



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **301415**

(13) B1

(51) Int Cl⁶ C 01 B 31/30, 21/06

Patentstyret

(21) Søknadsnr	893679	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	14.09.89	søknadsnummer	
(24) Løpedag	14.09.89	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	02.04.90	(30) Prioritet	01.10.88, DE, 3833382
(45) Meddelt dato	27.10.97		

(73) Patenthaver	Bayer AG, D-51368 Leverkusen, DE
(72) Oppfinner	Wolfgang Krumbe, Krefeld, DE Benno Laubach, Krefeld, DE Gerhard Franz, Krefeld, DE
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av finkelte karbider og/eller nitrider og/eller karbonitrider fra kjeramiske forløpere**

(56) Anførte publikasjoner EP A3 239301, EP A1 284235

(57) Sammendrag En fremgangsmåte for fremstilling av finfordelte karbider og/eller nitrider og/eller karbonitrider fra metaller og/eller metalloider av elementer fra tredje og fjerde hovedgruppe samt tredje, fjerde, femte og 6 undergruppe i det periodiske system fra forbindelser med formelen MX_m og/eller R_nMX_{m-n} , der X er halogen og R er hydrogen, alkyl eller aryl og n er et helt tall mellom 1 og verdien til den maksimale verdighet m for elementet M-1, ved omsetning med en reaktiv hydrokarbonholdig forbindelse og/eller en reaktiv blanding av hydrokarbonholdige forbindelser og termisk spalting av det således oppnådde produkt til de tilsvarende karbider eller de tilsvarende nitrider og/eller karbonitrider ved samtidig nitridering.

Foreliggende oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for fremstilling av findelte karbider og/eller nitrider og/eller karbonitrider fra metaller og/eller metalloider av elementer fra III. og IV. hovedgruppe samt III., IV., V. og VI. undergruppe i det periodiske system fra forbindelser med formelen MX_m og/eller R_nMX_{m-n} , der X er halogen og R er hydrogen, alkyl eller aryl og n er et helt tall mellom 1 og én mindre enn verdien til den maksimale verdighet m for elementet M, ved omsetning med en reaktiv hydrokarbonholdig forbindelse og/eller en reaktiv blanding av hydrokarbonholdige forbindelser og termisk spalting av de således oppnådde produkter til de tilsvarende karbider eller de tilsvarende nitrider og/eller karbonitrider ved samtidig nitridering.

Ved fremstilling av karbider, nitrider og karbonitrider fra metaller eller metalloider bringer man utgangsstoffer til reaksjon i homogen fordeling for å oppnå findelte produkter med høy kvalitet.

Ved enkelte karbotermiske metoder blir den homogene fordeling oppnådd ved at man går ut fra blandinger av de tilsvarende oksyder og organiske hydrokarbonforbindelser (oftest som væske), som ved termisk spalting oppviser en høy karbonrest og derved står til disposisjon som finfordelt karbonkilde for reduksjonen av metall- og ikke-metalloksydene.

En ytterligere forbedring oppnås når man også anvender den oksydiske forbindelse i ekstremt finfordelt form. I henhold til "Ceramic Bulletin", Vol.63, nr. 8 (1984), anvender man sammen med kolloid SiO_2 eller metyltrimetoksysilan en finfordelt henholdsvis flytende metall- eller ikke-metallkomponent. Fremstillingen av kolloid SiO_2 fremstilles imidlertid ved en kostbar og komplisert flammehydrolyseprosess henholdsvis alkoholatet via en alkoholyseprosess, noe som gjør den ovenfor nevnte fremgangsmåte lite økonomisk. I tillegg er et en mangel at man ved siden av et organisk hydrokarbon som oppløsnings- henholdsvis geldannelsesmiddel

også benytter vann, noe som gjør at gelen må underkastes et langvarig gel-frysetørkettrinn ved -50°C .

5 Gelen overføres derefter til SiO_2 og C ved en temperatur mellom 500 og 800°C og så ved en temperatur av 1600°C i løpet av 4 til 16 timer til SiC. De således oppnådde produkter er på tross av denne kompliserte prosess likevel forurenset med ikke omsatt SiO_2 .

