



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201932414 A

(43) 公開日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 16 日

---

(21) 申請案號：107139555 (22) 申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 07 日

(51) Int. Cl. : C01B35/04 (2006.01) C04B35/58 (2006.01)

(30) 優先權：2017/11/08 美國 62/583,316

(71) 申請人：加州大學董事會 (美國) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA  
(US)

美國

(72) 發明人：塗納 克里斯多 TURNER, CHRISTOPHER L. (US)；卡納 理查 KANER,  
RICHARD B. (US)；阿科波夫 喬治 AKOPOV, GEORGIY (US)；楊 麥克  
YEUNG, MICHAEL T. (US)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：12 共 121 頁

---

(54) 名稱

金屬硼化物及其用途

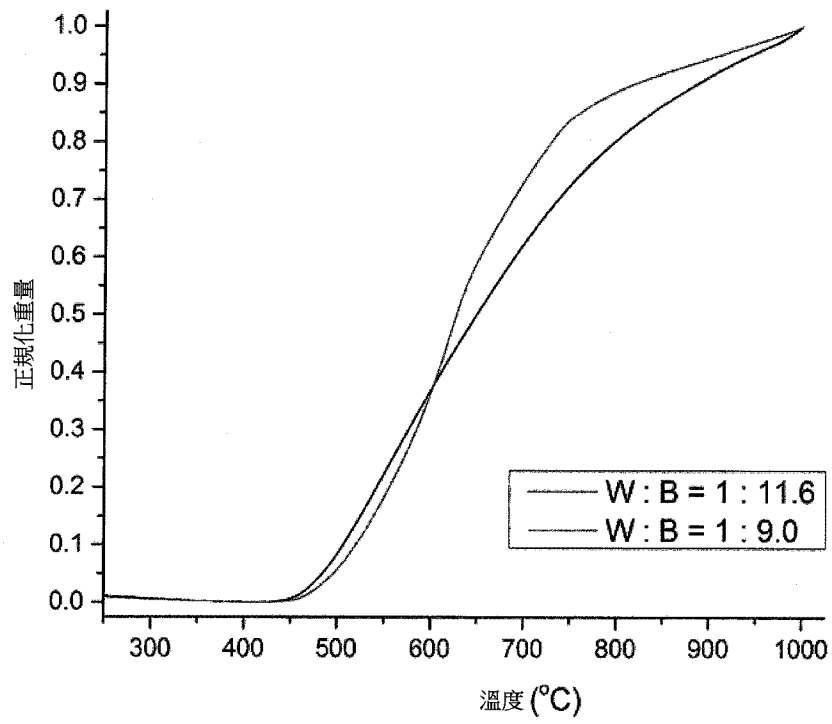
METAL BORIDES AND USES THEREOF

(57) 摘要

本文所揭示的是包含鎢硼化物以及混合過渡金屬硼化物的化合物、方法、以及工具。

Disclosed herein are compounds, methods, and tools which comprise tungsten borides and mixed transition metal borides.

指定代表圖：



【第9圖】

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

金屬硼化物及其用途

## 【英文發明名稱】

METAL BORIDES AND USES THEREOF

## 【技術領域】

相關申請案的參照

【0001】本申請案主張美國暫時申請案號62/583,316 (2017年11月8日申請)的利益，該申請案係以引用方式併入本文。

聯邦政府贊助計畫聲明

【0002】本發明係受到美國國家科學基金會(National Science Foundation)的獎勵，在美國政府的支援下(核准號碼0654431及1506860)製作出的。政府具有本發明的某些權利。

本發明有關包含鎢硼化物以及混合過渡金屬硼化物的化合物、方法、以及工具。

## 【先前技術】

【0003】在許多製造過程中，材料必須切割、成型、或鑽孔且彼等表面必須經耐磨塗層保護。在傳統上，鑽石

為此等應用的首選材料，基於其優越的機械性質，例如，硬度 >70 GPa。然而，鑽石在自然界係罕見地且基於需要高溫及高壓條件之組合，係難以人工合成的。因而鑽石的工業應用通常因成本而受限。此外，基於鑽石在材料表面的石墨化以及易脆碳化物的形成，就鐵合金的高速切割而言，鑽石並非好的選擇。由於金屬硼化物之合乎需要的性質以及較大的合成可達成性，彼等可為鑽石之有吸引力的替代物。

#### 【發明內容】

【0004】本文所記述的是製備複合材基體的方法，其包含：

將足量的W與一定量之B以及任意的M併合，而產生複合材基體，其中B相對於W及M的比例係小於12當量的B相對於1當量W及M；且

該複合材基體包含：



其中：

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈿(Ru)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、釷(Y)、銱(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁

(A1)；且

x係0至0.999。

**【0005】** 本文所揭示的是製造熱力學上安定的四硼化鎢複合材基體的方法，該方法包含：

- a) 將硼(B)及鎢(W)的混合物加入一壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係4至11.9當量之硼相對於1當量之鎢；
- b) 壓縮該混合物而產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 將該經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及
- e) 將反應容器加熱到約1200°C至約2200°C之間的溫度，而生成熱力學上安定的WB<sub>4</sub>複合材基體。

**【0006】** 本文所揭示的一種工具，其包含藉由本文所記述之方法所製造的複合材基體。

以引用方式併入

**【0007】** 本說明書所提及所有出版物、專利、以及專利申請案係以引用方式併入本文中，其程度正如同各個個別出版物、專利、或專利申請案被特定且個別指出為併入參考文件。

### **【圖式簡單說明】**

**【0008】** 本發明之各種態樣特定地闡述於附屬的申請專利範圍中。藉由參考闡述例示實施態樣(其中利用了本

發明之原理)之下文的詳細說明，以及附隨之圖式，可對於本發明之特徵及優點有較佳的瞭解，其中：

【0009】第1圖示X射線繞射技術所測得之 $WB_4$ 的晶體結構。

【0010】第2圖示各種硼含量之 $WB_x$ 的X射線粉末繞射圖。

【0011】第3圖示 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0012】第4圖示 $W_{1-x}Nb_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0013】第5圖示 $W_{1-x}V_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0014】第6圖示 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0015】第7圖示 $W_{1-x}Re_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0016】第8圖示 $W_{1-x}Cr_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0017】第9圖示空氣中之熱重分析測量得之用1：11.6以及1：9.0的W：B比例製備得之 $WB_4$ 的熱安定性。

【0018】第10圖示用W相對於B之比例1：11.6至1：4.5製備得之選定 $WB_x$ 試樣的SEM影像。

【0019】第11圖示用W相對於B之比例1：4.5製備得之選定 $WB_x$ 試樣的SEM影像及元素圖。

【0020】第12圖示 $W_{0.668}Ta_{0.332}B_4$ 合金的SEM影像及元素圖。

### 【實施方式】

發明之詳細說明

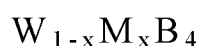
【0021】四硼化鎢可用作為用於切割或研磨之工具的

超硬質塗層。在某些情況下，四硼化鎢係用1當量鎢與12當量硼之比例的鎢及硼來製備。在如是情況下，硼相對於鎢之高比例可消除金屬副產物的生成，諸如單硼化鎢及二硼化鎢，彼等無法自四硼化鎢複合材(composite)分離。金屬副產物的存在對於複合材的機械性質有負面影響。此外，過多的硼亦可能有害且就工業設定(industrial setting)而言係高價的。

【0022】本文所記述的是製備複合材基體的方法，其包含：

將足量的W與一定量之B以及任意的M併合，而產生複合材基體，其中B相對於W及M的比例係小於12當量的B相對於1當量W及M；且

該複合材基體包含：



其中：

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈪(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、鉕(Y)、錒(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且

x係0至0.999。

【0023】在某些實施態樣中，該併合包含：i)將W、B

及任意的M混合產生混合物，ii)將該混合物轉移至反應容器內，以及iii)將該混合物加熱至足以誘發W、B、及任意的M之間之反應的溫度，而產生複合材基體。

**【0024】** 在某些實施態樣中，該反應係固態反應。於某些實施態樣中，至少有一個反應組分係部分熔化的。在某些實施態樣中，至少有一個反應組分係完全熔化的。於某些實施態樣中，在混合物轉移至反應容器後，但在加熱混合物之前，該反應容器進一步受制於惰性氣氛。於某些實施態樣中，自反應容器去除氧氣而產生惰性氣氛。

**【0025】** 於某些實施態樣中，對反應容器施予真空而產生惰性氣氛。於某些實施態樣中，以足以自反應容器去除至少99%氧氣的時間施予真空。於某些實施態樣中，施予真空至少10分鐘、20分鐘、30分鐘、或更長。於某些實施態樣中，用惰性氣體吹洗反應容器而產生惰性氣氛。在某些實施態樣中，惰性氣體包含氫、氮、或氬。於某些實施態樣中，反應容器進行了至少一個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器去除氧。

