第9卷 第1期
1995年3月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 9, No. 1
Mar., 1995

不同六方氮化硼向立方氮化硼的转化行为*

周艳平 阎学伟 杜森林 马贤锋 崔硕景 赵 伟

(中国科学院长春应用化学研究所,长春 130022)

摘要 利用X射线衍射法分析了7种六方氮化硼原料的结晶度、晶粒度和晶格常数,研究了高温高压下六方氮化硼(hBN)向立方氮化硼(cBN)的转化行为和转化率。结果表明,结晶度高和晶粒度细的六方氮化硼易于转化,有利于cBN的成核。

关键词 六方氮化硼 立方氮化硼 转化 结晶度 晶粒度

中图法分类号 O613.810.4

1 引 言

自从Wentorf[1]首次合成cBN以来,各国研究者们开创了多种合成cBN的方法[2~5],并在cBN形成机理方面做了大量的研究[7~9]。cBN的高压合成同hBN原料有着密切的关系,其在转化过程中的行为与影响一直是许多科学家关注的问题[10~14]。目前研究工作多集中在cBN的晶体生长方面,而在制备微晶烧结体和透明烧结体方面对hBN原料的影响作用还缺乏认识。为了获得高硬度高韧性高热导率的cBN致密烧结体,多采用以hBN为原料添加少量触媒同时转化烧结的制备方法[15~17],要求添加的触媒量应尽可能的少,并达到尽可能高的转化率,因此在转化烧结过程中,不同hBN原料将对cBN的成核与hBN的转化有着重要的影响。本文分析了不同hBN原料的结构状况,研究了hBN向cBN转化的行为,初步探讨了hBN原料在cBN成核机理方面的作用,为进一步实现hBN的转化烧结提供必要的根据。

2 实 验

2.1 高压装置

采用DS-029C型6×8MN六面顶超高压装置,管状石墨坩埚为发热体,以叶蜡石为密封和传压介质。高压下用Pt·30%Rh-Pt·6%Rh热电偶测温;室温下用Bi、Tl和Ba的固定相变点标定压力[18]。

2.2 原料

选取7种合成条件不同的hBN作为原料。M1样品是德国产高纯无定形氮化硼,M2、M3、M4是丹东化工研究所生产的不同种类的hBN,M5是俄罗斯用自燃烧法合成的,M6是

* 国家自然科学基金资助重点课题:29331024。
1994年7月13日收到原稿,同年9月15日收到修改稿。

日本昭和电工出产的，M7是日本电气化学工业株式会社出产的hBN。

2.3 hBN-cBN混合物标准样品的配制

准确称取hBN和cBN微粉(本实验室产，粒度<10μm，纯度>99%)，按cBN所含比例为95%、90%、80%、70%、50%、25%、10%、5%配制标准样品。研磨样品使hBN和cBN充分混合均匀，利用XRD定量分析了cBN(111)峰和hBN(002)峰的积分强度之比与cBN和hBN的重量分数之比成线性关系。

2.4 高压下hBN向cBN的转化

hBN预处理后与Li基氮化物触媒以15∶1的比例充分混合，成型后按图1组装。在4.6GPa、1600℃和加热时间为10分钟合成的样品粉碎后，经XRD分析为转化率不同的hBN-cBN混合物。

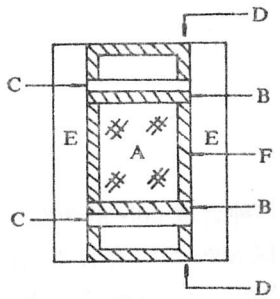

图1 高压组装图

A. 样 品，B. 石墨片，C. 钛 片，
D. 导电图，E. 叶蜡石，F. 石墨管

Fig. 1 Schematic diagram of high pressure cell

A. Sample area, B. Graphite disc, C. Titanium disc,
D. Conductive ring, E. Pyrophyllite,
F. Graphite heater sleeve

2.5 XRD分析

使用日本理学D/max-ⅡB型X射线衍射仪进行分析。采用Cu靶 K_α 射线，Ni滤片收集，单晶硅作内标，扫描速度为每分钟(1/2)°2θ角，扫描范围为20°～65°2θ角。

