

三元过渡金属硼化物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的制备及其结构和性能研究

邹灿辉, 龙 莹, 郑 鑫, 张锦阳, 林华泰

(广东工业大学 机电工程学院, 广州 510006)

摘 要: 以高纯钨(Os)、钌(Ru)、硼(B)粉为原料, 在常温常压下采用机械化学法制备了三元过渡金属硼化物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 粉末, 并对合成的粉末进行无压烧结使其致密化。研究了机械化学法合成 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的反应过程、Ru 含量对 OsB_2 相结构的影响、合成粉末的热稳定性及烧结后块体材料的力学性能。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 粉末及块体的相成分、表面形貌和微观结构进行表征, 并通过维氏硬度计测得其烧结后块体材料的显微硬度。实验结果表明: 合成过程中生成了中间产物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_{1.1}$, 随着球磨时间的延长有少量 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 生成, 球磨 24 h 后合成粉末的主相为 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$, 继续球磨到 40 h, 粉末中相成分不再发生变化。当 $x \leq 0.1$ 时, 合成粉末的主相为六方结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$; 而当 $x \geq 0.15$ 时, 合成粉末的主相为正交结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 。经 1450°C (保温 1 h) 热处理后的粉末中有部分六方结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 向正交结构发生相变, 并生成了低硼化物 $(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{B}_3$ 。合成的 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 粉末经 1700°C 无压烧结后颗粒呈板条状, 其致密度均为 85% 左右, 在 0.49 N 载荷下测得其硬度分别 (27 ± 2) GPa 和 (21 ± 1) GPa。

关 键 词: 超硬材料; 机械化学法; 过渡金属硼化物; 固溶

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation, Microstructure and Property of Ternary Transition Metal Boride $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$

ZOU Can-Hui, LONG Ying, ZHENG Xin, ZHANG Jin-Yang, LIN Hua-Tai

(School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Ternary $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ powders were synthesized by using mechanical alloying (MA) technique with Os (Osmium), Ru (Ruthenium) and B (Boron) powders as raw materials. The synthesis process and effect of Ru content on phase composition, and thermal stability of the as-milled powders, and mechanical properties of the samples were studied. X-Ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were employed to study chemical composition and microstructure of the as-synthesized powders and the as-sintered bulk samples. Result showed that $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_{1.1}$ was formed as an intermediate product during the formation process of solid-state reaction of $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ from Os, Ru and B powders. After milled for 24 h, the main phase mixture powders were $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ which kept unchanged till milled for 40 h. When $x \leq 0.1$, the main phase of the mixture powders was ReB_2 -type $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ with hexagonal structure; when $x \geq 0.15$, the main phase of the as-milled powders was RuB_2 -type $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ with orthogonal structure. After heat treatment at 1450°C for 1 h, the ReB_2 -type $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ partially converted to the orthorhombic phase, while the structure of RuB_2 -type $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$

收稿日期: 2017-08-14; 收到修改稿日期: 2017-11-10

基金项目: 广东省引进创新创业团队(2013G061)

Innovative and Entrepreneurial Research Team of Guangdong Province(2013G061)

作者简介: 邹灿辉(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: 2212230893@qq.com

通讯作者: 龙 莹, 讲师. E-mail: longying0306@163.com

kept unchanged. The as-sintered OsB_2 and $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ samples by pressure-less sintering at 1700°C showed rod-like particles with small pores, the density of the two samples was about 85%, and the micro hardness under a load of 0.49 N was (27 ± 2) GPa and (21 ± 1) GPa, respectively.

