



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93105032.4

[51] Int.Cl⁵

C22C 29/04

[43] 公开日 1993年12月1日

[22] 申请日 93.5.4

[30] 优先权

[32]92.5.4 [33]DE [31]P4214721.2

[32]92.5.21 [33]DE [31]P4216802.3

[71] 申请人 H·C·施塔克公司

地址 联邦德国戈斯拉尔

[72] 发明人 B·格赖斯 M·萨尔瓦多利

G·吉勒

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 齐曾度

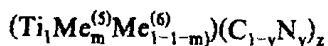
说明书页数: 12

附图页数: 5

[54] 发明名称 亚微细粒碳化物粉及其制造方法和用途

[57] 摘要

本发明涉及钛和任选过渡金属元素组成的亚微细粒碳化物粉、其制造方法和用途。所说的任选过渡金属是元素周期第V副族($Me^{(5)}$)和第VI副族($Me^{(6)}$)其它过渡金属,所说的碳化物粉具有下列通过摩尔组成:

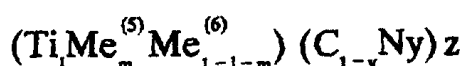


式中: $0.50 < 1 < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 < (1-1-m) < 0.50$, $0.10 < y < 0.95$ 和 $z < 0.9$ 。

< 24 ^

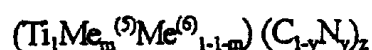
权 利 要 求 书

1. 由钛和任选元素周期系第 V 副族 ($\text{Me}^{(5)}$) 和第 VI 副族 ($\text{Me}^{(6)}$) 的其它过渡金属组成的亚微细粒碳氮化物粉, 所说的碳氮化物粉具有下列通式摩尔组成:



式中: $0.50 \leq l < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 \leq (1-l-m) \leq 0.50$, $0.10 \leq y \leq 0.95$ 和 $Z \leq 0.90$, 其中用扫描电子显微镜图像分析法测定的颗粒形状系数 (平均值) f 为 $0.80 \leq f \leq 0.90$, 而且相关的标准偏差 (δ) ≤ 0.10 。

2. 钛和任选元素周期系第 V 副族 ($\text{Me}^{(5)}$) 和第 VI 副族 ($\text{Me}^{(6)}$) 的其它过渡金属组成的亚微细粒碳氮化物粉, 所说的碳氮化物粉具有下列通式摩尔组成:



式中: $0.50 \leq l < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 \leq (1-l-m) \leq 0.50$, $0.10 \leq y \leq 0.95$ 和 $Z \leq 0.90$, 其中所说的碳氮化物粉具有下列的用 SHIMADZU 离心法测定出的粒度分布特征 (客体):

$$d^c(10) \leq 0.35 \mu\text{m},$$

$$d^c(50) \leq 0.70 \mu\text{m},$$

$$d^c(90) \leq 1.65 \mu\text{m}$$

3. 权利要求 1 所述的碳氮化物粉, 其中 $\text{Me}^{(5)}$ 至少是 Ta 和 Nb 之一,

而且 Me⁽⁶⁾) 至少是 Mo 和 W 之一, 以及

$$0.80 \leq 1.00$$

$$0 \leq m \leq 0.10$$

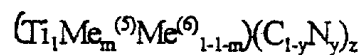
$$0 \leq (1-l-m) \leq 0.20$$

4. 权利要求 1 所述的碳氮化物粉, 其中所说的粉残余氧含量为 $\leq 0.80\text{Wt}\%$, 游离碳含量为 $\leq 0.1\text{Wt}\%$ 。

5. 权利要求 1 所述的碳氮化物粉, 其中所含 Br、Cl 和 F 的总量为 $\leq 0.1\text{Wt}\%$ 。

6. 权利要求 1 所述的碳氮化物粉, 其中所说的粉基本上由未破裂的初级颗粒组成。

7. 生产由钛和任选的元素周期系第 V 副族 Me⁽⁵⁾ 和第 VI 副族 Me⁽⁶⁾ 其它过渡金属组成的碳氮化物粉的方法, 所说的碳氮化物粉具有下列通式摩尔组成:



式中: $0.50 \leq l < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 \leq (1-l-m) \leq 0.50$, $0.10 \leq y \leq 0.95$ 和 $Z \geq 0.90$; 所说的方法包括混合相当于所说碳氮化物粉中金属的化学计算量金属氧化物、任选的 Me⁽⁵⁾ 和 Me⁽⁶⁾ 金属元素、和炭黑, 在含氮气氛下煅烧此混合物, 以及随后使之解聚, 其中用于煅烧的所说混合物使用含水悬浮液。

8. 权利要求 7 所述的方法, 其中除炭黑之外, 所说的水悬浮液至少还含一种含碳化合物。

9. 权利要求 8 所述的方法, 其中所说的含碳化合物, 除碳之外还在合成的产品中释放出氮和/或氧。

10. 权利要求 8 所述的方法, 其中所说的含碳化合物以碳水合

物形式存在。

11. 权利要求 7 所述的方法, 其中所说的水悬浮液按固体含量计含 20 - 60Wt% 水。

12. 权利要求 8 所述的方法, 由所说的含碳化合物引入的碳量, 按所用炭黑量计为 5 - 40Wt%。

13. 权利要求 7 所述的方法, 其中煅烧在 1500 - 1750°C 温度下进行 30 分钟 - 3 小时。

14. 具有亚微细粒晶粒结构的烧结块, 它是通过烧结权利要求 1 的碳氮化物粉和 3 - 25Wt% 元素周期系中铁族粘结剂金属而形成的。

15. 权利要求 11 所述的方法, 其中所说的水悬浮液按固体含量计的水含量为 30 - 50 Wt%。

亚微细粒碳氮化物粉及其
制造方法和用途

本发明涉及钛和任选的其它过渡金属的亚微细粒碳氮化物粉及其生产方法和用途, 所说的任选的其它过渡金属是元素周期表第 V 副族 ($\text{Me}^{(5)}$) 和第 VI 副族 ($\text{Me}^{(6)}$) 的金属, 所说碳氮化物粉具有下列通式摩尔组成: $(\text{Ti}_1\text{Me}_m^{(5)}\text{Me}_{1-1-m}^{(6)}) (\text{C}_{1-y}\text{Ny})_z$, 其中 $0.50 \leq 1 < 1$, $0 < M < 0.15$, $0 \leq (1-1-m) \leq 0.50$, $0.1 \leq y \leq 0.95$ 和 $Z \leq 0.90$ 。

