$  er blevet fremstillet ved omsætning af bortrichlorid og nitrogen. Imidlertid har man ved denne metode ikke med held kunnet fremstille genstande med tykkelser på over  $6,35$  til  $12,70\text{ mm}$  (smalleste dimension). Endvidere udviser dette materiale ekstremt anisotrope egenskaber

15 og har f.eks. en bøjningsstyrke på ca.  $1.055\text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur vinkelret på lagenes plan, men under  $175\text{ kg/cm}^2$  parallelt med lagenes plan. Varmeudvidelseskoefficienten parallelt med lagenes plan er ca.  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  til  $1.800^{\circ}\text{C}$  sammenlignet med ca.  $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  til  $1.800^{\circ}\text{C}$

20 vinkelret på lagenes plan.

I tysk fremlæggeskrift nr. 1.076.016 beskrives, hvorledes varmpresset bornitrid kan stabiliseres mod angreb af vand og alkohol ved tilsætning af visse stabiliserende additiver før presningen. Selv om der imidlertid anvendes

25 meget store mængder af disse additiver, indeholder de således fremstillede genstande stadig uønskede mængder  $\text{B}_2\text{O}_3$ . I alle tilfælde er disse genstande ikke helt tilfredsstillende på grund af tilstedeværelsen af sådanne additiver (jfr. kolonne 1, linie 60-70 i USA-patentskrift nr. 3.058.809).

30

Det har nu ifølge opfindelsen vist sig, at de i krav 1-3 omhandlede bornitridlegemer af høj renhed med høj massefylde og en enestående nåleformet krystalstruktur kan fremstilles ved, at varmpresset bornitrid behandles med

35 et opløsningsmiddel, der er i stand til at fjerne boroxid derfra, indtil nævnte varmpressede bornitrid ikke undergår noget yderligere vægttab, tørring af det varmpressede

0

bornitrid ved opvarmning og sintring af det tørrede behandlede bornitrid i en indifferent atmosfære ved en temperatur på fra  $1.800^{\circ}\text{C}$  til  $2.100^{\circ}\text{C}$  i fraværelse af tryk.

5 På grund af den måde, som artiklerne er blevet fremstillet på, er det for første gang blevet muligt at fremstille store strukturelle former af bornitrid (f.eks. med en tykkelse på mere end 2,54 cm [smalleste dimension]) med et meget lavt boroxidindhold og høj massefylde. Disse former er karakteriserede ved en enestående kombination af egenskaber, der indtil nu ikke er fundet i nogen tilgængelig form af bornitrid, omfattende stor varmestyrke, 10 lave og hovedsagelig isotrope varmeudvidelseskoefficienter uden irreversibel varmeudvidelse, glimrende modstanddygtighed mod varmekok, ufølsomhed over for fugtighed og forbedrede dielektriske egenskaber. 15

Opfindelsen angår således bornitridlegemer med en nåleformet krystalstruktur, et oxygenindhold på under 0,5 vægtprocent og en massefylde på mindst  $1,9 \text{ g pr. cm}^3$ , (og almindeligvis op til  $2,1 \text{ g pr. cm}^3$ ), hvilke genstande 20 er ejendommelige ved, at deres  $\text{B}_2\text{O}_3$ -indhold efter varmpresningen er blevet bragt under 0,5 vægtprocent, hvorefter de er blevet sintret uden overtryk eller mekanisk påvirkning ved  $1.800$ - $2.100^{\circ}\text{C}$ , således at de har en varmeudvidelseskoefficient parallelt med varmpresningsretningen på 25 under  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  til  $1.800^{\circ}\text{C}$ , en varmeudvidelseskoefficient vinkelret på varmpresningsretningen på under  $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  til  $1.800^{\circ}\text{C}$ , en bøjningsstyrke på mindst  $246 \text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur vinkelret på varmpresningsretningen og en uafbrudt forøgelse i bøjningsstyrken ved stigende temperatur op til ca.  $2.000^{\circ}\text{C}$ , en fugtoptagelse på under 1% 30 efter udsættelse for 100% relativ fugtighed i 100 timer ved stuetemperatur og ingen målelig irreversibel varmeudvidelse ved opvarmning til  $1.800^{\circ}\text{C}$  og påfølgende afkøling til stuetemperatur.

