

高温高压下立方氮化硼的合成*

四川省立方氮化硼协作组

提 要

用 Mg 和 Mg_3N_2 作触媒, 以 LiH 作添加剂, 在 55—64 千巴及 1700—2100°C 的高温高压下, 进行了由六方氮化硼到立方氮化硼的合成。对合成晶体作了结构与有关性能的鉴定和测试。晶体表面上杂质、缺陷、生长中心和台阶结构的显微观察表明, 高温高压下合成的立方氮化硼晶体具有通常条件下晶体生长的一般特征。对密切依赖于温度、压力状况及触媒组装的合成结果进行了分析和讨论。文中特别报道了触媒中少量 LiH 的加入对提高晶体粒度和质量的显著效果, 其中获得了 1 毫米以上的大颗粒立方氮化硼晶体。

一、前 言

人工合成立方氮化硼的结构和机械性能与金刚石十分接近, 其耐高温与良好的化学稳定性则为金刚石所不能及。作为一种新型的超硬材料有着广泛的应用前景。

为了获得较好质量的立方氮化硼, 我们研究了合成温度、压力、触媒组装及添加剂等因素对合成结果的影响。

二、实 验

合成试验是在 WY-1000 型六面顶压机上进行的。根据室温下某些金属电阻随压力增大而发生突变的已知相变压力数据 [$Bi(I \rightleftharpoons II)$ 为 25.4 千巴, $Tl(II \rightleftharpoons III)$ 为 37 千巴, $Ba(I \rightleftharpoons II)$ 为 55 千巴], 通过压机表压对高压腔内的实际压力进行了标定。同时, 根据表压-电阻曲线估计出腔内的压力梯度差。反应腔内的高温是用通大电流于石墨发热管的旁热法而达到的。用 Pt/PtRh 温差电偶测出反应腔中心温度与输入功率的关系 (外推至 2000°C 以上), 再由输入功率定出各合成压力下反应腔内的实际温度。同时测试出腔内沿轴向及径向的温度分布状况。

合成所用的原料为纯度 98% 的六方氮化硼, 其中主要杂质为 B_2O_3 。原料晶粒度经鉴定量级在微米以下。触媒为分析纯的 Mg_3N_2 微粉以及工业纯的 Mg 粉和 Mg 屑。以分析纯的 LiH 作触媒添加剂。触媒与原料的重量配料比为 1:3—1:10。组装采用混装, 个别采用层装, 如图 1 所示。合成选用的压力和温度范围分别为 55—64 千巴及 1700—2100°C。合成反应时间为 6—9 分钟。

合成反应后的试样块经粉碎研磨后, 用化学处理及重液浮选法除去其中的触媒及其

* 1975 年 6 月 13 日收到。

反应物、残留的六方氮化硼以及掺入的石墨、氧化铝和叶蜡石等,处理后即得立方氮化硼。

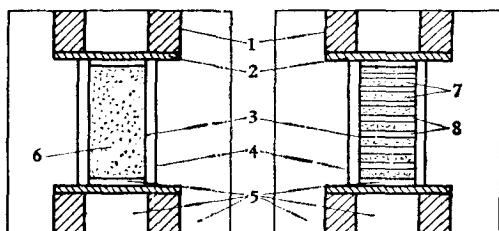


图 1 采用的组装方式

1——金属环; 2——金属垫片; 3——氧化铝管; 4——石墨管;
5——叶蜡石; 6——原料与触媒的混合料; 7——原料; 8——触媒

三、结果和讨论

1. 结构鉴定和性能测试

将由不同触媒和合成条件所得到的合成晶体,经多次净化后,进行了X光分析。结果表明,皆具有相同的衍射图谱,测得的 d 值及对应的衍射谱线强度见表1。衍射图谱具

表 1 立方氮化硼晶体的X光测量结果

d (埃)	$\{h\ k\ l\}$	I/I_1
2.086	1 1 1	100
1.808	2 0 0	4
1.277	2 2 0	22
1.090	3 1 1	12
0.9037	4 0 0	5
0.8293	3 3 1	11