由于合金和工艺上的不断改进(例如压力烧结)现代的碳氮化物金属陶瓷作为切削材料、成型工具和高质量低磨耗部件的应用领域和应用范围正在获得长足稳定的发展。此发展取决于这样一个事实, 即通过使金属陶瓷的抗磨损性、高温硬度和热稳定性结合起来使之完全符合工具发展上的目前趋势。

因此, 现代金属加工技术、精密和稳定操作数量的增长以及极高合金结构钢用途的增大, 需要加工和成形工具的适当的刃口稳定性和高温耐磨性, 这些性质恰好是 TiCN 金属陶瓷所展现出的性能。

现在有几种生产钛的碳氮化物用的已知方法。

在 $T > 1700^\circ\text{C}$ 温度下和 $t > 2$ 小时保温时间下, 利用对 Ti 进行碳化和氮化分别合成 TiC 和 TiN 然后按下式进行均化的方法,

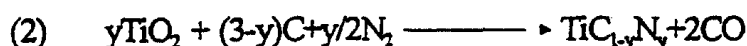


仍然是目前最普通的生产方法。根据 DE - A 2420768 所述, 首先分

别生产碳化物和氮化物,然后在氮气氛下按某种方式煅烧碳化物/氮化物混合物的碳化物/金属混合物,使之形成旋节分离的含 IVa 金属富氮相以及 Va 和 VIa 金属低氮相的碳氮化物。据说,这种旋节分离将导致改进所说碳氮化物的烧结行为,因为放气过程减少,粘结剂和低氮坚硬材料之间的湿润比被改善,及颗粒生长现象减少。然而,由于长时间煅烧处理和彻底研磨步骤是必不可少的,所以宽的粒度分布、不希望的颗粒形状和选择性的颗粒生长等缺点必然存在。

此外,这些碳氮化物的平均粒度显著高于 $1\mu\text{m}$,由之生产的金属陶瓷之晶粒结构中粒度大于 $1\mu\text{m}$,或者粒度的标准偏差高(散布范围广)。扩散反应所需的温度和保温时间导致初级颗粒的这种严重的烧结。对平均粒度为 $2.5\mu\text{m}$ 和更小的粉末(如在磨碎机中的)的处理,伴随着形成大量破碎的颗粒以及相应高比例的通过初级颗粒裂缝的劈裂表面。

EP - A 447388 和 EP - A 464396 中介绍了一种在氮气氛下 TiO_2 的碳热还原和氮化法,反应式为:



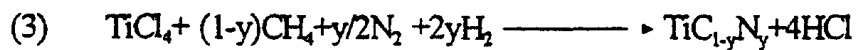
反应温度为 $T > 1600^\circ\text{C}$, 保温时间为 $t > 2$ 小时。此方法通过降低合成温度和保温时间,同时选用适宜的氮分压,可以使粒度降低。但是,平均粒径仍然为 $1.3 - 2.0\mu\text{m}$,而且散体范围只达到:

$$(\delta) \quad d = (d_{(90)} - d_{(10)}) > 2\mu\text{m} \text{ (离心)}。$$

虽然用这些方法生产烧结程度较轻的碳氮化物粉(在随后的研磨时也形成较窄粒度范围的粉)原则上是可能的,但是平均粒度依然明显地高于 $1\mu\text{m}$ 。用此法生产的金属陶瓷的晶粒结构,与使用彻底研磨过的和烧结过的碳氮化物时得到的结构相当。虽然这样生产出

的碳氮化物的充分研磨或由之生产的金属陶瓷混合物会降低金属陶瓷晶粒结构中的平均晶粒粒度，但是也会使该晶粒结构之相应的特征尺寸散体范围增大。

最后，还知道在 700 - 950°C 温度下按下反应进行气相沉积：



按此方法通过气相物质反应可以生产出最佳初级粒度 $< 0.1 \mu\text{m}$ 的极细粉。但是，幅地此极细粉上个月大的高活性表面，所以在反应期间形成的产物，例如 HCl 和 NH_4Cl 等，也会吸附在此粉末的表面上，吸附量高达零点几百分数（重量），因而在烧结时导致吸附和放气问题，这些问题最后会对晶粒结构的发展产生不利影响，而且还会造成多孔性和/或通过不希望的晶界偏析对机械性能有不利影响。此外，TiCN 粉的气相沉积法对于金属陶瓷切削材料来说由于成本上的原因并不是一种经济上可接受的方法。

仍然在限制着金属陶瓷应用的另一个缺点，是与传统的碳化钨 (TC) 坚硬金属相比，在常温下的低延展性。低延展性和低强度限制其作为加工工具使用，尤其是在涉及精密机构加工要求的用途中，例如进行间断性高速切削时更是如此。

