

水解沉淀—碳热还原氮化法制备碳氮化钛粉末

刘嘉威^{1,2)}, 古思勇^{1,2)}, 陈莹^{1,2)}, 张厚安^{1,2)}✉

1) 厦门理工学院材料科学与工程学院, 厦门 361024 2) 厦门理工学院福建省功能材料及应用重点实验室, 厦门 361024

✉通信作者, E-mail: ha_zhang@163.com

摘 要 以四氯化钛、炭黑为原料, 利用水解沉淀—碳热还原氮化法制备了碳氮化钛粉末。利用差热分析、X 射线衍射及扫描电镜等表征手段, 研究了合成工艺对粉末物相、组成及形貌等的影响。结果发现: 前驱体粉未经 350 °C 煅烧 2 h 后, 钛以 TiO₂ 的形式存在, TiO₂ 与炭黑形成了混合均匀的团聚体; 在碳热还原氮化反应时, 钛氧化物向 TiC_xN_yO_z 转变的温度范围为 1200~1400 °C; 氮原子促进了钛氧化物向 TiC_xN_yO_z 的转变, 随着反应进一步进行, 氧元素逐渐被碳、氮元素置换, 形成 TiC_xN_y 固溶体; 原料经 1530 °C 还原 4 h 后, 可合成氧质量分数 0.3%、粒度~300 nm、化学式近似为 TiC_{0.547}N_{0.453} 的碳氮化钛粉末。

关键词 碳氮化钛; 水解沉淀; 碳热还原氮化; 超细粉末

分类号 TF123

Synthesis of Ti(C,N) powders by hydrolysis precipitation–carbothemal reduction and nitridation method

LIU Jia-wei^{1,2)}, GU Si-yong^{1,2)}, CHEN Ying^{1,2)}, ZHANG Hou-an^{1,2)}✉

1) School of Materials Science and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

2) Fujian Key Laboratory of Functional Materials and Applications, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

✉Corresponding author, E-mail: ha_zhang@163.com

ABSTRACT Ti(C,N) powders were synthesized by the hydrolysis precipitation–carbothemal reduction and nitridation method, using TiCl₄ and carbon black as the raw materials. The effects of synthesis technology on the Ti(C,N) powders were characterized by the differential thermal analysis, X-ray diffraction analysis, and scanning electron microscopy. In the results, after baking the precursor powders at 350 °C for 2 h, the titanium atoms can only exist in a compound of TiO₂, and a uniformly mixed aggregate of TiO₂ and carbon black forms. The titanium oxide transforms into a complex compound of TiC_xN_yO_z during the carbothemal reduction and nitridation process at 1200~1400 °C. The nitrogen atoms accelerate the transformation processes from TiO₂ to TiC_xN_yO_z. As the reaction goes on, the oxygen atoms are gradually replaced by carbon and nitrogen atoms to form the solid solution of TiC_xN_y. The Ti(C,N) powders as the chemical formula of TiC_{0.547}N_{0.453} are synthesized at 1530 °C for 4 h with the oxygen mass fraction of 0.3% and the powder size of ~300 nm.

KEY WORDS titanium carbonitride; hydrolysis precipitation; carbothemal reduction and nitridation method; ultrafine powders

收稿日期: 2019-06-19

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (2019J01870); 福建省高校创新团队发展计划资助项目; 厦门市科技计划指导性项目 (3502Z20179025)

DOI: 10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2019060007; <http://pmt.ustb.edu.cn>

碳氮化钛兼备碳化钛与氮化钛的优点, 具有高硬度、耐磨、耐腐蚀、化学性质稳定、摩擦系数小、抗粘结磨损和抗扩散磨损能力强等特点, 作为高速干铣削刀具材料具有明显优势, 适用于钢材高速精加工和半精加工领域^[1-3]。

