

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 21/06

C01B 21/076

C01B 21/082

C01B 31/30



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99803940.3

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204043C

[22] 申请日 1999.3.16 [21] 申请号 99803940.3

[30] 优先权

[32] 1998.3.16 [33] FR [31] 98/03393

[86] 国际申请 PCT/IB1999/000441 1999.3.16

[87] 国际公布 WO1999/047454 法 1999.9.23

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.12

[71] 专利权人 比安弗尼 - 拉科斯特 SEP 公司

地址 法国维莱 - 拉格兰德

[72] 发明人 热拉尔·比安弗尼

弗朗索瓦·拉科斯特

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 严 舫

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 3 页

[54] 发明名称 高熔点金属的细粉陶瓷复合物的合成方法

[57] 摘要

本发明涉及到制造高熔点金属的细粉陶瓷复合物的合成方法，包括将所说的一些金属的至少一种氧化物与还原金属和与纯粹的或以固体形式结合的准金属一起混合，并将得到的混合物加热到阈值温度以引发自动传播反应而得细粉陶瓷；基于所需陶瓷粒子大小选择至少一种金属氧化物的粒子大小；以一定比例加入至少纯粹或与钙结合的金属，其加入为纯的或以一定比例结合形式作为金属还原剂，以控制反应温度至预定值，以达到陶瓷复合物的所需粒度分布。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种合成高熔点金属的粉状复合陶瓷的方法，包括将这些金属的  
5 至少一种氧化物与还原金属和与纯粹的或以固体形式结合的半金属相混合，并将所得到的混合物加热到阈值温度用来引发自动传播反应，以便得到粉状陶瓷的合成，其特征在于，

至少一种金属氧化物的粒子大小是按照制造所述陶瓷需要的粒子大小选择的，

10 加入至少一种半金属，其加入是按一定比例，以纯粹状态或以结合状态、以碳化物或氮化物形式与钙相结合，其本身的加入是以一定比例的结合状态和 / 或纯粹状态作为还原金属。

2. 如权利要求 1 所要求保护的方法，其特征在于所述的金属氧化物是选自  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$  及  $\text{ZrO}_2$ 。

15 3. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于不同高熔点金属的至少两种氧化物以预定比例相混合，以便形成复合相。

4. 如权利要求 3 所要求保护的方法，其特征在于半金属是碳并且所述金属氧化物为  $\text{TiO}_2$  和  $\text{HfO}_2$ ，以某一比例混合，能够产生  $\text{TiC} / \text{HfC}$  化合物，形成化合物的各金属的摩尔比为 40 / 60—50 / 50。

20 5. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于金属氧化物细粉是选用粒子大小为  $< 1\mu\text{m}$ 。

6. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于一旦反应完成，则在此反应过程中所形成的氧化钙是可溶解的。

25 7. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于半金属是以  $\text{CaC}_2$ 、 $\text{Ca}_3\text{N}_2$  或  $\text{CaCN}_2$  形式加入。

8. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于粉状反应剂的混合物是放入管状反应器中并且将此混合物在此反应器的一端加热到所述的阈值温度。

30 9. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于反应的温度是通过冷却反应器壁来加以控制的。

10. 如前述权利要求中任何一项所要求保护的方法，其特征在于反应温度的控制是通过向所述的粉状混合物中加入对所需反应温度合适的一定比例的可熔盐进行的。

11. 如权利要求 10 所要求保护的方法，其中所述的可熔盐为 NaCl。

5

## 5 高熔点金属的细粉陶瓷复合物的合成方法

本发明涉及一种高熔点金属粉末复合陶瓷的合成方法，按照该合成方法，是将至少这些金属之一与一种还原金属和与一种纯粹的或以固体形式结合的半金属一起混合，并将得到的混合物加热到阈值温度来引发自动传播反应，以便得到粉末陶瓷的合成。

复合陶瓷类是这样的一些化合物，它们含有这些金属的金属晶格晶格中嵌入一些半金属的原子。这些化合物的优点是，同时结合有金属和陶瓷的多种性能。由于它们非常坚硬，所以这些金属有特别高的耐磨性，因而适用于，例如，生产削切工具或用来生产要抛光的产品。另一方面，它们能够很好地耐化学腐蚀和具有良好的导电性，这就使它们有可能很好地应用于化学、电子学及电化学等某些领域。

这些陶瓷的大多数已经以薄层涂层形式合成制得，是采用高新技术和昂贵的方法进行气相物理或化学沉积（分别为 PVD 和 CVD）得到的。然而，有可能测定这些陶瓷主要特性的这些方法，还不能生产出亚微型粉末形式的工业产量的陶瓷供多种用途的应用。