虽然有关延必珠改进可以通过提高粘结剂金属含量的方法达到，但是抗磨损性和高温稳定性却受到不利影响，以致于金属陶瓷在这方面的优点只具有相对性或者甚至于完全消失。

然而，大部分优点可以从细粒、均一和均匀的晶粒结构预期到。而这一点又是在用液相烧结法结合 Fe 族金属时显示出所规定的均一颗粒生长现象的细粒碳氮化物粉为先决条件的。如果用研磨法获得碳氮化物粉的所说颗粒细度，则一般会发生颗粒的集中和选择

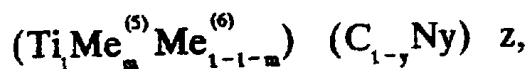
性生长现象,这种现象会产生相应的不均匀结构。研磨之后分级和分选只会产生有限的帮助而且带来额外花费。

除了颗粒细度之外,晶粒结构的均一性对断裂韧性、疲劳强度和抗蠕变力之类性质也很关键。宽的粒度分布,像不均匀的粘结剂金属分布或烧结期间聚集但尚未由粘结剂金属分开的坚硬金属颗粒那样,均以同样方式降低疲劳限和断裂韧性。

临界静态或循环负荷导致金属陶瓷中的裂放扩展并且决定断裂韧性和疲劳强度,这些载荷又取决于沿所说裂缝前沿的薄弱区域和不均匀性。除了孔和外部包藏(杂质)之外,晶粒结构中精大且聚集的坚硬金属颗粒、粘结剂池、坚硬材料与坚硬材料或者坚硬材料与粘结剂间的薄弱晶界以及其它不均匀性,都是裂纹开始局部扩展的最薄弱的环节。

因此,本发明要着手解决的是提供一种碳氮化物坚硬材料粉,这种粉没有已知粉的所述缺点。

这些要求由钛和选择性成分的亚微细粒碳氮化物粉加以满足。所说的选择性成分是元素周期系第V副族($Me^{(5)}$)和第VI副族($Me^{(6)}$)的其它过渡金属,所说的碳氮化物粉具有下列通式摩尔组成:



式中: $0.50 \leq l < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 \leq (1-l-m) \leq 0.50$, $0.1 \leq y \leq 0.95$ 和 $Z \leq 0.90$, 其特征在于用扫描电子显微镜(SEM)图象分析法测得的颗粒形状系数 f (平均值)为 $0.80 \leq f \leq 0.90$, 而且相关的偏差偏差(δ) ≤ 0.10 。

因此,本发明的碳氮化物粉性是高细度、窄的粒度分布和颗粒形

状上有最小变化的基本呈球形的颗粒。

所说的颗粒形状系数，可以用直线和颗粒形状分析法根据相应粉末颗粒的 SEM 显微照片测定。所说的粉应当以这样一种方式制备，即由 SEM 研究的试样是有代表性的，其制备不伴有细粉或粗粉颗粒的积累或消耗。

所说的颗粒尺寸可以用已知截距长度测量法测定。描述颗粒形状所需的颗粒周长 u 和颗粒面积 A (所说颗粒在图象表面上的二维投影) 的测量，可以通过用 $d_u = U/\pi$ 和 $d_A = (4A/\pi)^{\frac{1}{2}}$ 定义的颗粒尺寸测量。所说的颗粒形状系数 f 按公式: $f = 4\pi A/U^2$ 由面积 A 和颗粒周长 U 得出。

所说的直径 d_u 和 d_A 定义着两个不同的比较用颗粒，其在平面上的投影与真实(所研究)的颗粒具有 (a) 相同的周长 (u) 和 (b) 相同的面积 A 。

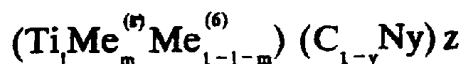
附图 5 是解释形状系数 $f = 4\pi A/u^2$ 用的图示说明图，其中

$d_u =$ 周长 $U = \pi d_u$ 等于投影的颗粒周长的圆的直径;

$d_A =$ 面积与投影的颗粒面积相等的圆的直径, ($d_A \leq d_u$)。

本发明的亚微细粒碳氮化物粉，也可以通过其粒度分布加以表征，以确实其颗粒形状系数。

因此，本发明还涉及钛和选择性成分的亚微细粒碳氮化物粉，所说的选择性成分是元素周期系第 V 副族 ($Me^{(5)}$) 和第 VI 副族 ($Me^{(6)}$) 族其它过渡金属。



式中: $0.50 \leq l < 1$, $0 < m < 0.15$, $0 \leq (1-l-m) \leq 0.50$, $0.1 \leq y \leq 0.95$

和 $Z \geq 0.90$, 其特征在于其用 SHIMADZU 离心法测得的粒度分布特征(容积)如下:

$$d^c(10) \leq 0.35 \mu\text{m},$$

$$d^c(50) \leq 0.70 \mu\text{m},$$

$$d^c(90) \leq 1.65 \mu\text{m}.$$

在一种优选的方案中 $\text{Me}^{(5)} = \text{Ta}$ 和/或 Nb , $\text{Me}^{(6)} = \text{Mo}$ 和/或 W , 而且 $0.80 \leq l \leq 1.00$, $0 \leq m \leq 0.1$ 以及 $0 \leq (1-l-m) \leq 0.20$ 。此外, 本发明的所说坚硬的材料粉, 其有益特征是就氧和碳的含量来说极纯。其残留的氧含量优选 $\leq 0.80\text{Wt}\%$, 而其游离碳含量 $\leq 0.1\text{Wt}\%$ 。其 Br 、 Cl 和 F 含量之和优选 $\leq 0.1\text{Wt}\%$ 。本发明之特别优选的碳氮化物粉的一个特点是该粉仅由未破裂的初级粒子组成。

