

REGISTRACION TECNICA
CLASE INTERNACIONAL
601
b

379313

P.- 44.605

N 7714 - J

Memoria descriptiva



1970

379313

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

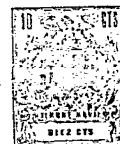
a nombre de UNION CARBIDE CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York,
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICULOS DE MANUFACTURA,
DE NITRURO DE BORO" (Clase Internacional COLb)

26.5.1970



Esta invención se refiere a artículos de nitruro de boro de elevada pureza. Más concretamente esta Invención se refiere a artículos manufacturados de nitruro de boro, de elevada pureza prensado en caliente, que tienen alta densidad y propiedades mejoradas.

Los artículos de nitruro de boro se fabrican, por lo general, mediante técnicas de moldeo por presión y sinterización. Las técnicas empleadas se clasifican, ampliamente, como:

(a) El método de prensado en caliente: en donde la sinterización (a 1700°C - 2200°C) se lleva a cabo simultáneamente con el proceso de moldeo por presión.

(b) El método de prensado en frío: en donde se lleva a cabo en primer lugar el moldeo por presión y después se lleva a cabo la sinterización.

En la Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.073.936 se describe una modificación del método de prensado en frío, mediante el cual polvo de nitruro de boro prensado en frío, se somete a sinterización por calentamiento en un molde, sin aplicación de presión, pero mientras la libre expansión del nitruro de boro debida al calentamiento, está restringida por el molde.

Los artículos de nitruro de boro producidos por el método de fabricación de prensado en caliente, tienen un contenido en óxido de boro (B_2O_3) alto. Aun cuando este material actúa como aglutinante durante el prensado en caliente y permite prensar en caliente tales artículos a partir de nitruro de boro, ocasiona también



un debilitamiento de las propiedades de los artículos
prensados en caliente. Así pues, debido a la presencia
de este material, los artículos de nitruro de boro pren-
sado en caliente, son débiles a altas temperaturas (re-
5 sistencia a la flexión de unos 211 kgs/cm^2 o inferior a
 1000°C) muestran una expansión permanente por calenta-
miento a 1800°C y enfriamiento a temperatura ambiente de
cerca del uno por ciento (1%) o más, y absorben suficien-
te humedad (que se combina químicamente con el óxido de
10 boro presente produciendo ácido bórico) bajo condiciones
normales de humedad para originar resquebrajamiento si
el nitruro de boro se expone a una elevación rápida de
temperatura. Estas propiedades han restringido el uso
del nitruro de boro producido de esta manera en muchas
15 aplicaciones de alta temperatura en que se necesita un
material resistente con expansión térmica reversible y
alta resistencia al choque térmico.

Los artículos de nitruro de boro producidos
por el método de prensado en frío tienen densidad baja
20 (alrededor de 1,5 gramos/cc a 1,6 gramos/cc) y resisten-
cia a la flexión baja (unos 211 kgs/cm^2 desde la tempe-
ratura ambiente hasta 1000°C). Durante la etapa de sin-
terización el material prensado en frío sufre una expan-
sión térmica que permanece aún después de enfriar el
25 producto a temperatura ambiente. Esta expansión permanen-
te es ocasionada por la presencia de óxido de boro
(B_2O_3) y es del orden del 4,5 al 5 por ciento, cuando
se emplean temperaturas de sinterización comprendidas
entre 1500°C y 2100°C . Además, debido a la expulsión de
30 óxido de boro (B_2O_3) durante la sinterización, no ha si-

26.5.1970



do posible producir artículos prensados en frío de más de 6,35 mm a 12,7 mm de espesor (dimensión más pequeña), sin que se resquebrajen.