碳氮化钛粉末的制备方法主要包括碳热还原氮化法^[4-7]、机械球磨法^[8-9]、高温自蔓延法^[10]、高温合成法^[11]、微波合成法^[12]等。由于原料成本低、设备简单, 碳热还原氮化法被认为是制备碳氮化钛粉末最有效的方法, 此方法常由炭黑与二氧化钛球磨混料 24~48 h, 再经高温碳热还原氮化合成碳氮化钛粉末。由于密度与极性的差异, 二氧化钛与炭黑难以均匀混合; 同时, 碳热还原氮化温度高(1600~1800 °C)会引起粉末颗粒粗化(粒径 ≥ 800 nm), 导致粒径分布不均, 影响了碳氮化钛粉末的性能。为弥补传统碳热还原氮化法的不足, 研究人员先采用低温燃烧法^[13]、溶胶-凝胶法^[14]或低温合成法^[15]等方法制备出前驱体粉末, 再经过碳热还原氮化合成碳氮化钛粉末; 该方法很好的弥补了传统制备方法的缺点, 但因原料贵、产量低及需要使用特殊设备, 难以应用于实际生产中。

利用四氯化钛水解及钛醇盐水解等液相法生产二氧化钛, 设备简单且物料容易回收, 已经被广泛应用于工业生产中。为降低碳热还原氮化反应温度, 制备粒径细小的碳氮化钛粉末, 本研究以炭黑和四氯化钛为原料, 采用水解沉淀法制备前驱体粉末, 再经碳热还原氮化合成碳氮化钛粉末。因为碳氮化钛为非计量化合物, 结合试验条件与实际情况, 选择原料碳钛摩尔比为 $n(\text{C}):n(\text{Ti}) = 2.6:1.0$, 在合适的温度和时间下合成不同碳氮摩尔比的碳氮化钛粉末。

1 实验材料及方法

1.1 前驱体粉末制备

以分析纯四氯化钛(TiCl_4)、炭黑为原料, 以十六烷基三甲基溴化铵为分散剂, 氨水为沉淀剂, 采用水解沉淀法制备前驱体粉末, 具体步骤如下:

(1) 将 TiCl_4 、环己烷与乙醇混合, 配制得到 A 溶液; (2) 在乙醇、去离子水中添加十六烷基三甲基溴化铵和炭黑, 制得炭黑悬浊液(B 溶液); (3) 将 A 溶液加入 B 溶液, 待 A、B 溶液充分混合后滴加氨水, 调节 $\text{pH} = 7\sim 8$, 获得 C 悬浊液; (4) 将 C 悬浊液抽滤、洗涤、干燥, 在 350 °C 保温 2 h, 制备出前驱体粉末, 备用。

1.2 碳氮化钛粉末制备

将前驱体粉末置入真空炉中, 在 1000~1600 °C 还原 30 min~4 h, 将炉内氮气压力控制在 1500~2000 Pa。此外, 将前驱体粉末在真空或氩气气氛中于 1300 °C 还原 30 min, 以比较不同气氛对合成的影响。

1.3 微观表征

利用法国 Setaram 同步热分析仪分析前驱体粉末, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为室温至 1550 °C。使用荷兰 PANalyticaX 射线衍射仪测定不同工艺条件下获得的碳氮化钛粉末 X 射线衍射图谱, 检测采用 Cu 靶, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。通过氮氧分析仪对粉末氧质量分数进行分析。采用蔡司 sigma500 高分辨率场发射扫描电镜观察粉末显微形貌。