**【0026】** 於某些實施態樣中，混合物係加熱至1200°C至約2200°C之間的溫度。於某些實施態樣中，混合物係加熱至約1400°C、1500°C、1600°C、1700°C、1800°C、2000°C、2100°C、或約2200°C的溫度。在某些實施態樣中，混合物係加熱約15分鐘、90分鐘、120分鐘、180分鐘、240分鐘、360分鐘、或更長。於某些實施態樣中，混合物係藉由電弧爐進行加熱。於某些實施態樣中，電弧爐的反應

容器係在將混合物轉移至反應容器之後，但在加熱混合物之前，經受惰性氣氛。於某些實施態樣中，惰性氣氛係藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器或彼等之任何組合，而產生的。於某些實施態樣中，反應容器係任意經電絕緣的物質塗覆。在某些實施態樣中，至多有約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、或更少之反應容器表面任意經電絕緣物質塗覆。於某些實施態樣中，該絕緣物質包含六方氮化硼(h-BN)。於某些實施態樣中，混合物係加熱至液態溶液形成為止。

【0027】於某些實施態樣中，混合物係藉由感應爐進行加熱。於某些實施態樣中，感應爐係藉由電磁感應加熱。於某些實施態樣中，用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率及波長。於某些實施態樣中，混合物係藉由熱壓來加熱。於某些實施態樣中，混合物係藉由電漿火花燒結(plasma spark sintering)來加熱。於某些實施態樣中，反應容器係在將混合物轉移至反應容器之後，但在加熱混合物之前，經受惰性氣氛。於某些實施態樣中，惰性氣氛係藉由自反應容器移除氧與對反應容器施予真空或用惰性氣體吹洗反應容器的組合，而產生的。於某些實施態樣中，惰性氣體係高純度的氬。

【0028】於某些實施態樣中，M係至少一個選自下列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及銻(Re)。於某些實施態樣中，x係0.001至0.999。於某些實施態樣中，x係0.201至0.400。於某些實施態樣中，x係0.401

至0.600。於某些實施態樣中， $x$ 係0.601至0.800。於某些實施態樣中， $x$ 係0.801至0.999。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係小於5當量的B相對於1當量的W及M。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Re_xB_4$ 。

【0029】於某些實施態樣中， $x$ 係0。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約11.9至約9當量B相對於1當量W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約11.6、約11、約10.5、約10、約9.5、或約9當量的B相對於1當量的W。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $WB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：11.6之W相對於B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在450°C以下具有耐氧化性。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：10.5之W相對於B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：9.0之W相對於B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在465°C以下具有耐氧化性。

【0030】於某些實施態樣中，複合材基體具有4.0 g/cm<sup>3</sup>或以上的密度。於某些實施態樣中，該方法還產生了金屬副產物。於某些實施態樣中，該金屬副產物係二硼化鎢或單硼化鎢。於某些實施態樣中，相對複合材基體的百分比，金屬副產物係小於10%、5%、4%、3%、2%、

1%、0.5%、0.1%、0.05%、或0.01%。

【0031】本文所揭示的是製造熱力學上安定之四硼化鎢複合材基體的方法，該方法包含：

a) 將硼(B)及鎢(W)的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係4至11.9當量之硼相對於1當量之鎢；

b) 壓縮該混合物而產生經壓縮的粗製混合物；

c) 將該經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；

d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及

e) 將反應容器加熱到約1200°C至約2200°C之間的溫度，而生成熱力學上安定的WB<sub>4</sub>複合材基體。

【0032】於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐進行加熱。於某些實施態樣中，電弧爐電極包含石墨或鎢金屬。於某些實施態樣中，反應容器任意經電絕緣物質塗覆。於某些實施態樣中，至多有約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、或更少之反應容器表面任意經電絕緣物質塗覆。於某些實施態樣中，該絕緣材料包含六方氮化硼(h-BN)。於某些實施態樣中，該絕緣材料不含碳。於某些實施態樣中，經壓縮的混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極隔離。

【0033】於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小

於1000微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於100微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於50微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於10微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於1微米的顆粒或微晶體所組成。

**【0034】**於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐進行加熱。於某些實施態樣中，感應爐係藉由電磁感應加熱。於某些實施態樣中，用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率。於某些實施態樣中，混合物係藉由熱壓來加熱。於某些實施態樣中，混合物係藉由電漿火花燒結來加熱。於某些實施態樣中，反應容器係水冷卻的。於某些實施態樣中，反應容器係石墨襯裡的(graphite lined)。於某些實施態樣中，石墨係於反應容器內加熱。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與石墨襯裡的反應容器隔離。

**【0035】**於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於500微米的微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於200微米的微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於50微米的微晶體所組成。

於某些實施態樣中，複合材基體的密度係在約5.0

$\text{g/cm}^3$ 至約  $7.0 \text{ g/cm}^3$ 之間。於某些實施態樣中，複合材基體的密度係在約  $5.1 \text{ g/cm}^3$ 至約  $6.2 \text{ g/cm}^3$ 之間。

【0036】於某些實施態樣中，複合材基體係以 1：11.6之 W相對於 B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在  $450^\circ\text{C}$  以下具有耐氧化性。於某些實施態樣中，複合材基體係以 1：10.5之 W相對於 B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體係以 1：9.0之 W相對於 B之比例形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在  $465^\circ\text{C}$  以下具有耐氧化性。於某些實施態樣中，複合材基體具有  $4.0 \text{ g/cm}^3$ 或以上的密度。

【0037】本文所揭示的是製造式(II)之複合材基體的方法：



其中：

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈪(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、鈾(Y)、錒(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且

x係 0.001至 0.999；且

其中該方法包含：

a) 將硼、鎢、及 M的混合物添加至一壓縮室內，其

中硼相對於鎢及M的比例係3.5至5.0當量之硼相對於1當量之鎢及M；

- b) 壓縮該混合物而產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 將該經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及
- e) 將反應容器加熱到約1200°C至約2200°C之間的溫度，而生成式(II)之複合材基體。

【0038】於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐進行加熱。於某些實施態樣中，電弧爐電極係由石墨或鎢金屬所製成的。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極部分隔離。

【0039】於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於100微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於50微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於10微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於1微米的顆粒或微晶體所組成。

【0040】於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐進行加熱。於某些實施態樣中，感應爐係藉由電磁感應加熱。於某些實施態樣中，用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率。於某些實施態樣中，混合物係

藉由熱壓來加熱。於某些實施態樣中，混合物係藉由電漿火花燒結來加熱。於某些實施態樣中，反應容器係水冷卻的。於某些實施態樣中，反應容器係石墨襯裡的。於某些實施態樣中，射頻感應(radiofrequency induction)係調諧至碳，且石墨係於反應容器內加熱。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與石墨襯裡的反應容器隔離。

【0041】於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於100微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於50微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於10微米的顆粒或微晶體所組成。

【0042】於某些實施態樣中， $x$ 係0.001-0.200。於某些實施態樣中， $x$ 係0.201-0.400。於某些實施態樣中， $x$ 係0.401-0.600。於某些實施態樣中， $x$ 係0.601-0.800。於某些實施態樣中， $x$ 係0.801-0.999。

【0043】於某些實施態樣中， $M$ 示至少一個選自下列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及銼(Re)。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Re_xB_4$ 。

【0044】本文所揭示的是製造包含式(III)之複合材基體的方法：



其中式(III)之複合材基體及硼相對於複合材基體的百分比係至少95%，其中，

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈪(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、鉕(Y)、銱(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且

x係0至0.999；且

其中該方法包含：

- a) 將硼、鎢、以及任意的M之混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢及任意之M的比例係小於12.0當量之硼相對於1當量之鎢及任意的M；
- b) 壓縮該混合物而產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 用電絕緣體將反應容器的內部部分襯裡，而產生絕緣的反應容器，
- d) 將經壓縮的粗製產物添加至絕緣的反應容器內；
- e) 藉由對絕緣的反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗絕緣的反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；

f) 對經壓縮的粗製混合物進行電弧熔化直到有至少95%或更多的經壓縮粗製混合物熔化為止；以及

g) 將絕緣的反應容器冷卻，因而產生包含式(III)之複合材基體的複合材料。

【0045】於某些實施態樣中，複合材料還包含了金屬副產物，其中任意地，該金屬副產物相對於複合材基體的百分比係小於4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%、或0.01%。於某些實施態樣中，該金屬副產物係二硼化鎢或單硼化鎢。於某些實施態樣中，至多有約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、或更少之反應容器表面經電絕緣材料塗覆。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極部分隔離。於某些實施態樣中，絕緣材料包含六方氮化硼(h-BN)。

【0046】於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐或電漿電弧爐熔化。於某些實施態樣中，電弧爐電極係由石墨或鎢金屬製成的。於某些實施態樣中，反應容器係水冷卻的。於某些實施態樣中，反應容器的冷卻速率受到控制。於某些實施態樣中，令反應容器冷卻至周溫。

【0047】於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於100微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於123-133微米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於10微

米的顆粒或微晶體所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由粒徑小於1微米的顆粒或微晶體所組成。