35

Mens almindeligt varmpresset bornitrid karakteristisk udviser aftagende bøjningsstyrke, når det opvarmes til temperaturer op til ca.  $900^{\circ}\text{C}$ , er det her omhandlede

0 varmpressede bornitrid særegent ved en uafbrudt stigning  
i bøjningsstyrken ved forøgede temperaturer op til ca.  
2.000°C. Formindskningen i bøjningsstyrken hos almindeligt  
varmpresset bornitrid op til temperaturer på ca. 900°C  
5 sker, fordi der er forholdsvis store mængder boroxid  
(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tilstede, som smelter ved 525°C, hvorved sammen-  
hængningen i den varmpressede genstand svigter, hvilket  
forårsager et skarpt fald i bøjningsstyrken fra ca.  
1.055 kg/cm<sup>2</sup> ved stuetemperatur til kun ca. 210 kg/cm<sup>2</sup>  
10 eller mindre ved 900°C. Koldpresset bornitrid har på den  
anden side et lavere boroxidindhold, og dets bøjningsstyr-  
ke forbliver konstant på ca. 210 kg/cm<sup>2</sup>, når det opvarmes  
fra stuetemperatur til 1.000°C. Den lave bøjningsstyrke  
hos dette materiale tilskrives dets lave massefylde. I  
15 modsætning hertil stiger bøjningsstyrken hos det varmpressede  
bornitrid ifølge krav 2 fra 422 kg/cm<sup>2</sup> ved stuetemperatur  
til så højt som 1.200 kg/cm<sup>2</sup> eller mere ved 2.000°C.  
Ved 1.000°C er bøjningsstyrken hos dette materiale på over  
422 kg/cm<sup>2</sup> sammenlignet med de kun 211 kg/cm<sup>2</sup> eller min-  
20 dre for både almindeligt varmpresset og koldpresset bor-  
nitrid. For ubehandlet, varmpresset bornitrid er bøjnings-  
styrken ved 2.000°C kun ca. 500 kg/cm<sup>2</sup>.

På grund af den effektive fjernelse af boroxid  
(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) undergår de behandlede varmpressede bornitridgenstan-  
25 de ifølge den foreliggende opfindelse ingen målelig ir-  
reversibel varmeudvidelse, når de opvarmes til 1.800°C  
og derpå afkøles til stuetemperatur. Som en modsætning  
hertil undergår almindeligt varmpressede bornitridgen-  
stande en permanent udvidelse på ca. 1% eller mere under  
30 disse betingelser. Fraværelsen af en sådan permanent ud-  
videlse hos de her omhandlede varmpressede bornitridgen-  
stande bevirker sammen med deres lave varmeudvidelse i-  
øvrigt (varmeudvidelseskoefficienten parallelt med varm-  
presningsretningen er mindre end  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  op til 1.800°C,  
35 og vinkelret på varmpresningsretningen er den mindre end  
 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  op til 1.800°C sammenlignet med henholdsvis  
 $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  op til 1.800°C og  $8 \times 10^{-6}$  op til 1.800°C

0 for almindeligt varmpresset bornitrid), at bornitridlegemer  
ifølge opfindelsen i udpræget grad er modstandsdygtige  
mod varmechok og er særdeles velegnede til anvendelse  
ved meget høje temperaturer. Selv om pyrolytisk bornitrid  
5 heller ikke udviser nogen permanent udvidelse efter opvarm-  
ning til  $1.800^{\circ}\text{C}$  og har en varmeudvidelseskoefficient i  
retningen parallelt med lagenes plan på kun ca.  $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$   
til  $1.800^{\circ}\text{C}$ , er dette materiale dog i udpræget grad af ani-  
sotrop karakter, idet dets varmeudvidelseskoefficient i  
10 retningen vinkelret på lagenes plan er helt oppe på ca.  
 $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  til  $1.800^{\circ}\text{C}$ .