5 Aun cuando la Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 1.073.936 intenta superar la expansión térmica irreversible que sufre el nitruro de boro prensado en frío cuando se calienta a las temperaturas de sinterización (e incrementar con ello su densidad), efectuando esta operación mientras restringe la libre expansión del nitruro de boro en un molde, este método solamente ha tenido éxito en la elevación del peso específico en masa, de tales materiales, desde 6 a 9 por ciento hasta tan alta como 1,705. Además, la presión ejercida por el escape de óxido de boro (B_2O_3) durante la sinterización, es, habitualmente, lo suficiente grande para resquebrajar el molde, así como la propia pieza de nitruro de boro. Además, este método no produce aumento significativo alguno en la resistencia a la flexión, sobre la del nitruro de boro prensado en frío, convencional.

10
15
20 La Memoria Descriptiva de la Patente del Reino Unido 777.000 indica que pueden obtenerse artículos de nitruro de boro, prensados en caliente, que tienen una densidad aparente de más de 1,9 gramos/cc, prensando en caliente partículas de nitruro de boro que previamente se han calentado en una atmósfera de amoníaco para reducir el contenido en óxido de boro (B_2O_3). Los artículos de nitruro de boro, producidos de esta manera se indica que poseen un contenido en óxido de boro libre (B_2O_3) tan bajo como 1,67%. Los intentos, por parte de los beneficiarios de la Patente, de disminuir el contenido en óxido de



boro (B_2O_3) de tales artículos, prensados en caliente, por calentamiento a $2100^{\circ}C$ sin aplicación de presión, dieron por resultado la ruptura de los cuerpos. Esta ruptura se atribuyó, por los beneficiarios de la Patente, al fallo en confinar el cuerpo en un molde, durante el calentamiento. Este experimento demuestra que los artículos de nitruro de boro, prensados en caliente, a partir de nitruro de boro que ha sido tratado para reducir su contenido en óxido de boro (B_2O_3) antes del prensado en caliente, aún se rompen por calentamiento a temperaturas altas y son inadecuados para empleos de alta temperatura.

Se ha producido nitruro de boro pirolítico, que tiene una densidad de más de 1,90 gramos/cc, mediante la reacción de tricloruro de boro y nitrógeno. Sin embargo, este método no ha tenido éxito para producir artículos de más de 6,35 mm a 12,7 mm de espesor (dimensión más pequeña). Además las propiedades de este material son de naturaleza extremadamente anisotrópica. Así pues, por ejemplo, este material tiene una resistencia a la flexión de unos 1055 kgs/cm^2 a temperatura ambiente, perpendicular a la dirección de los planos de las capas, pero inferior a 176 kgs/cm^2 , paralela a los planos de las capas. El coeficiente de expansión térmica, paralelo a la dirección de los planos de las capas es de, aproximadamente, $1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ a $1800^{\circ}C$, comparado con $25 \times 10^{-6}/^{\circ}C$, aproximadamente, a $1800^{\circ}C$, perpendicular a los planos de las capas.

Conforme a la presente Invención, se ha descubierto actualmente que pueden obtenerse artículos de nitruro de boro de pureza muy elevada, que tienen una densi-

26.5.1970



dad alta y una estructura cristaliza acicular única, tratando artículos de nitruro de boro prensados en caliente, con un disolvente adecuado para disminuir su contenido en óxido de boro (B_2O_3), y sinterizando después el material

5 tratado en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1800°C y 2100°C en ausencia de presión o restricción mecánica. Debido a la manera en que se preparan estos artículos es posible, por primera vez, preparar formas estructurales grandes de nitruro de boro (por ejemplo

10 que tengan un espesor [dimensión más pequeña] de más de 2,5 cm), con un contenido en óxido de boro (B_2O_3) muy bajo y alta densidad. Estas formas se caracterizan por una combinación única de propiedades no encontradas hasta la fecha en cualquiera de las formas disponibles de nitruro

15 de boro, que incluyen una excelente resistencia en caliente, coeficientes de expansión térmica bajos y sustancialmente isotrópicos, sin expansión térmica irreversible, excelente resistencia al choque térmico, insensibilidad a la humedad y propiedades dieléctricas mejoradas.