【0048】於某些實施態樣中，反應容器係以惰性氣體吹洗，而產生惰性氣氛。於某些實施態樣中，惰性氣體包含氫、氮、或氬。於某些實施態樣中，反應容器係進行了至少一個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器去除氧。

【0049】於某些實施態樣中， $x$ 係0。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $WB_4$ 。於某些實施態樣中， $B$ 相對於 $W$ 之比例係約11.9至約9當量之 $B$ 相對於1當量之 $W$ 。於某些實施態樣中， $B$ 相對於 $W$ 的比例係約11.6、約11、約10.5、約10、約9.5、或約9當量之 $B$ 相對於1當量之 $W$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：11.6之 $W$ 相對於 $B$ 之比例所形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在 $450^\circ\text{C}$ 下具有耐氧化性。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：10.5之 $W$ 相對於 $B$ 之比例所形成的。於某些實施態樣中，複合材基體係以1：9.0之 $W$ 相對於 $B$ 之比例所形成的。於某些實施態樣中，複合材基體在 $465^\circ\text{C}$ 下具有耐氧化性。於某些實施態樣中，複合材基體具有 $4.0\text{ g/cm}^3$ 或以上的密度。

【0050】於某些實施態樣中， $x$ 係0.001至0.999。於某些實施態樣中， $x$ 係0.201至0.400。於某些實施態樣中， $x$ 係0.401至0.600。於某些實施態樣中， $x$ 係0.601至0.800。於某些實施態樣中， $x$ 係0.801至0.999。

【0051】於某些實施態樣中， $B$ 相對於 $W$ 及 $M$ 的比例

係小於 5 當量之 B 相對於 1 當量之 W 及 M。於某些實施態樣中，M 示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及錒 (Re)。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。

【0052】本文所揭示的是複合材基體，其包含式 (I) 之化合物：



其中：

W 示鎢；

B 示硼；

M 示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及錒 (Re)；且

x 係 0.001 至 0.999。

【0053】於某些實施態樣中，x 係 0.001-0.200。於某些實施態樣中，x 係 0.201-0.400。於某些實施態樣中，x 係 0.401-0.600。於某些實施態樣中，x 係 0.601-0.800。於某些實施態樣中，x 係 0.801-0.999。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。

於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。

【0054】本文所揭示的是藉由任何本文所揭示之方法製造的複合材基體。

【0055】本文所揭示的是包含藉由任何本文所揭示之方法製造的複合材基體的工具。

【0056】本文所記述的是製備複合材體的方法，其包含：將一定量的W與一定量的B及任意的M併合產生複合材基體，其中B相對於W及M的比例係小於12當量之B相對於1當量之W及M；且複合材基體包含： $W_{1-x}M_xB_4$ ，其中：W示鎢；B示硼；M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈷(Ru)、鈷(Hf)、鉭(Ta)、銻(Re)、鉕(Y)、銱(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且x係0至0.999。於某些實施態樣中，該方法還包含：i)將W、B、及任意的M混合產生一混合物，ii)將該混合物轉移至反應容器，以及iii)將該混合物加熱至足以誘發W、B、及任意的M之間的反應，而產生複合材基體。於某些實施態樣中，有至少10%大氣的氧自反應容器移出。於某些實施態樣中，混合物係加熱至約1200°C至約2200°C之間的溫度。於某些實施態樣中，混合物係加熱約15分鐘、90分鐘、120分鐘、180分鐘、240分鐘、360分鐘、或更長。於某些實施態樣中，混合物係藉由感應爐或習用的爐加熱。於某些實施態樣中，M示至少一個選自下

列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及錳(Re)。於某些實施態樣中， $x$ 係0。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約11.9至約9當量之B相對於1當量的W。於某些實施態樣中， $x$ 係0.001至0.999。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，反應容器與反應混合物係被金屬襯裡隔開。於某些實施態樣中，複合材基體係藉由至少一個在約24.2之 $2\Theta$ 反射的X射線繞射圖特性化的晶形固體。於某些實施態樣中，該晶形固體藉由至少一個在約34.5或約45.1之 $2\Theta$ 反射的X射線繞射圖進一步特性化。本文所揭示的是製造熱力學上安定的四硼化鎢複合材基體，該方法包含：a)將硼(B)及鎢(W)的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係4至11.9當量之硼相對於1當量之鎢；b)將該混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；c)將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；d)藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及e)將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，而產生熱力學上安定的WB<sub>4</sub>複合材基體。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐或習用的爐加熱。於某些實施態樣中，反應容器與反應混合物被金屬襯裡隔開。於某些實施態樣中，複合材基體係藉由至少一個在約24.2之 $2\Theta$ 反射的X射線繞射圖特性化的晶形固體。於某些實施態樣中，該晶形固體進一步藉由至少一個在約34.5或約45.1之 $2\Theta$ 反射的X

射線繞射圖特性化。本文所揭示的是包含藉由本文所記述之方法製造的複合材基體的工具。

【0057】於某些實施態樣中，本文所記述的是製造含有減少或無法檢測量之金屬副產物(例如，少於20%、15%、10%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或更少之複合材為金屬副產物)的複合材基體的方法。於某些實施態樣中，本文還記述了製造包含四硼化鎢(有小於12當量之硼相對於1當量鎢的比例)之複合材基體的方法。本文還揭示了四硼化鎢合金，其使用小於5當量之硼相對於1當量之鎢及金屬。於某些實施態樣中，該四硼化鎢複合材或四硼化鎢合金係應用於工具或研磨材料。

#### 金屬硼化物複合材基體

【0058】本文所揭示的是包含式(I)之化合物的複合材基體：



其中：

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及錳(Re)；且

x係0.001至0.999。

【0059】於某些實施態樣中，複合材基體係 $W_{1-x}M_xB_4$ 且係以所有金屬原子相對於硼原子為約1-4至約1-5的比例

製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.0 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.1 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.2 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.3 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.4 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.5 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.6 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.7 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.8 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 4.9 的比例製備得。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}M_xB_4$  且係以所有金屬原子相對於硼原子為約 1 至 5.0 的比例製備得。

**【0060】** 於本文所記述或藉由本文之方法製備得之複合材基體的某些實施態樣中， $x$  具有在 0.001 至 0.999 範圍內 (含首尾) 的數值。於某些實施態樣中， $x$  具有在下列範圍

內的數值：0.005至0.99、0.01至0.95、0.05至0.9、0.1至0.9、0.001至0.6、0.005至0.6、0.01至0.6、0.05至0.6、0.1至0.6、0.2至0.6、0.3至0.6、0.4至0.6、0.001至0.55、0.005至0.55、0.01至0.55、0.05至0.55、0.1至0.55、0.2至0.55、0.3至0.55、0.4至0.55、0.45至0.55、0.001至0.5、0.005至0.5、0.01至0.5、0.05至0.5、0.1至0.5、0.2至0.5、0.3至0.5、0.4至0.5、0.5至0.55、0.45至0.5、0.001至0.4、0.005至0.4、0.01至0.4、0.05至0.4、0.1至0.4、0.2至0.4、0.001至0.3、0.005至0.3、0.01至0.3、0.05至0.3、0.1至0.3、0.001至0.2、0.005至0.2、0.01至0.2、0.05至0.2、或0.1至0.2(含首尾)。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.9範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.6、0.005至0.60、0.001至0.4、或0.001至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.001至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01

至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.4至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.4至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.4至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.4

至0.5範圍內(含首尾)的數值。

【0061】於本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體之某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.999。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.9。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.6。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.2。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.05。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.2。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.2。

【0062】於本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體之某些實施態樣中， $x$ 具有下列數值：約0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.41、0.42、0.43、0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49、0.5、0.51、0.52、0.53、0.54、0.55、0.56、0.57、0.58、0.59、0.6、0.65、0.7、0.8、0.9、0.95、0.99、或約0.999。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.001的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.005的數值。於某些實施態樣

中， $x$ 具有約0.01的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.05的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.1的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.15的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.2的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.3的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.4的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.41的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.42的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.43的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.44的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.45的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.46的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.47的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.48的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.49的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.5的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.51的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.52的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.53的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.54的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.55的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.56的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.57的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.58的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.59的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.6的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.7的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.8的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.9的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.99的數值。

【0063】於本文所記述或藉由本文之方法製備得的複

合材基體之某些實施態樣中， $x$ 係0.001-0.200。於某些實施態樣中， $x$ 係0.201-0.400。於某些實施態樣中， $x$ 係0.401-0.600。於某些實施態樣中， $x$ 係0.601-0.800。於某些實施態樣中， $x$ 係0.801-0.999。

【0064】於本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體之某些實施態樣中， $x$ 係約0.05。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.25。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.50。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.75。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.80。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.85。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.90。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.95。