有闪锌矿晶格所特有的消光规律,表明所合成的晶体为立方氮化硼晶体。按 $d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$,得晶格常数 $a = 3.615$ 埃。用Mg触媒所得到的晶体不及用 Mg_3N_2 触媒所得到的那样纯净。前者的衍射图谱中往往出现有明显可见的MgO谱线。这种为反复净化所不能去除的杂质谱线的出现表明,Mg触媒所合成的立方氮化硼晶体

中有着相当量的以包杂形式存在于晶体内部的MgO杂质。

用X光方法还测定了立方氮化硼晶体在空气中的热稳定性。结果表明,样品在1100℃温度下经1小时以上的保温处理之后,整个衍射图谱无任何变化。

对立方氮化硼晶体进行了显微硬度和抗压强度的统计测量。其结果,维氏显微硬度为7000—9000公斤/毫米²。Mg触媒所得到的合成晶体抗压强度约10000公斤/厘米²左右,加入少量LiH之后,其抗压强度约为13000—14000公斤/厘米²。

此外,还用浮沉法测定了立方氮化硼晶体在25℃时的密度,其结果为3.44—3.46克/厘米³,较理想密度3.48克/厘米³略为偏低。

2. 生长特征的显微观测

对不同触媒所得到的立方氮化硼晶体在显微镜下进行了观察。结果表明,合成晶体一般都是呈八面体,唯发育的完整程度彼此不同。少数晶体呈六边形薄片及四面体晶形。Mg触媒所得晶体多系表面平滑、棱角分明的黑色晶体,其中最大粒度约0.5毫米。触媒

中加入少量 LiH 之后, 合成晶体的色泽变为黑而略带蜡黄透明. 在某些外形规则平整光滑的晶体表面上, 偶尔可以看到外形对称、界限分明黄色透明的局部区域. 这些特征是同 LiH 的加入直接相联系的. 此种晶体的最大粒度为 1.14 毫米 [见图 2(a)]. Mg_3N_2 触媒所得到的合成晶体较 Mg 触媒所得到的粒度显著为细, 最大的极其个别的也仅达 0.3 毫米. 晶体除少数为无色透明和黑色之外, 绝大部分皆呈淡黄色透明, 其中不少晶体表面为一层微晶所包裹. 此外, 还发现有细小微晶所组成的絮团状的聚合体. 后者在空气中有自动潮解现象. 在 Mg_3N_2 触媒中加入少量 LiH 之后, 所得到的合成晶体颜色变深, 呈棕色透明. 晶体的规则性和完整性都显著有所提高, 最大粒度为 0.4 毫米 [见图 2(b)].

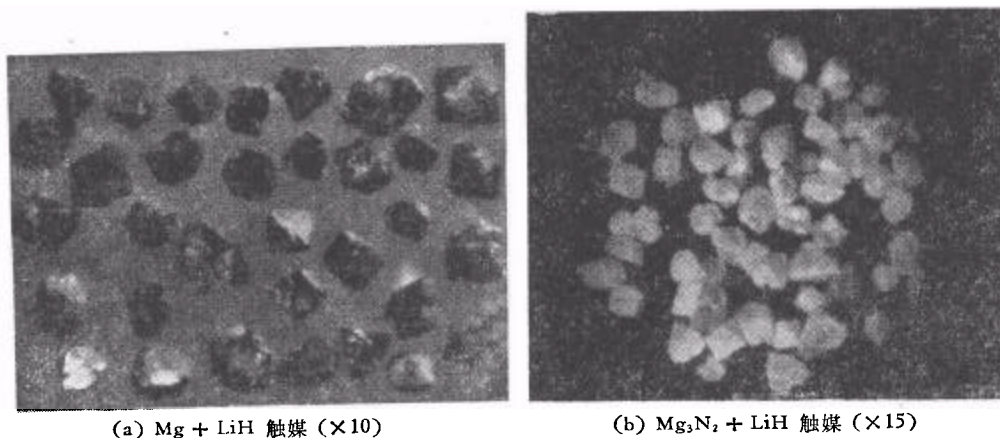
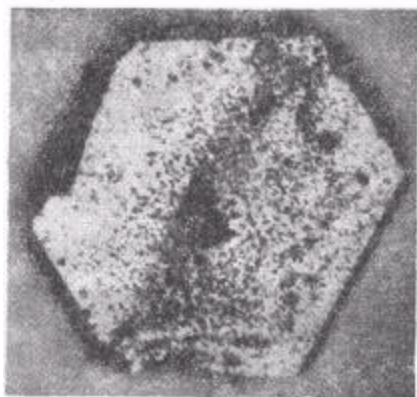
(a) $\text{Mg} + \text{LiH}$ 触媒 ($\times 10$)(b) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH}$ 触媒 ($\times 15$)

