文章编号：1000-5773(2005)01-0001-04

含氢添加剂对合成 cBN 的影响及腔体温度分布*

卜雨洲[1]，郭伟力[1]，马红安[1]，陈立学[1]，贾晓鹏[1,2]

(1. 吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130012；
2. 河南理工大学，河南焦作 454000)

摘要：通过对 Li 基触媒下立方氮化硼的高温高压合成实验结果的分析，研究了在 Li 基触媒作为主要触媒及氢化物作为添加剂的环境下，立方氮化硼的生长情况。同时由合成后样品中立方氮化硼的生成区域对 V 型生长区温度梯度分布进行了分析讨论。

关键词：高温高压；立方氮化硼；V 型区
中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

立方氮化硼的合成是通过高温高压手段实现的。通常加入催化剂可以使合成压力、温度急剧降低，从而达到工业生产的目的[1,2]。使用不同触媒，可以得到不同的结果。这种差异主要表现在温度上。触媒不同，立方氮化硼生成区也不同。就金属触媒而言，同一压力点，用 Ca_3N_2[2] 作触媒时需要的合成温度相对低，Mg_3N_2[2,3] 次之，Li3N[2] 所需合成温度较高。

本实验中，选用 Li_3N 作为主要触媒，同时加入含氢添加剂，进行了 cBN 的合成实验，得出了较好的实验结果。对 Li 基触媒下添加含氢化合物后立方氮化硼的生长机理进行了一定的探讨。晶体生长理论证明：压力越高，晶体生成所需的临界半径越小，而温度越高，临界半径越大[4]。所以通过对样品中晶体的分布以及各区域晶体的粒径大小进行分析，可以定性得出样品中温度梯度的分布状况。

2 实验及其结果

实验采用的实验组装如图 1 所示。

实验在 SPD-29B 3600 型六面顶压机上进行。实验过程中控制油压在 135 MPa，功率设定为 1 500 W，上下锤通循环水。结果发现，有难闻刺激性气味的氨气产生。样品柱内生成晶体较多，且颗粒粗大，多在 0.2～0.5 mm 之间。整个样品晶体分布不均，样品柱两头生成晶体较多，接近其中部晶体粒径相对较大。而样品中心晶体零星分布，数量少，但粒径普遍都大，

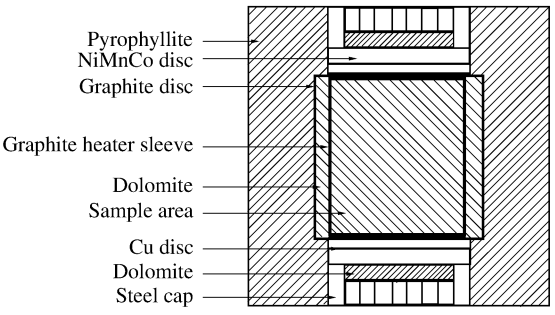


图 1 高压组装图

Fig. 1 Schematic diagram of high pressure cell

* **收稿日期**：2004-02-24；**修回日期**：2004-03-30
基金项目：国家自然科学基金(50172018)；教育部高等学校骨干教师资助计划项目
作者简介：卜雨洲(1978—)，男，硕士研究生
通讯作者：贾晓鹏，男，长江学者特聘教授，博士生导师，主要从事材料高压合成研究. E-mail：jiaxp@jlu.edu.cn