2 结果与讨论

2.1 前驱体相组成与形貌

前驱体粉末的 X 射线衍射谱(X-ray diffraction, XRD)如图 1 所示。由图可知, 前驱体粉末仅存在锐钛矿型 TiO_2 的衍射峰, 说明水解沉淀法制备的前驱体中, 钛源以锐钛矿型 TiO_2 的形式存在; 由于炭黑属于无定型碳, 故图 1 中无碳衍射峰存在。 TiCl_4 与水接触会发生剧烈的水解反应, TiCl_4 中氯原子逐渐被 OH-基团取代, 生成 HCl 和化合物 $\text{Ti}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$ ($n = 1, 2, 3, 4$), 提高反应温度或者加入碱性溶液将加剧水解, 生成水合二氧化钛沉淀^[16]。本实验滴加的氨水促进了二氧化钛晶核生成, 由于在炭黑表面形核所需能量较低, 二氧化钛易于与炭黑结合生成团聚体, 经抽滤、洗涤、干燥后得到前驱体粉末。前驱体粉末的显微形貌与面扫描结果如图 2 所示。由图可知, TiO_2 与炭黑形成了团聚体。

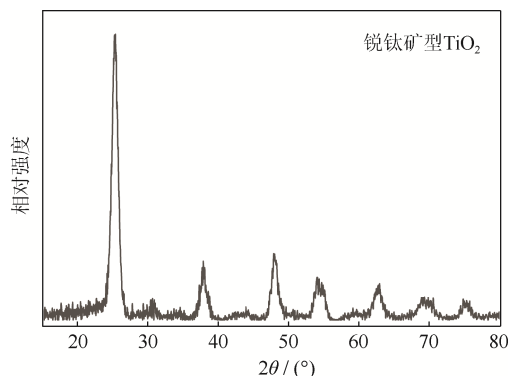


图 1 前驱体粉末 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of the precursors powders

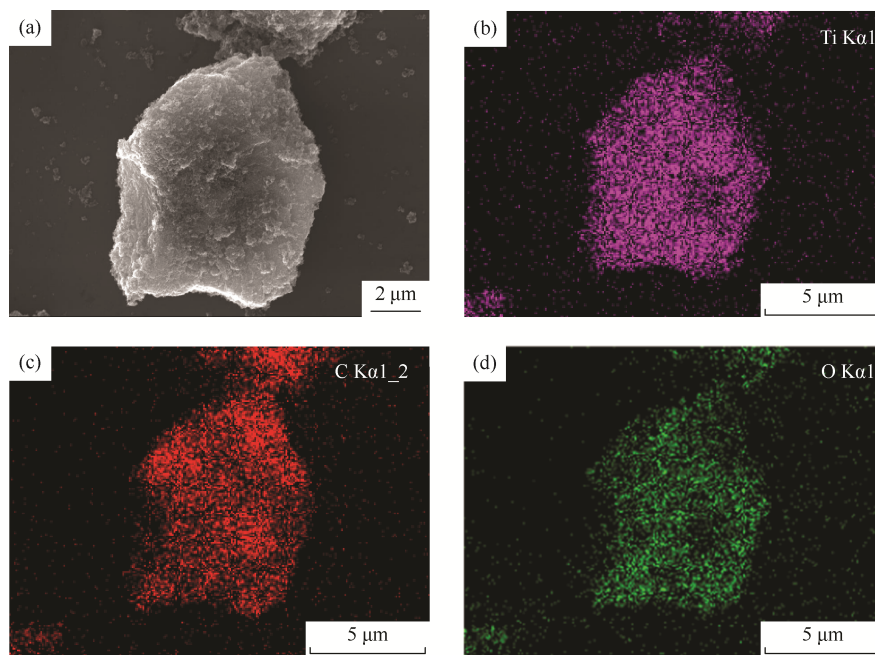
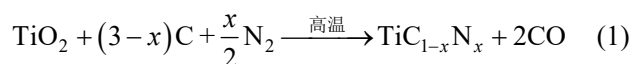


图 2 前驱体粉末显微形貌与元素分布: (a) 形貌; (b) Ti 元素分布; (c) C 元素分布; (d) O 元素分布

Fig.2 Microstructure and the element distribution of the precursors powders: (a) microstructure; (b) Ti; (c) C; (d) O