10 I henhold til US-A-3-085-863 går man ved fremstilling av SiC-pulveret ut fra SiCl_4 istedet for alkoksydet eller det kolloide SiO_2 . Dog må det på grunn av den vandige sukker-oppløsning som karbonkilde føyes til en to-trinns destillasjonsprosess over 24 timer og ved 200 til 300°C for avvanning
15 av silica-gelen før omsetningen til SiC kan gjennomføres ved 1800°C . På grunn av den i seg selv heftige hydrolysereaksjon kan innføringen av SiCl_4 kun skje ekstremt langsomt. Videre må man regne med en tilstopning i innføringsområdet, noe som vanskeliggjør prosessgjennomføringen.

20

I henhold til "Advanced Ceramic Materials" 2 (3A) (1987) 253-56 anvender man ved fremstilling av Si_3N_4 og AlN likeledes alkoksyder som felles ut i en hydrolyseprosess som gel på flammesotet. I tillegg til de her anvendte meget kostbare
25 utgangsstoffer gjør det prosessbetingede avvanningstrinn ved undertrykk en økonomisk anvendelse av denne fremgangsmåte i teknisk målestokk, heller tvilsom.

De ved 1500°C fremstilte pulvere oppviser i tillegg uakseptabelt høye oksygeninnhold med 2 % O for Si_3N_4 og 3,1 % O for AlN.
30

En fremgangsmåte for fremstilling av bornitrid og borkarbid ved pyrrolyse av en polymer ester av borsyre og glyserin beskrives i "Chemistry Letters" (1985) 691-692. Mangelen ved
35 de fra disse organoboratestere fremstilte borholdige

kjerampulvere er den dårlige omsetning til sluttproduktet. Det oppnådde bornitrid er sterkt forurenset med borkarbid.

5 EP-A-0.239.301 beskriver likeledes en fremgangsmåte for fremstilling av nitrider og karbider ved termisk spalting (til 1800°C) av estere av flerverdige alkoholer.

10 For forestringen går man imidlertid i motsetning til den ovenfor beskrevne fremgangsmåte ikke ut fra oksydene slik det er angitt i alle patenteksemplene, men fra de kostbar metall- eller ikke-metall-alkoksyder.

15 Som alkoholkomponent trenger man en forbindelse med minst 2 og fortrinnsvis flere hydroksylgrupper over hvilke den egentlige kryssbinding til en polymer forløper.

20 De flerverdige alkoholer etylenglykol og glyserol forestres med metall- eller ikke-metall alkoksydene under avspalting av alkohol. Disse må destilleres av for å sikre likevekten mot produksiden i et langvarig fremgangsmåtettrinn.

25 For å forhøye karboninnholdet tilsetter man etter valg en liten mengde av en organisk forbindelse som for eksempel furfurylalkohol.

Dermed er det imidlertid ikke gitt noe økonomisk aspekt for denne fremgangsmåte på grunn av de dyre råstoffer (alkoholater) og de kompliserte fremgangsmåtettrinn.

30 Mål for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av nitrider, karbider og karbonitrider der man kan gå ut fra omkostningsgunstige og meget rene utgangskjemikalier uten å måtte ta den kjente teknikks mangler med på kjøpet. Utgangsstoffene overføres
35 derved uten kompliserte prosessstrinn som beskrevet ovenfor, til karbider, nitrider og karbonitrider.

Det er således overraskende funnet en fremgangsmåte som oppfyller disse krav og der man direkte kan gå ut fra de omkostningsgunstige halogenider uten å måtte gå til det kompliserte trinn med forestring eller hydrolyse.