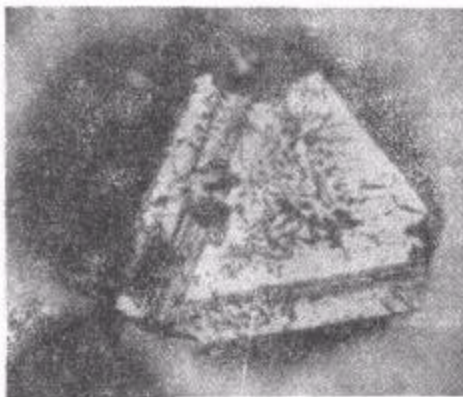
图 2 立方氮化硼晶体的实体照片

图 3 所示为合成的立方氮化硼晶体表面的显微照片. 这些面多属于 $\{111\}$ 面. 从图上可以清楚地看到, 晶体表面上的杂质夹杂物由于化学处理被溶解后所留下来的腐蚀图案 [图 3(a) 和 (b)]. 杂质的分布似乎同 $\{111\}$ 面的对称性有着某种联系. 这种图案在一定程度上反映了晶体在生长过程中一些晶面 (比如 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面) 由于生长速度较快, 部分杂质来不及排除而保留在晶体中逐层分布的状况. 从图上还可以看到, 立方氮化硼中的嵌晶和孪晶结构 [图 3(c), (d) 和 (e)]. 晶体表面上带稜角的三角形和四方形图案系由于化学处理时嵌晶脱落而留下来的小坑 [图 3(c) 和 (d)]. 图 3(e) 中, 晶体表面中心凸起的一个小三角锥, 就是该晶体上一个尚未脱落的孪晶嵌晶. 这些图表明, 无论用 Mg 和 Mg_3N_2 , 或者分别加入 LiH 后合成出来的立方氮化硼晶体, 杂质和缺陷是普遍存在的. 这些晶体, 其中包括外观上认为是单晶的晶体, 并非都是真正的单晶体. 图 3(d) 和 (e) 所示的孪晶较为常见. 它们的出现看来同高温高压这种生长条件和较快的生长速度有关.

在显微观察中, 从一些晶体的表面上还看到了清晰的生长台阶结构. 图 3(f) 和 (g) 分别为 Mg 和 Mg_3N_2 触媒所合成的晶体 $\{111\}$ 面上所出现的生长中心和不规整的生长层. 从生长中心相对于晶体表面中心位置偏离的情况看来, 晶体似乎是处在某种定向的扩散流中生长的. 生长层的不规整性是由于合成温度高、生长速度快等原因所致. 图 3(h), (i), (j) 和 (k) 为两种触媒中分别加入少量 LiH 后所得到的合成晶体 $\{111\}$ 生长面上的台阶结构. 同 (f), (g) 相比, 其特点在于生长层发育相当规整, 台阶高度增大. 这种差异主要并不在于加 LiH 后的合成温度较前者为低 (参见表 2), 而是由于 LiH 在合成过程中



(a) Mg 触媒, {111} ($\times 180$)



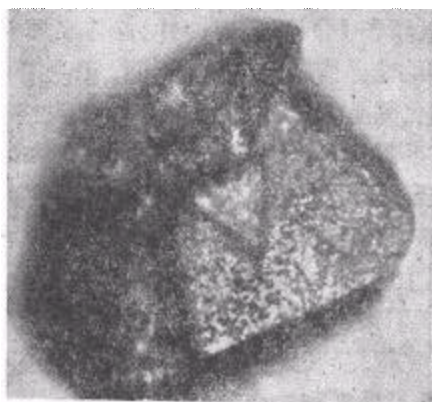
(b) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH}$ 触媒, {111} ($\times 180$)