样品边缘完全没有晶体生成。在石墨管两头，晶粒密集生长，颜色单一，多为棕黄色。通过提纯处理以后，观测得到的 cBN 晶体见图 2。

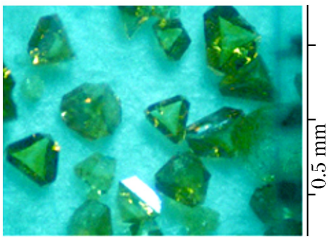


图 2 cBN 晶体图

Fig. 2 Photo of the cBN crystals

3 分析与讨论

3.1 晶体形貌分析

晶体几何形态与内部结构关系密切，可通过 Bravais 法则[3]对晶体形貌进行分析。Bravais 法则认为：晶体生长的最后阶段能够保留下来的晶面是网密度高、面间距 d_{hkl} 大的晶面。晶体学中有理指数定律[4]又证明：晶面间距、晶格常数(a、b、c、α、β、γ)、晶面族$\{hkl\}$间存在一定关系，对于面心立方结构，有以下关系式成立。

h、k、l 全奇或全偶时

$$d_{hkl}=a\Big/\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

奇偶同存时

$$d_{hkl}=a\Big/2\sqrt{h^2+k^2+l^2}$$

由 Bravais 法则得：a^2/d_{hkl}^2 越小，晶面越易生长。这样，(111)、(100)、(110)就是容易在晶体中出现的面。实际上还有很多其它因素都将影响晶体的最终形态。cBN 等类金刚石结构的超硬材料，生长机制同样可用 Bravais 法则做出解释。从图 2 可看出，(111)面出现较多，也有(001)面存在。同时还看到，部分晶体生长并不完整，说明其它因素影响了 cBN 生长。所知的这种因素很多。实验条件不可能完全保证无变化，这种环境的影响会导致晶体生长在主体上，具有共性的同时又有各自异性。杂质对晶体生长产生的影响也非常大。甚至可以对晶体最后的生长形态起决定性的作用。样品中必然有不同含量的氧等杂质存在，杂质氧可以与溶媒中的硼反应[5,6]生成 B_2O_3，它的存在对于触媒有毒化作用，不利于 cBN 的生成。所以样品中的氧要尽可能的少；但在没有催化剂的合成实验中，氧降低了 hBN 到 cBN 转变的低温限。这对合成 cBN 是有利的。因而视合成条件的不同，氧的存在既有有利的一面，又有不利的影响。样品中各物质化学反应的综合，导致形态各异的晶体出现。

3.2 含氢添加剂的影响

合成立方氮化硼的触媒很多，值得注意的是它们都有一个共同的特点，就是其原子中必有一种以上容易得失电子。而选用的金属触媒，也多在ⅠA、ⅡA 族。也就是说触媒化学活性高时，起到的催化作用也相对增强。如用 LiHF[2]作为触媒时，几乎可以实现 hBN 到 cBN 的全部转化，而 LiF 却达不到这样的效果。因而在实验中选用了活性较高的含氢化合物作为添加剂。合成结果也表明，生成的 cBN 晶粒尺寸大，颜色单一。晶型较完整，(111)面、(001)面比较明显。

在氢化物作用下可能的化学反应方程式如下(只讨论主要物质反应情况)

$$Li_3N+hBN\longrightarrow Li_3BN_2 \tag{1}$$

$$Li_3BN_2+hBN\longrightarrow Li_3BN_2+cBN \tag{2}$$

(1)式和(2)式是一个动态输运过程。hBN 溶入触媒的同时，饱和溶液 Li_3BN_2 中的 B、N 原子结合，以立方氮化硼形式析出。所以高温高压下，高压相 cBN 比石墨相 hBN 应更稳定。于是(1)式、(2)式应可直接写成(3)式的形式

$$Li_3N+(1+x)hBN\longrightarrow Li_3BN_2+x\ cBN \tag{3}$$

由于实验过程中有含氢添加剂存在，因而还要考虑它在高温金属溶媒内可能发生的反应，由此来推断，加入含氢添加剂在合成 cBN 过程中对于晶体形成所产生的影响。

实验样品散发出带刺激性气味的氨气。对于它的产生可作如下讨论：作为触媒的 Li_3N 化学活性较强，会和杂质氢反应产生部分 NH_3。高温高压下 Li_3BN_2 是金属溶媒中的主要物相，hBN、杂质、氢化