20 Los artículos de nitruro de boro, mejorados, de la presente Invención poseen un contenido en oxígeno inferior al 0,5 por ciento en peso y una densidad de 1,9 gramos/cc, como mínimo, generalmente comprendida entre 1,9 gramos/cc y 2,1 gramos/cc. Mientras que el nitruro de boro

25 prensado en caliente, convencional, se caracteriza por una disminución en la resistencia a la flexión a medida que se calienta a temperaturas de hasta unos 900°C, el nitruro de boro prensado en caliente, de la Invención, se caracteriza por un aumento ininterrumpido de la resistencia a la flexión con temperaturas ascendentes hasta unos 2000°C. La

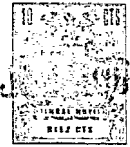
30



disminución en la resistencia a la flexión del nitruro
prensado en caliente, convencional, hasta temperaturas
de unos 900°C, es ocasionada por la presencia de canti-
dades relativamente grandes de óxido de boro (B_2O_3) que
5 funde a 525°C y debilita las uniones del artículo prensa-
do en caliente, ocasionando un marcado descenso en la re-
sistencia a la flexión desde alrededor de 1055 kgs/cm² a
temperatura ambiente hasta unos 211 kgs/cm² o menos a
900°C. El nitruro de boro prensado en frío, por otra par-
10 te, posee un contenido en óxido de boro (B_2O_3) más bajo
y su resistencia a la flexión permanece constante en unos
211 kgs/cm² cuando se calienta desde la temperatura am-
biente hasta 1000°C. La baja resistencia a la flexión de
este material se atribuye a su baja densidad. En contra-
15 posición, el nitruro de boro prensado en caliente, trata-
do según la presente Invención, aumenta en resistencia a
la flexión desde unos 422 kgs/cm² a temperatura ambiente
hasta una resistencia tan alta como 1.195 kgs/cm² o más,
a 2000°C. A 1000°C la resistencia a la flexión de este ma-
20 terial es superior a unos 422 kgs/cm² frente a unos 211
kgs/cm² o menos para el nitruro de boro convencional,
tanto si se prensa en caliente como si es prensado en
frío. A 2000°C la resistencia a la flexión del nitruro
de boro tratado, prensado en caliente, aumenta hasta ser
25 tan alta como 1195 kgs/cm² o más, frente a unos 562 para
el nitruro de boro sin tratar, prensado en caliente.

Debido a la eliminación de óxido de boro
(B_2O_3) los artículos de nitruro de boro tratado, prensado
en caliente, de la presente Invención no sufren expansión
30 térmica irreversible capaz de medirse, cuando se calientan

26.5.1970



a 1800°C y seguidamente se enfrían a temperatura ambiente. Por contraposición, los artículos de nitruro de boro prensados en caliente, convencionales, sufren una expansión permanente de cerca del uno por ciento (1%) o más, bajo estas condiciones. La ausencia de expansión permanente de los artículos de nitruro de boro prensado en caliente de la presente Invención, y sus bajas características de expansión térmica (coeficiente de expansión térmica : Paralelo a la dirección de prensado en caliente, inferior a $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C; perpendicular a la dirección de prensado en caliente, inferior a $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C, frente a mayor de $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C y $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C, respectivamente, para el nitruro de boro prensado en caliente, convencional) hace a estos artículos extremadamente resistentes al choque térmico y adecuados para su utilización a temperaturas muy altas. Aun cuando el nitruro de boro pirolítico no muestra expansión permanente después de calentamiento a 1800°C exhibe un coeficiente de expansión térmica en dirección paralela a los planos de las capas de $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, a 1800°C, este material es de carácter extremadamente anisotrópico y su coeficiente de expansión térmica en dirección perpendicular a los planos de las capas, es de $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, aproximadamente, a 1800°C.