5

I en spontan og til nu ikke helt oppklart reaksjon reagerer derved metall- eller metalloidhalogenidet med en C-OH-funksjonell polymeriserbar forbindelse eller en slik forbindelsesblanding under polymerisering til et kjeramisk M-O-C-
10 holdig forprodukt som ved enkel termisk behandling kan omsettes til de ønskede høyrene ildfaste metall- eller metalloidforbindelser.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er således, som nevnt
15 innledningsvis, en fremgangsmåte for fremstilling av finfordelte karbider og/eller nitrider og/eller karbonitrider av metaller og/eller metalloider fra elementene i III. og IV. hovedgruppe samt III., IV., V. og VI. undergruppe i det periodiske system fra forbindelser med formlene MX_m og/eller
20 R_nMX_{m-n} , hvorved X er halogen og R er hydrogen, alkyl eller aryl og n er et helt tall mellom 1 og én mindre enn verdien til den maksimale verdighet m for elementet M, ved omsetning med en reaktiv hydrokarbonholdig forbindelse og/eller en reaktiv blanding av hydrokarbonholdige forbindelser og
25 termisk spalting av de således oppnådde produkter til de tilsvarende karbider eller de tilsvarende nitrider og/eller karbonitrider ved samtidig nitridering, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at den reaktive hydrokarbonholdige forbindelse er polymeriserbar og kun inneholder en C-OH-
30 gruppe og/eller at blandingen av hydrokarbonholdige forbindelser er polymeriserbar og inneholder en reaktiv forbindelse som kun inneholder en C-OH-gruppe.

Ved oppfinnelsens fremgangsmåte tilveiebringes et polymert
35 produkt som alt efter de anvendte metall- eller metalloidforbindelser oppnås som sort pulver eller som et sort sprøtt fast stoff. Under egnet prosessføring oppnådd man en

molekylærdispers fordeling av forbindelsen i det kjeramiske forprodukt. Ved den derpå følgende termiske spaltning kan man så fremstille et finfordelt kjeramikpulver med høy spesifikk overflate. Anvendelsen av nitrogen som gassatmosfære under
5 temperaturbehandlingen og overholdelse av en definert grensetemperatur for det angjeldende element fører til nitrid-dannelse og ved tilsvarende høyere temperaturer eller anvendelse av en inert beskyttelsesgass eller gasser som hydrogen eller CO, kan karbidene fremstilles. Hvis dannelsen
10 av karbid-nitrid blandingsfaser eller karbonitrid er tilstrebet, kan dette enkelt gjennomføres ved å variere temperatur og atmosfæresammensetning.

Oppfinnelsens fremgangsmåte fører til en molekylærdispers
15 fordeling av de ovenfor nevnte forbindelser i forproduktet slik at det ved kalsineringen, sammenlignet med de karbo-termiske prosesser som går ut fra oksyd-karbon-blandinger, kun er nødvendig med et lite karbonoverskudd. Den eventuelt tilbakeblivende ikke omsatte karbonrest kan anrikes i et
20 ytterligere fremgangsmåtettrinn.

Som reaktiv blanding av hydrokarbonholdige forbindelser kan man for eksempel benytte fenol eller fenolerivater med formaldehyd. Polymeriseringen skjer i dette eksempel som
25 syrekatalysert polykondenseringsreaksjon.

En annen hydrokarbonholdig forbindelse som finner anvendelse er en polykondenserbar enverdig alkohol eller dennes enverdige derivater, fortrinnsvis furfurylalkohol eller
30 dennes derivater. Furfurylalkohol reagerer ved tildosering av syre spontant under polykondensering eller alt etter mengde eller syrestyrke, under heftig spaltning med røkutvikling.

For å holde mengden av anvendt hydrokarbonforbindelse lav kan
35 man anvende aromatiske forbindelser som de ovenfor nevnte eller blandinger derav, da disse ofte etter polymerisering oppviser en høy forkoksningsrest ved den efterfølgende

termiske spalting. De fleste andre hydrokarbonforbindelser oppviser etter pyrrolysen kun en lav forkoksningsrest.

5 Som metall- og/eller metalloid anvendes fortrinnsvis Ti, Hf, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo og/eller W samt hovedgruppeelementet B, Al og/eller Si som forbindelse med formelen MX_m , med X som halogenion som for eksempel klorid eller bromid, foreligger det forbindelser som lett kan fremstilles i høyren form.