2.2 碳热还原氮化与分析

碳热还原氮化总反应^[4]如式(1)所示。一般认为,二氧化钛经过碳热还原氮化合成碳氮化钛的过程是逐级进行的,即: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n > 10) \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (10 \geq n \geq 4) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow (\text{Ti}_2\text{O}_3) \rightarrow \text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z \rightarrow \text{TiC}_x\text{N}_y$, 其中 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (10 \geq n \geq 4)$, 又称为 Magnéli 相^[17]。



2.2.1 还原温度的影响

图 3 为前驱体粉末的热重分析 (thermogravimetric analysis, TG) 和示差扫描量热分析 (differential scanning calorimeter, DSC) 曲线。从 TG 曲线可看出, 随着温度的升高, 反应物质量逐渐降低。在反应初始时, 反应物质量减少主要是因为前驱体粉末脱水与部分残留表面活性剂受热分解。DSC 曲线在 400~800 °C 存在一个放热峰, 这是因为二氧化钛发生晶型转变, 由锐钛矿型转变为金红石型, 放出热量。反应物质量在 1200 °C 损失速度加快, 在 1300~1400 °C 失重超过 30%, DSC 曲线出现明显的吸热峰, 这是因为在此温度区间 C 或 N 开始将 O 从钛氧化物中置换出来, 形成 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 立方相, 该过程反应速度快, 需要吸收大量的热量。当温度超过 1400 °C 后, 反应物质量损失速度变缓, 这是因为 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 向 $\text{Ti}(\text{C}_{1-x}\text{N}_x)$ 转变所需温度较高, 反应比较缓慢^[4,17]。所以由差热分析可知, 钛氧化物向 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 转变的温度区间为 1200~1400 °C。

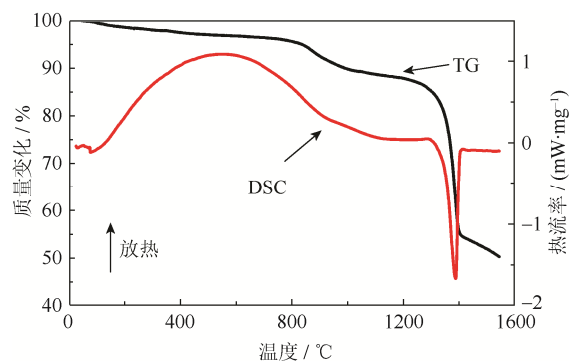


图 3 前驱体粉末碳热还原氮化反应热重分析与示差扫描量热分析曲线

Fig.3 TG and DSC curves of the precursors powders by carbothermal reduction and nitridation method

图 4 为前驱体粉末在不同温度下碳热还原氮化产物的 X 射线衍射谱。由图可知, 1100 °C 还原产物主要以锐钛矿型、金红石型的二氧化钛为主; 在 1200 °C 还原时, 出现了 Ti_9O_{17} 、 Ti_6O_{11} 、 Ti_5O_9 、 Ti_3O_5 相; 在 1300 °C 还原时, 产物以立方相 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 存在。随着温度继续升高, $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 相强度不断增强, 衍射峰越来越尖锐, 表明产物结晶度提升, 这主要是因为固溶体粉末在更高温度下发生晶粒长大, 晶型越来越完整。随还原温度的升高, 立方相 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 峰位明显左移, 这表明产物的晶格常数增长 (原子半径: $r(\text{C}) > r(\text{N}) > r(\text{O})$), C、N 元素逐渐取代 O 元素, 导致 TiC_xN_y 生成。

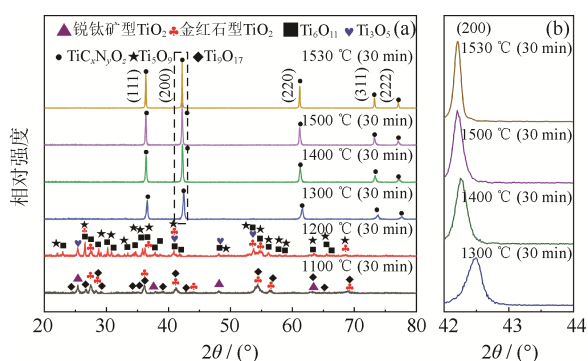


图4 不同温度碳热还原产物的X射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of the carbothermal reduction products at different temperatures