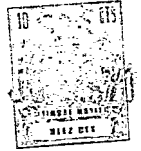
La eliminación de óxido de boro (B_2O_3) de los artículos de nitruro de boro tratados, de la presente Invención, hace a estos materiales sumamente insensibles a la humedad. Como consecuencia, absorben menos del uno por ciento (1%) en peso de humedad cuando se exponen a una humedad relativa del cien por cien (100%) durante cien



(100) horas, a temperatura ambiente. Así pues, después de una exposición a las condiciones citadas, el contenido en humedad de tales artículos ha sido medido como de 0,8 - 0,9 por ciento en peso, aproximadamente. Después de dejar
5 estar durante 72 horas a temperatura ambiente, a 37 - 45 por ciento de humedad relativa, el contenido en humedad desciende al 0,2 por ciento en peso, aproximadamente. El nitruro de boro prensado en frío, convencional, exhibe una insensibilidad a la humedad semejante, pero cuando el
10 nitruro de boro prensado en caliente, convencional, se trata bajo las mismas condiciones, absorbe más del 2 por ciento en peso de humedad, al 100 por cien de humedad relativa y todavía posee alrededor del 0,5 por ciento en peso de humedad, como mínimo, después de dejar estar a temperatura
15 ambiente durante 72 horas a 37-45 por ciento de humedad relativa. Aun cuando el nitruro de boro de la presente Invención pierde completamente el agua absorbida, por calentamiento, la humedad absorbida por el bitruro de boro prensado en caliente, convencional, se combina químicamente con el óxido de boro (B_2O_3) presente en este material,
20 formando ácido bórico que, al calentar, causa el desconchado del nitruro de boro prensado en caliente, por la rápida expulsión de agua a temperaturas críticas de hasta unos 300°C.

25 Las propiedades dieléctricas mejoradas de los artículos de nitruro de boro de la presente Invención se atribuyen también al bajo contenido en óxido de boro (B_2O_3) de estos materiales. Típicamente estos materiales están caracterizados por una tangente de pérdida inferior a
30 0,0006 hasta 1000°C y de menos de 0,005 hasta 1400°C, com-

26.5.1970



parado, por ejemplo, con tangentes de pérdidas de más de 0,003 a 1000°C y más de 0,010 a 1400°C para el nitruro de boro prensado en caliente, convencional, a 4,44 - 4,53 GHz (10^9 ciclos/segundo). A la última temperatura, los artículos de nitruro de boro mejorados de la presente Invención, muestran un aumento de menos del cinco por ciento (5%) en la constante dieléctrica (4,24 a 1470°C frente a 4,08 a 25°C). Además, debido a la insensibilidad a la humedad de los artículos de nitruro de boro de la presente Invención, las propiedades electrónicas de estos materiales están prácticamente inalteradas después de una larga exposición a la atmósfera. Por otra parte, la absorción de humedad interfiere grandemente con las propiedades dieléctricas del nitruro de boro prensado en caliente, convencional, causando variaciones que no se puede predecir, en la tangente de la pérdida y reduciendo el atractivo del material para aplicaciones electrónicas, en particular a temperaturas altas. Las propiedades dieléctricas de una muestra de nitruro de boro preparado según la presente Invención, se indican en la Tabla I que sigue.



TABLA I
Propiedades dieléctricas

T ₀ C	K (constante dieléctrica)	Tan Δ (Factor de disipación)
A 8,52 GHz		
25	4,04	0,00025
A 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

379313



El nitruro de boro prensado en caliente, de alta pureza, de la presente Invención, a semejanza del nitruro de boro convencional, tanto si es prensado en caliente, prensado en frío o pirolítico, puede utilizarse extensamente dada su excelente combinación de propiedades, tales como alta conductividad térmica, resistencia química, elevado aislamiento eléctrico, capacidad de trabajarse a máquina, atoxicidad e incapacidad de ser mojado por muchos metales y haluros fundidos. Además, este nuevo material puede prepararse en formas estructurales de un tamaño no posible partiendo de nitruro de boro prensado en frío o pirolítico. Además, debido a su bajo factor de disipación a lo largo de un amplio rango de temperatura, este material es bien adecuado para su empleo como componentes dieléctricos de micro-ondas y de radar (pantallas de radar) mientras que los altos factores de pérdida presentan un serio problema cuando se utiliza como dieléctrico el nitruro de boro prensado en caliente, convencional. Además, su insensibilidad a la humedad, aumentada, su estabilidad a temperatura alta y su excelente resistencia al choque térmico, le hacen útil como aislamiento de arcos de plasma.