【0065】於某些實施態樣中，本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體係由少於20%、15%、12%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%、或0.01%(相對於複合材基體的百分比)之金屬副產物所組成。於某些實施態樣中，該金屬副產物係二硼化鎢( $WB_2$ )或單硼化鎢( $WB$ )。於某些實施態樣中，該金屬副產物係非鎢金屬硼化物。於某些實施態樣中，該非鎢金屬硼化物係： $TiB_2$ 、 $ZrB_2$ 、 $HfB_2$ 、 $VB$ 、 $VB_2$ 、 $NbB_2$ 、 $NbB_2$ 、 $CrB$ 、 $CrB_2$ 、 $Cr_2B$ 、 $Cr_3B_4$ 、 $Cr_4B$ 、 $Cr_5B_3$ 、 $MoB$ 、 $MoB_2$ 、 $Mo_2B_4$ 、 $Mo_2B_5$ 、 $MnB$ 、 $MnB_2$ 、 $MnB_4$ 、 $Mn_2B$ 、 $Mn_4B$ 、 $Mn_3B_4$ 、 $ReB_2$ 、 $Re_3B$ 、 $Re_7B_2$ 、 $FeB$ 、 $Fe_2B$ 、 $RuB_2$ 、 $Ru_2B_3$ 、 $OsB$ 、 $Os_2B_3$ 、 $OsB_2$ 、 $CoB$ 、 $Co_2B$ 、 $IrB$ 、 $Ir_2B$ 、 $NiB$ 、 $Ni_2B$ 、 $Ni_3B$ 、 $CuB$ 、或 $ZnB$ 。

【0066】於某些實施態樣中，至少有一個元素硼的同

素異形體出現於複合材基體。硼的同素異形體包括下列狀態的硼： $\alpha$ 菱面體的、 $\alpha$ 正方的、 $\beta$ 菱面體的、 $\beta$ 正方的、斜方的( $\gamma$ )、硼烯(borophen)、硼球烯(borospherene)以及非晶形的硼。

【0067】於某些實施態樣中，本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體含有式(I-IV)之化合物、硼、以及金屬副產物。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的80%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的85%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的88%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的90%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的91%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的92%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的93%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的94%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的95%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的96%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的97%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的98%或更多。於某些實施態樣

中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的99%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的99.5%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的99.9%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的99.95%或更多。於某些實施態樣中，式(I-IV)之化合物及硼佔了複合材基體之重量的99.99%或更多。

**【0068】**於某些實施態樣中，在本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體中，式(I)之複合材基體及硼相對於複合材料之百分比係至少80%、85%、88%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.95%、或99.99%。於某些實施態樣中，在本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體中，式(II)之複合材基體及硼相對於複合材料之百分比係至少80%、85%、88%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.95%、或99.99%。於某些實施態樣中，在本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體中，式(III)之複合材基體及硼相對於複合材料之百分比係至少80%、85%、88%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.95%、或99.99%。於某些實施態樣中，在本文所記述或藉由本文之方法製備得的複合材基體中，式(IV)之複合材基體及硼相對於複合材料之百分比係

至少 80%、85%、88%、90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.95%、或 99.99%。

【0069】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}V_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}V_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}V_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.80}V_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}V_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}V_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}V_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}V_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}V_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}V_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.45}V_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}V_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}V_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}V_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}V_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}V_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}V_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.10}V_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}V_{0.95}B_4$ 。

【0070】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}Cr_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}Cr_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}Cr_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，

複合材基體係  $W_{0.80}Cr_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}Cr_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}Cr_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}Cr_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}Cr_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}Cr_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}Cr_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.45}Cr_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}Cr_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}Cr_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}Cr_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}Cr_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}Cr_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}Cr_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.10}Cr_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}Cr_{0.95}B_4$ 。

【0071】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}Nb_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}Nb_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}Nb_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.80}Nb_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}Nb_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}Nb_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}Nb_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}Nb_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}Nb_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}Nb_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，

複合材基體係  $W_{0.45}Nb_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}Nb_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}Nb_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}Nb_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}Nb_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}Nb_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}Nb_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.10}Nb_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}Nb_{0.95}B_4$ 。

【0072】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}Mo_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}Mo_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}Mo_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.80}Mo_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}Mo_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}Mo_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}Mo_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}Mo_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}Mo_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}Mo_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.45}Mo_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}Mo_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}Mo_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}Mo_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}Mo_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}Mo_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}Mo_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，

複合材基體係  $W_{0.10}Mo_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}Mo_{0.95}B_4$ 。

【0073】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}Ta_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}Ta_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}Ta_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.80}Ta_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}Ta_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}Ta_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}Ta_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}Ta_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}Ta_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}Ta_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.45}Ta_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}Ta_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}Ta_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}Ta_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}Ta_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}Ta_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}Ta_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.10}Ta_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}Ta_{0.95}B_4$ 。

【0074】於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.95}Re_{0.05}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.90}Re_{0.10}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.85}Re_{0.15}B_4$ 。於某些實施態樣中，

複合材基體係  $W_{0.80}Re_{0.20}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.75}Re_{0.25}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.70}Re_{0.30}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.65}Re_{0.35}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.60}Re_{0.40}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.55}Re_{0.45}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.50}Re_{0.50}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.45}Re_{0.55}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.40}Re_{0.60}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.35}Re_{0.65}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.30}Re_{0.70}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.25}Re_{0.75}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.20}Re_{0.80}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.15}Re_{0.85}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.10}Re_{0.90}B_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體係  $W_{0.05}Re_{0.95}B_4$ 。

【0075】於某些實施態樣中，本文所記述之硬度係藉由韋克斯硬度試驗測量得的。於某些實施態樣中，硬度係於0.49牛頓(N)的負載下測量得的。

【0076】於某些實施態樣中，本文所記述或是藉由本文之方法所製備的複合材基體具有約10至約70GPa的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有下列硬度：約10至約60 GPa、約10至約50 GPa、約10至約40 GPa、約10至約30GPa、約20至約70 GPa、約20至約60 GPa、約20至約50 GPa、約20至約40 GPa、約20至約30 GPa、約30至約70 GPa、約30至約60 GPa、約30至約50

GPa、約 30 至約 45 GPa、約 30 至約 40 GPa、約 30 至約 35 GPa、約 35 至約 70 GPa、約 35 至約 60 GPa、約 35 至約 50 GPa、約 35 至約 40 GPa、約 40 至約 70 GPa、約 40 至約 60 GPa、約 40 至約 50 GPa、約 45 至約 60 GPa 或約 45 至約 50 GPa。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有下列硬度：約 30 至約 50 GPa、約 30 至約 45 GPa、約 30 至約 40 GPa、約 30 至約 35 GPa、約 35 至約 50 GPa、約 35 至約 40 GPa、約 40 至約 50 GPa、或約 45 至約 50 GPa。

【0077】於某些實施態樣中，本文所記述或藉由本文之方法製備得之複合材基體具有下列硬度：約 10 GPa、約 15 GPa、約 20 GPa、約 25 GPa、約 30 GPa、約 31 GPa、約 32 GPa、約 33 GPa、約 34 GPa、約 35 GPa、約 36 GPa、約 37 GPa、約 38 GPa、約 39 GPa、約 40 GPa、約 41 GPa、約 42 GPa、約 43 GPa、約 44 GPa、約 45 GPa、約 46 GPa、約 47 GPa、約 48 GPa、約 49 GPa、約 50 GPa、約 51 GPa、約 52 GPa、約 53 GPa、約 54 GPa、約 55 GPa、約 56 GPa、約 57 GPa、約 58 GPa、約 59 GPa、約 60 GPa 或更高。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約 10GPa 或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約 15GPa 或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約 20GPa 或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約 25GPa 或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約 30GPa 或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記

述之複合材基體具有約31GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約32GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約33GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約34GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約35GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約36GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約37GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約38GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約39GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約40GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約41GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約42GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約43GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約44GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約45GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約46GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約47GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約48GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之

複合材基體具有約49GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約50GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約51GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約52GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約53GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約54GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約55GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約56GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約57GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約58GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約59GPa或更高的硬度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有約60GPa或更高的硬度。

【0078】於某些實施態樣中，本文所記述或是藉由本文之方法製備得的複合材基體具有約20 $\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約15 $\mu\text{m}$ 或更小、約12 $\mu\text{m}$ 或更小、約10 $\mu\text{m}$ 或更小、約8 $\mu\text{m}$ 或更小、約5 $\mu\text{m}$ 或更小、約2 $\mu\text{m}$ 或更小或是約1 $\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約15 $\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約12 $\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些

實施態樣中，複合材基體具有約 $10\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $9\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $8\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $7\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $6\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $5\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $4\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $3\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $2\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。於某些實施態樣中，複合材基體具有約 $1\mu\text{m}$ 或更小的粒徑或微晶大小。

【0079】於某些實施態樣中，粒徑係平均粒徑。於某些實施態樣中，微晶大小係平均微晶大小。於某些實施態樣中，本文所記述或是藉由本文之方法製備得的複合材基體具有下列平均粒徑或平均微晶大小：約 $100\mu\text{m}$ 或更小、 $50\mu\text{m}$ 或更小、 $40\mu\text{m}$ 或更小、 $30\mu\text{m}$ 或更小、 $20\mu\text{m}$ 或更小、 $10\mu\text{m}$ 或更小、 $8\mu\text{m}$ 或更小、 $6\mu\text{m}$ 或更小、 $5\mu\text{m}$ 或更小、 $4\mu\text{m}$ 或更小、 $3\mu\text{m}$ 或更小、 $2\mu\text{m}$ 或更小、 $1\mu\text{m}$ 或更小。