10 For fremstilling av karbidene, nitridene eller karbonitridene anvendes av økonomiske grunner fortrinnsvis kloridene som for eksempel $TiCl_4$, $ZrCl_4$, BCl_3 , $AlCl_3$ eller $SiCl_4$.

15 Som metall-organylforbindelse anvendes fortrinnsvis en forbindelse eller en blanding av forbindelser med formelen R_nMX_{m-n} der R er hydrogen og M er en alkyl- og/eller arylgruppe, hvorved n er et helt tall mellom 1 og én mindre enn den maksimale verdighet m for elementet. Fortrinnsvis er R ved siden av hydrogen en lik eller forskjellig C_{1-6} -rest, spesielt en metyl- eller fenylgruppe. Den kan lett bringes
20 til høy renhet ved destillative metoder. Prinsipielt kan det også benyttes forbindelser med formelen R_nMX_{m-n} seg i mellom eller eventuelt også i blanding med forbindelser med formelen MX_m . En positiv innflytelse på produktkvaliteten eller
25 fremgangsmåtegjennomføringen kan imidlertid ikke observeres slik at dette kun kan være av fordel når blandingene oppstår ved syntesen og slik at omkostningene ved den destillative separering kan spares.

30 Som funksjonell gruppe X i forbindelsen R_nMX_{m-n} foretrekkes kloridfunksjonen som for eksempel i forbindelsene CH_3SiCl_3 , $(CH_3)_2SiCl_2$, $(CH_3)_2HSiCl$ og CH_3HSiCl_2 på grunn av tilgjengelighet og enkel behandling. En ytterligere fordel ved anvendelse av halogenidene ligger i at de som sterk Lewis-
35 syre på grunn av sin katalytiske virkning gir en spontan polymerisering ved flere av de reaktive blandinger. Hvis det derved ved metall- eller metalloidforbindelsen ikke dreier

seg om noen sterk Lewis-syre eller hvis den reaktive organiske forbindelse ikke lar seg polymerisere på syrekatalysert måte fremtvinger man ifølge oppfinnelsen omsetningen av forbindelsene til et polymert produkt ved syretilsetning i katalytisk mengde eller ved tilsetning av en annen polymeriseringskatalysator til forbindelsene.

Omsetningen av forbindelsene til det ønskede polymere produkt skjer fortrinnsvis i et oppløsningsmiddel, hvorved prosessføringen forenkles. Riktignok kan reaksjonen i prinsippet også gjennomføres uten oppløsningsmiddel men herved kan det dog opptre vanskeligheter ved fremstilling av en homogen blanding av utgangskomponenten eller problemer ved bortføring av prosessvarmen. Oppløsningsmidler som for eksempel toluen, aceton eller metylenklorid muliggjør ved siden av sin enkle homogene sammenblanding med reaksjonsdeltakerene ved omrøring og så en enkel bortføring av prosessvarmen via det fordampende oppløsningsmiddel.

Omsetningens hastighet avhenger av konsentrasjonen av utgangsforbindelsen, deres reaktivitet samt temperaturen. Ved anvendelse av for eksempel AlCl_3 , furfurylalkohol eller metylenklorid som oppløsningsmiddel er omsetningen inkludert inkludert polykondenseringen ferdig umiddelbart etter blanding ved romtemperatur, avhengig av fortynningsmidlet.

Fordelen ved oppfinnelsens fremgangsmåte er, i motsetning til den ovenfor beskrevne kjente teknikk, blant annet å finne i at fremstillingen av et høymolekylært forprodukt ikke skjer ved en lang og komplisert forestringsreaksjon av en polyfunksjonell alkohol som for eksempel glycerol med en syre eller et syrederivat som for eksempel tetraetoksysilan eller et syreanhydrid som for eksempel B_2O_3 , med de ovenfor beskrevne mangler. Den raske syrekatalyserte polymerisering skjer til høykryssbundne polymerer med en høy forkoksningsrest som etter fjerning av oppløsningsmidlet ofte opptrer som

et brunsort pulver eller et sprøtt fast stoff. De er ikke smeltbare og kan således pyrrolyseres uten problemer.