所说的碳氮化物粉的生产关键和特点在于, 有利的粒度特点和化学特点的数据在合成过程中就能获得而且不必利用随后的研磨、分选和其它热处理的方法得到, 这样的数据即使同时使用这些处理方法也不能得到。合成本发明碳氮化物所需的混合物在潮湿条件下制备, 以使使反应成分(二氧化钛、周期系第一 V 副族和第 VI 副族的金属或金属氧化物和碳)达到充分接触和均匀分布。

因此, 本发明还涉及制备本发明碳氮化物粉用方法, 其中包括将相应的金属氧化物、选择性成分 $\text{Me}^{(5)}$ 和 $\text{Me}^{(6)}$ 金属及炭黑按化学计量量混合, 在含氮气氛中煅烧此混合物, 而且随后研磨, 其特征不在于煅烧用的所说混合物是水悬浮液形混合物。

极好的结果是在所说的水悬浮液中除炭黑之外至少含一种含碳化合物的条件下得到的。除炭黑之外, 所说的含碳化合物优选仅由这样一些成分组成, 即煅烧之后仅有属于所说体系的元素(如氮和氧)存

留在合成产物之中。

本发明方法的关键在于：所说氧化物碳热还原和所说金属的随后碳氮化所依据的反应，因所说粉末粒中 O、C 和 N 的更均匀和缩短的扩散途径而被加速，并且进行得更均匀。在水溶液中清晰分离的粉粒和干燥过程中沉积在氧化物粒上的 C 粒物影响是：首先减少氧化物粒间的烧结，其次受扩散控制的全部固-固和固-气反应发生得更快或在较低温度下开始和完成，而且局部进行得更均匀。总之，这导致形成在其全部化学上的和粒度上的变化均最小的粉末。

特别好的结果是在含碳化合物是以碳水化合物形式存在的情况下得到的。此水悬浮液的水含量（按固体含量计）优选 20-60Wt%，更优选 30-50Wt%，通过含碳化合物引入的碳量（按所用的炭黑量计）处于 5-40wt% 范围内。

本发明方法确保在所说的碳氮化物合成时能实际获得所说的粒度-形态学上的特性数据和化学上的特性数据。

在方法 (2) 中，对 TiO_2 -金属氧化物/金属-炭黑混合进行碳热还原和碳氮化时，第一步制备 TiO_2 -金属氧化物/炭黑混合物，然后在第二步在氨气氛下加以煅烧。本发明这种方案的具体优选的措施在于：

(a) 在湿(含水)条件下制备混合物，此时一部分碳来自含碳化合物的水溶液或悬浮液，而不是仅仅来自炭黑；

(b) 溶解或悬浮的含碳化合物的完全反应，以及

(c) 在低合成温度、 $\text{N}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 反应气体高流速和低 N_2 分压下进行反应。

更具体地说，所说的氮分压显著低于氮平衡压力（在 (Ti, Me)

$C_{1-y}Ny + C^{*气}$ 相界处的平衡压力)。

因而使全部粉粒的解聚, 充分混合, 最佳均一性, 反应物以拓扑学上有利于反应的方式接触, 短的反应时间以及合成细粒物的条件均得以保证。

这些与适当确定的流动的含氮合成气氛一起, 提供了有利于本发明的碳氮化物的低温煅烧温度, 即在优选的煅烧时间(30分-3小时)下温度范围为 $1500 - 1750^{\circ}C$ 。

所说的方法可以进行如下:

在强力混合机中首先使成分 TiO_2 和 (a) (Va, VIa) 金属氧化物以及选择性地 (b) (Va, VIa) 金属干燥混合, 然后向固体或粉末状干混合物中分成数次加入比例为 20 - 60% 的含碳化合物 (如碳水化合物) 的水溶液或分散液, 接着将其制成粘稠的糊状。然后以适于随后处理的方式将糊状物在干燥炉中干燥, 用孔板压力机或挤压机挤压成 0.5 - 5.0mm 直径的条状物, 送入石墨坩埚中进行热处理。在 N_2/H_2 气氛下和 $1500^{\circ}C$ 温度下将此材料煅烧 30 - 180 分钟。通过控制称量的成分量、温度、流动气体的氮分压和反应气体的通过量, 建立起所说的碳氮化物所需的 (C: N) 比例。

本发明还涉及使用本发明的碳氮化物粉生产具有亚微细粒晶粒结构的烧结块, 方法是对元素周期系铁族粘结剂金属 (3 - 25wt%) 与本发明的碳氮化物以及选择性的其它碳化物和氮化物进行烧结。

下列实施例用于详细说明而不是以任何方式限制本发明。

实施例 1

在强力混合机中干混合 2Kg 二氧化钛 (BET 比表面积为 $12m^2/g$) 和 679 克炭黑 (比表面积 $45m^2/g$), 然后分次向其中加入 1.3 升蔗

糖溶液 (1.2 升蒸馏水中溶解 200 克精白糖), 同时逐渐提高强力混合机的旋转速度。在 2500 转/分轴转速和 64 转/分混合罐转速下混合 15 分钟后, 形成一种均匀的粘稠糊状物, 从混合机中取出比糊状物置于干燥炉中在 800°C 下干燥大约 5 小时, 干燥过程中糊状物在炉中被铺成厚度约 2cm 的一层。然后在孔板挤压机中的仍然是相当粘稠的糊状物挤压成 1.5mm 直径的条状物, 使之松散地置于石墨坩锅中。在流动的 N_2/H_2 气氛下和 1600°C 温度下, 将如此制备和放在石墨坩锅中的材料等温煅烧 80 分钟, 合成材料的加温速率为 5K/分, N_2/H_2 气体的通过量为 33 升/分, 所说气体气氛中的氮分压达到热力学氮平衡压力的 10-50%, 流过合成材料上方的 N_2/H_2 反应气体流速约 35 米/分。为了强化反应和改善形成 CO 的扩散, 在合成坩锅的前后端设置入口和出口槽, 并且在炉中设置适宜的气体通导系统。