【0080】於某些實施態樣中，本文所記述或是藉由本文之方法製備得的複合材基體係緻密化的複合材基體。於某些實施態樣中，密度係 $12.0\text{ g/cm}^3$ 或更小。於某些實施態樣中，密度係 $9.0\text{ g/cm}^3$ 或更小。於某些實施態樣中，密

度係  $8.0 \text{ g/cm}^3$  或更小。於某些實施態樣中，密度係  $7.0 \text{ g/cm}^3$  或更小。於某些實施態樣中，密度係  $6.0 \text{ g/cm}^3$  或更小。於某些實施態樣中，密度係  $5.0 \text{ g/cm}^3$  或更小。於某些實施態樣中，密度係  $4.0 \text{ g/cm}^3$  或更小。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有在  $4.0\text{-}9.0 \text{ g/cm}^3$  之間的密度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有在  $4.0\text{-}7.0 \text{ g/cm}^3$  之間的密度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有在  $4.0\text{-}6.0 \text{ g/cm}^3$  之間的密度。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體具有在  $5.0\text{-}6.0 \text{ g/cm}^3$  之間的密度。

【0081】於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $10.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $9.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $8.5 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $8.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $7.5 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $7.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $6.5 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $6.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $5.5 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $5.0 \text{ g/cm}^3$  或更小的密度。於某些實施態樣中，包含  $\text{WB}_4$  的複合材基體具有  $4.5$

g/cm<sup>3</sup>或更小的密度。

【0082】於某些實施態樣中，本文所記述或是藉由本文之方法製備得的複合材基體係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在400°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在410°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在420°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在440°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在450°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在460°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在465°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在475°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在490°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在500°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在550°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在600°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在650°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在700°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在800°C下係抗氧化的。於某些實施態樣中，複合材基體在900°C下係抗氧化的。

【0083】於某些實施態樣中，本文所記述之複合材料係抗氧化的。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材料具有抗氧化性質。例如，當複合材料塗覆於工具表面時，複合材料可降低工具氧化的速率(與未經複合材料塗覆的工具相較之下)。於另外的例子中，當複合材料塗覆於工

具表面時，複合材料可預防工具的氧化(與未經複合材料塗覆的工具相較之下)。於某些實施態樣中，複合材料可抑制氧化的形成或降低氧化的速率。於某些實施態樣中，與未經塗覆的工具相較之下，複合材料的塗層可降低工具的氧化速率。於某些實施態樣中，複合材基體降低氧化率至少 1%、至少 2%、至少 3%、至少 4%、至少 5%、至少 6%、至少 7%、至少 8%、至少 9%、至少 10%、至少 15%、至少 20%、至少 25%、至少 30%、至少 35%、至少 40%、至少 45%、至少 50%、至少 55%、至少 60%、至少 65%、至少 70%、至少 75%、至少 80%或至少 90%。

【0084】於某些實施態樣中，本文所記述之複合材料的單位晶胞係六方的，如 X 射線繞射所測定且特性化的。於某些實施態樣中，本文所記述之複合材料的單位晶胞係  $P6_3/mmm$  或  $P6_3/mmc$ 。於某些實施態樣中，複合材料的單位晶胞係六方的且  $a$  的長度係在 5.100 至 5.300 Å 之間，其中  $a$  係單位晶胞內之二個相鄰隅角之間的最短長度，且  $c$  的長度係在 6.200 至 6.500 Å 之間，其中  $c$  係單位晶胞內之二個相鄰隅角之間的最長長度。

【0085】於某些實施態樣中，複合材基體  $W_{1-x}Ta_xB_4$  係六方的且  $a$  的長度係在 5.150 至 5.300 Å 之間，且  $c$  的長度係在 6.300 至 6.450 Å 之間。

【0086】於某些實施態樣中，本文所記述之複合材基體包含固溶體相。於某些實施態樣中，本文所記述的複合材料形成固溶體。

## 製造方法

【0087】於某些實施態樣中，本文所揭示的是製造複合材基體的方法，其中該方法包含：

將足量的W與一定量之B以及任意的M併合，而產生複合材基體，其中B相對於W及M的比例係小於12當量的B相對於1當量的W及M；且

該複合材基體包含：



其中：

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈪(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、釷(Y)、錒(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且

x係0至0.999。

【0088】於某些實施態樣中，該併合步驟包含：i)將W、B、及任意的M併合產生一混合物，ii)將該混合物轉移至一反應容器中，以及iii)將該混合物加熱至足以誘發W、B、及任意之M之間之反應的溫度，而產生複合材基體。於某些實施態樣中，該併合步驟包含：i)將W、及B併合產生一混合物，ii)將該混合物轉移至一反應容器

中，以及 iii) 將該混合物加熱至足以誘發 W 及 B 之間之反應的溫度，而產生複合材基體。於某些實施態樣中，該併合步驟包含：i) 將 W、B、及 M 併合產生一混合物，ii) 將該混合物轉移至一反應容器中，以及 iii) 將該混合物加熱至足以誘發 W、B、及 M 之間之反應的溫度，而產生複合材基體。

【0089】於某些實施態樣中，該併合步驟包含：i) 將 W、B、及任意的 M 併合產生一混合物，ii) 將該混合物轉移至一反應容器中，iii) 對該混合物進行電弧熔化直到該混合物熔化為止；以及 iv) 將該混合物冷卻。

【0090】於某些實施態樣中，本文亦揭示了製造式 (II) 之複合材基體的方法：



其中：

W 示鎢；

B 示硼；

M 示至少一個選自下列的元素：鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈦 (Ru)、鈪 (Hf)、鉭 (Ta)、錒 (Re)、鉕 (Y)、鐵 (Os)、銱 (Ir)、鋰 (Li) 以及鋁 (Al)；

x 係 0.001 至 0.999；且

其中該方法包含：

a) 將硼、鎢、及 M 的混合物添加至一壓縮室內，其

中硼相對於鎢及M的比例係在3.5至8.0當量之硼相對於1當量鎢及M；

- b) 將該混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；
- e) 將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，而產生式(II)之複合材基體。

【0091】於某些實施態樣中，本文還揭示了製造複合材料的方法，該複合材料包含式(III)之複合材基體：



其中式(III)之複合材基體及硼相對於複合材料的百分比係至少95%，其中，

W示鎢；

B示硼；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈪(Hf)、鉭(Ta)、錳(Re)、鉕(Y)、鐵(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；

x係0至0.999；且

其中該方法包含：

- a) 將硼、鎢、及任意之M的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢及任意之M的比例係小於12.0當量之

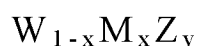
硼相對於1當量鎢及任意之M；

- b) 將該混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 用電絕緣體將反應容器的內部部分襯裡，而產生絕緣的反應容器；
- d) 將經壓縮的粗製混合物添加至絕緣的反應容器內；
- e) 藉由對絕緣的反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗絕緣的反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及
- f) 對經壓縮的粗製混合物進行電弧熔化直到有至少95%或更多的經壓縮粗製混合物熔化為止；以及
- g) 將絕緣的反應容器冷卻，因而產生包含式(III)之複合材基體的複合材料。

【0092】於某些實施態樣中，本文揭示了製備複合材基體的方法，其中該方法包含：

將足量的W與一定量之Z及M併合產生複合材基體，其中Z相對於W及M的比例係小於12當量之B相對於1當量之W及M的比例；且

該複合材基體包含：



其中：

W示鎢；

Z示硼(B)、矽(Si)或鈹(Be)；

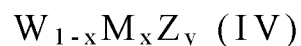
M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、鈮(V)、鉻

(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、釷(Y)、鐵(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；

x係至少0.001且小於0.999；

y係至少3.5。

【0093】於某些實施態樣中，本文還揭示了製造式(IV)之複合材基體的方法：



其中：

W示鎢；

Z示硼(B)、矽(Si)或鈹(Be)；

M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、釷(Y)、鐵(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；

x係0.001至0.999；

y係3.5至12.0；且

其中該方法包含：

a) 將硼、鎢、及M的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢及M的比例係3.5至5.0當量之硼相對於1當量鎢及M；

b) 將該混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；

- c) 將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及
- e) 將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，產生式(IV)的複合材基體。

【0094】於某些實施態樣中， $x$ 係0且複合材基體包含 $WB_4$ 。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約15.0至約4當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約12至約4當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約12至約6當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約12至約8當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約11.9至約9當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約11至約9當量之B相對於1當量之W。於某些實施態樣中，B相對於W的比例係約10.5至約9.5當量之B相對於1當量之W。