Los artículos de nitruro de boro de elevada densidad y alta pureza de la presente Invención se producen tratando primeramente artículos de nitruro de boro prensado en caliente, convencional, para disminuir su contenido en óxido de boro (B_2O_3) y sinterizando después el material tratado en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1800°C y 2100°C, en ausencia de presión o limitación mecánica. Al objeto de obtener artí-



5 culos de nitruro de boro que tienen las propiedades únicas descritas, es necesario, eliminar sustancialmente en su totalidad, el óxido de boro (B_2O_3) del artículo de nitruro de boro prensado en caliente, convencional, empleado, antes de la sinterización.

10 La eliminación sustancialmente completa del óxido de boro (B_2O_3) de los artículos de nitruro de boro prensado en caliente, convencional, empleados, se efectúa según el procedimiento de la presente Invención sumergiendo el material prensado en caliente en un disolvente capaz de disolver o reaccionar con óxido de boro (B_2O_3) para formar productos de reacción solubles, hasta que no experimente más pérdida de peso. El tiempo requerido para efectuar la eliminación del óxido de boro (B_2O_3) depende del tamaño de la pieza de nitruro de boro y del disolvente particular empleado. Cuando se emplea metanol como disolvente, se ha encontrado necesario el empañar durante cuatro (4) días para cilindros de nitruro de boro de 12,7 mm de diámetro, dieciocho (18) días para cilindros de 2,5 cm de diámetro y cuarenta y cuatro (44) días para cilindros de 6,25 cm de diámetro. Con agitación del disolvente, de metanol, estos tiempos pueden hacerse bajar a un (1) día para cilindros de hidruro de boro de 12,7 mm de diámetro, cuatro (4) días para cilindros de 2,5 cm de diámetro y veinte (20) días para cilindros de 6,25 cm de diámetro.

30 Entre los disolventes que pueden emplearse para efectuar la eliminación de óxido de boro (B_2O_3) están el agua y los alcoholes, incluyendo alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Los alcoholes más pre-



feridos son aquellos alcoholes que contienen hasta cuatro
(4) átomos de carbono. Son ilustrativos de los alcoholes
que pueden emplearse, alcoholes alifáticos, como el meta-
nol, el etanol, el propanol, el isopropanol, el butanol,
5 el isobutanol, el heptanol, el octanol, la glicerina y se-
mejantes, y alcoholes aromáticos tales como el alcohol
bencílico, el alcohol feniletílico y semejantes. Cuando
se emplea agua como disolvente, la pieza de nitruro de
boro no debe exceder de 12,7 mm de diámetro, al objeto de
10 efectuar una eliminación completa del óxido de boro (B_2O_3).
La adición de una pequeña cantidad de un ácido fuerte
tal como el ácido clorhídrico, al agua, ayuda acelerando
la disolución del óxido de boro (B_2O_3).

Después de inmersión en un disolvente adecua-
do, el nitruro de boro prensado en caliente se deseca en
15 primer lugar, por calentamiento y después se calienta en
ausencia de presión o limitación mecánica en una atmósfe-
ra inerte, a una temperatura de sinterización comprendida
entre 1800°C y 2100°C. Por atmósfera inerte se entiende
20 una atmósfera que no es reactiva con el nitruro de boro
bajo las condiciones de calentamiento empleadas. Gases
inertes tales como el nitrógeno, el helio, el neón, el
argón, el kriptón, el xenón, el amoníaco y semejantes,
proporcionan atmósferas adecuadas en las que puede some-
25 terse a sinterización el nitruro de boro prensado en ca-
liente. Se prefieren temperaturas comprendidas entre 1950
°C y 2050°C, ya que las resistencias a la flexión más ele-
vadas se obtienen a tales temperaturas. No debe permitirse
que la temperatura de sinterización exceda de 2100°C, ya
30 que por encima de dicha temperatura tiene lugar la descom-



posición del nitruro de boro. Cuando son tolerables resistencias a la flexión más bajas, por ejemplo unos 246 kgs/cm² a temperatura ambiente (perpendicular a la dirección del prensado), pueden emplearse temperaturas de sinterización tan bajas como 1600°C. La sinterización debe continuarse durante una hora aproximadamente, por lo menos, preferentemente dos horas por lo menos, para obtener las más altas resistencias a la flexión.