Fjernelsen af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) fra bornitridlege-  
merne ifølge opfindelsen gør disse meget ufølsomme over for  
fugtighed. Som et resultat heraf optager de mindre end 1  
15 vægtprocent fugtighed, når de udsættes for 100% relativ  
fugtighed i 100 timer ved stuetemperatur. Efter udsættelse  
for de ovennævnte betingelser er legemernes fugtindhold  
således blevet målt til ca. 0,8 - 0,9 vægtprocent. Efter  
henstand i 72 timer ved stuetemperatur ved 37 - 45% re-  
20 lativ fugtighed falder fugtindholdet til ca. 0,2 vægtpro-  
cent. Almindeligt koldpresset bornitrid udviser en lignen-  
de ufølsomhed over for fugtighed, men når almindeligt  
varmpresset bornitrid behandles under de samme betingelser,  
optager det mere end 2 vægtprocent fugt ved 100% relativ  
25 fugtighed og har stadig mindst ca. 0,5 vægtprocent fugt-  
indhold efter henstand i 72 timer ved stuetemperatur ved  
37 - 45% relativ fugtighed. Mens det her omhandlede bor-  
nitrid fuldstændig taber absorberet vand ved opvarmning,  
bindes den absorberede fugt i almindeligt varmpresset  
30 bornitrid kemisk til det tilstedeværende boroxid i dette  
materiale til dannelselse af borsyre, der ved opvarmning  
bevirker afskalning hos det varmpressede bornitrid ved  
hurtig uddrivning af vand ved kritiske temperaturer op til  
300 $^{\circ}\text{C}$ .

35 De forbedrede dielektriske egenskaber af de her om-  
handlede bornitridgenstande tilskrives også det lave bor-  
oxidindhold i disse materialer. Disse materialer er typisk

0 karakteriseret ved en tabsfaktor på mere end 0,0006 op  
til 1.000°C og på mindre end 0,005 op til 1.400°C sam-  
menlignet med f.eks. tabsfaktorer på mere end 0,003 ved  
1.000°C og på mere end 0,010 ved 1.400°C for almindeligt  
5 varmpresset bornitrid ved 4,44 - 4,53 GHz ( $10^9$  Hz). Ved  
den sidstnævnte temperatur har de her omhandlede forbed-  
rede bornitridgenstande en forøgelse på mindre end 5% i  
dielektricitetskonstanten (4,24 ved 1.470°C sammenlignet  
med 4,08 ved 25°C). På grund af fugtighedsufølsomheden  
10 hos bornitridlegemer ifølge opfindelsen forbliver deres  
elektriske egenskaber hovedsageligt upåvirket, selv efter  
lang tids udsættelse for atmosfæren. På den anden side  
forstyrrer fugtabsorptionen i høj grad de dielektriske  
egenskaber hos almindeligt varmpresset bornitrid og forårs-  
15 sager uberegnelige variationer i tabsfaktoren og formind-  
sker disse materialers egnethed til elektriske formål,  
især ved høje temperaturer. Dielektriske egenskaber hos  
et emne af bornitrid fremstillet ved fremgangsmåden iføl-  
ge opfindelsen er opført i nedenstående tabel I.