【0095】於某些實施態樣中，B相對於W的比例係：約15.0、約13.0、約12.0、約11.9、約11.8、約11.6、約11.4、約11.2、約11.0、約10.8、約10.7、約10.6、約10.5、約10.4、約10.3、約10.2、約10.1、約10、約9.9、約9.8、約9.7、約9.6、約9.5、約9.3、約9.1、約8.8、約8.5、約8.2、約8.0、約7、約6、約5、或約4當量B至1當量W。

【0096】於某些實施態樣中，M示至少一個選自下列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及錒(Re)。

【0097】於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4.5當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4.6當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4.7當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4.8當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於4.9當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5.1當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5.2當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5.3當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5.4當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於5.5當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於6當量之B相對於1當量之W及M。於某些實施態樣中，B相對於W及M的比例係小於10當量之B相對於1當

量之 W 及 M。

【0098】於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.999 範圍(含首尾)內的數值。於某些實施態樣中，x 具有在下列範圍(含首尾)內的數值：0.005 至 0.99、0.01 至 0.95、0.05 至 0.9、0.1 至 0.9、0.001 至 0.6、0.005 至 0.6、0.01 至 0.6、0.05 至 0.6、0.1 至 0.6、0.2 至 0.6、0.3 至 0.6、0.4 至 0.6、0.001 至 0.55、0.005 至 0.55、0.01 至 0.55、0.05 至 0.55、0.1 至 0.55、0.2 至 0.55、0.3 至 0.55、0.4 至 0.55、0.45 至 0.55、0.001 至 0.5、0.005 至 0.5、0.01 至 0.5、0.05 至 0.5、0.1 至 0.5、0.2 至 0.5、0.3 至 0.5、0.4 至 0.5、0.5 至 0.55、0.45 至 0.5、0.001 至 0.4、0.005 至 0.4、0.01 至 0.4、0.05 至 0.4、0.1 至 0.4、0.2 至 0.4、0.001 至 0.3、0.005 至 0.3、0.01 至 0.3、0.05 至 0.3、0.1 至 0.3、0.001 至 0.2、0.005 至 0.2、0.01 至 0.2、0.05 至 0.2、或 0.1 至 0.2(含首尾)。於某些實施態樣中，x 具有在 0.1 至 0.9 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.6、0.005 至 0.6、0.001 至 0.4、或 0.001 至 0.2 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.6 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.5 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.4 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.3 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.001 至 0.2 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在 0.01 至 0.6 範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x 具有在

0.01至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.01至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.1至0.2範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.2至0.3範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.5範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中，x具有在0.3至0.4範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣

中， $x$ 具有在0.4至0.8範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有在0.4至0.7範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有在0.4至0.6範圍內(含首尾)的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有在0.4至0.5範圍內(含首尾)的數值。

【0099】於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.999。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.9。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.6。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.2。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.001且小於0.05。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.01且小於0.2。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.5。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.4。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.3。於某些實施態樣中， $x$ 係至少0.1且小於0.2。

【0100】於某些實施態樣中， $x$ 具有下列數值：約0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.41、0.42、0.43、0.44、0.45、0.46、0.47、0.48、0.49、0.5、0.51、0.52、0.53、0.54、0.55、0.56、0.57、0.58、0.59、0.6、0.65、0.7、0.8、0.9、0.95、

0.99、或約0.999。於某些實施態樣中，x具有約0.001的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.005的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.01的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.05的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.1的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.15的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.2的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.3的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.4的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.41的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.42的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.43的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.44的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.45的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.46的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.47的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.48的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.49的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.5的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.51的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.52的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.53的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.54的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.55的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.56的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.57的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.58的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.59的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.6的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.7的數值。於某些實施態樣中，x具有約0.8的數值。於某些實

施態樣中， $x$ 具有約0.9的數值。於某些實施態樣中， $x$ 具有約0.99的數值。

【0101】於某些實施態樣中， $x$ 係0.001-0.200。於某些實施態樣中， $x$ 係0.201-0.400。於某些實施態樣中， $x$ 係0.401-0.600。於某些實施態樣中， $x$ 係0.601-0.800。於某些實施態樣中， $x$ 係0.801-0.999。

【0102】於某些實施態樣中， $x$ 係約0.05。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.25。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.50。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.75。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.80。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.85。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.90。於某些實施態樣中， $x$ 係約0.95。

【0103】於某些實施態樣中， $y$ 係約3.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約3.75。於某些實施態樣中， $y$ 係約4.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約4.25。於某些實施態樣中， $y$ 係約4.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約4.75。於某些實施態樣中， $y$ 係約5.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約5.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約6.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約6.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約7.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約7.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約8.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約8.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約9.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約9.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約10.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約10.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約11.0。於某些實施態樣中， $y$ 係約11.5。於某些實施態樣中， $y$ 係約12.0。

【0104】於某些實施態樣中，Z示硼。於某些實施態樣中，Z示鈹。於某些實施態樣中，Z示矽。

【0105】於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}V_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體包含 $W_{1-x}Re_xB_4$ 。

【0106】此外，於某些實施態樣中，本文還揭示了製造熱力學上安定之四硼化鎢複合材基體的方法，此方法包含：

- a) 將硼(B)及鎢(W)的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係4至11.9當量之硼相對於1當量之鎢；
- b) 將該混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及
- e) 將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，產生熱力學上安定的 $WB_4$ 複合材基體。

【0107】於某些實施態樣中，混合物係於電弧爐、感應爐、或任意裝備有火花電漿燒結的熱壓機內加熱、熔化或燒結。

【0108】於某些實施態樣中，反應係固態反應。於某些實施態樣中，該反應需要部分熔化混合物中的至少一個組分。於某些實施態樣中，該反應需要完全熔化混合物中的至少一個組分。

【0109】於某些實施態樣中，本文所記述的包括製造抗氧化複合材基體的方法。於某些實施態樣中，製備抗氧化複合材基體的方法包含：(a)在足以製造出粉末混合物的時間下，將硼及金屬混合；(b)於足以產生小丸的壓力下，將該粉末混合物壓縮；以及(c)在足以製造出複合材基體的溫度下，將該小丸燒結、加熱、或熔化。

【0110】於某些實施態樣中，本文所記述的方法，例如，產生式II之複合材基體、式III之複合材基體、式IV之複合材基體、熱力學上安定的四硼化鎢複合材基體、及/或抗氧化複合材基體的方法，需要於惰性氣氛或真空下，將元素的混合物燒結、加熱、或熔化。於某些實施態樣中，該惰性或真空氣氛係在將混合物轉移至反應容器之後以及在任何加熱之前導入的。於某些實施態樣中，將真空施予反應容器。於某些實施態樣中，真空係施用至少10分鐘、20分鐘、30分鐘、或更長。於某些實施態樣中，自反應容器移除氧。於某些實施態樣中，真空係施用足以將至少99%氧自反應容器移除的時間。

【0111】於某些實施態樣中，惰性氣氛係惰性氣體，諸如，氮、氬或二氮。於某些實施態樣中，反應容器係以惰性氣體吹洗，而產生惰性氣氛。於某些實施態樣中，反

應容器係進行了至少一個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器去除氧。於某些情況下，反應容器係進行了2、3、4、5、6或更多個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器去除氧。於某些情況下，此過程係重複到所要的氧量位持久不變為止。

【0112】於某些實施態樣中，混合物係加熱到硼熔化且溶解其他金屬而形成液態溶液為止。於某些實施態樣中，液態硼不會溶解金屬，且該混合物係加熱到硼及金屬熔化為止，例如，其中有至少80%、85%、90%、95%、99%、或100%硼及金屬熔化。於某些實施態樣中，在加熱過程中，有某些量的硼(例如，少於10%、5%、1%、0.5%、或0.1%的硼)蒸發。

【0113】於某些實施態樣中，混合時間係約5分鐘至約6小時。於某些實施態樣中，混合時間係約5分鐘、約10分鐘、約15分鐘、約20分鐘、約30分鐘、約45分鐘、約1小時、約1.5小時、約2小時、約3小時、約4小時、約5小時、或約6小時。於某些實施態樣中，混合時間係至少5分鐘或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約10分鐘或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約20分鐘或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約30分鐘或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約45分鐘或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約1小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約2小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間

係約3小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約4小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約5小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約6小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約8小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約10小時或更長。於某些實施態樣中，混合時間係約12小時或更長。

【0114】於某些實施態樣中，利用高達36,000 psi的壓力來產生小丸。於某些實施態樣中，壓力係達34,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達32,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達30,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達28,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達26,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達24,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達22,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達20,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達18,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達16,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達15,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達14,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達10,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達8,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達5,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達3,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達2,000 psi。於某些實施態樣中，壓力係達1,000 psi。

【0115】於某些實施態樣中，使用液壓機來壓縮小丸。於某些實施態樣中，粉末係於1-20噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於2-18噸的負載下壓縮。於某

些實施態樣中，粉末係於4-16噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於6-14噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於8-12噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於9-11噸的負載下壓縮。

【0116】於某些實施態樣中，使用液壓機來壓縮小丸。於某些實施態樣中，粉末係於1噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於2噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於3噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於4噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於5噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於6噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於7噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於8噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於9噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於10噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於11噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於12噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於13噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於14噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於15噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，粉末係於20噸的負載下壓縮。於某些實施態樣中，金屬及硼係壓縮成非小丸的形狀。