(c) Mg + LiH 触媒, {111} ($\times 120$)



(d) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH}$ 触媒, {110} ($\times 180$)



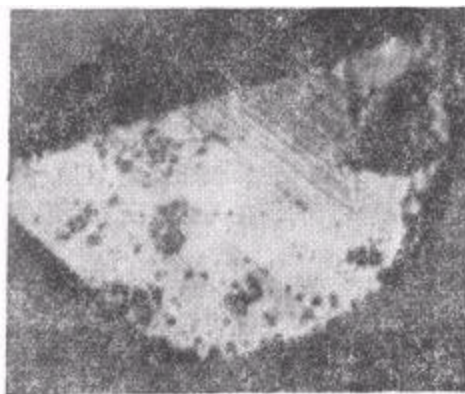
(e) Mg 触媒, {111} ($\times 180$)



(f) Mg 触媒, {111} ($\times 180$)



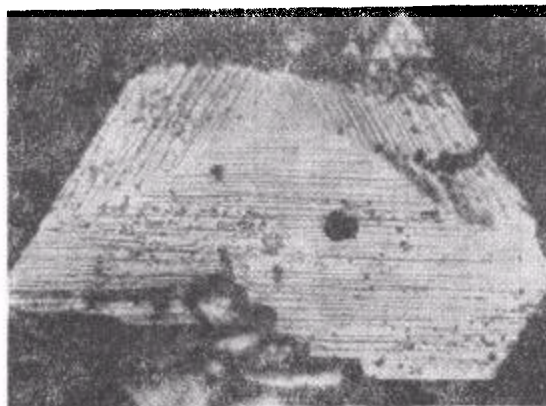
(g) Mg_3N_2 触媒, $\{111\}$ ($\times 280$)



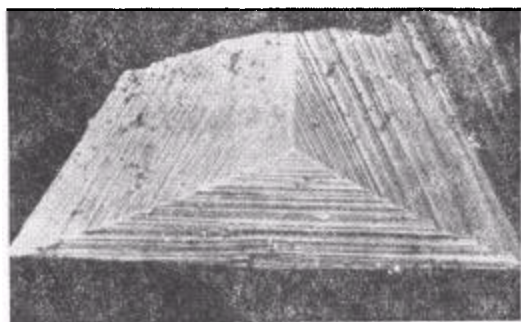
(h) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH}$ 触媒, $\{111\}$ ($\times 180$)



(i) $\text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{LiH}$ 触媒, $\{111\}$ ($\times 180$)



(j) $\text{Mg} + \text{LiH}$ 触媒, $\{111\}$ ($\times 140$)



(k) $\text{Mg} + \text{LiH}$ 触媒, $\{111\}$ ($\times 140$)

图3 不同触媒下所合成的立方氮化硼晶体的显微照片

的特殊作用的结果。从其中我们同样也看到生长中心相对于晶体 {111} 表面的中心有不同程度的偏离。甚至出现在生长面的边缘 [图 3(h)]。同时还看到,在以某一个生长中心形成的生长面上的另外的部位又出现新的生长中心的生长角锥 [图 3(i)]。从这些生长特征看来,生长中心的形成似乎是同杂质的吸附相联系的。图 3(j) 和 (k) 所示为 Mg 中加 LiH 后合成晶体的 {111} 生长面上极其规整的生长台阶。从图上我们还看到,作为八面体面 {111} 面上的生长层在侧面 {110} 面上所表现出来的稜边的平行条纹。