2.2.2 还原气氛的影响

文献[18]中关于氮原子参与碳热还原氮化反应的过程是 $\text{TiO} \rightarrow \text{TiC} \rightarrow \text{TiN}$, C 原子先置换 O 原子, N 原子再置换部分的 C 原子, 形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体; 文献[4]认为反应过程是炭黑与氮气共同作用的, 即先生成 $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})$ 与 CO , 随着反应的进行, C 原子进入 $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})$ 形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$ 相。图 5 给出了在不同气氛下碳热还原反应产物的 X 射线衍射谱。从图中可以看出, 在氩气和真空条件下, 前驱体 1300 °C 还原产物除 TiC_xO_z 相, 还存在 Ti_2O_3 相, 反应并不完全; 在氮气气氛下, 还原产物已经全部转变为 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 立方相, 表明氮原子在 1200~1300 °C 参与了碳热还原氮化反应, 并促进了钛氧化物转变为 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 。这可能归因于两种原因: ①氮气可以直接与钛氧化物反应生成 $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})$; ②体系中先生成了 $\text{Ti}(\text{C}, \text{O})$, N 的引入置换了部分 C 原子, 被置换的 C 原子又参与反应, 置换了部分氧原子, 形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N}, \text{O})$, 促进了产物向 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 转变。

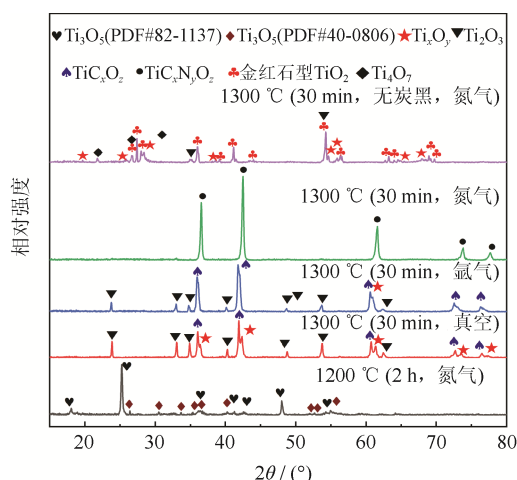


图5 不同气氛下碳热还原产物的X射线衍射谱

Fig.5 XRD patterns of the carbothermal reduction products in different atmospheres

在氮气气氛下, 由无炭黑二氧化钛在 1300 °C、保温 30 min 的还原产物 X 射线衍射图谱可知, 产物中没有出现立方相 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$, 经检测, 还原产物的 N 含量极低 (~0%); 在同样条件下, 添加炭黑的前驱体粉末还原产物的 N 质量分数为 11.93%, 这说明在无碳条件下, 氮气并不会与钛氧化物直接生成 $\text{Ti}(\text{N}, \text{O})$ 。综上所述, 氮原子参与碳热还原氮化反应的过程应为 C 原子先置换 O 原子, N 原子再置换部分 C 原子形成 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体。