【0117】於某些實施態樣中，本文所記述的方法進一步包含元素混合物的燒結、加熱、或熔化。於某些實施態樣中，混合物係已經摻合的。於某些實施態樣中，燒結、

加熱、或熔化產生複合材基體。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1000°C至4000°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1100°C至3600°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1200°C至2200°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1300°C至2200°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1400°C至2200°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1000°C至1800°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1000°C至1700°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1200°C至1800°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1300°C至1700°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1000°C至1600°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1500°C至1800°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1500°C至1700°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1500°C至1600°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1600°C至2200°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1600°C至1900°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1600°C至1800°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1600°C至1700°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期

間的溫度係1700°C至2200°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1700°C至1900°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1700°C至1800°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1800°C至2000°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1800°C至1900°C。於某些實施態樣中，在燒結、加熱、或熔化期間的溫度係1900°C至2200°C。

【0118】於某些實施態樣中，燒結、加熱或熔化的溫度係約1000°C、約1100°C、約1200°C、約1300°C、約1400°C、約1500°C、約1600°C、約1700°C、約1800°C、約1900°C、約2000°C、約2100°C、約2200°C、或約2300°C。於某些實施態樣中，溫度係約1000°C。於某些實施態樣中，溫度係約1100°C。於某些實施態樣中，溫度係約1200°C。於某些實施態樣中，溫度係約1300°C。於某些實施態樣中，溫度係約1400°C。於某些實施態樣中，溫度係約1500°C。於某些實施態樣中，溫度係約1600°C。於某些實施態樣中，溫度係約1700°C。於某些實施態樣中，溫度係約1800°C。於某些實施態樣中，溫度係約1900°C。於某些實施態樣中，溫度係約2000°C。於某些實施態樣中，溫度係約2100°C。於某些實施態樣中，溫度係約2200°C。於某些實施態樣中，溫度係約2300°C。

【0119】於某些實施態樣中，混合係係加熱約5分鐘、10分鐘、15分鐘、20分鐘、30分鐘、60分鐘、90分

鐘、120分鐘、180分鐘、240分鐘、300分鐘、360分鐘、420分鐘、480分鐘、540分鐘、或更長。

【0120】於某些實施態樣中，加熱係透過將坩堝加熱或將組成物加熱至目標溫度而發生的。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約1°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約5°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約10°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約15°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約20°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約25°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約30°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約35°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約40°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約45°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約50°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約55°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約60°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約65°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約70°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約75°C的速率發生。於某些實施態樣

中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約80°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約90°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約100°C的速率發生。

【0121】於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘約1°C至約100°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘至少約1°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以每分鐘最多約100°C的速率發生。於某些實施態樣中，坩堝或反應的加熱係以下列速率發生：每分鐘約1°C至約5°C、約1°C至約10°C、約1°C至約20°C、約1°C至約30°C、約1°C至約40°C、約1°C至約50°C、約1°C至約60°C、約1°C至約70°C、約1°C至約80°C、約1°C至約90°C、約1°C至約100°C、約5°C至約10°C、約5°C至約20°C、約5°C至約30°C、約5°C至約40°C、約5°C至約50°C、約5°C至約60°C、約5°C至約70°C、約5°C至約80°C、約5°C至約90°C、約5°C至約100°C、約10°C至約20°C、約10°C至約30°C、約10°C至約40°C、約10°C至約50°C、約10°C至約60°C、約10°C至約70°C、約10°C至約80°C、約10°C至約90°C、約10°C至約100°C、約20°C至約30°C、約20°C至約40°C、約20°C至約50°C、約20°C至約60°C、約20°C至約70°C、約20°C至約80°C、約20°C至約90°C、約20°C至約100°C、約30°C至約40°C、約30°C至約50°C、約30°C至約60°C、約30°C至約70°C、約30°C至約80°C、約30°C至約90°C、約30°C至約100°C

°C、約 40°C 至約 50°C、約 40°C 至約 60°C、約 40°C 至約 70°C、約 40°C 至約 80°C、約 40°C 至約 90°C、約 40°C 至約 100°C、約 50°C 至約 60°C、約 50°C 至約 70°C、約 50°C 至約 80°C、約 50°C 至約 90°C、約 50°C 至約 100°C、約 60°C 至約 70°C、約 60°C 至約 80°C、約 60°C 至約 90°C、約 60°C 至約 100°C、約 70°C 至約 80°C、約 70°C 至約 90°C、約 70°C 至約 100°C、約 80°C 至約 90°C、約 80°C 至約 100°C、或約 90°C 至約 100°C。

【0122】於某些實施態樣中，加熱係透過將坩堝加熱或將組成物加熱至目標溫度而發生的。然後，將反應或坩堝的溫度保持一段時間。於某些實施態樣中，反應或坩堝係維持在目標溫度下約 5 分鐘、10 分鐘、15 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、60 分鐘、90 分鐘、120 分鐘、180 分鐘、240 分鐘、300 分鐘、360 分鐘、420 分鐘、480 分鐘、540 分鐘、或更長。

【0123】於某些實施態樣中，燒結、加熱、或熔化係使用電流來進行的。於某些實施態樣中，熔化係藉由電弧熔化來進行的。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 50 安培 ( $A$ ) 或更大的電流 ( $I$ ) 來進行的。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 60  $A$  或更大的  $I$  來進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 65  $A$  或更大的  $I$  來進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 70  $A$  或更大的  $I$  來進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 75  $A$  或更大的  $I$  來進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係以 80  $A$  或更大的  $I$  來進行。於某些實施態樣中，電弧

熔化係以90A或更大的*I*來進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係以100A或更大的*I*來進行。

【0124】於某些實施態樣中，電弧爐電極係由石墨或鎢金屬所製成的。於某些實施態樣中，反應容器係水冷卻的。

【0125】於某些實施態樣中，電弧熔化係於惰性氣氛中進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係於氫氣氛中進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係於氮氣氛中進行。於某些實施態樣中，電弧熔化係於二氫氣氛中進行。

【0126】於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.01至10分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.01至8分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.01至6分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.01至5分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.01至4分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.5至3分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行0.8至2.5分鐘。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行1至2分鐘。

【0127】於某些實施態樣中，電弧熔化係進行至混合物熔化為止。混合物的熔化可藉由目視、或混合物性質的變化(例如，耐性、熱容量、熱流動、或溫度的變化)觀察得。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行至混合物部分熔化為止。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行至混合物大部分熔化為止。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行至混合物完全熔化為止。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行

至混合物至少 50%、60%、70%、80%、85%、90%、95%、或 99% 熔化為止。於某些實施態樣中，電弧熔化係進行至混合物約 50%、60%、70%、80%、85%、90%、95%、或 99% 熔化為止。

【0128】於某些情況下，燒結係於室溫下進行。於某些實施態樣中，燒結係於約 23°C 至約 27°C 之間的溫度範圍內進行。於某些情況下，燒結係於約 24°C、約 25°C、或約 26°C 的溫度下進行。

【0129】於某些實施態樣中，本文所記述的燒結、加熱、或熔化包含高溫及高壓，例如，熱壓。熱壓係包含同時施用壓力及高溫，其可加速材料(例如，本文所記述的複合材基體)的緻密化速率。於某些實施態樣中，在熱壓期間係使用 1000°C 至 2200°C 的溫度以及高達 36,000 psi 的壓力。於某些實施態樣中，加熱係藉由電漿火花燒結來達成的。

【0130】於其他實施態樣中，本文所記述的燒結步驟包含高壓及室溫，例如，冷壓。於如是實施態樣中，係採用達 36,000 psi 的壓力。

【0131】於某些實施態樣中，本文所記述的燒結、加熱、或熔化係於爐內進行。於某些實施態樣中，該爐係感應爐。於某些實施態樣中，感應爐係藉由電磁感應加熱。於某些實施態樣中，用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率及波長。於某些實施態樣中，用於電磁感應的電磁輻射具有約 3Hz 至約 300GHz 的頻率以及 1 mm 至 10,000

km的波長。於某些實施態樣中，頻率係約3Hz至約30Hz。於某些實施態樣中，頻率係約30Hz至約300Hz。於某些實施態樣中，頻率係約300Hz至約3000Hz。於某些實施態樣中，頻率係約3kHz至約30kHz。於某些實施態樣中，頻率係約30kHz至約300kHz。於某些實施態樣中，頻率係約300kHz至約3000kHz。於某些實施態樣中，頻率係約3MHz至約30MHz。於某些實施態樣中，頻率係約30MHz至約300MHz。於某些實施態樣中，頻率係約300MHz至約3000MHz。於某些實施態樣中，頻率係約3GHz至約30GHz。於某些實施態樣中，頻率係約30GHz至約300GHz。