Key words: super-hard materials; mechanical alloying; transition metal boride; solid solution

超硬材料具有高硬度、良好的耐磨性和化学稳定性,被广泛应用于机械制造、航天航空和汽车等众多领域^[1]。目前工业上广泛应用的超硬材料主要有金刚石和立方氮化硼^[2-3]。金刚石的热稳定性和化学稳定性较差,在空气中加热到 800°C 易被氧化且不能加工含铁类金属工件^[4];立方氮化硼的热稳定性和化学稳定性均优于金刚石,但这类材料的合成需要高温高压等条件^[5]。因此,迫切需要一种易于合成且稳定性较好的新型超硬材料来满足现代工业应用的需求。

近年来,科学工作者对新型超硬材料的研究主要包括以下两类:一类是由轻元素(氧、氮、碳和硼等)合成的化合物如 BC_x 、 NBC_x 和 B_6O 等^[6-8];另一类是由具有高价电子密度的过渡金属元素与轻元素形成的化合物,如 OsB_2 、 ReB_2 、 RuB_2 、 WB_4 、 TiC 、 IrN_2 和 PtN_2 等^[9-11]。其中,过渡金属硼化物因具有较高的硬度而备受关注^[12]。

钨(Os)是具有最高价电子密度和体积模量的过渡金属元素,对其硼化物的研究成为该方向的研究热点^[13-14]。据报道, OsB_2 是一种超不可压缩材料,其体积模量在 365~395 GPa 之间,非常接近金刚石(440 GPa)^[15]。但目前实验制备的 OsB_2 最高硬度为 37 GPa,低于 ReB_2 (45 GPa),可能是由于 OsB_2 的晶体结构中每一硼原子层中存在两层钨原子,所形成的金属键导致其硬度较低。因此, OsB_2 只是一种硬质而非超硬材料^[16-17]。

为了提高 OsB_2 硬度,可以在其中添加第三种元素,从而形成固溶强化^[18]。由于钌(Ru)在元素周期表中与钨(Os)处在同一族,原子半径相近且 RuB_2 与 OsB_2 有着相同的晶体结构,所以可与 OsB_2 形成固溶强化,提高其硬度^[19]。

合成过渡金属硼化物主要有以下三种方法:(1)直接反应烧结法;(2)电弧熔融法;(3)固态置换法。但这三种方法都需要消耗大量的能量^[20]。近年来 Orlovskaya 等^[21]和 Xie 等^[22]通过机械化学法,利用高能球磨机在常温常压下分别成功合成了 ReB_2 和 OsB_2 ,认为机械化学法是在常温常压下合成过渡金属硼化物的有效方法。本研究采用机械化学法合成 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 三元过渡金属硼化物粉末,并通过无压烧结对其进行致密化,研究了粉末合成过程、相成分和显微结构,以及块体材料的结构和硬度等,为

制备具有更高硬度的过渡金属硼化物提供实验和理论基础。

1 实验方法

研究采用的过渡金属钨粉(Os, 纯度 99.95%, 平均粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$)、钌粉(Ru, 纯度 99.99%, 平均粒径 $75\text{ }\mu\text{m}$)和非晶态硼粉(B, 纯度 99.5%, 平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$)由北京中金研新型材料科技有限公司提供。高能球磨机型号为 SPEX 8000M Mixer/Mill, USA, 其夹具转速为 875 r/min。整个实验过程,球料比为(质量比)4:1,钨粉与硼粉的摩尔比为 1:3,填充系数为 0.5。为了研究 Ru 含量对 OsB_2 结构的影响, Ru 的摩尔含量分别选取为 $x=0, 0.02, 0.1, 0.15, 0.2$ 和 0.3 。为了减少球磨过程中磨球和球磨罐对粉末的污染,磨球和球磨罐内壁上滚有之前实验的硼化钨粉末。为避免球磨过程中粉末氧化,使用硅胶(二氧化硅)垫圈对碳化钨球磨罐进行密封,整个装料与取样过程都在充满氩气的手套箱中进行。将混合后的 Os、Ru 和 B 粉装入有碳化钨磨球的球磨罐中,在高能球磨机上球磨 40 h,为了降低长时间球磨产生的高温对球磨机的影响,每球磨 1 h 停机 20 min。