3 结果与讨论

3.1 hBN-cBN混合物标准样品的XRD定量分析标准曲线

根据XRD定量分析基本原理，有

$$I_{ij}=\frac{K_{ij}X_J}{\rho_J\cdot\bar{\mu}^*}$$

其中：I_{ij}是混合物中J组分的第i条谱线的强度；K_{ij}取决于J组分的性质和仪器的几何结构；X_J是混合物中J组分的重量分数；ρ_J是J组分的密度；$\bar{\mu}^*$是由几种组分组成的样品的质量吸收系数。

hBN和cBN是BN的多晶型结构，二者及混合物整体的吸收本领相同，即$\mu^*_{cBN}=\mu^*_{hBN}=\bar{\mu}^*$，因此得到

$$\frac{I^{(111)}_{cBN}}{I^{(002)}_{hBN}}=K\cdot\frac{X_{cBN}}{X_{hBN}}$$

其中：$I^{(111)}_{cBN}/I^{(002)}_{hBN}$是cBN(111)峰和hBN(002)峰积分强度之比。

根据hBN-cBN混合物标准样品的XRD图谱(图2)，得到$I^{(111)}_{cBN}/I^{(002)}_{hBN}$和$X_{cBN}/X_{hBN}$的三次实验平均结果(表1)，绘制XRD定量分析标准曲线(图3)。$I^{(111)}_{cBN}/I^{(002)}_{hBN}$与$X_{cBN}/X_{hBN}$成线

性关系。

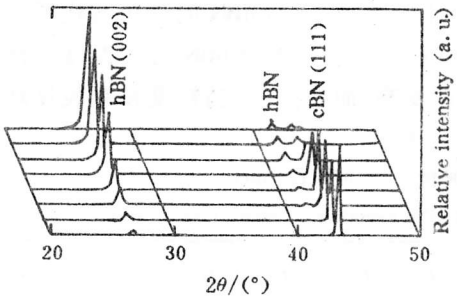

图 2　hBN-cBN 标准样品的 X 射线粉末衍射图

Fig. 2　X-ray powder diffraction pattern of hBN-cBN standard samples

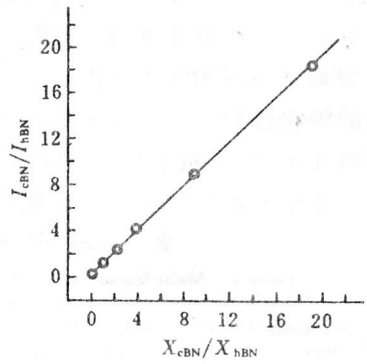

图 3　hBN-cBN 样品 XED 定量分析标准曲线

Fig. 3　Standard curve of ingretial peak intensity vs component concentration

表 1　hBN-cBN 标准样品的 XRD 定量分析结果

Table 1　The experimental data of hBN-cBN standard samples

cBN %	95%	90%	80%	70%	50%	25%	10%	5%
X_{cBN}/X_{hBN}	19.00	9.00	4.00	2.33	1.00	0.33	0.11	0.05
$I_{cBN}^{(111)}/I_{hBN}^{(002)}$	18.23	8.68	4.19	2.25	1.00	0.22	0.09	0.04

3.2　不同 hBN 原料的 XRD 分析

hBN 的理想晶体结构是 B 和 N 原子相间组成的六角网状平面沿 c 轴方向按 $c/2$ 交替重复排列而成，而实际晶体结构是网状平面彼此之间形成大致的平行堆积，并且相对于 c 轴呈现出一定的无序偏转，未能实现三维有序的规则原子排列。来源和合成条件不同的 hBN 结构差异很大，从高度三维有序到二维或无序结构都存在。图 4 是 7 种不同 hBN 原料的 XRD 分析图谱。图 4(1)展示出所有峰的线条都呈无规则的毛刺状弥漫，没有 hBN 特定的峰形，而在(002)峰位置处呈现宽而鼓包状峰的为无定形 BN。图 4(2)中只出现了(002)、(004)和(10)峰，(100)与(101)峰未分开，(102)峰没有出现，而且(002)峰较宽，呈现出典型的乱层结构 hBN 的特征。图 4(3)～(4)为部分三维有序化的 hBN，以(100)与(101)峰未完全分开为其特征。(100)与(101)峰分开程度的不同以及其它峰形出现的相对强弱，表现了 hBN 结晶化程度的不同，分开程度越大，出现的峰形越强，则结晶化程度越高。图 4(5)～(7)中所有线条都清晰，(100)与(101)峰完全分开，(102)峰很强，为完全三维有序化的 hBN 的特征。