5 Det metall- og/eller metalloiddholdige polymere produkt kan oppvarmes i et første varmebehandlingstrinn under vakuum eller i en inert eller reduserende atmosfære bestående av N_2 , H_2 , CO eller Ar eller blandinger derav, til en temperatur i størrelsesorden $1000^\circ C$. Spaltingen skjer vanligvis i flere trinn hvorved den egentlige krakking skjer under gassutvikling fra ca. $300^\circ C$. På forhånd kan det imidlertid, alt
10 etter anvendte utgangsforbindelser, HCl, H_2O eller alkohol unnvike. I det vesentlige er gassutviklingen ferdig ved en temperatur av $700^\circ C$, enkeltvis kan det imidlertid være nødvendig med høyere temperaturer på opp til ca. $1000^\circ C$.

15 I henhold til en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsens fremgangsmåte kan hydrogenhalogenidet fullstendig fjernes når man i det første varmebehandlingstrinn benytter en gassatmosfære som inneholder vanndamp med et partialtrykk på 10 til
20 1000 mbar. For å unngå en reaksjon mellom vanndamp og karbon bør man ved innføring av vanndamp ikke overskride en temperatur på $850^\circ C$. Den fullstendige fjerning av halogen er da hensiktsmessig når en halogen- eller hydrogenhalogen utvikling skal unngås ved de efterfølgende høytemperaturtrinn.
25 Halogenforbindelsene begrenser i sterk grad valget av ovns- og teglmateriale under høytemperaturbehandlingen på grunn av sin korrosivitet.

De i det første pyrrolyseskritt fremstilte produkt er sorte,
30 pulverformige henholdsvis kornede faststoffer med røntgenamorf til partielt krytallinsk struktur og oppviser høye spesifikke overflater. De består av metall- eller metalloidelementer, oksygen, karbon og har, hvis man utelater den ovenfor beskrevne behandling med vanndamp, lavt halogeninnhold.
35

For å oppnå karbidene fra metallet eller metalloidet blir det termiske forbehandlede produkt glødet i en andre varmebehandling ved en temperatur fra 1000 til 1800°C i en inert eller reduserende atmosfære. Herved står edelgasser, karbonmonoksyd, hydrogen eller blandinger derav, til disposisjon.

Oppfinnelsens fremgangsmåte har den fordel at man anvender tydelig lavere temperaturer, kortere kalsineringstider og lavere karbonmengder enn for eksempel ved karbotermiske metoder. Årsaken til dette må ligge i den til nu ikke oppklarte struktur for de polymere forprodukter som oppstår i henhold til oppfinnelsens fremgangsmåte.

For å oppnå nitridene eller karbonitridene fra metallet eller metalloidet blir det termisk forbehandlede produkt underkastet den andre varmebehandling ved en temperatur av 1000 til 1800°C i en gassatmosfære av nitrogen eller ammoniakk eller blandinger derav. Som ved karbiddannelsen kan nitrideringen gjennomføres ved lavere temperaturer og kortere oppholdstider enn ved andre sammenlignbare metoder. Oksygeninnholdet for det finfordelte nitrid- henholdsvis karbonitridpulver er i tillegg også som regel betydelig lavere.

Produktet kan kompakteres før den andre varmebehandling for å oppnå et høyere rom- tidutbytte og derved også en bedre økonomi. Denne kompaktering kan for eksempel gjennomføres i valsekompaktorer, vakuumvalsekompaktorer eller kollerganger.

De fra metall- eller metalloidforbindelsene fremstilte karbider, nitrider og karbonitrider kan for å fjerne overskytende restkarbon underkastes en termisk etterbehandling i en okeygenholdig atmosfære ved temperaturer opp til 800°C.

Oppfinnelsens fremgangsmåte gir finfordelt sinteraktive pulvere med høy spesifikk overflate. De alt etter prosess-

føring opptredende løse agglomerater kan ødelegges ved en kort oppmaling. De oppnådde pulvere er kjemisk rene og oppviser ganske overraskende og på tross av anvendelsen av metall- eller metalloiddhalogenider ikke det halogeninnhold man skulle forvente, selv ikke når behandlingen med vanndamp for å fjerne resthalogen etter polymeriseringen, utelates.