为了研究三元过渡金属硼化物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 粉末的形成过程,每球磨 4 h 后对混合粉末取样,并对其成分和形态特征进行检测和分析。为研究合成粉末的热稳定性,取球磨 40 h 的粉末 1~2 g 置于氧化铝坩埚中,在 1450°C 充满氩气的管式炉中进行热处理实验,保温时间为 1 h,管式炉由中环实验电炉有限公司提供,型号为 SK-G08163。取球磨 40 h 后的 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 粉末各 3 g,预压成 $\phi 12\text{ mm}$ 的圆形小片,再经 250 MPa 冷等静压后,在 1700°C 充满氩气的无压气氛炉中进行烧结,保温时间为 90 min,无压气氛炉由中山凯旋真空技术工程有限公司提供,型号为 LHS-2。

采用 X 射线衍射(XRD, D8 ADVANCE, BRUCKER AXS, Germany)分析合成粉末和热处理后粉末的晶体结构;采用扫描电子显微镜(SEM, Nova NanoSEM430, FEI, USA)对粉末和块体材料的表面形貌进行表征;采用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20, FEI, USA)研究合成粉末的微观结构。通过阿基米德排水法和维氏硬度计分别测量烧结后块体

材料的致密度和显微硬度。

2 结果与讨论

图 1 是 $x=0.2$ 时, 不同球磨时间得到的 Os、Ru 和 B 混合粉末的 XRD 图谱。从图 1 可以看出, 随球磨时间的延长, Os 和 Ru 衍射峰强度逐渐减弱, 说明 Os 和 Ru 的含量逐渐减少; 球磨 4 h 后, 检测到少量 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_xB_{1.1}$ 衍射峰, 其衍射峰与 $\text{OsB}_{1.1}$ 的 PDF 卡片相对应(PDF#30-0879), 如图 1(a)和(b)所示。球磨初期合成的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_{1.1}$ 应该是 Os、Ru 和 B 粉固态反应形成的中间产物。Os 和 Ru 原子结构均是 P63/mmc 型六方晶体结构, B 原子扩散到 Os 和 Ru 的晶格中, 填充相应的间隙位置, 首先形成具有六方结构的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_{1.1}$ 相。

球磨 20 h 后, 混合粉末的 XRD 图谱中仍然存在 Os 和 Ru 的衍射峰; 球磨 24 h 后, 混合粉末的 XRD 图谱中 Os 和 Ru 的衍射峰完全消失, 并检测到 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 相, 如图 1(a)所示。生成的具有正交结构的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 固溶体衍射峰与正交结构的 OsB_2 的 PDF 卡片相匹配(PDF# 17-0370)。 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 相的衍射峰较宽, 表明其结晶度较低。球磨时间继续从 24 h 延长到 40 h, 合成粉末的 XRD 图谱没有明

显变化, 说明该体系在球磨 24 h 后的相成分不再发生变化。由于 Ru 在元素周期表中与 Os 处在同一族, 两者原子直径非常接近, 且 RuB_2 与 OsB_2 有着相同的晶体结构和相近晶格常数(如表 1), 所以球磨 4 h 后形成了 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_{1.1}$ 固溶体; 球磨 24 h 后, Ru 原子全部固溶到 OsB_2 的晶格当中, 形成 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 固溶体。

图 2(a)为合成的正交结构 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末表面形貌 SEM 照片, 由图可以看出, 球磨 40 h 的粉末出现了团聚现象, 粉末形状不规则且尺寸分布较宽。大部分团聚颗粒尺寸小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。对合成粉末颗粒进行了相应的元素分析, 发现存在 Os、Ru 和 B 元素, 且 Os 和 Ru 的原子比为 $\text{Os}:\text{Ru}=79.3:20.7$, 如图 2(b)所示, 这同 Os 粉与 Ru 粉初始的化学计量比几乎一致。