上述观察表明,在高温高压下合成的立方氮化硼晶体具有通常条件下晶体生长的一般特征。

3. 合成温度压力及触媒组装对立方氮化硼合成转化率及晶体粒度的影响

不同合成条件下所得到的不同的合成结果列于表 2。

表 2 立方氮化硼的合成结果

编号	触媒组装		合成温度和压力		平均 转化率 (%)	粒 度 分 布 (%)						
	触媒与原料 的 配 料 比	组 装	压 力 (千巴)	温 度 (°C)		60* 以粗	100* (或以粗)	120*	140* (或以粗)	160*	180*	200* 及以细
1	Mg 粉 1:4	混装	63	2050—2100	53.5		17.6	9.8		30.3		42.3
2	Mg 粉 1:7	混装	63	2050—2100	28.0		45.2	10.3		9.6		34.9
3	Mg 粉 1:10	混装	63	2020—2090	7.0		24.2	10.8		17.4		47.6
4	Mg 粉 1:4	混装	61	1920—1960	34.3		25.0	17.1		36.7		21.2
5	Mg 粉 1:4	混装	64	2070—2110	34.5		15.0	17.8		35.5		31.7
6	Mg 屑 1:4	混装	63	2070—2130	21.9		22.5	9.9		34.5		33.1
7	Mg 粉 1:4*	混装	61	1890—1920	22.7	42.2	30.9	8.5		10.0		8.4
8	Mg 屑 1:4*	混装	61	1890—1960	23.5	23.9	32.8	11.1		17.9		14.3
9	Mg 屑 1:3*	混装	61	1910—2030	47.0	14.1	24.3	11.6		23.6		26.4
10	Mg ₃ N ₂ 1:3	混装	55	1760—1820	26.5					3.4	10.8	85.8
11	Mg ₃ N ₂ 1:6	混装	55	1770—1820	20.5				9.5	9.0	17.1	64.4
12	Mg ₃ N ₂ 1:10	混装	55	1790—1840	13.7				23.3	10.5	18.9	47.3
13	Mg ₃ N ₂ 1:4	混装	61	1930—2000	27.0						6.4	93.6
14	Mg ₃ N ₂ 1:3	混装	63	1840—2030	27.9						5.1	94.9
15	Mg ₃ N ₂ 1:3	层装	55	1750—1800	40.6				18.8	6.0	12.8	62.4
16	Mg ₃ N ₂ 1:3*	混装	55	1650—1820	9.9		7.6	2.4	11.7	9.0	20.6	48.7

* 系配料中加有少量 LiH, 其合成时间为 9 分钟, 其余各项均为 6 分钟。

从表 2 可以看出,在我们的合成条件下,立方氮化硼的转化和粒度状况同触媒组装及温度、压力的选取之间有如下明显的特点:

(1) 关于触媒用量 对 Mg 和 Mg₃N₂ 分别在 1:4—1:10 和 1:3—1:10 的配料范围内,随着触媒用量的减少,立方氮化硼的转化率降低,而粗粒度比有上升的趋势(比较 No. 1, No. 2 和 No. 3; No. 10, No. 11 和 No. 12)。

(2) 关于触媒的粒度及组装方式 无论对于 Mg 或者 Mg₃N₂ 触媒,在其他合成条件相同或相近的情形下,触媒的粗粒度较之于细粒度,层装较之于混装,所合成出来的立方氮化硼晶体的粗粒度比都有明显的提高(比较 No. 1 和 No. 6; No. 10 和 No. 15)。

(3) 关于合成压力 在相同的触媒组装及相近的合成温度下,对于两种触媒,立方

氮化硼的转化率随合成压力的提高而有不同程度的增高。粗粒度比则随之而降低(比较 No. 4 和 No. 1; No. 10 和 No. 14)。

(4) 关于少量 LiH 的加入 无论对于 Mg 或者 Mg_3N_2 触媒的立方氮化硼合成, 晶体的粗粒度比都各在原基础上显著有所提高。对于 Mg 触媒合成的情形, 转化率亦同时有所增大(比较 No. 7—9 和 No. 4—6; No. 16 和 No. 10)。