hBN 的晶格常数 a 和 c、层间距 $d_{(002)}$值、石墨化指数 $G.I$ 值[19]、沿 c 轴方向的平行六角网层面的平均堆积高度 L_c 和垂直于 c 轴方向的六角网层面的平均直径 L_a 均被计算，结果列于表 2。d_{002}值和 $G.I=\text{Area}[(100)+(101)]/\text{Area}(102)$反映了 hBN 的结晶度。由图 4 可知样品 M6 的(100)与(101)峰完全分开，(102)峰相对强度较高，且峰形对称，计算得到的

$G.I$ 值为 1.0，表明 M6 为完全结晶的 hBN。当 Scherrer 公式 $L=K\lambda/(B^2-B_i^2)^{1/2}\cdot\cos\theta$（$B_i$ 为 Si 标最强峰半高宽，B 为衍射峰半高宽）中 $K=0.9$ 时得到 L_c；$K=1.84$ 时得到 L_a，作为晶粒度参量。L_a/L_c 值几乎为一常数，很明显 hBN 是片状晶粒以无规则的堆积排列聚集形成 hBN 颗粒。不同 hBN 的 a 值变化不大，c 值有很大差异，说明 hBN 的六角网状平面在 c 轴方向的堆垛排列无序化程度造成 hBN 的结构差异很大。随着 hBN 合成温度的增加，hBN 原料在 d_{002} 值呈减小趋势，(002)峰的半高宽变窄，而结晶度、晶粒度和颗粒度增大，hBN 的三维有序化程度提高，与文献[13]的结论一致。

表 2 7 种 hBN 原料的主要特性 （长度单位：nm）

Table 2 Main feature of the seven types of hBN materials (length unit in nm)

Sample	Synthesis temp.	Purification	B_2O_3 content	Partical size	d_{002}	$G.I$	L_c	La	La/L_c	a	c
M1	—	high purity	<0.10%	—	—	—	—	—	—	—	—
M2	1000℃	98%	0.48%	<1500	0.3358	—	12.41	26.42	2.1289	0.2171	0.6716
M3	1500℃	98%	0.48%	<1500	0.3343	6.135	28.36	60.31	2.1266	0.2173	0.6686
M4	1800℃	98%	0.44%	<6000	0.3351	3.035	20.83	44.32	2.1277	0.2174	0.6701
M5	SHS	98%	<0.10%	<5000	0.3328	1.283	38.50	81.88	2.1268	0.2172	0.6657
M6	>1900℃	99%	0.08%	<4000	0.3330	1.000	31.46	66.92	2.1271	0.2174	0.6666
M7	1900℃	99%	0.10%	<5000	0.3337	1.336	35.46	75.43	2.1272	0.2174	0.6675

3.3 hBN 向 cBN 的转化

从不同 hBN 原料出发合成了具有不同转化率的 cBN，利用 XRD 分析了 hBN 向 cBN 的转化，见图 5。在 XRD 图谱上出现了 hBN 到 cBN 的相转变，以 d 值为 0.209 和 0.180nm 的两个衍射峰为标志。由于 hBN 向 cBN 转化的行为不同，峰强度差异很大。图 5 中从上到下的衍射图表明，hBN 的(002)峰强度呈降低趋势，而 cBN 的(111)峰强度则增加，且随着 cBN(111)峰与 hBN(002)峰的强度比的增加，hBN 向 cBN 转化的越多。

与标准曲线图 3 对照，在相同实验条件下，原料不同，生成 cBN 的转化率也不同，结果列于表 3。M1 样品不发生转化，M2 样品转化极少，其余样品均有一定程度的转化，而 M4 和 M6 的转化率可达 50%左右。