图 3 为 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末的 TEM 照片和电子衍射图谱, 由图可知, 合成的粉末颗粒由多个晶粒团聚而成, 其宽和长分别在 150 nm 和 300 nm 左右。将粉末置于乙醇中超声分散 2 min, 团聚体分解成粒径为 $0.1\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的小颗粒, 如图 3(a)和(b)所示。选区电子衍射光斑为多环结构, 表明颗粒为多晶态, 如图 3(c)所示。从图 3(d)可以观察到, 这些小颗粒是由 $5\sim10\text{ nm}$ 的晶粒组成。

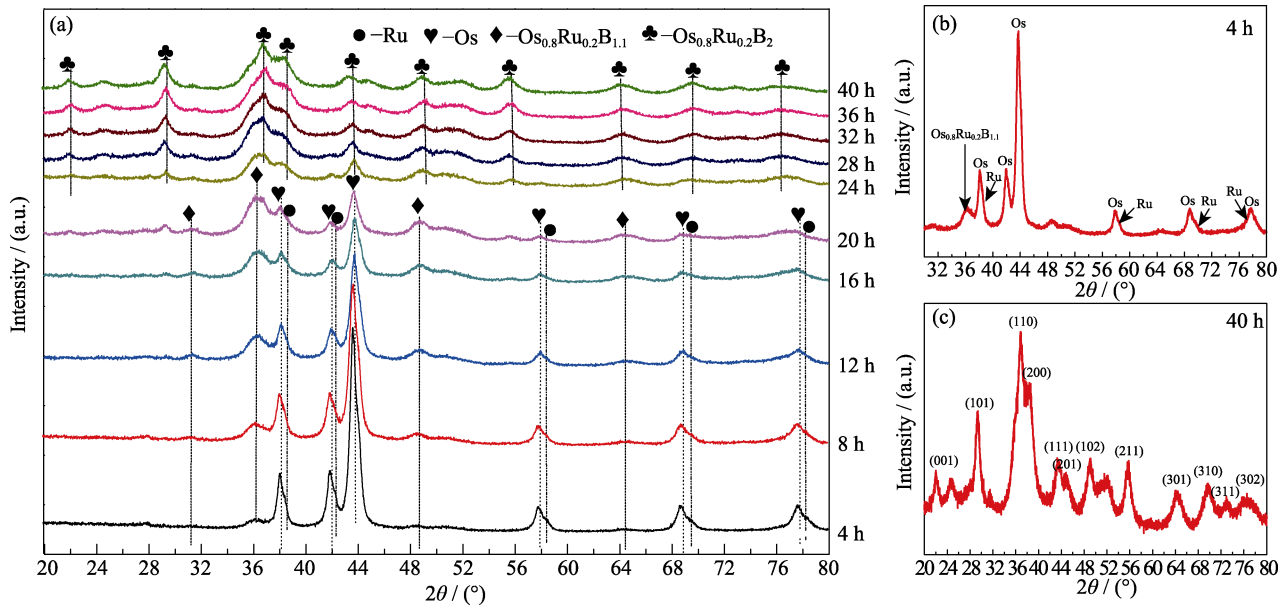


图 1 不同高能球磨时间得到的 Os-Ru-B 复合粉末的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of Os-Ru-B system after high energy ball milling for different time
(a) From 4 h to 40 h; (b) 4 h; (c) 40 h

表 1 正交结构 RuB_2 和 OsB_2 的晶格参数

Table 1 Lattice parameters of orthorhombic RuB_2 and OsB_2

Lattice parameters	a/nm	b/nm	c/nm
RuB_2 PDF#15-0213	0.46410	0.28630	0.40440
OsB_2 PDF#17-0370	0.46788	0.28693	0.40724

图 4 是 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末颗粒的 HRTEM 照片, 其(001)面和(110)面的条纹间距分别为 0.4074 nm 和 0.2444 nm , 进一步证实了 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 固溶体的正交结构特性, 与所报道的 OsB_2 晶格参数相符(PDF# 17-0370)。

