文章编号：1000-5773(2004)01-0017-04

在 Mg-hBN 体系中水对 cBN 晶体合成的影响*

张铁臣，望贤成，杜永惠，苏作朋，邹广田

（吉林大学超硬材料国家重点实验室，吉林长春 130023）

摘要：研究了 4.5～5.5 GPa、1400～1800 ℃ 条件下，两种形态水——自由水与束缚水对在 Mg-hBN 体系中合成 cBN 晶体的影响。结果表明：水的形态与添加水的量对合成 cBN 晶体的颜色、成核率及生长条件有重要影响。自由水可抑制 cBN 晶体的成核数量，而束缚水可以改变 cBN 晶体的颜色并降低合成温度。

关键词：水；立方氮化硼；颜色

中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

用于立方氮化硼(cBN)晶体合成的触媒材料有很多种，例如碱金属、碱土金属、碱土金属的氮化物、硼化物和硼氮化物，此外，还有水、尿素甚至氧化物等[1～3]。这些触媒材料的应用势必给晶体代入杂质和缺陷，结果使 cBN 晶体表现为颜色的多样性。通常，用水或尿素作触媒时，cBN 晶体的颜色为白色，而使用金属触媒时，则导致晶体颜色变深，呈黑色[4]。

尽管水可以作触媒，可是按照 Endo 等人的研究认为，水在 hBN-Mg 体系中对合成 cBN 晶体有不利的影响，因为氧是一种有害杂质[5]。

在本实验中，我们研究了在 Mg-hBN 体系中加入两种不同形态的水，即自由水(如蒸馏水)和含在化合物中的束缚水(如 $Mg(OH)_2$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$)对 cBN 生长的影响，用 SEM 方法观察了所得产物，通过 X 射线衍射方法分析了产物的物相，得到了与 Endo 等人不同的结果。这些结果表明：自由水能够抑制 cBN 晶体的成核，而一定量的束缚水则能够改变 cBN 晶体的颜色并降低晶体的合成温度。

2 实 验

2.1 原料

实验中所用的六角氮化硼(hBN)及镁粉纯度均为 99%。在进行高温高压合成以前，将 hBN 粉放在烘箱中在 100 ℃条件下烘 2 h，以便去除表面吸附的水分。然后按比例在原料 Mg-hBN (14∶86)中加入 5%～30%(质量分数)的束缚水如 $Mg(OH)_2$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$。为了比较，在另外的实验中，在原料中加入少于 5%(质量分数)的自由水。实验的组装如图 1 所示。

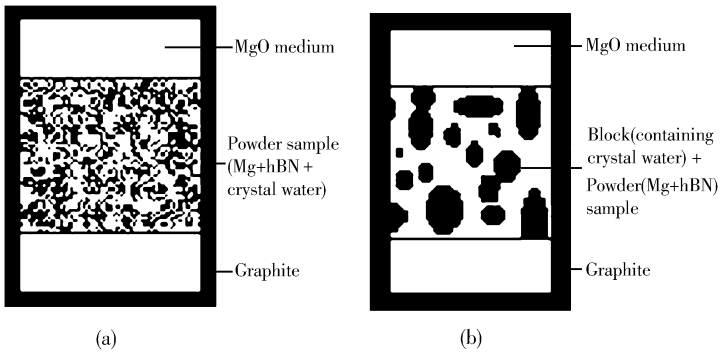


图 1 反应室

Fig. 1 The reaction chamber

* **收稿日期**：2003-05-23；**修回日期**：2003-07-30

作者简介：张铁臣(1943—)，男，教授，主要研究方向为高温高压下材料合成.