Se expone el siguiente ejemplo con propósitos de ilustración, para que los expertos en la materia puedan comprender mejor esta Invención y debe entenderse que no ha de interpretarse como una limitación a esta Invención, de ninguna manera.

15

Ejemplo 1

Un taco cilíndrico de nitruro de boro de 35 cm de largo y 35 cm de diámetro que había sido prensado en caliente a una temperatura de 1800°C bajo presión de 141 kgs/cm², se trabajó a máquina produciendo un cierto número de piezas más pequeñas de nitruro de boro, incluyendo una de 7,5 x 5 x 1,27 cm de tamaño. Esta pieza se secó por calentamiento a 200°C, se pesó y después se sumergió en agua fluyente hasta que no tuvo lugar más pérdida de peso. Se requirió un período de 14 días para llevar la pieza de nitruro de boro a peso constante. Durante este tiempo la pieza se sacó periódicamente del agua, se secó a 200°C, y se pesó para determinar si había habido alguna otra pérdida de peso. La pérdida en peso se debió a la eliminación de óxido de boro (B₂O₃) y ascendió

26.5.1970

379313



al 5,2 por ciento del peso original de la pieza. La resistencia a la flexión de la pieza, después de haberla llevado a peso constante, fue de $66,8 \text{ kgs/cm}^2$ a temperatura ambiente (perpendicular a la dirección de prensado).

5 Después de que la pieza de nitruro de boro se hubo llevado a peso constante, se calentó a 2000°C , bajo una atmósfera de argón que fluye, durante un período de $4-2/3$ horas (3 horas para calentar desde la temperatura ambiente hasta 1500°C , $1-2/3$ horas para calentar desde 10 1500°C hasta 2000°C) y se mantuvo en esta temperatura durante 2 horas más. Al término de este tiempo la pieza se pesó de nuevo y se encontró que había experimentado una pérdida de peso adicional del 0,85 por ciento.

15 Una pieza cilíndrica de nitruro de boro de 15 cm de largo y 6,25 cm de diámetro, que había sido prensada en caliente a una temperatura de 1800°C , bajo una presión de 141 kgs/cm^2 , se sinterizó como se ha descrito antes, después de haber sido sumergida en metanol durante 44 días para llevarla a peso constante. La pérdida en peso, 20 en metanol, ascendió a 3,3 por ciento, mientras que la pérdida en peso durante la sinterización ascendió a 0,47 por ciento. La resistencia a la flexión de la pieza después de ser llevada a peso constante en metanol, pero antes de la sinterización, fue de $68,9 \text{ kgs/cm}^2$ a temperatura ambiente (perpendicular a la dirección de prensado). 25

30 Las propiedades de las dos piezas sinterizadas de nitruro de boro se indican en la Tabla II que figura a continuación, y se comparan con las propiedades de una pieza semejante de nitruro de boro prensado en caliente, que no había sido tratada con agua o alcohol y sinterizada a



2000°C, una pieza sin tratar prensada en caliente a 2000
°C y 141 kgs/cm², una pieza de nitruro de boro prensada
en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm² a partir de nitruro
de boro que contenía 1,65 por ciento en peso de oxígeno,
5 una pieza de nitruro de boro prensada en frío a 2109
kgs/cm² y sinterizada a 2000°C, y una pieza de nitruro de
boro pirolítico.