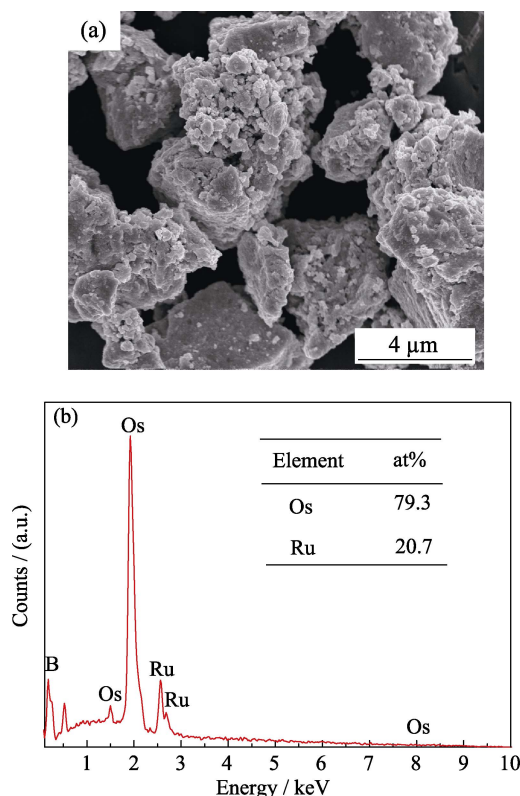


图 2 球磨 40 h 得到的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末颗粒的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig. 2 SEM image and EDS pattern of $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ powders produced by ball milling for 40 h

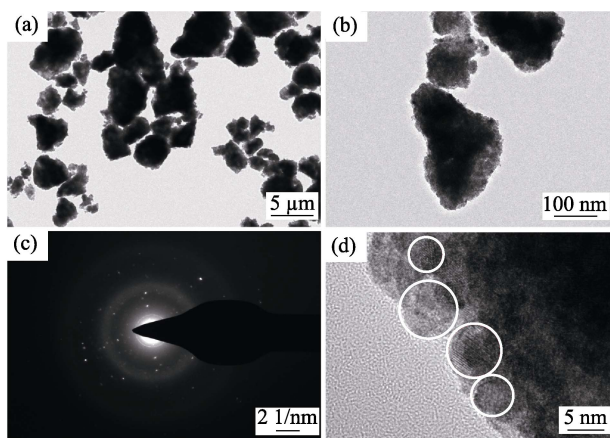


图 3 球磨 40 h 后生成的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末颗粒的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ powders produced by ball milling for 40 h

图 5 为不同 Ru 含量球磨 40 h 后 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ (即 $x=0, 0.02, 0.1, 0.15, 0.2$ 和 0.3) 粉末体系的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 当 $x=0, 0.02$ 和 0.1 时, 获得的最终球磨产物主相为六方结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$, 并含有极少量正交结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$; 当 x 增大至 $0.15, 0.2$ 和 0.3 时, 球磨产物主相为正交结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 。这表明 Ru 含量会影响最终球磨产物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的结构, 而且在 Ru 含量 $x=0.10\sim 0.15$ 间存在一个由六方结构向正交结构发生相变的临界值。

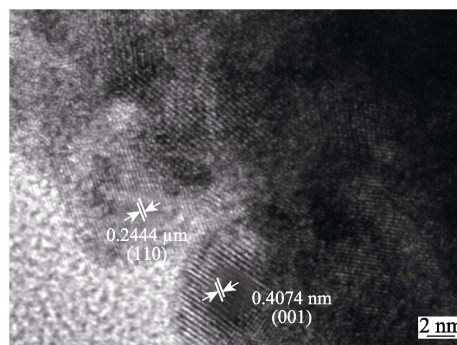


图 4 球磨 40 h 得到的 $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ 粉末颗粒的 HRTEM 照片
Fig. 4 HRTEM image of $\text{Os}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{B}_2$ powders produced by ball milling for 40 h