上述情况表明, 立方氮化硼的合成效果与合成的转化条件及晶体生长的周围环境有密切关系。换言之, 同合成的温度和压力状况及触媒组装直接相关。

关于合成温度和压力。经验证明, 正如文献 [1, 2] 中得出的 Mg 和 Mg_3N_2 触媒合成下立方氮化硼的“V”形稳定区所描绘的那样, 能够合成出立方氮化硼的温度、压力范围是相当宽广的。但不同的温度、压力, 合成效果却有很大的不同。

从合成后反应腔内试样块的观察看来, 腔内不同部位的转化状况是各不相同的, 其中一些区域甚至未见转化。在温度偏高、压力偏低的合成试验中尤为常见。这说明腔内温度和压力分布是相当不均匀的。测试表明, 在 55 千巴的合成压力下, 腔体中心沿轴向约有 150°C 的温度梯度差, 沿径向的梯度稍小一些。但随着合成压力的提高, 由于石墨发热管变形度增大, 温度梯度差还将增大。至于压力, 根据标定时的初步估计, 腔内从两端到中部沿轴向约有 2.5 千巴的压力降落。这就是转化状况各部位不相同的原因。无转化特征的那些区域, 其温度、压力可能已经落入“V”形区以下的六方氮化硼稳定区了。随着合成压力的提高, 能够合成出立方氮化硼的温度范围(“V”形区的宽度)增大。腔内有更多的区域具备形成立方氮化硼的条件, 结果转化率增高。表 2 中 Mg_3N 触媒的合成结果, 随着合成压力的提高, 仅表现出粗粒度比的降低, 转化率并无显著增大。这是因为对于此种触媒所用的合成压力相对于其“V”形区底部的最低合成压力而言已经足够高了。这里起重要影响的是高的合成温度。试验表明, 如果将合成温度降低到 $1550-1750^{\circ}\text{C}$, 尽管粗粒度比将进一步降低, 但转化率是可以提高到 50% 以上的。

至于立方氮化硼晶体的粒度与温度、压力的关系, 同上述转化率的情形恰好相反。即在我们的合成温度、压力范围内, 在其他条件相同或相近的情况下, 晶体的粗粒度比随合成压力的提高而降低, 随合成温度的升高而增高。立方氮化硼晶体的这种生长特点可以这样来说明。在“V”形区的高温侧平衡曲线附近的合成温度、压力下, 能自发发生的稳定晶核的临界尺寸大, 结晶成核率低, 只有为数较少的大晶核能够得到生长而成为较粗的晶粒。当温度降低或者压力升高而偏离到平衡曲线内侧较远的区域进行合成时, 由于稳定晶核临界尺寸变小, 成核率增高, 大的和较小的晶核皆可得到生长。结果晶体产量较高, 粒度则较细。上述试验结果正是这一规律的直接反映。

关于触媒组装对合成结果的影响可作如下讨论: 如果认为立方氮化硼的生成过程首先是在高温高压下触媒向邻近的六方氮化硼中扩散反应, 生成某种中间化合物。后者可以溶解余下的六方氮化硼而成为一种溶媒熔体, 随着温度和压力进入立方氮化硼稳定区, 该熔体中被溶解的以单个或许更可能的是以某种集团形式存在氮硼离子, 由于浓度达到过饱和, 将按立方氮化硼的结构结晶析出。随着这些离子或者离子集团通过溶媒熔体向析出的立方氮化硼晶体上不断的扩散沉积, 该晶体将不断得到长大, 直至过程停止为止。