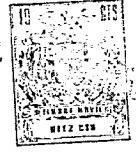
26.5.1970

- 17 -

379313

TABLA II

	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ² tratado con agua y sintetizado a 2000°C	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ² tratado con metanol y sintetizado a 2000°C	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en caliente a 2000°C y 141 kgs/cm ²	NB contenido de oxígeno prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en frío a 2109 kgs/cm ² y sintetizado a 2000°C	NB piro-lítico.
Contenido en oxígeno (% en peso)	0,3	0,3	2,9	3,0	1,65	0,3	0
Densidad, gramo/cc.	1,9	2,0	2,1	2,1	2,0	1,6	2,2
Resistencia a la flexión, kgs/cm ²							
A) 250°C	-	-	-	1064	889	-	-
1000°C	-	-	-	175	-	-	-
1500°C	-	-	-	-	-	-	-
2000°C	-	-	-	-	-	-	-
B) 250°C	424	421	882	1001	763	229	1054
1000°C	445	497	196	176	211	211	1195
1500°C	653	632	196	-	-	-	1336
2000°C	1034	1195	562	-	-	-	2601



379313

TABLA II (continuación)

	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ² tratado con agua y sinterizado a 2000°C	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en caliente a 2000°C y 141 kgs/cm ²	NB contenido de oxígeno prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en frío a 2109 kgs/cm ² y sinterizado a 2000°C	NB piro-lítico
A)	0,83	0,72	4,4	1,7	-	1,0
B)	-	1,95	8,3	4,4	1,39	25,0
Tanto por ciento de expansión permanente después de calentar a 1800°C	0	0	0,7	0,02	0,05	0
A)	0	0	1,4	0,45	-	0
B)	0	0	1,5	0,45	-	0



TABLA II (continuación)

	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ² tratado con agua y sintetizado a 2000°C	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ² tratado con metanol y sintetizado a 2000°C	NB prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en caliente a 2000°C y 141 kgs/cm ²	NB contienen 1,65% de oxígeno prensado en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm ²	NB prensado en frío a 2109 kgs/cm ² y sintetizado de a 2000°C	NB pirólítico
Absorción de humedad después de exposición a humedad relativa del 100% durante 100 horas a temperatura ambiente, % en peso	0,85	0,9	3,15	2,48 ^{##}	2,49 ^{##}	0,79	0
Contenido de humedad después de exposición a humedad relativa del 100% durante 100 horas a temp. ambiente, y humedad relativa del 37-45% durante 72 horas, % en peso	-	0,2	0,8	2,05 ^{##}	0,90 ^{##}	0,21	0



TABLA II (continuación)

-
- A) Medido paralelo a la dirección de prensado o la dirección de los planos de las capas, en el caso de NB pirolítico.
- B) Medido perpendicular a la dirección de prensado o transversal a los planos de las capas, en el caso de NB pirolítico.

* 140 horas de exposición.

** 140 horas a humedad relativa del 100% y 16 horas a humedad relativa del 37-45%

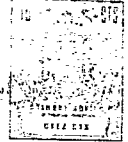
*** No puede hacerse la pieza con suficiente espesor para efectuar la medida.

379313

26.5.1970

- 21 -





Cuando una pieza de nitruro de boro de unos 7,6 mm de espesor que había sido prensada en caliente a 1800°C y 141 kgs/cm², se expuso a condiciones atmosféricas durante una semana y se calentó hasta calor blanco tan rápidamente como fue posible, con un soplete de acetileno (tiempo de calentamiento hasta calor blanco, aproximadamente 30 segundos), la superficie de la pieza explotó dando polvo y pequeños fragmentos. La explosión fue causada por la expulsión de agua resultante de la descomposición del ácido bórico presente en el nitruro de boro.

Cuando una pieza similar de nitruro de boro prensado en caliente que había sido tratada en agua y sinterizada según el procedimiento de la presente Invención, se trató de manera semejante, calentando tres veces a calor blanco y enfriando dos veces en agua fría, no tuvo lugar deterioro de la pieza.