表 3 不同 hBN 原料向 cBN 的转化率

Table 3 Conversion rate of hBN to cBN

sample	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
$I_{cBN}^{(111)}$	—	106	745	5175	4032	4649	4208
$I_{hBN}^{(002)}$	—	12530	10012	4926	12210	5634	9072
$I_{cBN}^{(111)}/I_{hBN}^{(002)}$	—	0.008	0.074	1.050	0.330	0.825	0.464
X_{cBN}/X_{hBN}	—	0.008	0.074	1.050	0.330	0.825	0.464
$cBN\%=\frac{X_c/X_h}{1+X_c/X_h}$	0	0.8%	6.9%	51.2%	24.8%	45.2%	31.7%

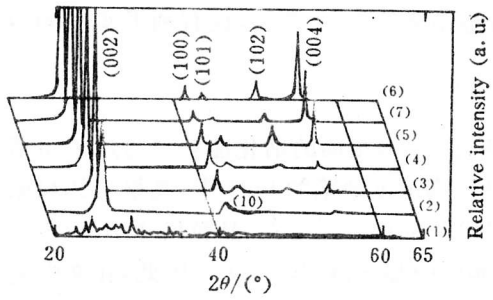

图 4　7 种不同 hBN 样品的 X 射线粉末衍射图
((1)～(5)分别是 M1～M5 样品，
(6)是 M7，(7)是 M6 样品)

Fig. 4　X-ray powder diffraction pattern
of hBN samples
((1)～(5) is M1～M5 sample respectively;
(6) is M7; (7) is M6)

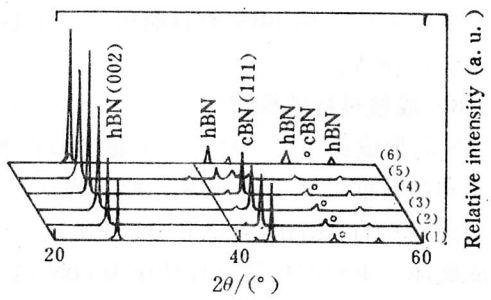

图 5　在 4.6GPa 和 1600℃经过 10 分钟合成的
hBN-cBN 样品的 X 射线粉末衍射图

Fig. 5　X-ray powder diffraction pattern
of samples synthesized
under 4.6GPa and 1600℃ for 10min
((1)M4, (2)M6, (3)M7, (4)M5,
(5)M3, (6)M2)

3.4　不同 hBN 原料对 hBN-cBN 转化的影响

hBN 原料的纯度特别是 hBN 中氧含量对转化率有着直接的影响。在本实验中，hBN 样品的纯度相近，国外 hBN 产品含氧量均较低，国内丹东产的 hBN 产品中含氧量稍高一点。因此在纯度和含氧量对 hBN 转化不造成影响的前提下，观测了 hBN 的内在结构对转化率的影响。

不同 hBN 原料的结构参数差异很大，向 cBN 转化的行为和转化率不同。比较表 2 和表 3 所得的结果可知，结晶度高和晶粒度细的 hBN 易于转化为 cBN，转化率较高。

无定形 M1 样品根本不发生转化，与文献[13]报导一致，但与 Sumiya[11]的结论不一致，Sumiya 发现无定形 BN 在大约 7.0GPa 和 1070K 以上的条件下无触媒存在时能转化为 cBN，我们没有发现无定形 BN 的转化可能是由于压力低于 7.0GPa，在本实验 4.6GPa 压力下无定形 hBN 不转化为 cBN。乱层结构 hBN 的(B,N)六角网层沿 c 轴随意分布，当在 6～9GPa 高压[20]下合成 cBN 时首先要经过乱层结构到类石墨结构的有序化过程，并且由这一中间相生成的多少来决定它的转化率，本实验所用压力低于 6GPa，M2 样品不能实现此有序化过程，因此转化率极少。M3 样品的转化率较低是由于 $G.I$ 值较大和生产 hBN 时所用三聚氰铵在后处理时灼烧时间短，合成温度较低，致使未能完全除去而残留在 hBN 中的碳较多。