目前用来生产陶瓷的各种方法，只能得到相当大的颗粒，必须随后进行粉碎，但是即使在粉碎之后颗粒的尺寸大小仍不能低于几个微米。

在法国专利 FR-2,609,461 中已经提供了一种办法，用于生产在半金属与高熔点金属之间形成的陶瓷化合物，根据该方法半金属是与还原金属在一种液体浴中反应，液体浴是由至少部分的还原金属的熔盐组成，从而得到一种还原金属与半金属相结合在浴中为溶液形式的盐液性质的中间化合物。然后将高熔点金属的可还原盐注入到该浴中，使成为分散形式直接分布于整个浴内，从而生产出由可还原盐与还原金属中间化合物反应形式的粉末。

30 这种方法所采用的工艺技术，需要大量的投资。方法本身涉及许多

操作工序，因而导致高的生产成本。而且，用这种方法不可能由高熔点金属的氧化物制造陶瓷，而高熔点金属氧化物是获得高熔点金属用以制造陶瓷的最廉价的形式，因此上述法国专利方法会使所制造出的陶瓷的价钱更贵。

5 又有一种办法，用于“通过 SHS 工艺方法由  $\text{TiO}_2$  制备  $\text{TiC}$  粉”，是由 Bok Suk Kang 等人提供的，J of rhe Kovean Inst of Met.& Mater., Vol 31. No.5 (1993)，是将亚微型粒度的  $\text{TiO}_2$  与 Mg 和 C 混合，它们按照自动加热合成法进行反应，更广泛已知的方法称为 SHS，来制造  $\text{TiC}$  粉。这篇文章分析了 Mg 和 C 的用量比例对产品最后质量的影响。该文还确定了  
10 Mg 颗粒大小和这些反应剂的混合时间的影响。将 MgO 和残留的 Mg 通过在 20% HCl 溶液中进行过滤除去。得到的粉末是由窄分布的  $0.3-0.4\mu\text{m}$  的球粒形成。

然而，可以看到，此文章的作者只限于制造  $\text{TiC}$  和 Mg 作为还原金属。镁的缺点是具有  $1103^\circ\text{C}$  的沸点，对于绝热反应温度来说，此沸点是  
15 低的。因而此沸点实际上具有爆炸性质，它使工业生产成问题。而且，还存在腐蚀已加热到高温的镁的困难，使以酸溶液最后冲洗镁粉变得复杂化。

美国专利 4,459,363 已经提供一种合成氮化物的方法，其中是用 Mg 或 Ca 还原金属氧化物，并通过加入叠氮化物，优选  $\text{MaN}_3$ ，引入所需要的  
20 的氮。使用叠氮化物更加涉及炸药工业，而非陶瓷工业。这是因为有炸药分解的危险，在工业规模上难于操作，已知  $\text{N}_3^-$  离子具有高的不稳定性。而且，在此文件中所引用的所有实施例中都出现钠的释放，这是另一缺点，对设想的一些反应剂的绝热温度来说，该元素的沸点很低，因而有理由担心过量增压。

25 利用 SHS 方法的许多合成反应已经进行了实验尝试（参见 IP Borovinskaya 文章，发表于“纯及应用化学” Vol.64.No.7，第 919—942 页，1992）。在其与另一元素结合前进行金属氧化物的金属热还原的原理，完全是传统式的。按照此原理进行的主要合成反应列示于该文章的表 1 中。设想的还原元素为镁或铝，未提及钙。氮化物的合成，设想是由氮、  
30 气体氮或很高氮比例的化合物，但它们都是容易爆炸的物质。同样，碳

化物的合成设想是优选自气体  $C_2H_2$ 、 $CH_4$  或  $C_2H_4$  化合物。实际上所研究过的所有反应剂的缺点是需要使用耐高温和耐高压的反应器。在这些条件下，由这些方法产生的工业应用很少，确实甚至还没有应用，是不奇怪的。

- 5 本发明的目的是克服，至少部分克服上述方法的一些缺点，以便有可能以控制方式生产粉末状复合陶瓷，生产是利用自动加热，从工业上可获得的固相反应剂开始并且无需高压反应器。

为达到此目的，本发明具有如下方面：

- 10 方面 1. 一种合成高熔点金属的粉状复合陶瓷的方法，包括将这些金属的至少一种氧化物与还原金属和与纯粹的或以固体形式结合的半金属相混合，并将所得到的混合物加热到阈值温度用来引发自动传播反应，以便得到粉状陶瓷的合成，其特征在于，

至少一种金属氧化物的粒子大小是按照制造所述陶瓷需要的粒子大小选择的，

- 15 加入至少一种半金属，其加入是按一定比例，以纯粹状态或以结合状态、以碳化物或氮化物形式与钙相结合，其本身的加入是以一定比例的结合状态和 / 或纯粹状态作为还原金属。