E-mail：cbn1@jlu.edu.cn

组装分两种形式：(a) hBN、Mg 及含水化合物(如 $Mg(OH)_2$)均为粉末形式，均匀混合后，压成柱状，装入石墨容器中；(b) hBN-Mg 为粉末形式，而含水化合物为小的块状，三者混合压成柱状后，装入石墨容器中。

2.2 实验条件

本实验在国产六面顶压机上完成。温度压力参量的表征采用以往用热电偶及固定压力相变点方法标定的结果。合成条件为：压力 4.5～5.0 GPa，温度 1400～1500 ℃，加热时间 5～8 min。对合成后的样品进行 SEM 观察和 X 射线物相分析。

3 结 果

通常，在用碱土金属作触媒合成 cBN 晶体时，所得晶体的颜色总是黑色的。在本实验中，当采用图 1 (b)组装形式、含水化合物如 $Mg(OH)_2$ 为块状时，在合成的样品中，不同区域生长的 cBN 晶体的颜色是不同的。在块状化合物周围晶体为黄色，在紧靠上述区域，晶体由黄色逐渐变成黑色，再远的区域则没有观察到 cBN 晶体的生长。当采用图 1 (a)形式，hBN、Mg、$Mg(OH)_2$(30%，质量分数)三种材料均采用粉末时，则所得样品的整个区域，cBN 晶体都呈现黄色，见图 2。晶体的成核数量与没有加水的普通 Mg-hBN 体系中的成核数量相同，然而，成核温度却下降了 15%～20%。在 Mg-hBN 体系中添加 $NiSO_4 \cdot 5H_2O$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 等含水化合物，得到了与上相同的结果。同时，实验结果还表明，晶体的颜色还与所加水的量有关。当加入 20%的束缚水时，则在样品中观察到不规则分布的黄色和黑色 cBN 晶体。随着束缚水加入量的进一步减少，所得样品与普通 Mg-hBN 体系中的情况相同，即 cBN 晶体呈黑色。产物的物相分析见图 3 及表 1。

在原料中加入自由水即蒸馏水时，结果完全不同。当所加蒸馏水的量超过 5%时，样品中很难观察到 cBN 晶体。而在加入的水少于 5%时，观察到少量 cBN，通常只有几粒黑色 cBN 晶体存在于样品中。然而，这几粒 cBN 晶体的尺寸却很大，达到 1 mm 以上，见图 4。与束缚水相比，此时的合成温度相对较高。

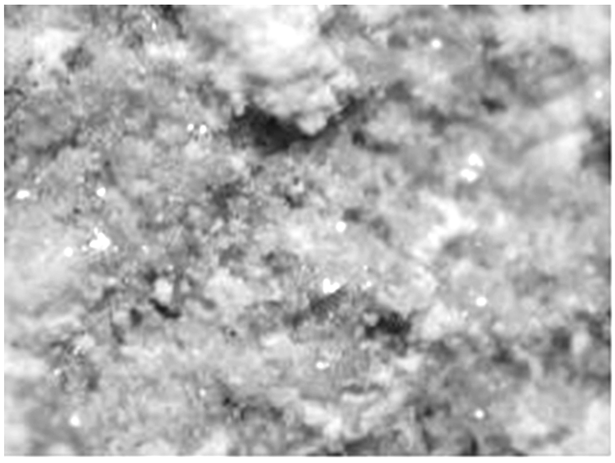


图 2 生长在[hBN＋Mg＋30%$Mg(OH)_2$]体系中黄色 cBN 晶体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrograph of cBN crystal with yellow color grown in the [hBN＋Mg＋30%$Mg(OH)_2$] system

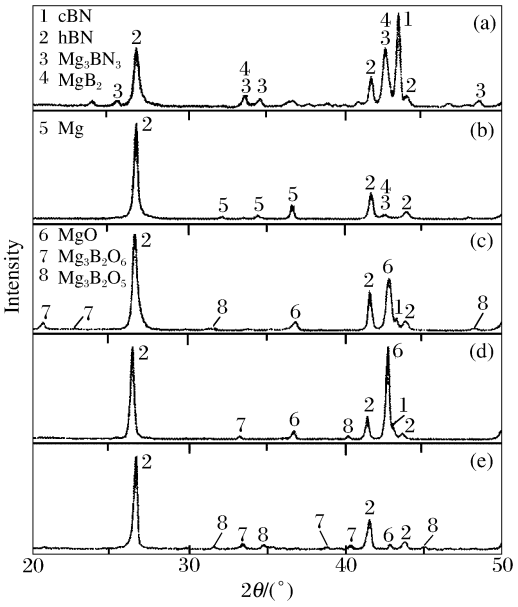


图 3 X 射线衍射谱(Cu K_α)