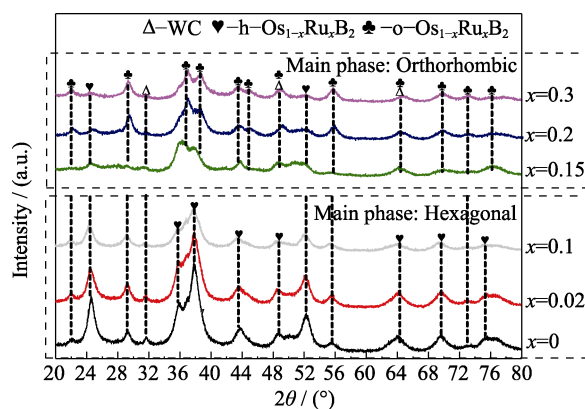


图 5 不同 Ru 含量, 球磨 40 h 后 Os-Ru-B 复合粉末的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of Os-Ru-B system with different contents of Ru after ball milling for 40 h

图 6 为球磨合成的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2$ 和 0.3) 粉末经 1450°C 热处理 1 h 后的 XRD 图谱, 从图中可以看到, 当 $x=0$ 和 0.1 时, 热处理后的粉末主相为六方结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 和正交结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的混合物; 当 $x=0.2$ 和 0.3 时, 热处理后粉末的主相为正交结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 相。这表明高温下部分六方结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 相转变为正交结构 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 相。并且, 热处理后的粉末中都检测到有 $(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{B}_3$ 相, 可能是因为在热处理过程中部分 B 粉的挥发所引起。因此, 在后续研究中, 对 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 复相陶瓷的烧结应充分考虑到 B 粉的高温挥发以及 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的热稳定性问题, 避免在烧结过程中生成 $(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{B}_3$ 相。

图 7 为球磨合成的 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 粉末, 经 1700°C 无压气氛烧结后的断面 SEM 照片, 从图中可以看出, 烧结后的块体材料颗粒多为板条状, 颗粒尺寸较大, 且有少量气孔存在。测得 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 致密度分别为 86% 和 84%, 而 Xie 等^[17] 通过放电等离子烧结 (SPS) 制备的 OsB_2 样品致密度为 73%。在 0.49 N 的载荷下分别测得 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$

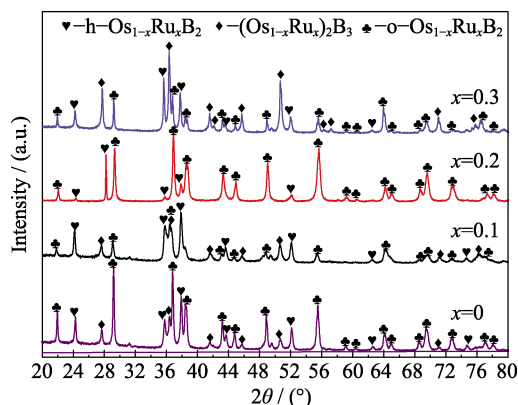


图 6 1450℃热处理后 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2$ 和 0.3) 粉末的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) powders after heat-treatment at 1450℃ for 1 h

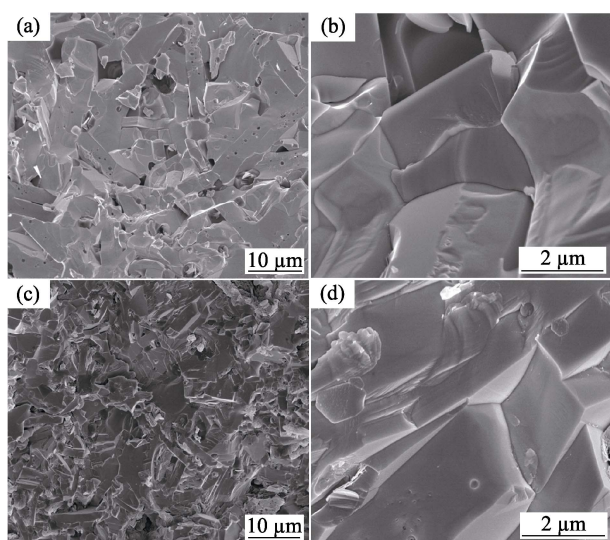


图 7 1700℃无压气氛烧结后 OsB_2 (a)-(b) 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ (c)-(d) 断面 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of fracture surface of the OsB_2 (a)-(b) and $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ (c)-(d) samples after pressureless sintering at 1700℃