方面 2. 如方面 1 所要求保护的方法，其特征在于所述的金属氧化物是选自  $TiO_2$ 、 $HfO_2$  及  $ZrO_2$ 。

- 20 方面 3. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法，其特征在于不同高熔点金属的至少两种氧化物以预定比例相混合，以便形成复合相。

方面 4. 如方面 3 所要求保护的方法，其特征在于半金属是碳并且所述金属氧化物为  $TiO_2$  和  $HfO_2$ ，以某一比例混合，能够产生  $TiC / HfC$  化合物，形成化合物的各金属的摩尔比为 40 / 60—50 / 50。

- 25 方面 5. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法，其特征在于金属氧化物细粉是选用粒子大小为  $< 1\mu m$ 。

方面 6. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法，其特征在于一旦反应完成，则在此反应过程中所形成的氧化钙是可溶解的。

- 30 方面 7. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法，其特征在于半金属是以  $CaC_2$ 、 $Ca_3N_2$  或  $CaCN_2$  形式加入。

方面 8. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法, 其特征在于粉状反应剂的混合物是放入管状反应器中并且将此混合物在此反应器的一端加热到所述的阈值温度。

5 方面 9. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法, 其特征在于反应的温度是通过冷却反应器壁来加以控制的。

方面 10. 如前述方面中任何一项所要求保护的方法, 其特征在于反应温度的控制是通过向所述的粉状混合物中加入对所需反应温度合适的一定比例的可熔盐进行的。

10 方面 11. 如方面 10 所要求保护的方法, 其中所述的可熔盐为 NaCl。上述类型的合成方法。

本发明的另一主题是按照后面所限定的方法之一得到的一种碳化物、氮化物、碳氮化物、氧碳化物、氧氮化物、混合氮化物或混合碳化物。更加特别和优越的是, 这些混合碳化物是典型的摩尔比为 40 / 60 的 TiC / HfC。

15 加入氧化物形式的高熔点金属的优点是, 它们为价钱便宜的化学物质, 并能得到很细的粉末。

有几种原因导致优选钙而不是镁。钙的沸点 (1483°C) 明显地高于镁的沸点 (1103°C), 并且适合于合成反应发生的温度。钙可以粉末形式或均匀的球粒形式的商品购得, 其粒子大小特别适合于实现反应。最后, 20 在反应过程中所形成的氧化钙易溶于酸化水中, 因而能很容易地通过酸冲洗除去。

还有可能引入合成碳化物所需要的碳, 可以纯粹的碳粉形式加入, 或以碳化钙  $\text{CaC}_2$  形式加入, 这种化合物使有可能同时加入半金属和一部分还原金属, 它们都是合成需要的。在上述两种情况下, 这些产品, 25 碳粉或碳化钙, 都能容易地以很廉价的商品获得。

碳粉的优点是, 能以很细的粒子大小购得, 这种细粒便有可能很均匀地与其它反应剂混合。然而, 会出现的问题是, 碳粉在过多余量情况下会完全与合成陶瓷粉分离。这一缺点通过放入过量的 Ca, Ca 能与碳结合, 而得到克服。

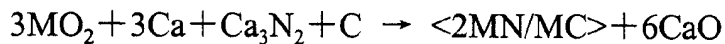
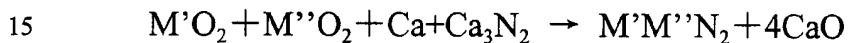
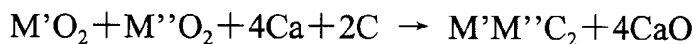
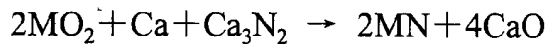
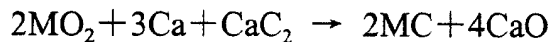
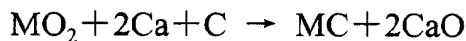
30 碳化钙的优点是, 可以很经济的形式, 加入反应需要的部分还原钙。

此外，在反应终点过多余量的碳化钙，会在酸洗过程中分解成气体  $C_2H_4$  和成为  $CaO$ ，因而不会在合成的陶瓷粉中留下残余物。

氮化物合成所需要的氮，能够以氮化钙  $Ca_3N_2$  的形式有利地加入，该氮化钙是一种粉末产物，能够以容易处理的细粉购得，并不出现爆炸分解的危险。这种产物通过气体氮与钙在高温炉中在控制温度下进行简单的反应而容易地制得。也有可能引入部分的还原钙。

在合成碳氮化物的情况下，钙可以  $CaCN_2$  的形式加入，也能以粉末形式容易购得。碳氮化物也可以通过将  $CaC_2$  和  $Ca_3N_2$  以适当的比例进行混合来合成。