物等溶在其中。氢和溶体中的氮反应生成液态 $NH_3(l)$，也就是说样品中 NH_3 的含量相对不加含氢添加剂时高。需要知道的是 $NH_3(l)$中氮的来源。在溶媒中，B、N 原子过饱和，由于过饱和度的存在而导致了 cBN 的生成，而原有的 Li 基触媒中也含一部分氮，高温溶液中，它们和溶入的 B、N 原子的地位是等同的。而在最后生成的物质中，虽然 Li_3N 转化成了 Li_3BN_2，但是，可以把它视为 Li_3N + BN。也就是说，真正的氮源是 hBN。因而含氢添加剂与溶媒中的氮反应生成液态 $NH_3(l)$的化学反应方程式可直接写为(4) 式

$$BN + 3H^+ \longrightarrow B^{3+} + NH_3(l) \tag{4}$$

由于样品中存在氧等杂质，它们与触媒会反应，加上 $NH_3(l)$的存在，结果可能生成氨盐，而很多实验已证明：氨盐是合成立方氮化硼的触媒[2]，如反应方程式(5)就是硝酸氨与 hBN 反应生成 cBN 的例子

$$a\ NH_4NO_3 + b\ hBN \longrightarrow c\ 氨基硼化物 + d\ cBN \tag{5}$$

同时合成腔体内气体的产生，促进了合成样品中触媒与 hBN 的相对流动，这样对于合成形态均一的晶体、防止晶体局域化生长也是有利的。因而认为：在本实验中，加入的作为添加剂的含氢化合物，可能也起到触媒的作用，与 Li 基触媒形成混合触媒而促进 cBN 生长。

3.3　V 型区温度梯度分析

一直以来，合成腔内样品各区域的温度都通过热电耦测量得到，由于实验目的是生长出好的晶体，因而一般只是测量腔体中心附近不同区域的温度，来比较各区域温度的高低，以此指导实验。实际上，通过样品块中 cBN 的分布，由已知的 V 型区，可以定性地推导出各区域(含样品边缘)温度的高低。

由图 3 可以看出，晶体分布具有近似对称性，因而只需对 *ABCD* 区域进行分析，即可知整个腔体内温度分布情况。

叶蜡石虽是好的传压介质，但不能实现完全意义上的静水压。由于它是固态物质，不具有等同于液态物质的流动性，在压力作用下被压缩时必然有摩擦力产生，彼此互相阻碍而造成压力的梯度性分布，静水压只是理想状态的情况。因此样品中不同区域的压力不同。图 3 中的 *A*、*B*、*C*、*D* 4 个点在 V 型区对应的位置见图 4。*A* 点受两个顶锤挤压，压力最高，其次是 *B* 点和 *D* 点。而样品中心 *C* 点压力最低。*A* 点有晶体生成，它位于线段 1 与 V 型区相交的线段上，即在 V 型区内。*B* 点、*D* 点近似在同一压力线 2 上，*B* 点有晶体生成，而 *D* 点没有，则 *B* 点在 V 型区内，*D* 点在 V 型区外。在合成过程中腔体内持续加热，就是说温度是不均匀的，存在能量损失。而顶锤通循环水可导致这一结果，即：辅助热源(Subheat)提供的热量不足以抵消循环水带走的热量，温度将朝图 3 中 *DA*、*CB* 箭头所指方向递减，可得 $T_D > T_A$，$T_C > T_B$。又 *A* 点在 V 型区内，$T_D > T_A$，所以 *D* 点只可能在 V 型区右侧，即 *D* 点温度高出合成温度。*C* 有晶体生成，在 V 型区内，且 *C* 点压力低于 *D* 点。由 V 型区斜率为正值得 *D* 点温度高于 *C* 点，即 $T_D > T_C$。同理：$T_A > T_B$。从而得出样品边缘温度高于中心温度的结论。