合成之后, 经碳氮化的物料仍呈绳状或面条状, 但是都易于用手破碎。在球磨机中 60 转/分转速下干磨 4 小时 (球磨元件与碳氮化物间重量比为 5: 1), 足以使所说的粉末解聚。这样制得的碳氮化物粉具有下列特征数据和图 1-4 中的特征 (百分数系重量百分数):

总碳 (C_{tot})	9.79%
游离碳 (C_{Free})	0.02%
氮含量	11.30%
氧含量	0.51%
氮化物含量	< 0.10%
Fisher 粒度 (ASTMB330, FSSS)	0.85 μ m
比表面积 (BET, 按照 DIN66131)	3.56m ² /g
SEM 粒度 d_b	0.75 μ m

粒度的标准偏差(δ) d_B	0.29 μ m
形状系数(平均值)f	0.86
形状系数的标准偏差(δ)f	0.09
d(10)值(SHIMADZU法) ¹⁾	0.28 μ m
d(50)值(SHIMADZU法) ¹⁾	0.61 μ m
d(90)值(SHIMADZU法) ¹⁾	1.28 μ m

注 1): 沉降分析法的基本原则

在离心场中定量测量的评价方程,

DIN66111 的补充 1, 1989 年 2 月。

此分析相当于具有下列定比组成的(氧)碳氮化物:



图 1 示出这种碳氮化物粉(E级, 下图)和经均化作用生产的对照组合物的充分研磨过的碳氮化物(A级, 上图)的 SEM 显微照片。

图 2 示出这种碳氮化物粉(E级, 下图)和利用 TiO_2 / 炭黑干混合物热还原法生产的对照组合物的碳氮化物(B级, 上图)的 SEM 显微照片。

图 3 示出用 SHIMADZU SA-CP2 离心法测定的本发明碳氮化物粉(E级)的粒度分布(容积), 与 A 级(扩散反应法制备的, 见图 1)和 B 级(TiO_2 / 炭黑干混合物的碳热还原法制备的, 见图 2)对照粉的相应粒度分布比较。

使用含水的 0.01% 六偏磷酸钠 (Calgon) 液作为粒度测定用沉降液, 分散 10 分钟。在 1000 转/分离心方式下分析了超声浴。

图 4 示出 (a) 用扩散反应制备的碳氮化物(A级, 上图)和 (b) 用本发明的碳氮化物(E级, 下图), 在相同的 Ni/Co 粘结剂和 (W、Ta、

Mo) 碳化物条件下烧结制成的金属陶瓷晶粒结构的 SEM 显微照片。

实施例 2

为了使用同样原料 (二氧化钛 TiO_2 和炭黑) 生产 TiCN 碳氮化物, 称量含 2Kg TiO_2 和 623 克炭黑的混合物在强力混合机中与蔗糖溶液 (1.3 升蒸馏水中含 184.5 克精白糖) 混合, 干燥后挤压。此合成在 1600°C (等温保温 80 分钟) 下再重复一次, 但是显著提高了 N_2/H_2 气体混合物的总通过量 (达 72 升/分) 而流动气体中的氮分压为热力学氮平衡压力 ($\text{TiC}_{1-y}\text{N}_y + \text{C}_{\text{free}}$ 相界的平衡压力) 的 5-25%。与实施例 1 的灰色 $\text{TiC}_{1-y}\text{N}_y$ 粉不同, 本例的合成产品为淡紫色, 而且也能够用非强化研磨法处理, 完全解聚, 即破碎成初级颗粒而无颗粒自 X 的破碎。这样制成的粉具有下列特征数据:

总碳 (C_{tot})	5.91%
游离碳 (C_{free})	0.02%
氮含量	15.90%
氧含量	0.60%
氯化物含量	< 0.10%
FISHER 粒度 (ASTMB330, FSSS)	$0.90 \mu\text{m}$
比表面积 (BET 法, DIN66131 法)	$3.20\text{m}^2/\text{g}$
SEM 粒度 d_b	$0.72 \mu\text{m}$
粒度的标准偏差 (δ) d_b	$0.35 \mu\text{m}$
形状系数 (平均值) f	0.87
形状系数的标准偏差 (δ) f	0.10
d(10) 值 (SHIMADZU 法 ¹⁾)	$0.29 \mu\text{m}$

d(50) 值 (SHIMADZU 法)¹⁾ 0.67 μm

d(90) 值 (SHIMADZU 法)¹⁾ 1.39 μm

注 1): 沉降分析的基本原则

离心场中定量测量的评价方程, DIN66111 的补充 1, 1989 年 2 月

此分析与具有下列定比组成的(氧)碳氮化物吻合:



为了测量形状系数, 用放大的 SEM 显微照片 (放大倍数为 $10^4 \times$) 按线性和颗粒形状分析法评定了 200 个颗粒。颗粒尺寸用已知的截距长度测量法测定。此外, 用 $d_u = u/\pi$ 和 $d_A = (4A/\pi)^{\frac{1}{2}}$ 定义的颗粒尺寸是通过测量表征颗粒形状所离的颗粒周长 U 和颗粒面积 (颗粒在图象表面上的二维投影) 而确定的。所说的颗粒形状系数 f 按 $f = 4\pi A/U^2$ 由所说的颗粒面积 A 和颗粒周长 U 导出。