Fig. 3 X-ray powder diffraction (Cu K_α)

表 1　样品 X 射线物相分析结果

Table 1　Results of X-ray phase analysis of quenched sample

hBN : Mg : $Mg(OH)_2$		Synthesis temperature /(℃)	Component of cBN crystal
	85 : 15 : 0	1300	hBN, Mg_3BN_2[(1)], MgB_2, Mg
	85 : 15 : 0	1500	cBN, hBN, Mg_3BN_2, MgB_2
Black	80 : 15 : 5	1370	cBN, hBN, $Mg_3B_2N_6$[(1)], $Mg_2B_2N_5$[(1)]
Black	75 : 15 : 10	1300	cBN, hBN, MgO, boric magnesium[(1)]
Yellow+ Black	55 : 15 : 30	1200	cBN, hBN, MgO, boric magnesium[(1)]
Yellow	35 : 15 : 50	1100～1500	hBN, MgO, boric magnesium[(1)]
	80 : 0 : 20	1100～1500	hBN, MgO, boric magnesium[(1)]

Note:(1) Phase with the content very little in the quenched sample.

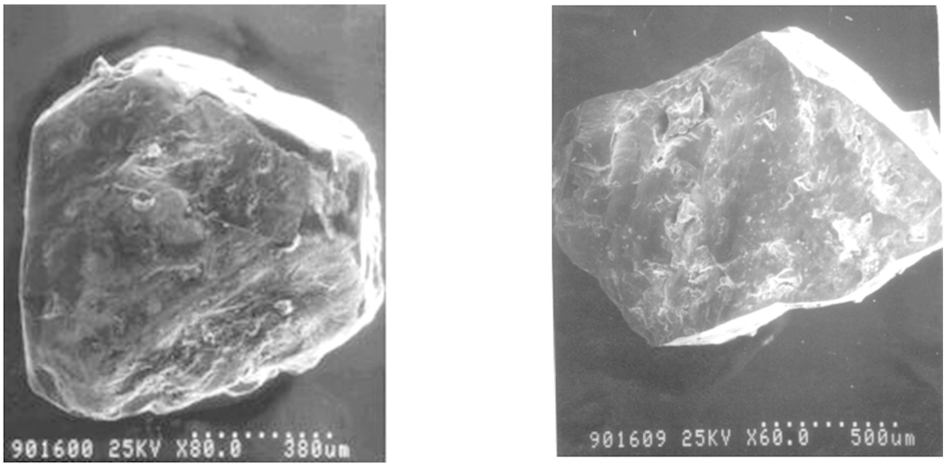


图 4　尺寸大于 1 mm 的 cBN 晶体

Fig. 4　The size of the cBN crystals is large than 1 mm

4　讨　论

从上面的结果可以看出,无论束缚水还是自由水,对 cBN 的合成均有着重要的影响。在高温下,水能够使 hBN 分解成 B 和 N[6]。在体系中存在具有很高活性的 B 和 N 原子,当然会促进 cBN 晶体的生长。然而,由于水的状态不同,在晶体生长过程中发挥作用的时间不同,因而对晶体生长结果的影响也不完全相同。

对于自由水,例如在原料中加入蒸馏水,在常温下水即可与金属 Mg 粉发生反应。在合成过程中,随着温度的上升反应会更加激烈。也就是说,由于自由水的存在,作为触媒的 Mg 会由于与水的反应严重消耗。结果势必影响它与 hBN 的反应,减少产生中间化合物的量,从而导致 cBN 成核数量减少。但是体系中高活性 B、N 原子较多,因而,生长速率较高,使少量的核在较短的时间内迅速长大。由于生长速率过高,杂质很难排出,致使晶体颜色变黑,晶形变差。对于束缚水的情况则有所不同。在此情况下,由于水被束缚在化合物中,它要在特定的温度下才能被释放出来。换句话说,只有在合成过程中体系达到一定的温度后,束缚在化合物中的水才能逐步释放出来。而此时 Mg 与 hBN 之间的反应可能已经发生并形成了诸如 $Mg_3B_2N_4$ 之类的化合物。这样,体系中剩余的 Mg 已经很少,从含水化合物分离出来的水与剩余的少量 Mg 反应,产生的影响晶体颜色的 $Mg(OH)_2$、MgO、Mg-B-O 的量将大大减少,结果晶体的颜色变浅。这一结果已被 X 射线衍射分析所证实。