Tabel I

Dielektriske egenskaber

T <sup>o</sup> C	K (Dielektricitets- konstant)	Tabsfaktor
ved 8,52 GHz		
25	4,04	0,00025
ved 4,44 - 4,53 GHz		
25	4,08	0,00026
113	4,08	0,0003
185	4,09	0,0005
322	4,09	0,00055
423	4,10	0,00040
530	4,11	0,00035
659	4,12	0,00040
752	4,13	0,00045
863	4,13	0,00050
943	4,14	0,00050
1021	4,15	0,00055
1096	4,16	0,00080
1170	4,16	0,0013
1219	4,17	0,0019
1287	4,18	0,0034
1373	4,19	0,0040
1427	4,20	0,0028
1446	4,22	0,0023
1460	4,24	0,0044
1470	4,24	0,0046

0

De her omhandlede varmpressede bornitrider af høj renhed kan ligesom almindelige bornitrider, enten varmpressede, koldpressede eller pyrolytiske, anvendes i vid udstrækning på grund af deres glimrende kombination af egenskaber, såsom høj varmeledningsevne, kemisk modstandsdygtighed, høj elektrisk isolering, bearbejdelighed, ikke-toksicitet og manglende evne til at fugtes af mange smeltede metaller og halogenidsalte. Hertil kommer, at dette hidtil ukendte materiale kan fremstilles i strukturelle former af en størrelse, der ikke var mulig ud fra koldpresset eller pyrolytisk bornitrid. På grund af dets lave tabsfaktor over et stort temperaturområde er dette materiale endvidere velegnet til anvendelse som mikrobølge- og radar-dielektriske komponenter (radarvinduer), hvorimod høje tabsfaktorer forårsager et alvorligt problem, når almindeligt varmpresset bornitrid anvendes som dielektrikum. Dets forøgede ufølsomhed over for fugtighed, stabilitet ved høje temperaturer og glimrende modstandsdygtighed over for varmechok gør endvidere dette materiale nyttig som plasmabueisolation.

Tegningens fig. 1 viser et mikrofotografi ved en forstørrelse på 500 af overfladen af en prøve af bornitrid, der er blevet varmpresset ved en temperatur på  $1.800^{\circ}\text{C}$  ved et tryk på  $140\text{ kg/cm}^2$  og derefter gennemblødt med methanol til fjernelse af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) og tørret. Billedet er taget parallelt med varmpresningsretningen.

Tegningens fig. 2 viser et mikrofotografi ved en forstørrelse på 500 af overfladen af en prøve af bornitrid, der er blevet varmpresset ved en temperatur på  $1.800^{\circ}\text{C}$  under et tryk på  $140\text{ kg/cm}^2$ , gennemvædet med methanol til fjernelse af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), tørret og derpå sintret ved  $2.000^{\circ}\text{C}$  ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Billedet er som i fig. 1 taget parallelt med varmpresningsretningen. Krystalstrukturen af prøven er nåleformet sammenlignet med den mere pladelignende struktur i fig. 1.

Opfindelsen angår også en fremgangsmåde til fremstilling af de i krav 1-3 omhandlede bornitridlegemer,

0

hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at varmpresset bornitrid behandles med et opløsningsmiddel til fjernelse af boroxid, indtil bornitridet ikke undergår yderligere vægttab, hvorefter det varmpressede bornitrid tørres ved opvarmning og dernæst sintres i en indifferent atmosfære ved en temperatur fra  $1.800^{\circ}\text{C}$  til  $2.100^{\circ}\text{C}$  i fraværelse af overtryk eller mekanisk påvirkning.

5

For at opnå bornitridartikler med de beskrevne enestående egenskaber er det nødvendigt praktisk taget fuldstændig at fjerne boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) fra det almindelige varmpressede bornitridmateriale, der anvendes, før sintringen.