2.2.3 还原时间的影响

由图 4 可知, 前驱体粉末在 1300 °C 以上温度碳热还原氮化时, 产物中仅存在 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 相, 随着反应温度的升高和反应时间的延长, 反应体系中 O 将逐渐被 C、N 取代, 从而合成碳氮化钛粉末。经检测, 前驱体在氮气气氛下于 1530 °C 还原 1 h、2 h、3 h、4 h 时, 合成粉末的氧质量分数分别为 0.60%、0.58%、0.43%、0.30%, 这表明 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 相已转化为 TiC_xN_y 相, 其 X 射线衍射谱如图 6 所示, 粉末形貌如图 7 所示。根据 Pastor^[19]的研究, $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 固溶体的晶胞参数符合维伽定律 (Vegard's law), 使用文献[4]中的方法, 利用 PDF 卡片 $\text{TiN}(\#38-1420)$ 、 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}(\#42-1488)$ 、 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}(\#42-1489)$ 、 $\text{TiC}(\#32-1383)$ 中的晶格常数 (a) 与 N 摩尔分数 (x) 的关系, 通过 Origin 软件拟合出 N 摩尔分数 (x) 与晶格常数 (a) 的关系, 如式 (2) 所示。

$$a = 4.32483 - 0.08466x \quad (2)$$

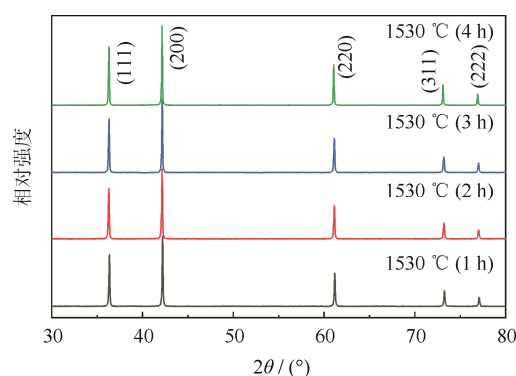


图6 不同还原时间下碳热还原产物的X射线衍射谱

Fig.6 XRD patterns of the carbothermal reduction products at different holding times

利用 Jade 软件自带的晶胞参数计算功能, 计算出在 1530 °C 及不同还原时间下 (1 h、2 h、3 h、4 h), 三个高衍射角度所对应的晶胞参数, 结果如表 1 所示, 再通过拟合公式计算出各温度下 $\text{TiC}_{1-x}\text{N}_x$ 的 x

值。由于微量氧的存在, 使用本方法计算出来的 x 值比实际 x 值略大。经计算, 在 1530 °C 及不同还原时间下合成的碳氮化钛粉末近似化学式分别为:

$\text{TiC}_{0.491}\text{N}_{0.509}$ 、 $\text{TiC}_{0.526}\text{N}_{0.474}$ 、 $\text{TiC}_{0.532}\text{N}_{0.468}$ 、 $\text{TiC}_{0.547}\text{N}_{0.453}$ 。可见, 在 1530 °C 条件下, 随着还原时间的延长, 粉末中碳摩尔分数增加, 氮摩尔分数减少。