按照本发明的优选形式进行反应的例子，有以下各种类型：



式中 M 是高熔点金属。

在上述每一反应中，单一的氧化物  $MO_2$  可由预定摩尔比的 a 和 (1-a) 的两种不同高熔点金属氧化物  $aM'O + (1-a)M''O_2$  的混合物来替代，使可能得到两种金属的混合陶瓷。

这种类型的反应是有优点的，可以 H.Holleck 的文章“对硬涂层的材料选择”，*Journal Vac Sci Technol.*, A4(6),Nov/Dec (1986)得到了解，即混合的两种金属的碳化物，与组成混合碳化物的两种金属的分别的碳化物相比，能表现出大得多的硬度，并且在 Ti 和 Hf 两种成份形成混合碳化物的情况下硬度的增加惊人，见图 7 的说明。

根据所采用的实施办法，有可能达到过高的温度，这对满意进行所期望的合成反应是有害的。已有几种办法可用来控制温度。

有可能选择反应器的形式和体积。即一种管状反应器暴露于空气中已得到了优良的结果，如果必要它还可进一步改进，例如采用在水中的外部冷却。

还可以加入可熔盐，如 NaCl，它能吸收熔融热。有人指出，添加 NaCl 会增加反应动力学。而且，由于这种盐是可溶于水的，它能同时作为在反应过程中形成的石灰（lime）而被除去。

5 最后，在反应之后所得到的一定比例的产物，例如石灰或陶瓷，可加入到原料中。

当需要生产亚微型细粒形式的陶瓷化合物时，原料金属氧化物的粒子大小也优选为亚微型的。

在某些应用中，所制成的陶瓷颗粒大小必须更大一些，则可使用丰富的和价廉的氧化物，例如，钛铁矿或者锆砂。为了在反应后得到纯的陶瓷，则随后必须利用选择性化学腐蚀方法除去与还原金属一起形成的各种氧化物。当这种氧化物有利于生产的陶瓷粉的预期用途时，也可以留下所形成的这些氧化物。

附图是以简图和举例方式说明工厂实施本发明方法两个实施方案，以及解释简图和照片。

15 图 1 是说明第一实施方案的简图；

图 2 是说明第二实施方案的简图；

图 3 和图 4 是本发明方法得到的两种陶瓷粉末的 SEM 照片；

图 5 是 X-射线衍射光谱图，它可分析陶瓷粉末如 TiN 中的杂质的组成和含量；

20 图 6 是钛和锆的混合物的 X 射线衍射光谱图；

图 7 是说明各混合碳化物的硬度与从 H.Holleck 上述文章中提取的两种金属分别浓度的关系。

实施本方法所使用的步骤工序，首先在于很好的混合，即在一工业混合器中，将化学计量比例的金属氧化物粉，根据实际情况，与一种碳化钛或碳化钙粉或者另一种氮化钙粉一起混合。为了防止在此混合过程中过早地反应，重要的是要保证金属氧化物粉完全干燥，为此可在烘箱中在 110°C 烘干 1 小时。当此第一混合进行时，加入超过约 10% 的理论化学计量的钙粉量，从而得到最后的混合物。

30 通过缓和地加热全部或部分的物质来引发反应。这是因为，当反应是高度放热时，一旦将混合物加热到阈值温度  $T_t$  来引发反应时，反应便

迅速传播开来。加热可用一个高温炉或烘箱，一种喷灯，引入热源或以任何其它适当的办法进行。

虽然放入稍许过量的还原金属完全可能在空气中直接操作，然而，反应的优选操作是在一种中性气体气氛下进行，例如在氩气氛下进行，  
5 以便保护容器不受氧化。

由图 1 说明的实施该方法的工厂方框图，表示出一由普通钢 XC38 制成的炉缸 1，用来接收反应剂 2 的混合物。此炉缸 1 是位于一个密闭的室 3 中，室 3 是由高熔点不锈钢制成，是通过一个供送管 4 连接于中性气体源，特别是氮气源用于氮化物，和氩气源用于碳化物。一个热电偶  
10 插入制作在炉缸 1 底座上的外壳内。该密闭室 3 是放置在 3.3KW 电热高温炉的马弗炉 5 中。通过指示方式，在下面的一些实施例中，室 3 的容积是 3 升，而炉缸 1 的容积大约为 500cm<sup>3</sup>。

最早的一些实验进行时带有许多预防措施，因为可能发生爆炸反应。相反地，却惊人的发现，当室 3 的温度在 450°C 至 800°C 之间时便引发了  
15 反应（此温度范围是有赖于具体情况），并发现反应自动传播到全部反应剂的体积而没有严重的过量增压。在冷却后，发现反应物是一种容易分离的粉状物质。

在用盐酸冲洗，通过 Buchner 型过滤器过滤及在 60°C 真空干燥之后，得到了一种具有很细粒子大小的粉粒，典型的为 0.35μm，通过 SEM 得  
20 到确证。化学纯度为 98%，并且令人吃惊的是，形成了很少的团粒，用低强度磨研便能容易地粉碎团粒。