10

Hovedsagelig fuldstændig fjernelse af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) fra det anvendte almindeligt varmpressede bornitridmateriale udføres ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ved ekstraktion af det varmpressede materiale med et opløsningsmiddel for eller reaktivt med boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) til dannelse og fjernelse af opløste produkter, indtil bornitridet ikke undergår yderligere vægttab. Den tid, der er nødvendig til fjernelse af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), vil afhænge af størrelsen af bornitridstykket og det specielt anvendte opløsningsmiddel. Når der anvendes methanol som opløsningsmiddel, har 4 dage vist sig at være nødvendigt for bornitridcylindre med en diameter på 1,27 cm, 18 dage for cylindre med en diameter på 2,54 cm og 44 dage for cylindre med en diameter på 6,35 cm. Ved omrøring af methanolen kan disse tider nedsættes til henholdsvis 1 dag, 4 dage og 20 dage.

15

20

25

Blandt de opløsningsmidler, der kan anvendes til at bevirke fjernelsen af boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) er vand og alkoholer, omfattende primære, sekundære og tertiære alkoholer. De mest foretrukne alkoholer er de alkoholer, der indeholder op til ca. 4 carbonatomer, fordi de er let tilgængelige og glimrende opløsningsmidler. Eksempler på de alkoholer, der kan anvendes, er aliphatiske alkoholer, såsom methanol, ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, heptanol, octanol, glycerol og lignende, og aromatiske alkoholer, såsom benzylalkohol, phenethylalkohol og lignende. Når der anvendes vand som opløsningsmiddel, bør

30

35

0

bornitridemnet ikke have en diameter, der er større end 1,27 cm for at bevirke en fuldstændig fjernelse af boroxid ( $B_2O_3$ ). Tilsætningen af små mængder af en stærk syre, såsom saltsyre, til vandet hjælper med til at forøge boroxidets opløsningshastighed.

5

Efter neddybningen i et egnet opløsningsmiddel tørres det varmpressede bornitrid først ved opvarmning og derefter opvarmes det yderligere i fraværelse af tryk eller mekanisk påvirkning i en indifferent atmosfære ved en sintringstemperatur i området  $1.800-2.100^{\circ}C$ . Med en indifferent atmosfære menes en atmosfære, der ikke reagerer med bornitrid under de anvendte opvarmningsbetingelser. Indifferente gasser, såsom nitrogen, helium, neon, argon, krypton, xenon, ammoniak og lignende tilvejebringer egnede atmosfærer, i hvilke det varmpressede bornitrid kan sintres. Der foretrakkes sintringstemperaturer på fra  $1.950^{\circ}C$  til  $2.050^{\circ}C$ , da de højeste bøjningsstyrker opnås efter behandling ved sådanne temperaturer. Sintringstemperaturen bør ikke tillades at overstige  $2.100^{\circ}C$ , da en sønderdeling af bornitrid indtræder over sådanne temperaturer. Sintringen bør fortsætte i mindst ca. 1 time, fortrinsvis i mindst 2 timer, til opnåelse af de højeste bøjningsstyrker.

10

15

20

25

Det følgende eksempel tjener til nærmere belysning af bornitridlegemer og deres fremstilling ifølge opfindelsen.

#### Eksempel 1.

30

En cylinderformet bornitridplade med en længde på 10,16 cm og en diameter på 10,16 cm, der er varmpresset ved en temperatur på  $1.800^{\circ}C$  ved et tryk på  $141 \text{ kg/cm}^2$ , bearbejdes til fremstilling af et antal små bornitridstykker omfattende én med en størrelse på  $7,62 \times 5,08 \times 1,27$ . Dette stykke tørres ved opvarmning til  $200^{\circ}C$ , vejes og neddyppes i strømmende vand, indtil der ikke sker noget yderligere vægttab. Et tidsrum på 14 dage er nødvendigt

35

0

for at bringe bornitridstykket til konstant vægt. I dette tidsrum fjernes stykket periodisk fra vandet, tørres ved 200°C og vejes for at bestemme, om der er indtrådt et yderligere vægttab. Vægttabet skyldes fjernelsen af boroxid (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) og andrager 5,2% af den oprindelige vægt af stykket. Bøjningsstyrken af stykket, efter at det har fået en konstant vægt, er 66,8 kg/cm<sup>2</sup> ved stuetemperatur (vinkelret på presseretningen).