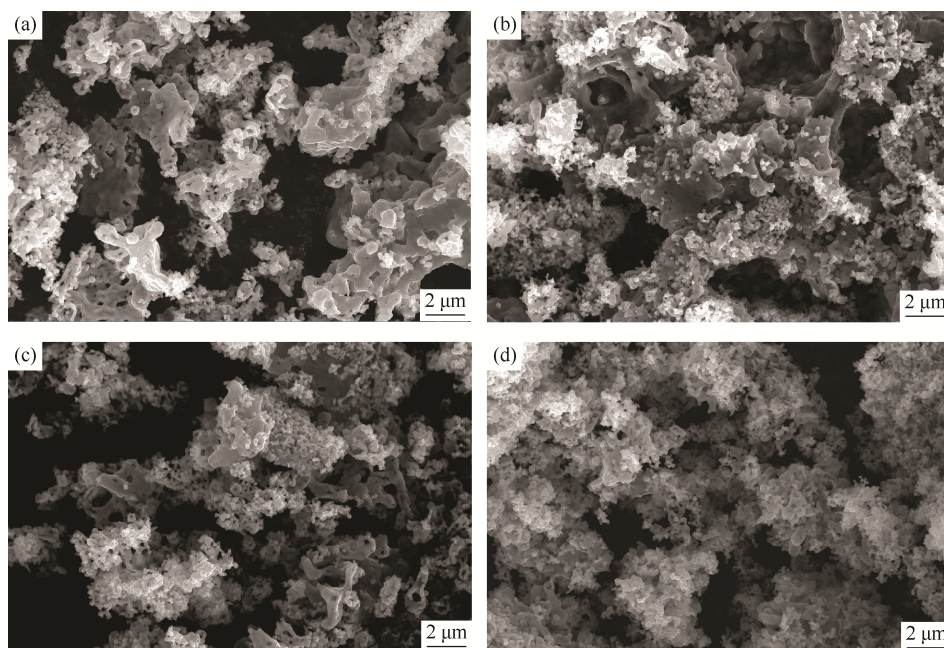


图 7 不同还原时间碳热还原氮化产物显微形貌: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h

Fig.7 Microstructure of the carbothermal reduction products at different holding times: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h; (d) 4 h

表 1 不同还原时间的碳热还原氮化产物晶面指数与晶胞参数

Table 1 Crystal indices and lattice constants of the carbothermal reduction products at different holding times

晶面指数	还原时间 / h							
	1		2		3		4	
	$2\theta / (^{\circ})$	晶胞参数 / nm	$2\theta / (^{\circ})$	晶胞参数 / nm	$2\theta / (^{\circ})$	晶胞参数 / nm	$2\theta / (^{\circ})$	晶胞参数 / nm
(220)	61.187	0.42808	61.135	0.42841	61.123	0.42848	61.110	0.42857
(311)	73.267	0.42815	73.203	0.42847	73.190	0.42854	73.163	0.42867
(222)	77.077	0.42828	77.024	0.42853	77.022	0.42853	76.984	0.42871
晶胞参数平均值 / nm	0.42817		0.42847		0.42852		0.42865	

3 结论

(1) 以炭黑和四氯化钛为原料, 采用水解沉淀制备前驱体粉末, 利用碳热还原氮化法在 1530 °C 还原 4 h 制备得到氧质量分数 0.3%、粒度约 300 nm、化学式近似为 $\text{TiC}_{0.547}\text{N}_{0.453}$ 的碳氮化钛粉末。与传统碳热还原氮化法相比, 该水解沉淀-碳热还原氮化法的还原温度降低 100~200 °C, 合成的粉末更细小。

(2) 水解沉淀法制备的前驱体粉末在 350 °C 煅烧 2 h, 前驱体粉末中的钛源以二氧化钛的形式存在, 二氧化钛与炭黑形成了均匀分布的团聚体。

(3) 碳热还原氮化过程中, 钛氧化物向 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$

转变的温度区间为 1200~1400 °C, 氮原子促进了钛氧化物向 $\text{TiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 的转变, 随着还原温度的提高和时间的延长, O 逐渐被 C、N 元素置换, 形成了 TiC_xN_y 固溶体。

参 考 文 献

- [1] Liu N, Chao S, Yang H D. Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti(C,N)-based cermets. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2006, 24(6): 445
- [2] Xu C H, Huang C Z, Ai X. Mechanical property and cutting performance of yttrium-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti(C,N)}$