Oppfinnelsen skal forklares nærmere under henvisning til de følgende illustrerende eksempler.

Eksempel 1

Til en suspensjon av 266,7 g aluminiumklorid i 800 ml metylenklorid ble det under omrøring og tilbakeløpskjøling av det fordampende oppløsningsmiddel dryppet til en oppløsning av 130,0 g furfurylklorid i 700 ml metylenklorid i løpet av 30 minutter. Etter avdestillering av metylenkloridet ble det tilbake 372 g av et brunsort pulverformig faststoff.

Dette pulver ble oppvarmet i en første varmebehandling i nitrogenatmosfære i løpet av 6 timer til 600°C og avkjølt langsomt etter en stamtid på 6 timer.

Det ble tilbake 192 g av et sort, findelt, røntgenamorft pulver med følgende kjemiske sammensetning:

Al = 26,9 %; O = 23 %; C = 36 %; Cl = 4 %; dette tilsvarer et forhold Al:O:C på 1:1,45:3. Den spesifikke overflate er 62 m² g⁻¹.

15,79 g av stoffet fra den første varmebehandling ble oppvarmet i en grafitt-digel under nitrogenatmosfære ved 1650°C i 5 timer. Etter avkjøling ble det tilbake 9,04 g tilsvarende 57 % som finfordelt sort faststoff. Det dreiet seg her om krystallinsk AlN, bestemt ved røntgenrefraksjonsanalyse, og røntgenamorft karbon. Den kjemiske analyse ga et innhold på 28 % karbon og 0,39 % oksygen.

7,93 g av stoffet fra den andre varmebehandling ble tempret i en korund-digel for reduksjon av det overskytende karboninnhold, i 5 timer ved 700°C i luft.

- 5 Det finfordelte lysegrå AlN-pulver i en mengde av 5,70 g tilsvarende 72 % rest kunne fremstilles med et innhold på 0,18 % C, 0,90 % O og 0,005 % Cl. Den spesifikke overflate ble bestemt til $3,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Primærkornstørrelsen, bestemt ved raster-elektronmikroskop-(REM)-opptak, var mindre enn $0,3 \text{ }\mu\text{m}$.
- 10 Utbyttet av AlN beregnet på den tilførte mengde av AlCl_3 , var 96 %.

Eksempel 2

- 15 3100 g AlCl_3 ble oppløst i 10 l metylenklorid og 1,5 l aceton og ifølge eksempel 1 ble det der tilsatt en oppløsning av 1250 g furfurylalkohol i 5 l metylenklorid. Oppløsningsmidlet ble destillert av. Det pulverformige reaksjonsproduktet ble derefter oppvarmet i en nitrogenatmosfære i en kvarts-
- 20 beholder i 2 timer ved 200°C, 2 timer ved 400°C og 6 timer ved 900°C. Man oppnådde derved 1950 g av det pulverformige, partielt krystallinske faststoff ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) med følgende kjemiske sammensetning: C = 44 %; O = 30 %; Cl = 0,20; BET = $468 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (en-punkts-måling med N_2).

25

En andel på 500 g av pulveret ble overført til 340 g krystallinsk AlN i et andre varmebehandlingstrinn ved 1550°C i løpet av 10 timer.

- 30 Karbonreduksjonen for pulveret (10,2 g) skjedde ifølge eksempel 1. Dette resulterte i 6,6 g AlN-pulver med følgende kjemiske sammensetning: N = 33 %; C = 0,088; O = 0,93 %; Cl < 0,005 %; BET = $5,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; primærkornstørrelse (fra REM-opptak) < $0,3 \text{ }\mu\text{m}$.

35

Eksempel 3

Til en oppløsning av 95 g TiCl_4 i et 1000 ml metylenklorid ble det i henhold til eksempel 1 og i løpet av 2,5 time satt
5 44 g furfurylchlorid i 700 ml metylenklorid. Den sorte oppløsning ble omrørt ytterligere 1 time og derefter ble oppløsningsmidlet destillert av.