结晶度高的 hBN 转化为 cBN 的转化率高，这已为许多实验[21,22]所支持。在 $G.I \leqslant 3$ 的 hBN 中，转化率随着晶粒度(L_a、L_c)的减少而增加。M4 样品晶粒度最小，M6 与 M7 次之，M5 最大，所以 M4 的转化率最大，M5 的最小。晶粒度细的 hBN 有利于向 cBN 转化，与 Wakatsuki[10]的结论一致。M4 样品的转化率最高，除了晶粒度最小外，比较表 2 中的 c 值，发现 M4 样品的 c 值为 0.6701 nm，大于其余样品的 c 值，与福长修[23]的实验结果一致。福长修用 c 值在 0.6700～0.6800 nm 间的热解氮化硼作原料，在合适的温度压力下，得到转

化率为100%粒径较大的单一透明烧结体。所以，采用结晶度好($G.I \leqslant 3$)，微晶粒度小和 c 值大于 0.6700 nm 的 hBN 原料能得到适于制备烧结体的 cBN 微晶，也有利于实现 hBN 的直接转化烧结。

3.5 cBN 成核过程的探讨

cBN 的形成经由一个破坏—重建类似扩散的过程[10]，很高的活化能势垒通过采用结晶度差和晶粒度尺寸小的 hBN 原料被降低，在显出高浓度缺陷的 hBN 中，晶格破坏和原子移动是容易的。据此，无定形 M1 和乱层结构 M2 样品的结晶度差，晶粒尺寸小，应该容易完成破坏—重建的扩散过程转化为 cBN，在本实验中却未得到此结果。因此，在文中实验条件下，单纯的破坏—重建扩散过程可能不完全是 hBN 向 cBN 的相变过程。

结晶度高的 hBN 向 cBN 较容易转化，转化率高，说明 hBN 有可能通过二维成核的直接转化过程[22]得以实验。hBN 到 cBN 的相变过程经过液相—触媒的两相转变过程所得到的相才是平衡的相[24]。hBN 的六角网状平面在触媒的催化作用下直接转化，两个相对的顶点原子向下弯曲，形成 cBN 的正方形晶面，完成二维成核的直接转化生长过程。本实验不同 hBN 原料得到较为均一粒径的 cBN，生长方面可近似看作相同，成核过程成为主要因素。

M4 样品的结晶度较好晶粒度较小，层间距大层间结合力较弱，易于被熔融的触媒以较快的速度浸润，六角网状平面与触媒反应形成中间过渡态，使 cBN 成核以较快的速度进行，转化率较高，但是 hBN 比表面大阻碍了触媒进一步浸润，抑制了 cBN 的生长。考虑热力学因素即晶核生成功 A 和动力学因素即晶体生长活化能 E 依赖于触媒-hBN 熔体的粘滞力，均影响晶核的生成速度[25]。

$$J = J_0\exp(-A/KT)\exp(-E/KT) = J_0\exp(-A_{\text{effective}}/\mathrm{KT})$$

式中：$A_{\text{effective}} = A + E$ 为平均有效晶核生成功。因为 $A \gg E$，因此可假定 $A_{\text{effective}} \approx A$，

$$A = \sigma^3/(\rho \cdot \Delta\mu_T^2)^2$$

式中：σ 为 cBN 核与粘滞熔体的界面能；ρ 为 cBN 的密度；$\Delta\mu_T^2$ 为 hBN 和 cBN 的化学势差。因此，晶核的生成速度即转化率随 cBN 核与粘滞熔体的界面能成反比，比表面越大，生成晶核越快。

4 结 论

hBN 向 cBN 的转化依赖于触媒的催化作用，不同的触媒体系会得到不同的结论。合成温度和压力不同也会带来差异，温度的降低压力的升高有利于晶核与粘滞熔体的界面能的减小，加快成核过程，而 hBN 原料本身的复杂性也会使问题复杂化。本实验在 Li 基氮化物触媒参与下，在一定温压条件下研究了原料的内在结构对转化的影响，得到结晶度 $G.I \leqslant 3$，微晶粒度小，晶格常数 c 值大于 0.67nm，纯度大于 98%的 hBN 原料利于向 cBN 转化。hBN 向 cBN 的转化是各种条件的综合结果，系统的转化烧结研究还有待于进一步进行。