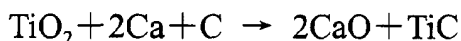
在第一批成功的试验之后，又对反应的简化实施方案作了实验，是使用图 2 简单表示的工厂进行的。将大约 1kg 的反应性加料 6 放入一个扁平的铸锭模具 7 中，模具用碳钢制成，具有宽度为 9cm、长 50cm 和高  
25 3cm，亦即容积为 1350cm<sup>3</sup>，然后用一个板盖 8 密闭起来。将这个铸锭模具 7 放入一平行六面体钢室 9 中，用板盖 10 密闭。一个进气管 11 设于室 9 的一端，连接于中性气体源 12，如氮气或氩气源。一个偏转板或导流片 11a 将气体导向室 9 的底部。为了让室的内部被这种中性气体吹洗，一个排气孔 13 设制在该室 9 的另一端，直接在铸锭模具 7 末端之上。这  
30 个孔 13 用作对加料 6 点火，并且冷却过程可以封闭以免氧化。在点火之

后，反应便按照装料的性质，铸锭模具 7 的热学特性及中性气体的流速而以可变的速率传播。

在冷却之后，将加料逐渐浸入不锈钢反应器中，反应器具有一个锥形底部（未示出）并装有一个搅拌器，含有 10 升自来水。当可能放出气体已停止时，开始搅拌并逐渐加入乙酸，同时连续监测 pH 变化。当达到中和时，通过沉淀让混合物分离，排去上清液并代之以自来水。如果需要，再添加乙酸直至达到中性。在搅拌几小时后，再通过沉淀进行分离。并用脱矿质水替换自来水。将产物粉粒与去离子水一起搅拌两小时，并通过沉淀使粉粒分离，再除去上清水之后，通过反应器底部排出粉料。将产物粉粒最后过滤和在反应器中进行真空干燥。

### 实施例 1

通过如下反应由  $\text{TiO}_2$ 、Ca 及 C 生产 TiC:



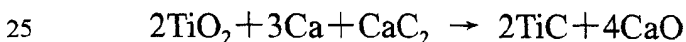
使用 480 克  $\text{TiO}_2$ ，为脱水亚微型细粉，72 克碳黑及 530 克钙，为直径小于  $500\mu\text{m}$  的球粒（亦即对理论化学计量用量来说，约 10% 的过量钙）。

在  $\text{TiO}_2$  和 C 混合之后，加入钙，并在此时在机械混合器中混合。将加料放入铸锭模具中，在氩气流下，在带喷灯的一端点火。使反应进行约 3 分钟。在氩气下冷却后，将粉状混合物按照上述方法处理。

收集 349 克 TiC，为高度结晶亚微型细粉，具有平均粒子大小为  $0.7\mu\text{m}$ ，氧的含量 0.6%。

### 实施例 2

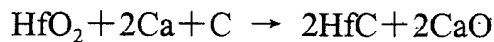
由以下反应从  $\text{TiO}_2$ 、Ca 及  $\text{CaC}_2$  生产 TiC:



使用 450 克  $\text{TiO}_2$ ，225 克  $\text{CaC}_2$  及 370 克 Ca。此细粉与实施例 1 相同，但其氧含量较高为 1.5%。

### 实施例 3

通过如下反应由  $\text{HfO}_2$ 、Ca 及 C 生产 HfC:



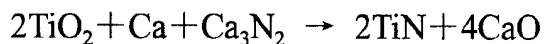
使用了 737 克  $\text{HfO}_2$ 、42 克碳和 310 克钙。

反应如上述。收集到的  $\text{HfC}$  为 650 克。该高度结晶细粉具有平均粒子大小为  $0.5\mu\text{m}$ 。

5

#### 实施例 4

通过如下反应由  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ca}$  及  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  生产  $\text{TiN}$ ：

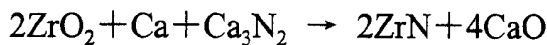


使用了 448 克  $\text{TiO}_2$ ，415 克  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  和 130 克钙。

10 反应进行如上所述，只是反应是在氮气下进行。收集到的  $\text{TiN}$  为 330 克。产品的外观可参见附图中的照片（图 3），及 X 射线衍射光谱图（图 3）。化学分析揭示出氧含量等于 0.7%。

#### 实施例 5

15 通过下反应由  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ca}$  及  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  生产  $\text{ZrN}$ ：



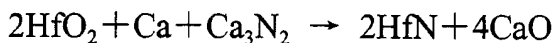
使用了 555 克  $\text{ZrO}_2$ ，335 克  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  和 100 克钙。