5  
10  
15  
Efter at bornitridstykket har fået en konstant vægt, opvarmes det til 2.000°C under en atmosfære af strømmende argon i et tidsrum på 4 2/3 time (3 timer til opvarmning fra stuetemperatur til 1.500°C, 1 2/3 time til opvarmning fra 1.500°C til 2.000°C) og holdes ved denne temperatur i yderligere 2 timer. Ved slutningen af denne periode vejes stykket igen og viser sig at have undergået et yderligere vægttab på 0,85%.

20  
25  
Et cylinderformet stykke af bornitrid med en længde på 15,24 cm og en diameter på 6,35 cm, der er varmpresset ved en temperatur på 1.800°C under et tryk på 141 kg/cm<sup>2</sup>, sintres som ovenfor beskrevet efter at være blevet dyppet ned i methanol i 44 dage for at føre det til en konstant vægt. Vægttabet i methanol andrager 3,3%, mens vægttabet under sintringen andrager 0,47%. Bøjningsstyrken af stykket, efter at det har fået en konstant vægt i methanol, men før sintringen, er 68,9 kg/cm<sup>2</sup> ved stuetemperatur (vinkelret på presseretningen).

30  
35  
Egenskaberne af de to sintrede bornitridstykker er opstillet i den efterfølgende tabel II og sammenlignes med egenskaberne af lignende varmpressede bornitridstykker, som ikke er blevet behandlet med vand eller alkohol og sintret ved 2.000°C, et ubehandlet stykke, der er varmpresset ved 2.000°C og 141 kg/cm<sup>2</sup>, et bornitridstykke, der er varmpresset ved 1.800°C og 141 kg/cm<sup>2</sup> fra bornitrid, der indeholder 1,65 vægtprocent oxygen, et bornitridstykke, der er koldpresset ved 2.109 kg/cm<sup>2</sup> og sintret ved 2.000°C, og et stykke pyrolytisk bornitrid.

Tabel II

	BN varmpresset ved 2 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup> , behandlet i vand og sintret ved 2000°C	BN varmpresset ved 2 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup> , behandlet i methanol og sintret ved 2000°C	BN varmpresset ved 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup>
Oxygenindhold (vægt %)	0,3	0,3	2,9
Massefylde, g/cm <sup>3</sup>	1,9	2,0	2,1
Bøjningsstyrke, kg/cm <sup>2</sup>			
A) 25°C	-	-	-
1000°C	-	-	-
1500°C	-	-	-
2000°C	-	-	-
B) 25°C	426	422	886
1000°C	447	499	197
1500°C	656	633	197
2000°C	1039	1195	562
Varmeudvidelseskoefficient x 10 <sup>-6</sup> /°C			
(Stuetemperatur til 1800°C)			
A)	0,83	0,72	6,5
B)	-	1,95	9,15
% permanent udvidelse efter opvarmning til 1800°C			
A)	0	0	1,0
B)	0	0	1,5

Tabel II (fortsat)

	BN varmpresset ved 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup> , behandlet i vand og sintret ved 2000°C	BN varmpresset ved 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup> , behandlet i methanol og sintret ved 2000°C	BN varmpresset ved 1800°C og 141 kg/cm <sup>2</sup>
	0,85	0,9	3,15

Fugtoptagelse efter  
udsættelse for 100% relativ  
fugtighed i 100 timer ved  
stuetemperatur, vægt %

Fugtindhold efter ud-  
sættelse for 100% relativ  
fugtighed i 100 timer ved  
stuetemperatur og 37 - 45%  
relativ fugtighed i 72 timer,  
vægt %

14

- A) Målt parallelt med presseretningen eller retningen af lagenes plan i tilfælde af pyrolytisk BN.  
B) Målt vinkelret på presseretningen eller henover lagenes plan i tilfælde af pyrolytisk BN.