所加水量的多少对合成结果有着直接的影响。从采用图 1(b)组装的实验结果可以看到,在块状含

水化合物周围的晶体呈黄色，这是由于那里的水比其它区域多，因为分离出的水首先到达该区域，并与该处的 Mg 和 hBN 反应。而在靠近它的区域，那里只有少量的水，因此晶体从黄色变为黑色。在远离上述区域处，那里没有水，就像在普通的 hBN-Mg 体系中一样，还没有达到 cBN 生长的温度，因此，在这样的区域中观察不到 cBN 晶体。当采用图 1(a)组装时，粉状含水化合物均匀分布在样品中，分离出的水在整个样品中均匀分布，所以，生长的黄色 cBN 晶体均匀分布在样品中。当所加水的量小于 30%时，晶体呈现黑色。当所用化合物为 $NiSO_4 \cdot 5H_2O$，$Mg(OH)_2$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 时，得到了与上面相同的结果。

5 简要结论

两种不同形态的水对合成 cBN 的颜色、生长温度和成核率有着重要的影响。在高温下水对 hBN 有分解作用，因而可促进 cBN 的生长。然而，在合成过程中两种形态的水起作用的时间不同，所产生的结果不同。

(1) 通过在原料中加入含在化合物 $NiSO_4 \cdot 5H_2O$、$Mg(OH)_2$ 和 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中的水，可使 cBN 颜色变成黄色并降低合成温度，而这一结果只有所加水的量达到 30%(质量分数)时才能实现。

(2) 在加入自由水时，cBN 的成核率会明显降低，晶体的生长速率显著提高，在几秒钟内长达到毫米量级。

References:

[1] Wentorf R H. Synthesis of the Cubic Form of Boron Nitride [J]. J Chem Phys, 1961, 34: 809.

[2] Zhang T C, Xu X W, Guo W L, et al. Studies on Sythesis and Heat Resistant Character of cBN Crystals with Different Color [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1990, 4(4): 270－275. (in Chiness)
张铁臣，徐晓伟，郭伟力，等. 不同颜色立方氮化硼的合成及耐热性研究 [J]. 高压物理学报，1990，4(4)：270－275.

[3] Wang X C, Zhang T C, Jia X P, et al. The Effect of MgO on Growth of cBN in the Mg-hBN System [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2002, 16(3): 227－230. (in Chiness)
望贤成，张铁臣，贾晓鹏，等. MgO 在 Mg-hBN 体系中对合成 cBN 晶体的影响 [J]. 高压物理学报，2002，16(3)：227－230.

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

[5] Sato T. Effect of Oxygen on the Growth of Cubic Boron Nitride Using Mg_3N_2 as Catalyst [J]. J Mater Sci, 1981, 16: 2227.

[6] Tankashi T, Yamaoka S. Spontanneos Nucleation of Cubic Boron Nitride Single Crystal by Temperature Gradient Method under High Pressure [J]. J Crystal Growth, 2001, 222: 549－557.

The Effect of Water on the Synthesis of Cubic Boron Nitride Crystal in the System of Mg-hBN

ZHANG Tie-Chen, WANG Xian-Cheng, DU Yong-Hui,
SU Zuo-Peng, ZOU Guang-Tian

(*National Key Laboratory for Superhard Materials, Jilin University, Changchun* 130023, *China*)

Abstract: Synthesis of cubic boron nitride(cBN) crystal in the system of Mg-hBN with water, in the form of free or bonded, was investigated under the pressure and temperature of 4.5～5.5 GPa and 1400～1800 ℃. Results indicate that the form and the amount of water have important effect on the colour, the nucleation rate and the growth of cubic boron nitride crystals. Free water can depress the number of nucleus, and bonded water will change the colour and decrease the temperature for the synthesis of cBN crystals.

Key words: water; cBN; color