反应如实施例 4，在氮气流下进行，收集到的  $\text{ZrN}$  的量为 460 克，具有平均粒度为  $0.7\mu\text{m}$ 。

20

#### 实施例 6

通过如下反应由  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ca}$  及  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  生产  $\text{HfN}$ ：

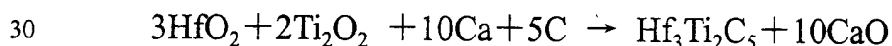


使用了 682 克  $\text{HfO}_2$ ，240 克  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  和 75 克钙。

25 反应如实施例 4 那样，是在氮气流下进行。收集到的  $\text{HfN}$  为 602 克，具有粒子大小  $< 1\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 7

通过如下反应由  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_2$ 、 $\text{C}$  及  $[\text{lacuna}]\text{Ca}$  生产  $\text{Hf}_3\text{Ti}_2\text{C}_5$ ：



使用了 442 克  $\text{HfO}_2$ ，192 克  $\text{TiO}_2$ ，54 和碳及 400 克钙，并且特别小心地制备两种氧化物细粉的优良混合物。

反应如实施例 1 那样。收集到 530 克  $\text{Hf}_3\text{Ti}_2\text{C}_5$  混合碳化物，具有平均粒度为  $0.3\mu\text{m}$ ，如图 4 所表示的那样。这种细粉的 X 射线光谱图，如图 5 所示，使有可能计算单位晶胞参数为 4.52524 埃，而  $\text{HfC}$  和  $\text{TiC}$  的晶胞分别为 4.63765 埃和 4.3274 埃。

这一结果使有可能得出结论，单一的混合碳化物形成后在其结晶结构中两种金属原子结合成整体，而  $\text{HfC}$  和  $\text{TiC}$  晶体的混合物的形成已经预料到了。这种料想不到的结果，有重大优点，有可能合成高硬度的混合碳化物，并且很容易实施。

在温度局部高到上述合成反应的温度时，各元素可能处于高度反应性离子化气体形式，在其中既不形成金属又不形成半金属，它们可能彼此不同，这有可能设想生产含有几种金属和几种半金属的任何组合物。