块体材料的显微硬度值为 (27 ± 2) GPa 和 (21 ± 1) GPa, 这说明掺杂 Ru 元素不但没有起到固溶强化的作用, 反而降低了 OsB_2 的硬度。根据最大重叠原理可知, 成键电子的原子轨道重叠程度越高, 电子在两核间出现的概率密度也越大, 形成的共价键也越稳固, 而 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 中形成的 Ru-B 共价键, 其共价键成键电子的原子轨道重叠程度要低于 Os-B 共价键, 形成的共价键稳定性也低于 Os-B 共价键, 从而导致 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 块体材料的显微硬度低于 OsB_2 [18]。另外, 由图 5 可知, 当 Ru 含量 $x=0.15$ 时, 合成粉末的主相为正交结构 OsB_2 。由于正交结构 OsB_2 的硬度低于六方结构 OsB_2 [23], 所以结构改变也可能导致 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 硬度低于 OsB_2 , 具体原因有待进一步研究。虽然试验发现 Ru 掺杂未能提高 OsB_2 的硬

度, 但这对掺杂元素的选择和过渡金属硼化物的研究仍具有重要的意义。

3 结论

在常温常压下采用机械化学法, 以钌(Os)、钌(Ru)、硼(B)粉为原料, 成功合成 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 三元过渡金属硼化物粉末。B 原子扩散到 Os 和 Ru 的晶格中, 首先形成具有六方结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_{1.1}$, 球磨 24 h 后粉末的主相为 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$, 对其继续球磨至 40 h, 混合粉末中相成分未发生改变。合成 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 粉末时, Ru 的含量对最终产物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的结构存在一定影响: 当 $x=0, 0.02$ 和 0.1 时, 最终产物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的主相为六方结构, 其中含有极其少量正交结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$; 当 $x=0.15, 0.2$ 和 0.3 时, 获得的最终产物 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 的主相为正交结构。合成的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$ 粉末, 经 1450℃热处理后, 其结晶度有所提高, 四组样品(即 $x=0, 0.1, 0.2$ 和 0.3)主相均为正交结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$, 含有少量六方结构的 $\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x\text{B}_2$, 且生成了低硼化物 $(\text{Os}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{B}_3$ 。合成的 OsB_2 和 $\text{Os}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{B}_2$ 粉末经 1700℃烧结后, 颗粒为板条状且存在少量气孔, 在 0.49 N 的载荷下测得其硬度分别为 (27 ± 2) GPa 和 (21 ± 1) GPa。

参考文献:

- [1] YANG GUI, CHEN BAO-FENG. Predicted a novel high-pressure superhard boron nitride phase. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **598(11)**: 54–56.
- [2] TIAN YONG-JUN, XU BO, YU DONG-LI, *et al.* Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. *Nature*, 2013, **493(7432)**: 385–388.
- [3] LIU YANG-MING, LU MING-CHUN, ZHANG MIAO. First-principles study of a novel superhard sp^3 carbon allotrope. *Physics Letters A*, 2014, **378(45)**: 3326–3330.
- [4] JI ZONG-WEI, HU CHAO-HAO, WANG DIAN-HUI, *et al.* Mechanical properties and chemical bonding of the Os-B system: a first-principles study. *Acta Materialia*, 2012, **60(10)**: 4208–4217.
- [5] ZHANG XING-WANG, ZOU YUN-JUAN, YAN HUI, *et al.* Research progress of B-C-N superhard materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15(4)**: 578–583.
- [6] WEN YUAN, ZHUANG CHUN-QIANG, JIANG XUE, *et al.* Searching superhard cubic phases in ternary B-C-N phase diagram using first-principle calculations. *Diamond & Related Materials*, 2012, **27–28**: 14–18.
- [7] LI QUAN, CHEN WAN-JIN, XIA YANG, *et al.* Superhard phases of B_2O : an isoelectronic compound of diamond. *Diamond & Related Materials*, 2011, **20(4)**: 501–504.
- [8] MOSHTAGHIOUN MALMAL-B, CUMBRERA FRANCISCO-L, ORTIZ ANGEL-L, *et al.* Additive-free superhard B_4C with ultrafine-grained dense microstructure. *Journal of the European Ceramics Society*, 2014, **34(3)**: 841–848.
- [9] IVANOVSKII A L. Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d-5d metals from first principles: toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials. *Progress in*