\* 140 timers udsættelse.  
\*\* 140 timer ved 100% relativ fugtighed og 16 timer ved 37 - 45% relativ fugtighed.  
\*\*\* Der kan ikke fremstilles stykker med tilstrækkelig tykkelse til måling.

Tabel II (fortsat)

	BN varmpresset ved 2000°C og 141 kg/cm <sup>2</sup>	BN indeholdende 1,65% oxygen og varmpresset ved 1800°C ved 141 kg/cm <sup>2</sup>	BN koldpresset <sup>2</sup> ved 2109 kg/cm <sup>2</sup> og sintret ved 2000°C	Pyrolytisk BN
Oxygenindhold (vægt %)	3,0	1,65	0,3	0
Massefylde, g/cm <sup>3</sup>	2,1	2,0	1,6	2,2
Bøjningsstyrke, kg/cm <sup>2</sup>				
A) 25°C	1195	893	-	***
1000°C	176	-	-	***
1500°C	-	-	-	***
2000°C	-	-	-	***
B) 25°C	1075	766	230	1055
1000°C	176	210	210	1195
1500°C	-	-	-	1336
2000°C	-	-	-	2601
Varmedvidelseskoefficient x 10 <sup>-6</sup> /°C (Stuetemperatur til 1800°C)				
A)	4,4	1,7	-	1,0
B)	8,3	4,4	1,39	25,0
% permanent udvidelse efter opvarmning til 1800°C				
A)	0,7	0,02	0,05	0
B)	1,4	0,45	-	0

Tabel II (fortsat)

BN varmpresset ved 2000°C og 141 kg/cm <sup>2</sup>	BN indeholdende 1,65% oxygen og varmpresset ved 1800°C ved 141 kg/cm <sup>2</sup>	BN koldpresset ved 2109 kg/cm <sup>2</sup> og sintret ved 2000°C	Pyrolytisk BN
2,48 *	2,49 *	0,79	0

Fugtoptagelse efter

udsættelse for 100% relativ fugtighed i 100 timer ved stuetemperatur, vægt %

Fugtindhold efter ud-

sættelse for 100% relativ fugtighed i 100 timer ved stuetemperatur og 37 - 45% relativ fugtighed i 72 timer, vægt %

2,03 \*\*      0,90 \*\*      0,21      0

- A) Målt parallelt med presseretningen eller retningen af lagernes plan i tilfælde af pyrolytisk BN.  
 B) Målt vinkelret på presseretningen eller henover lagernes plan i tilfælde af pyrolytisk BN.  
 \* 140 timers udsættelse.  
 \*\* 140 timer ved 100% relativ fugtighed og 16 timer ved 37 - 45% relativ fugtighed.  
 \*\*\* Der kan ikke fremstilles stykker med tilstrækkelig tykkelse til måling.

0

Når et bornitridstykke med en tykkelse på ca. 7,6 mm, der er varmpresset ved  $1.800^{\circ}\text{C}$  og  $141 \text{ kg/cm}^2$ , udsættes for atmosfærebetingelser i en uge og opvarmes til hvidglødhede så hurtigt som muligt med en acetylenbrænder (opvarmning til hvidglødhede ca. 30 sekunder), eksploderer overfladen af stykket til pulver og små stykker. Eksplosionen forårsages af undvigelsen af vand, der stammer fra nedbrydningen af den tilstedeværende borsyre i bornitridet.

5

Når et lignende stykke af varmpresset bornitrid, der er blevet behandlet i vand og sintret i overensstemmelse med fremgangsmåden ifølge opfindelsen, behandles på lignende måde ved opvarmning i 3 timer til hvidglødhede og brat afkøles to gange i koldt vand, sker der ingen forringelser af stykket.