按照各反应剂的最初组成测定了最终组份。这开创了合成不仅一些混合碳化物，而且以任何比例的碳氮化物的可能性。

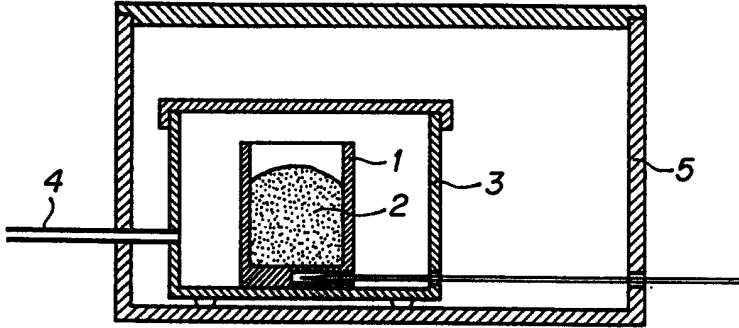


图 1

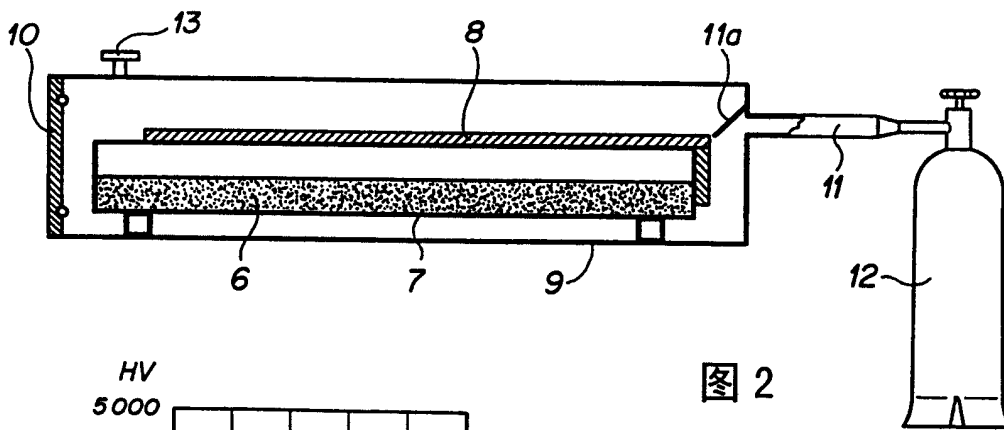


图 2

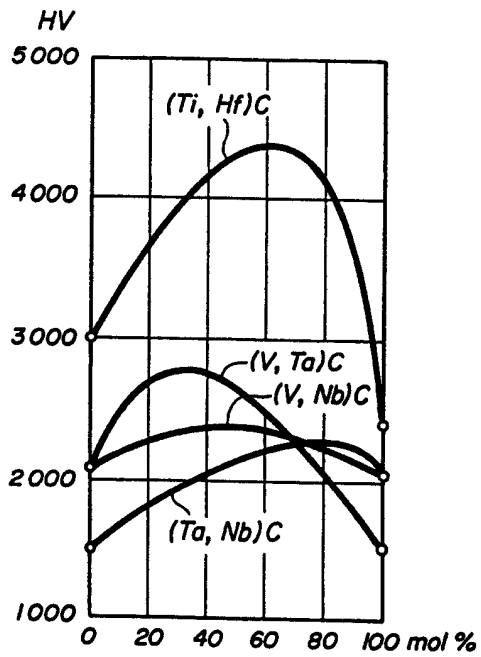