参数 d_u 和 d_A 描述了两个不同的球形比较颗粒, 此二颗粒在所说平面上的投影与真实(被研究)的颗粒相比, 具有 (a) 相同的周长 u 和 (b) 相同的表面积 A 。

图 5 是解释所说形状系数 $f = 4\pi A/U^2$ 的示意说明图。其中

d_u = 周长 $U = \pi d_u$ 等于被投影颗粒周长的圆的直径,

d_A = 面积等于被投影颗粒面积的圆的直径, ($d_A \leq d_u$)。

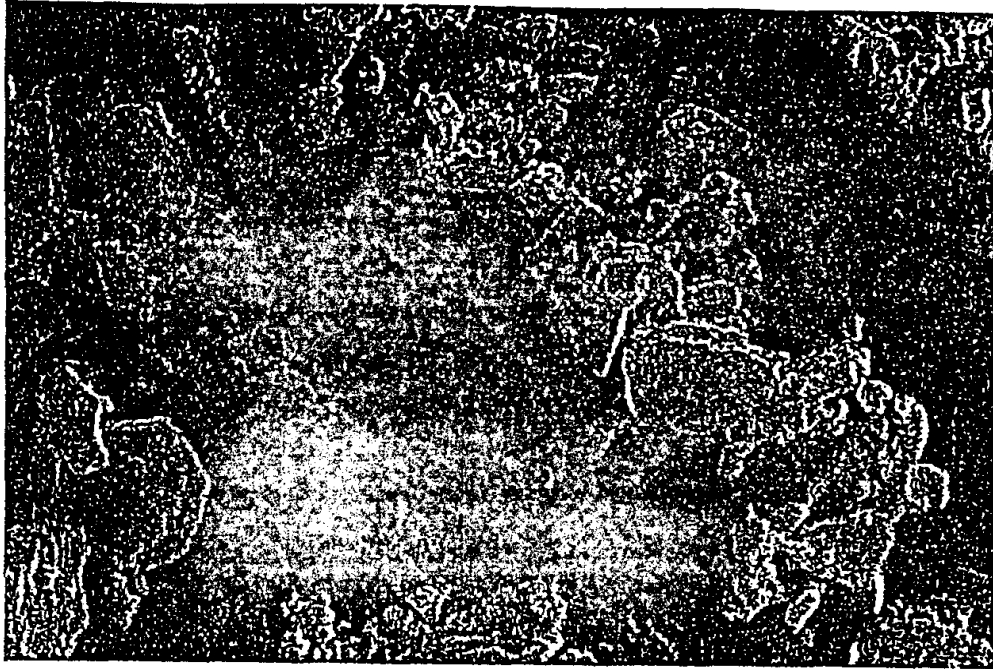
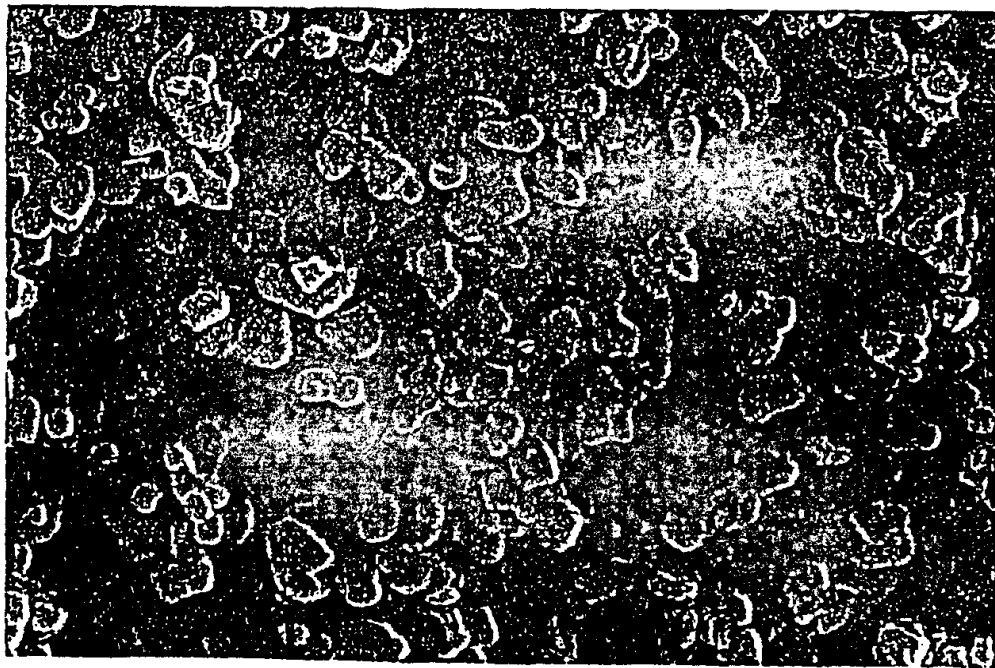