10

15

Når et cylinderformet stykke af bornitrid med en længde på 12,7 cm og en diameter på 8,89 cm, der er koldpresset ved et tryk på  $1.460 \text{ kg/cm}^2$ , opvarmes til  $2.000^{\circ}\text{C}$  i en form uden anvendelse af tryk under en atmosfære af strømmende argon i en periode på 5 timer ( $400^{\circ}\text{C}$  pr. time) og derefter holdes ved denne temperatur i yderligere 2 timer, bevirker trykket forårsaget af undvigelsen af boroxyd ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) under opvarmningen, at formen revner. Efter afkøling fjernes bornitridstykket fra formen og genopvarmes i en ovn til  $2.000^{\circ}\text{C}$  som ovenfor beskrevet. Det således fremstillede produkt har en massefylde på  $1,6 \text{ g pr. cm}^3$ , en bøjningsstyrke på  $183 \text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur parallelt med presseretningen og en bøjningsstyrke på  $176 \text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur vinkelret på presseretningen.

20

25

0

P a t e n t k r a v :

1. Bornitridlegemer med en nåleformet krystalstruktur, et oxygenindhold på under 0,5 vægtprocent og en massefylde på mindst  $1,9 \text{ g/cm}^3$ , k e n d e t e g n e t ved, at deres  $\text{B}_2\text{O}_3$ -indhold efter varmpresningen er blevet bragt under 0,5 vægt%, hvorefter de er blevet sintret uden overtryk eller mekanisk påvirkning ved  $1.800\text{--}2.100^\circ\text{C}$ , således at de har en varmeudvidelseskoefficient parallelt med varmpresningsretningen på under  $2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  til  $1.800^\circ\text{C}$ , en varmeudvidelseskoefficient vinkelret på varmpresningsretningen på under  $3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  til  $1.800^\circ\text{C}$ , en bøjningsstyrke på mindst  $246 \text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur vinkelret på varmpresningsretningen og en uafbrudt forøgelse i bøjningsstyrken ved stigende temperatur op til ca.  $2.000^\circ\text{C}$ , en fugtoptagelse på under 1% efter udsættelse for 100% relativ fugtighed i 100 timer ved stuetemperatur og ingen målelig irreversibel varmeudvidelse ved opvarmning til  $1.800^\circ\text{C}$  og påfølgende afkøling til stuetemperatur.

20

2. Bornitridlegemer ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved en bøjningsstyrke på mindst  $422 \text{ kg/cm}^2$  ved stuetemperatur vinkelret på varmpresningsretningen.

3. Bornitridlegemer ifølge krav 1-2, k e n d e t e g n e t ved en tykkelse på over 2,54 cm.

25

4. Fremgangsmåde til fremstilling af bornitridlegemer ifølge krav 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at varmpresset bornitrid behandles med et opløsningsmiddel til fjernelse af boroxid, indtil bornitridet ikke undergår yderligere vægttab, hvorefter det varmpressede bornitrid tørres ved opvarmning og dernæst sintres i en indifferent atmosfære ved en temperatur fra  $1.800^\circ\text{C}$  til  $2.100^\circ\text{C}$  i fraværelse af overtryk eller mekanisk påvirkning.

30

5. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t ved, at opløsningsmidlet er vand eller alkoholer med 1-4 carbonatomer.

35

6. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g n e t

0

n e t ved, at opløsningsmidlet er methanol.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 4, k e n d e t e g -  
n e t ved, at opløsningsmidlet er vand, og at tykkelsen  
af det varmpressede bornitrid ikke overstiger 1,27 cm.

5

8. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 4-7,  
k e n d e t e g n e t ved, at sintringstemperaturen er fra  
1.950°C til 2.050°C.

Fremdragne publikationer:

Fransk patent nr. 1445418

Tysk fremlæggeskrift nr. 1076016

USA patent nr. 3058809.

*FIG. 1*



*FIG. 2*