Den første varmebehandling av det brunsorte pulver skjedde
10 10 timer ved 500°C under nitrogenatmosfære hvorved det ble tilbake 71 g et røntgenamorft pulver.

I et andre varmebehandlingstrinn ble 20 g av dette pulver omsatt under nitrogen i 15 timer ved 1400°C til titan-nitrid,
15 10 g rest. Man oppnådde et TiN-pulver med 23 % karbon og 1,42 % oksygen.

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av finfordelte karbider
og/eller nitrider og/eller karbonitrider av metaller og/eller
metalloider fra elementene i III. og IV. hovedgruppe samt
III., IV., V. og VI. undergruppe i det periodiske system fra
forbindelser med formlene MX_m og/eller R_nMX_{m-n} , hvorved X er
10 halogen og R er hydrogen, alkyl eller aryl og n er et helt
tall mellom 1 og én mindre enn verdien til den maksimale
verdighet m for elementet M, ved omsetning med en reaktiv
hydrokarbonholdig forbindelse og/eller en reaktiv blanding av
hydrokarbonholdige forbindelser og termisk spalting av de
således oppnådde produkter til de tilsvarende karbider eller
15 de tilsvarende nitrider og/eller karbonitrider ved samtidig
nitridering, k a r a k t e r i s e r t v e d at den
reaktive, hydrokarbonholdige forbindelse er polymeriserbar og
kun inneholder en C-OH-gruppe og/eller at blandingen av
hydrokarbonholdige forbindelser er polymeriserbar og
20 inneholder en reaktiv forbindelse som kun inneholder en C-OH-
gruppe.

2.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som reaktiv, polymeriserbar blanding av
hydrokarbonholdige forbindelser anvender en C-OH-gruppeholdig
forbindelse eller blandinger derav og formaldehyd.

3.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som C-OH-gruppeholdig forbindelse anvender
fenol og/eller et fenolderivat.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som reaktiv, polymeriserbar hydrokarbonholdig
forbindelse anvender en alkohol, fortrinnsvis furfuryl-
5 alkohol, og/eller derivater derav.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man som metall- og/eller metalloïdforbindelse
10 anvender en eller flere forbindelser av elementene Ti, Hf,
Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo og/eller W.

6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
15 v e d at man som metall- og/eller metalloïdforbindelse
anvender en eller flere forbindelser av elementene B, Al
og/eller Si.

7.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t
v e d at man anvender forbindelser der R betyr metyl
og/eller fenyl.

8.

25 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7,
k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen av
forbindelsene til et polymerprodukt gjennomføres i et
opløsningsmiddel.

30 9.

Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1-8,
k a r a k t e r i s e r t v e d at omsetningen av for-
bindelsene til et polymerprodukt gjennomføres ved hjelp av en
polymeriseringskatalysator.

35

10.

Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 1-9, k a r a k t e r i s e r t v e d at det metall- eller metalloiddholdige polymere produkt underkastes et første
5 varmebehandlingstrinn under vakuum eller i en inert eller reduserende atmosfære til en temperatur på opptil 1000°C.

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 10, k a r a k t e r i s e r t
10 v e d at man under det første varmebehandlingstrinn for fullstendig fjerning av hydrogenhalogenid anvender en atmosfære med et vanndamp partialtrykk på 10 til 1000 mbar.

12.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 10 eller 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det termisk forbehandlede produkt, for å oppnå karbidet og/eller nitridet og/eller karbonitridet fra metallet og/eller metalloidet og/eller blandinger derav, underkastes en andre varmebehandling ved en temperatur av
20 1000 til 1800°C i en inert gassatmosfære eller en reduserende atmosfære.

13.

Fremgangsmåte ifølge et eller flere av kravene 10-12,
25 k a r a k t e r i s e r t v e d at produktet kompakteres før den andre varmebehandling.

14.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til
30 13, k a r a k t e r i s e r t v e d at det således oppnådde karbid, nitrid og/eller karbonitrid fra metallet og/eller metalloidet og for fjerning av overskytende karbon underkastes en termisk etterbehandling i en oksygenholdig atmosfære ved temperaturer opp til 800°C.