从转化率随触媒用量的增大而提高以及相当量的六方氮化硼未能转化成立方氮化硼

等来看,触媒在六方氮化硼中的扩散反应并未得以充分进行。反应腔内的状况可设想为成分起伏不均的、以原触媒颗粒为中心而生成的大量的溶媒熔体的局部小区域,它们之间为尚未被完全溶解的六方氮化硼所分隔。在一定的触媒用量下,触媒愈细,相应所形成的溶媒熔体的局部区域就愈小,分布数目愈多。由于触媒同六方氮化硼接触扩散的有效面积就更大,合成反应进行得更充分。其结果将得到较高的立方氮化硼转化率。但因这些局部区域本身小,所能析出立方氮化硼的量也就不多,最后生长出来的晶体粒度一般自然较细。相反,如果用粗粒度触媒,或者进一步采用层装,则在反应腔中所生成的溶媒熔体的局部区域具有较大的延伸范围。其中由于温度、压力和浓度分布的不均匀性以及某些杂质的存在,立方氮化硼晶体的成核总是优先发生在某些地方。晶核一经形成和开始长大,周围熔体中氮硼离子或离子集团的浓度随即降低。在该晶体周围将建立起一个浓度梯度场,它将促使更远的熔体中尚未脱溶的氮硼离子或者离子集团源源不断向此晶体继续扩散沉积。这样,由于抑制了周围熔体中的成核和生长,该晶体最后可以长到较大的粒度。至于触媒用量对立方氮化硼转化率和粒度的影响,可根据类似的考虑而加以说明。

触媒中加入少量 LiH 对合成结果的影响,尤其对粒度的提高表现最为引人注目。Mg 中加入 LiH 后所合成出来的立方氮化硼,120[#] 以粗的粒度比达 50—70% 以上,其中还得到了粒度 0.8—1.14 毫米的大颗粒晶体。这是其他各合成试验所远远达不到的。关于 LiH 在合成过程中的作用,这是一个需要进一步探讨的问题。据我们初步分析,情况或许是,在合成的高温高压下, LiH 首先发生分解,生成新生态的 Li 和 H。前者是一种比 Mg 更为有效的触媒,它与六方氮化硼反应生成一种 Li_3BN_2 的 W 相^[3]。后者提高了反应腔中所形成的溶媒熔体对六方氮化硼的溶解能力,因而为析出更多的立方氮化硼准备了条件。我们曾单独用 LiH 和六方氮化硼配料进行合成反应。从反应物的 X 光衍射图谱上看到了强的立方氮化硼谱线,其中还出现有 $\text{Li}_3\text{BN}_2(\text{W})$ 的标识谱线。因此我们认为,在合成过程中, LiH 因分解而生成的 Li 和 Mg 一同起着一种复合触媒作用。至于所放出的活性氢,估计它的参与更有助于中间化合物的形成。在立方氮化硼晶体的成核和长大过程中,活性氢还可能有下列作用: 1. 作为强的还原剂,减少了反应腔中某些有害的氧化物杂质的含量,降低了立方氮化硼晶体的非自发成核率; 2. 作为猛烈反应放出的气体,对反应腔中的溶媒熔体在一定程度上有使之均匀化的作用,促进了其中的氮硼离子或离子集团向生长着的立方氮化硼晶体扩散沉积; 3. 作为一种良好的保护气氛,能阻止外部的有害气体进入反应腔,并且改善了腔内的温度和压力分布,为晶体的持续生长提供了更为有利的稳定条件。LiH 具有的这种触媒和触媒促进剂的作用,可能是导致上述合成结果的重要原因。

本试验承上海硅酸盐化学与工学研究所金刚石研究小组大力支持与协助,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 久高克也,今野熙,的场敏夫,工业化学, 69 (1966), 365.
- [2] R. C. DeVries, J. F. Fleischer, *J. Crystal Growth*, 13/14 (1972), 88.
- [3] R. C. DeVries, J. F. Fleischer, *Mater. Res. Bull.*, 4 (1969), 433.

THE SYNTHESIS OF CUBIC BORON NITRIDE UNDER HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

SZECHUAN CUBIC BORON NITRIDE CO-OP. GROUP

ABSTRACT

With LiH as additive and Mg/Mg₃N₂ as catalyst hexagonal boron nitride is transformed into the cubic form, pressure and temperature being maintained at 55—64 Kb and 1700—2100°C respectively. The structure and related properties of crystals thus obtained are identified and tested. Microscopic examination of impurities, defects, growth centers and steps on crystal surfaces indicates that this cubic BN possesses the common features of crystals grown under ordinary conditions. The results of the synthesis which depends closely upon the P-T condition, catalyst composition and catalyst assembly are analysed and discussed. The remarkable effect of the presence of a small amount of LiH in the catalyst on the grain growth is particularly described. Cubic BN crystals larger than 1 mm. have been obtained.