- Materials Science*, 2012, **57**(1): 184–228.
- [10] CHEN XING-QIU, FU C L, KRCMMAR MAJA, *et al.* Electronic and structural origin of ultra-compressibility of 5d transition metal diborides MB₂ (M=W, Re, Os). *Physical Review Letters*, 2008, **100**(19): 196403–1–4.
- [11] KUMAR SANJAY, CHANDRA SHARAT, AMIRTHAPANDIAN SANKARAKUMAR, *et al.* Investigation of the high pressure synthesized osmium carbide by experimental and computational techniques. *Materials Research Express*, 2015, **2**(1): 1–8.
- [12] LEVINE JONATHAN-B, TOLBERT SARAH-H, KANER RICHARD-B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(22): 3519–3533.
- [13] HEBBACHE M, STUPAREVIC L, ZIVKOVIC D. A new superhard material: osmium diboride OsB₂. *Solid State Communications*, 2006, **139**(5): 227–231.
- [14] CUMBERLAND ROBERT-W, WEINBERGER MICHELLE-B, GILMAN JOHN-J, *et al.* Osmium diboride, an ultra-incompressible, hard material. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(20): 7264–7265.
- [15] REN FENG-ZHU, WANG YUAN-XU, LO V C. Pressure induced structural phase transition of OsB₂: first-principles calculations. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, **183**(4): 915–919.
- [16] YANG JUN, SUN HONG, CHEN CHANG-FENG, *et al.* Is osmium diboride an ultra-hard material? *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(23): 7200–7201.
- [17] XIE ZHI-LIN, LUGOVY MYKOLA, ORLOVSKAYA NINA, *et al.* Hexagonal OsB₂: sintering, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compound*, 2015, **634**: 168–178.
- [18] WEINBERGER MICHELLE-B, LEVINE JONATHAN-B, CHUNG HSIU-YING, *et al.* Incompressibility and hardness of solid solution transition metal diborides: Os_{1-x}Ru_xB₂. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(9): 1915–1921.
- [19] CHIODO SANDRO-G, GOTSIS H J, RUSSO NINO, *et al.* OsB₂ and RuB₂, ultra-incompressible, hard materials: first-principles electronic structure calculations. *Chemical Physics Letters*, 2006, **425**(4/5/6): 311–314.
- [20] DU YI-LIN, ZHANG KUN-HUA, GUAN WEI-MING *et al.* Experimental development status and trend of transition metal boride. *Precious Metals*, 2014, **35**(2): 83–88.
- [21] ORLOVSKAYA NINA, XIE ZHI-LIN. Mechanochemical synthesis of ReB₂ powder. *Materials Research Society*, 2011, **26**(21): 2772–2779.
- [22] XIE ZHI-LIN, GRAULE MORITZ, ORLOVSKAYA NINA, *et al.* Novel high pressure hexagonal OsB₂ by mechanochemistry. *Journal of Solid State Chemistry*, 2014, **215**(2): 16–21.
- [23] LONG YING, ZOU CAN-HUI, ZHENG XIN, *et al.* Effects of Re addition on phase stability and mechanical properties of hexagonal OsB₂. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **101**(1): 151–158.