Cuando una pieza cilíndrica de nitruro de boro de 12,5 cm de larga y 8,75 cm de diámetro que había sido prensada en frío bajo una presión de 1406 kgs/cm², se calentó a 2000°C en un molde, sin aplicación de presión, bajo una atmósfera de argón fluyente, durante un período de 5 horas (400°C/hora) y después se mantuvo en esta temperatura durante 2 horas más, la presión ejercida por el escape de óxido de boro (B₂O₃) durante el calentamiento originó el resquebrajamiento del molde. Después de enfriamiento la pieza de nitruro de boro se sacó del molde y se volvió a calentar en un horno a 2000°C, como se indicó anteriormente. El producto así obtenido se encontró que tenía una densidad de 1,6 gramos/cc, una resistencia a la flexión de 183 kgs/cm² a temperatura ambiente, paralela a la direc-



ción de prensado, y una resistencia a la flexión de 176 kgs/cm² a temperatura ambiente, perpendicular a la dirección de prensado.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 6 de Mayo de 1.969, bajo el número 822.214, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

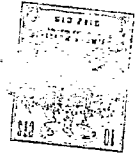
- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

20 1.- Un procedimiento para producir artículos de manufactura, de nitruro de boro que poseen un contenido en oxígeno inferior al 0,5 por ciento en peso, una densidad de 1,9 gramos/cc, como mínimo, un coeficiente de expansión térmica paralelo a la dirección de prensado en caliente, inferior a $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C, un coeficiente
25 de expansión térmica perpendicular a la dirección de prenso en caliente inferior a $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ a 1800°C, una resistencia a la flexión de 246 kgs/cm², por lo menos, a temperatura ambiente, perpendicular a la dirección de prenso en caliente y un aumento ininterrumpido de la resistencia a la flección con temperaturas en aumento, hasta de -

30

379313



unos 2000°C, una absorción de humedad de menos del 1 por ciento, después de exposición a una humedad relativa del 100 por ciento, durante 100 horas, a temperatura ambiente, y no tienen expansión térmica irreversible, medible, cuando se calientan a 1800°C y seguidamente se enfrían a temperatura ambiente, que comprende tratar nitruro de boro prensado en caliente con un disolvente capaz de separar del mismo óxido de boro, hasta que dicho nitruro de boro prensado en caliente no experimenta más pérdida de peso, desecar el nitruro de boro prensado en caliente, por calentamiento, y sinterizar el nitruro de boro tratado, desecado, en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre 1600°C y 2100°C, en ausencia de presión.

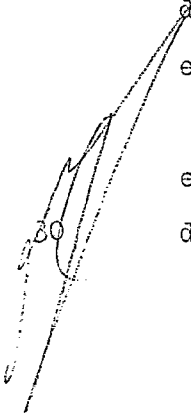
2.- Un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el disolvente se selecciona del grupo constituido por agua y alcoholes.

3.- Un procedimiento como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el disolvente es metanol.

4.- Un procedimiento, como se reivindica en la reivindicación 1, en donde el disolvente es agua y el espesor de nitruro de boro prensado en caliente no excede de 12,7 mm.


5.- Un procedimiento, como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, ó 4, en donde la temperatura de sinterización está comprendida entre 1800°C y 2100°C.

6.- Un procedimiento, como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, ó 4, en donde la temperatura de sinterización está comprendida



379313

170



entre 1950°C y 2050°C.

7.- UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ARTICU-
LOS DE MANUFACTURA, DE NITRURO DE BORO.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria
que antecede y para los fines que se han especificado.

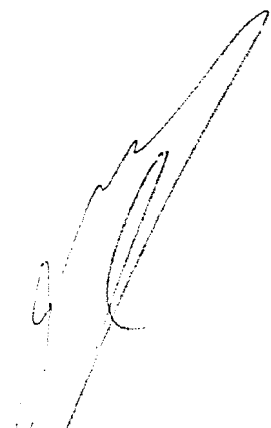
Esta Memoria consta de veinticinco hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1970

P.A.

10

Alberto de Elcáburu
Por Poderes 



15-10-70 CS.

379313