图 1a



10μm

图 1b

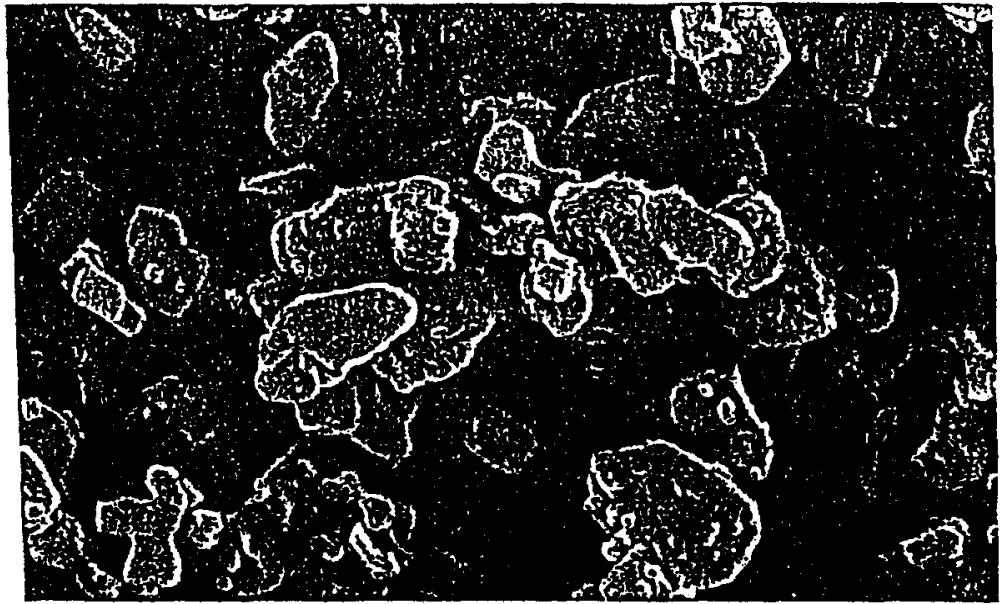
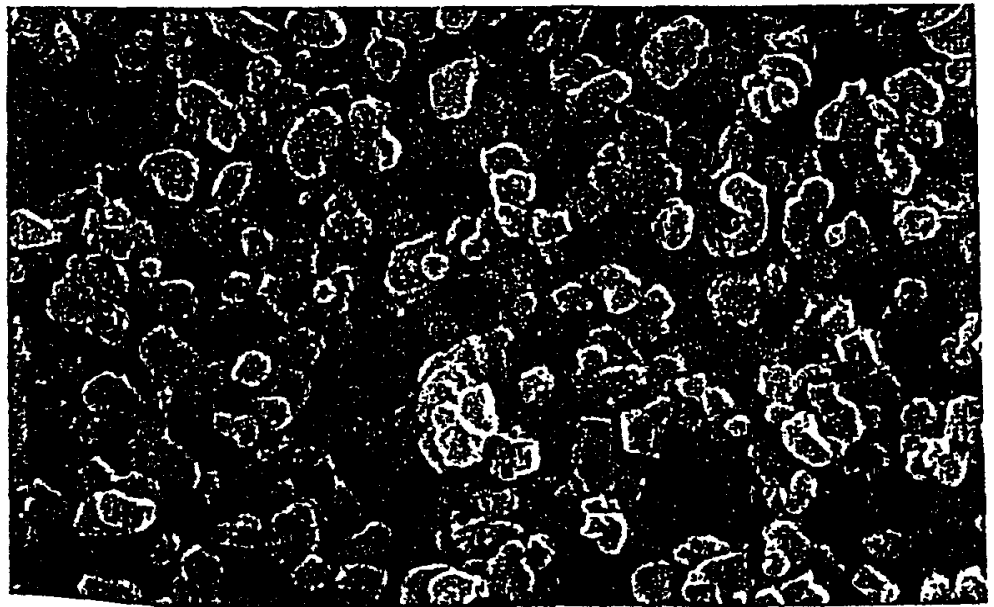