- composite ceramic tool material. *J Mater Eng Perform*, 2001, 10(1): 102
- [3] Kwon W T, Park J S, Kang S. Effect of group IV elements on the cutting characteristics of Ti(C,N) cermet tools and reliability analysis. *J Mater Process Technol*, 2005, 166(1): 9
- [4] He X, Ye J W, Liu Y, et al. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbonitride powders in the open system. *J Funct Mater*, 2009, 40(5): 771
(何旭, 叶金文, 刘颖, 等. 开放体系下碳热还原法制备碳氮化钛粉末的研究. 功能材料, 2009, 40(5): 771)
- [5] Ke R X, Zhang L, Zhu J F, et al. Preparation and characterization of submicron Ti(C,N) powders produced by carbonothermal reduction-combination reaction. *Cement Carb*, 2015, 32(2): 71
(柯荣现, 张立, 朱骥飞, 等. 碳热还原-化合反应制备超细 TiCN 粉末工艺与特性表征研究. 硬质合金, 2015, 32(2): 71)
- [6] Yu R H, Wang B Y, Jiang M X, et al. Preparation of titanium carbonitride powders by carbothermal reduction and nitridation method. *Refractories*, 2006, 40(1): 9
(于仁红, 王宝玉, 蒋明学, 等. 碳热还原氮化法制备碳氮化钛粉末. 耐火材料, 2006, 40(1): 9)
- [7] Chen B Q, Ye J W, Liu Y, et al. Preparation of titanium carbonitride powder by carbothermal reduction method. *Cement Carb*, 2009, 26(2): 98
(陈帮桥, 叶金文, 刘颖, 等. 碳热还原法制备碳氮化钛粉末. 硬质合金, 2009, 26(2): 98)
- [8] Yuan Q, Zheng Y, Yu H J. Synthesis of nanocrystalline Ti(C,N) powders by mechanical alloying and influence of alloying elements on the reaction. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2009, 27(1): 121
- [9] Chen X, Xu J F, Xiong W H, et al. Mechanochemical synthesis of Ti(C,N) nanopowder from titanium and melamine. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 50: 152
- [10] Chicardi E, Gotor F J, Alcalá M D, et al. Effects of additives on the synthesis of TiC_xN_{1-x} by a solid-gas mechanically induced self-sustaining reaction. *Ceram Int*, 2018, 44(7): 7605
- [11] Chen S F, Lu D F, Liu F D, et al. Synthesizing of powder of $Ti(C_{0.12},N_{0.88})$ at high temperature. *China Ceram*, 2000, 36(5): 4
(陈森凤, 卢迪芬, 刘富德, 等. $Ti(C_{0.12},N_{0.88})$ 粉末的高温合成. 中国陶瓷, 2000, 36(5): 4)
- [12] Zgalat-Lozynskyy O, Ragulya A. Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder. *Nanoscale Res Lett*, 2016, 11(1): 99
- [13] Lin L. Preparation of titanium nitride powders by combustion deoxidization synthesis (I) — Theoretical analysis. *Dev Appl Mater*, 2000, 15(5): 1
(林立. 燃烧还原化合法制备氮化钛粉末(I)—理论分析. 材料开发与应用, 2000, 15(5): 1)
- [14] Xiang J H, Xiao H N. Synthesis of Ti(C,N) powder by inorganic sol-gol processing. *J Inorg Mater*, 1998, 13(5): 739
(向军辉, 肖汉宁. 溶胶-凝胶工艺合成 Ti(C,N)超细粉末. 无机材料学报, 1998, 13(5): 739)
- [15] Shen G Z, Tang K B, An C H, et al. A simple route to prepare nanocrystalline titanium carbonitride. *Mater Res Bull*, 2002, 37(6): 1207
- [16] Chen R C. Study on the hydrolysis process of $TiCl_4$. *Hydrometall China*, 1999(3): 1
(陈瑞澄. 四氯化钛水解过程的研究. 湿法冶金, 1999(3): 1)
- [17] Berger L M, Gruner W. Investigation of the effect of a nitrogen-containing atmosphere on the carbothermal reduction of titanium dioxide. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2002, 20(3): 235
- [18] Fan M X, Peng J H, Chen H S, et al. A thermodynamics-based analysis of making titanium carbonitride through carbon thermal Reduction. *J Kunming Univ Sci Technol Sic Technol*, 2006, 31(5): 6
(方民宪, 彭金辉, 陈厚生, 等. 碳热还原法制取碳氮化钛的热力学原理分析. 昆明理工大学学报(理工版), 2006, 31(5): 6)
- [19] Pastor H. Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools. *Mater Sci Eng A*, 1988, 105(88): 401