对赵廷河、谢云芬、朱艺兵、韩平在工作中的帮助，特此致谢！

参　考　文　献

1 Wentorf R H. J Chem Phys, 1957, 26:96

2 Bundy F P, Wentorf R H Jr. J Chem Phys, 1963, 38:1144

3 Endo T, Fukunaga O, Iwata M. J Mater Sci, 1981, 16:2227

4 Yazu S, Sumiya H, Degawa J. Eur Patent 0 220 462. 1986

5 Sawaoka A, Akashi T. Mater Res Soc Symp Proc, 1984,24:365

6 Lin P, Deshpandey C, Doerr H J. Thin Solid Films, 1987, 153:487

7 Vel L, Demazeau G, Etourneau J. Mater Sci Engin B, 1991, 10:149

8 崔硕景,马贤锋,阎学伟. 国际超硬材料研讨会论文集. 郑州,1993. 18

9 马贤锋,阎学伟,倪嘉缵. 高压物理学报,1988,2:264

10 Wakatsuki M, Ichinose K. In: Osugi Jiro ed. 4th Proc Int Conf High Pressure. Kyoto, Japan: Phys Chem Soc Jpn,1975. 441～445

11 Sumiya H. Iseki T, Onodera A. Mater Res Bull, 1983,18:1203

12 张相法,李　刚,王光祖. 第六届全国高压学术讨会文集. 烟台,1991. 16

13 邱淑蓁,李伯勋,张兴栋. 高压物理学报,1990, 4:29

14 张铁臣. 第三届全国高压学术讨论会文集. 长春,1987. 190

15 Sumiya H. Eur Patent 0 407 946. 1991

16 牧昌和. 日本公开特许公报,昭 61-31359,1986

17 Nobuhlro O, Shuji Y. Eur Patent 0 240 913. 1987

18 Llogd E C. NBS-SP-326,1971. 343

19 Thomas J, Weston N E, D'comnor T E. J Am Chem Soc, 1963,84:4619

20 Gladskaya I S, Kremkova C N, Slesarev V N. J Less-common Met, 1986,117:241

21 Endo T, Fukunaga O, Iwata M. J Mater Sci, 1979, 14:1375

22 Lorenz Helmar. J Mater Sci, 1988, 23:3254

23 福长修,赤石实,川崎卓,等. 日本公开特许公报,昭 63-260865,1988

24 Курдюмов А В. Порошковая Металлургия, 1973,(10):57

25 Шипило В В, Гамеза Л М, Смоляренко Э М. Порошковая Металлургия,1988,(1):73

CONVERSION BEHAVIOR OF VARIOUS HEXAGONAL BORON NITRIDE TO CUBIC BORON NITRIDE

Zhou Yanping, Yan Xuewei, Du Senlin,

Ma Xianfeng, Cui Shuojing, Zhao Wei

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun* 130022, *China*)

ABSTRACT Cubic boron nitride (cBN) is synthesized from seven kinds of the hexagonal boron nitride (hBN) under a pressure of 4. 6GPa and a temperature of 1600℃ with catalyst by using a cubic anvil press. The contrast to the standard curve is made in the present work, and the conversion yields of different kinds of hBN to cBN are measured by powder X-ray diffraction. The relative degree of three-dimensional order of various hBN raw materials is determined. Graphitization index (*G. I* value), crystalline grain size, and unit cell cell constants are calculated on data of

XRD, and their effects on the conversion yields of hBN to cBN investigated. The hBN with better crystallinity and smaller crystalline grain size shows higher conversion rate to cBN. On the phase transformation from hBN to cBN, we suggest a direct conversion with two-dimensional nucleation as a possible mechanism. The theoretical description based on the homogeneous nucleation mechanism yields resonable results according to the experimental data.

KEY WORDS hBN, cBN, conversion, crystallinity, crystalline grain size.