图 7

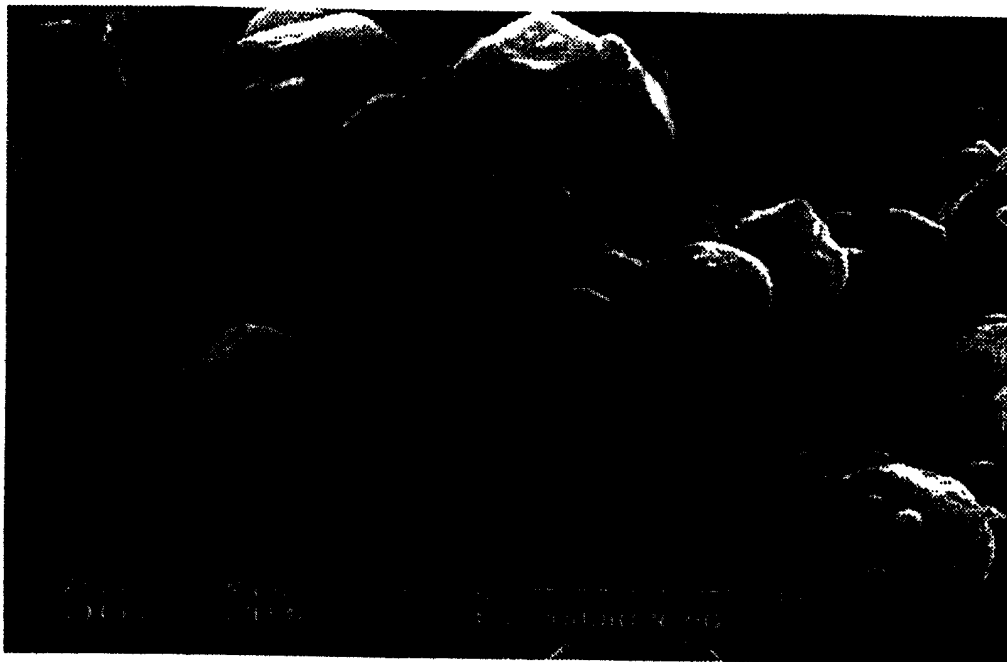


图 3

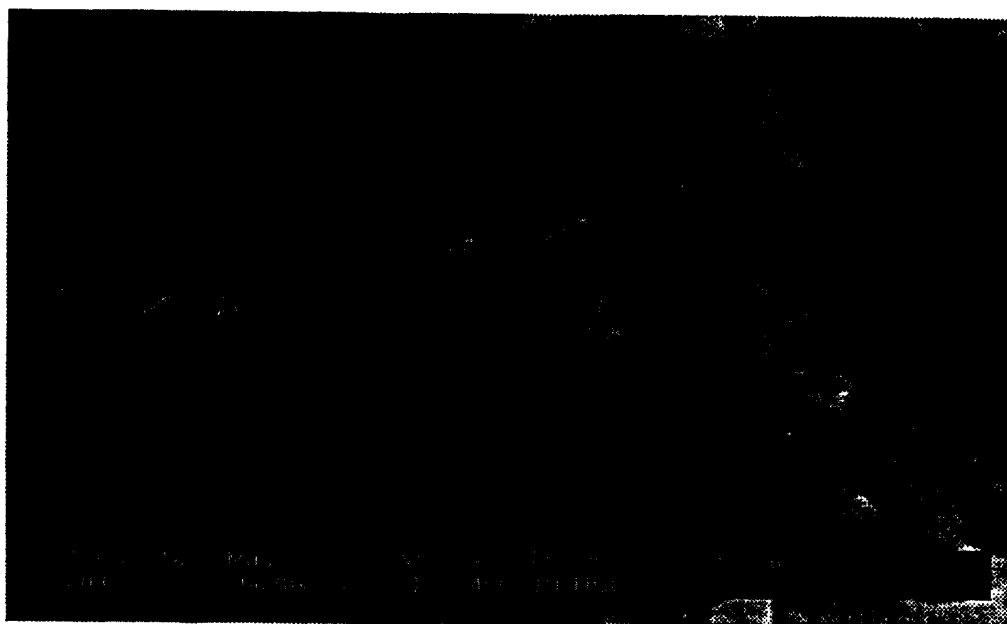


图 4

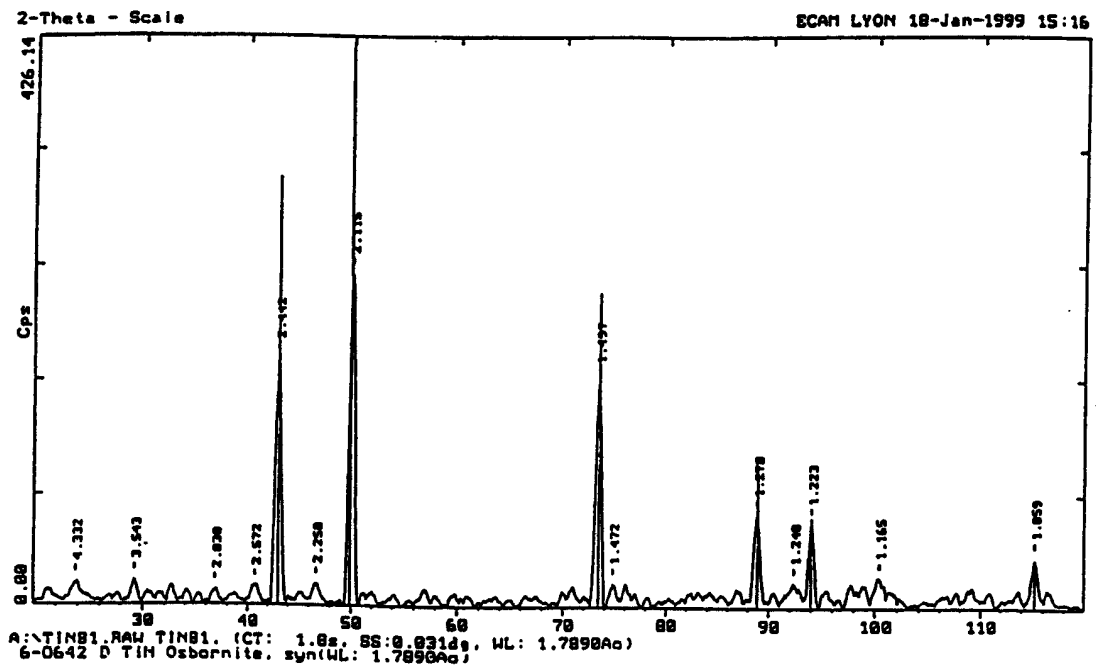


图 5

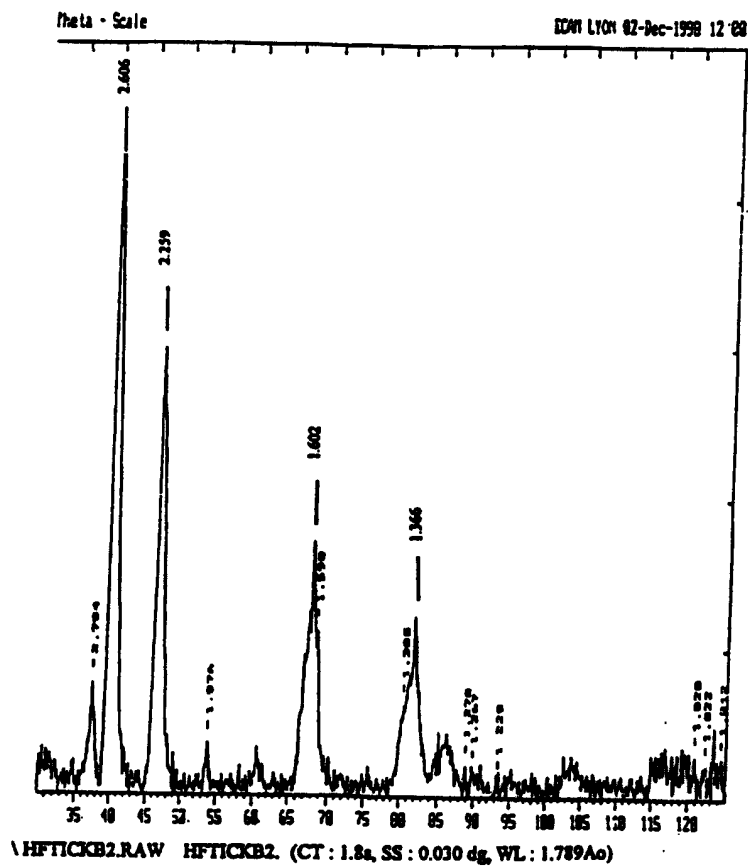


图 6