图 2 a



10 μ m

图 2 b

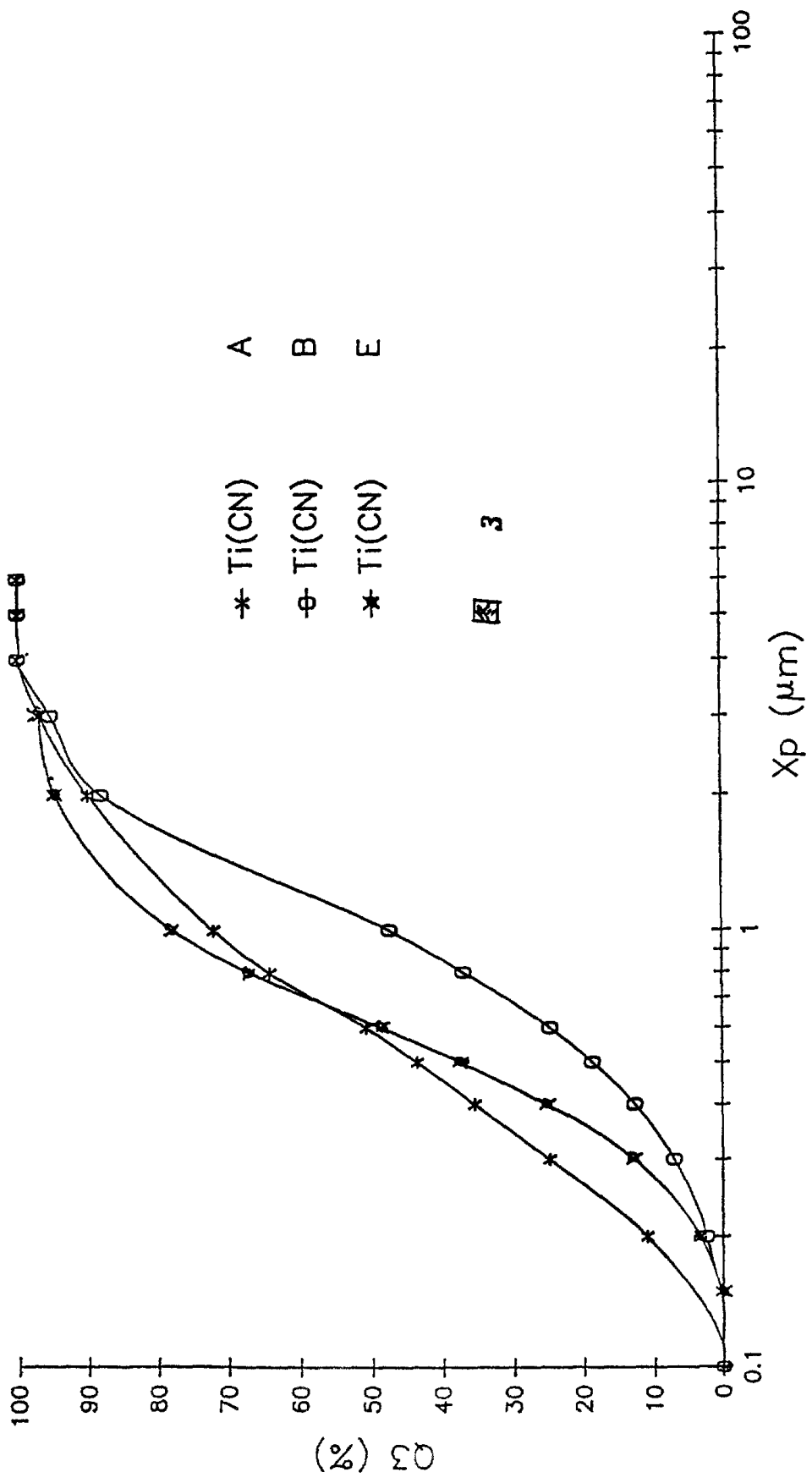


图 3

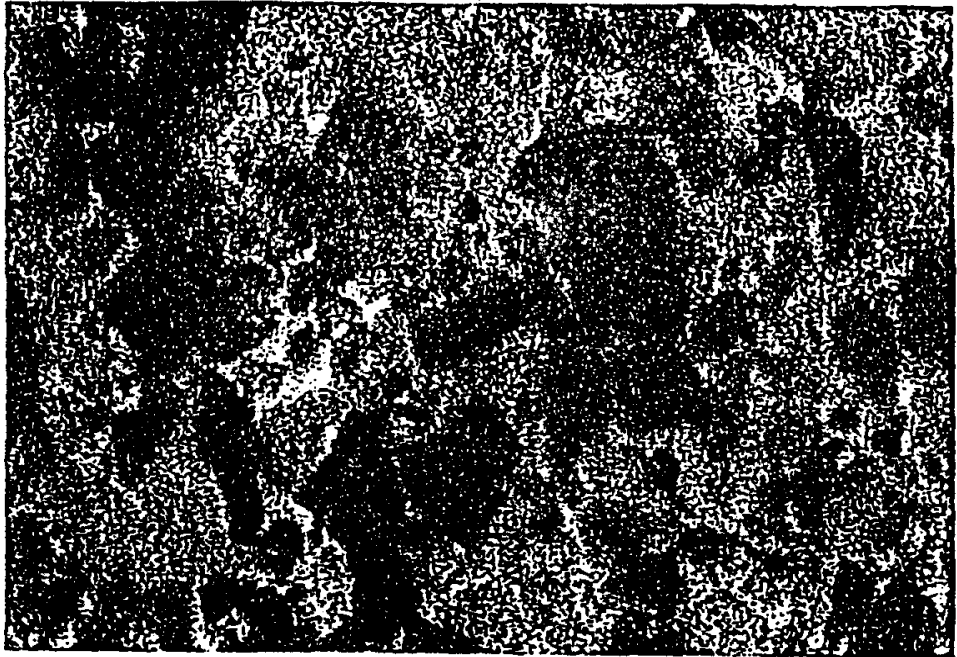


图 4 a

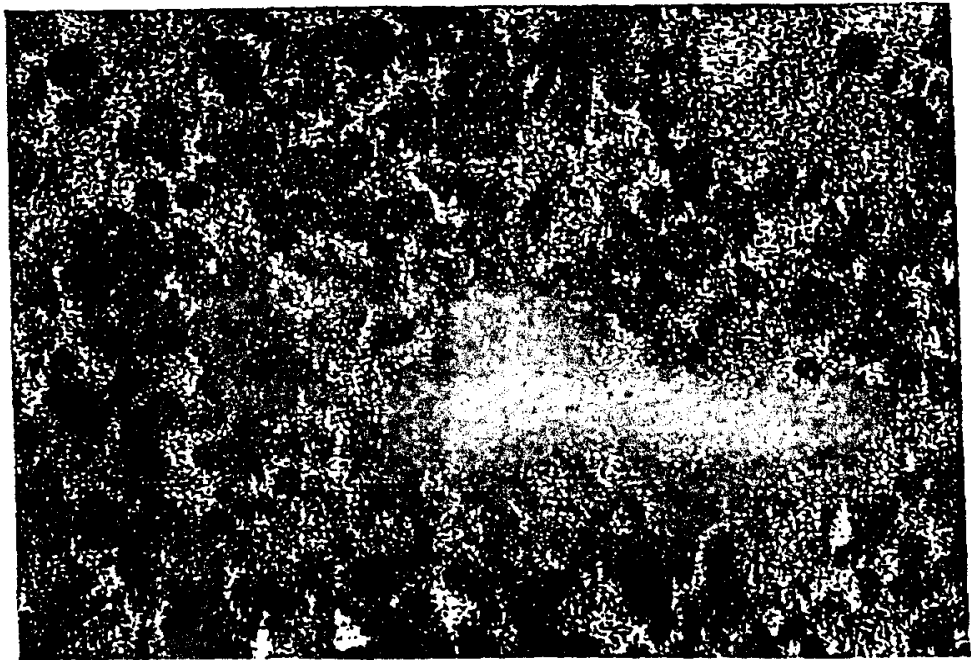


图 4 b

10 μm

图 5