需要说明的是，hBN 是导热性较差的材料。加热时间的长短、辅助热源(Subheat)片数变化及通水量变化都会对结果有影响，可通过上述方法由样品中晶体的生长情况对具体问题做具体分析。

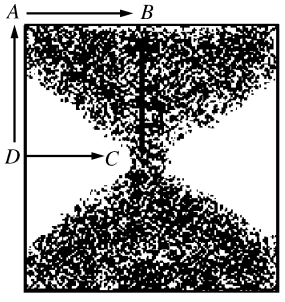


图 3　样品中 cBN 晶体分布图

Fig. 3　The distribution of cBN crystals inside the sample capsule

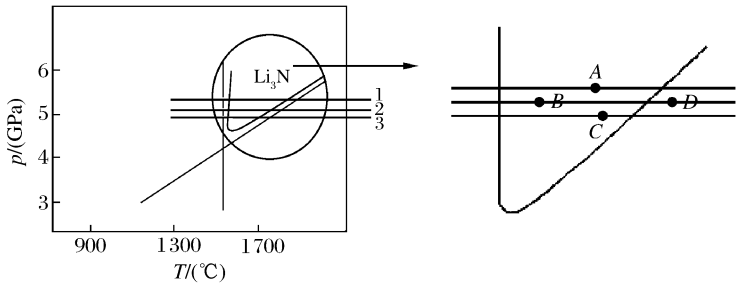


图 4　样品柱压力、温度分布图

Fig. 4　The distribution of p、T in the samples

4 结 论

(1) 本实验中,含氢添加剂可能起到了辅助触媒的作用,有利于立方氮化硼的生长。

(2) V型区温度梯度分布可通过合成样品中立方相氮化硼生长区分布进行判断。本实验中,在样品同一平行截面上,中心温度低于边缘温度。

References:

[1] Singh B P, Nover G, Will G. High Pressure Phase Transformations of Cubic Boron Nitride from Amorphous Boron Nitride Using Magnesium Boron Nitride as the Catalyst [J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 152: 143－149.

[2] Zhang T C, Zou G T. Cubic Boron Nitride [M]. Changchun: Jilin University Press, 1993. (in Chinese)
张铁臣, 邹广田. 立方氮化硼 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 1993.

[3] Tadashi E, Osamu F. Growth Pressure-Temperature Region of Cubic BN in the System BN-Mg [J]. Journal of Materials Science, 1979, 14: 1375－1380.

[4] Zhang K C, Zhang L H. Crystal Growth Science and Technology [M]. Beijing: Science Press, 1997. (in Chinese)
张克从, 张乐惠. 晶体生长科学与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[5] Tadao S, Hideo H. Effect of Oxygen on the Growth of Cubic Boron Nitride Using Mg_3N_2 as Catalyst [J]. Journal of Materials Science, 1981, 16: 1829－1834.

[6] Xu X W, Wu W J, Li Y P, et al. Influences of B_2O_3 on the Synthesis of cBN [J]. Journal of Synthetic Crystals, 1995, 24(1): 34－36. (in Chinese)
徐晓伟, 吴卫江, 李玉萍, 等. B_2O_3 对合成立方氮化硼的影响 [J]. 人工晶体学报, 1995, 24(1): 34－36.

Influence of H Additive on the Synthesis of cBN and Temperature-Distribution in the Anvil

BU Yu-Zhou[1], GUO Wei-Li[1], MA Hong-An[1],
CHEN Li-Xue[1], JIA Xiao-Peng[1,2]

(1. *National Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130012, *China*;
2. *Henan Polytechnic University, Jiaozuo* 454000, *China*)

Abstract: The influence of H in using Li_3N as catalyst on the synthesis of cBN under high-temperature and high-pressure has been investigated. From the observation of cBN crystals growth within the sample capsule, the temperature gradient distribution has been discussed.

Key words: high-temperature and high-pressure; cBN; V-area