【0132】於某些實施態樣中，反應容器係以碳石墨襯裡，藉由頻率10-50kHz的電磁輻射感應加熱。於某些實施態樣中，頻率係約50Hz至約400kHz。於某些實施態樣中，頻率係約60Hz至約400kHz。於某些實施態樣中，頻率係約100Hz至約400kHz。於某些實施態樣中，頻率係約1kHz至約400kHz。於某些實施態樣中，頻率係約10kHz至約300kHz。

【0133】於某些實施態樣中，頻率係約50kHz至約200kHz。於某些實施態樣中，頻率係約100kHz至約200kHz。於某些實施態樣中，頻率係約1kHz至約50kHz。於某些實施態樣中，頻率係約50kHz至約100kHz。

【0134】於某些實施態樣中，本文所記述的加熱或熔化係於習用的爐內進行。於某些實施態樣中，習用的爐係透過使用金屬線圈或燃燒來加熱坩鍋或試樣。

【0135】於某些實施態樣中，粗製混合物係於加熱時與氧及碳反應。藉由電弧爐、感應爐、習用爐、熱壓或電漿燒結之混合物的加熱需要大部分的粗製混合物不與氧或碳接觸。於某些實施態樣中，反應混合物(經壓縮或其他者)藉由絕緣材料任意與反應室隔離。於某些實施態樣中，反應混合物係藉由電絕緣材料任意與反應室隔離。於某些實施態樣中，至多約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%或更少的混合物表面任意藉由電絕緣材料與反應室隔離。於某些實施態樣中，絕緣材料包含六方氮化硼(h-BN)。於某些實施態樣中，絕緣材料不含碳。於某些實施態樣中，經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極隔離。

【0136】於某些實施態樣中，反應室係藉由襯裡與反應混合物分開。於某些實施態樣中，襯裡係h-BN襯裡。於某些實施態樣中，襯裡係金屬襯裡。於某些實施態樣中，襯裡係由一或多個過渡元素所組成。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含第4族、第5族、第6族、或第7族過渡金屬。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含下列元素中的至少一者：Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、及Re。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含Nb、Ta、Mo、或W。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含Nb。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含Ta。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含Mo。於某些實施態樣中，金屬襯裡包含W。

【0137】於某些實施態樣中，襯裡具有約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.10 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.15 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.20 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.25 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.30 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.35 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.40 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.45 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.50 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約0.75 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約1.0 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約5.0 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有約10.0 mm的厚度。

【0138】於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.10 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.15 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.20 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.25 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.30 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.35 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.40

mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.05 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.45 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.50 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約0.75 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約1.0 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約5.0 mm的厚度。於某些實施態樣中，襯裡具有大於或約10.0 mm的厚度。

【0139】於某些實施態樣中，藉由電弧熔化、感應爐、或習用爐將混合物完全融化且令其冷卻。冷卻的速率對於複合材基體內形成之微晶體的大小有貢獻。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於10,000微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於1000微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於500微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於400微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於300微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於200微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於100微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於75微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於50微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於25微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於20

微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於10微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於5微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於4微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於3微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於2微米的微晶所組成。於某些實施態樣中，複合材基體係由大小小於1微米的微晶所組成。

【0140】於某些實施態樣中，反應容器係水冷的。於某些實施態樣中，反應容器係石墨襯裡的。

【0141】於某些實施態樣中，複合材基體係晶形的。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出含有見於 $WB_4$ 之X射線粉末繞射圖(見表3)之一或多個峰的X射線粉末繞射圖。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約24.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約34.5的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約45.1的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約47.5的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約61.8的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約69.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約69.4的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個

在約79.7的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約89.9的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約34.5或約45.1的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約47.5、約61.8、約69.2、約69.4、約79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少一個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約69.4 ± 0.2、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少二個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約69.4 ± 0.2、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少三個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約69.4 ± 0.2、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少四個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約69.4 ± 0.2、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少五個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約69.4

$\pm 0.2$ 、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。於某些實施態樣中，複合材基體呈現出至少六個在約24.2、約28.1、約34.5、約42.5、約45.1、約47.5、約55.9、約61.8、約69.2、約 $69.4 \pm 0.2$ 、79.7、約89.9、或約110.2的X射線粉末繞射圖峰。

### 工具及研磨材料

【0142】磨損及破損係工具及機器正常使用的一部分。磨損機制有數種類型，包括，例如，磨耗、黏著磨耗、擦耗、擴散磨耗、疲勞磨耗、邊緣破裂(或過早磨損)、以及氧化磨耗(或腐蝕磨耗)。磨耗係在硬粒子或碎屑(諸如，切屑)通過或磨損切割工具的表面時發生的。黏著磨耗係在碎屑自工具移除微小碎片時發生的。擴散磨耗係於晶格內的原子自高濃度區域移動至低濃度區域且該移動削弱了工具的表面結構時發生的。疲勞磨耗係於二個表面在高壓下互相接觸滑動產生表面裂縫時，發生於顯微層面。邊緣破裂或過早磨損係當工具表面有小的材料破碎時發生的。氧化磨耗或腐蝕磨耗係由於工具表面及氧之間的化學反應所發生的。

【0143】於某些實施態樣中，本文所記述的複合材基體(例如，式I之複合材基體、式II之複合材基體、式III之複合材基體、及/或式IV之複合材基體)係用來製造、改質、或塗覆工具或研磨材料。於某些實施態樣中，本文所記述的複合材基體(例如，式I之複合材基體、式II之複合

材基體、式III之複合材基體、及/或式IV之複合材基體)係塗覆於工具或研磨材料的表面。於某些實施態樣中，工具或研磨材料的表面係經本文所記述的複合材基體(例如，式I之複合材基體、式II之複合材基體、式III之複合材基體、及/或式IV之複合材基體)改質。於某些實施態樣中，工具或研磨材料的表面包含本文所記述的複合材基體(例如，式I之複合材基體、式II之複合材基體、式III之複合材基體、及/或式IV之複合材基體)。

【0144】於某些實施態樣中，工具或研磨材料包含切割工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材料包含工具或供切割、鑽鑿、蝕刻、雕刻、磨碎、刻畫、或拋光之工具的組件。於某些實施態樣中，工具或研磨材料包含金屬接合研磨工具，例如，金屬接合磨輪或砂輪。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含鑽鑿工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含鑽頭、嵌件或模具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含用於井下儀器(downhole tooling)的工具或組件。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含蝕刻工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含雕刻工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含磨碎工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含刻畫工具。於某些實施態樣中，工具或研磨材包含拋光工具。

某些術語

【0145】除非另有定義，本文所用之所有技術及科

學術語皆具有習於申請專利之主體所屬技藝之士普遍瞭解者相同的意義。理應瞭解的是，詳細說明係僅為示範性及解釋性的，且不對申請專利的主體有任何限制。在本申請案中，單數的使用包括複數，除非另有特定說明。需注意到的是，說明書中所用的到單數形式「一」及「該」包括複數的所指對象物，除非文中另有明確的指定。在此申請案中，「或」的使用意指「及/或」，除非另有說明。此外，「包括(動名詞)」還有其他的形式，諸如，「包括(現在式)及「包括(過去式)」的使用並未有限制。

**【0146】**雖然揭示內容之各種特徵可敘述於單一實施態樣的內容中，但是，該特徵亦可分別提供或是提供於任何適當的組合內。反之，雖然為了明確起見，在本文中，揭示內容可敘述於個別的實施態樣中，但是揭示內容亦可於單一實施態樣內實施。

**【0147】**說明書中提到「某些實施態樣」、「一(個)實施態樣」、「另外的實施態樣」或「其他的實施態樣」意指針對於實施態樣所敘述的特定特徵、結構、或特性係包括於揭示內容之至少某些實施態樣，但不一定是所有的實施態樣。

**【0148】**本文所用之範圍及數量可表示為「約」一特定值或範圍。約亦包括確切的數量。因此，「約5GPa」意指「約5GPa」還有「5GPa」。一般而言，「約」一詞包括預期在實驗誤差範圍內，例如， $\pm 5\%$ 、 $\pm 10\%$ 或 $\pm 15\%$ 的數

量。於某些實施態樣中，「約」包括 $\pm 5\%$ 。於某些實施態樣中，「約」包括 $\pm 10\%$ 。於某些實施態樣中，「約」包括 $\pm 15\%$ 。於某些實施態樣中，當提到在 $2\theta$ 的X射線粉末繞射峰時，「約」包括 $\pm 0.2\text{\AA}$ 。

【0149】「部分」一詞意在敘述小於95%的數量。

【0150】「完全」一詞意在敘述等於或大於95%的數量。

【0151】「熱力學上安定」或「安定」一詞係敘述物質與其在 $23^\circ\text{C}$ 及1大氣壓之環境呈化學平衡的狀態。本文所敘述的安定狀態在 $23^\circ\text{C}$ 及1大氣壓不消耗或釋出能量。

【0152】「複合材基體」及「複合材」可互換使用且係指其中有至少一個組分係晶形 $W_{1-x}M_xB_4$ (變數 $M$ 及 $x$ 如前文所述)的原子集合。該至少一個晶形 $W_{1-x}M_xB_4$ 的組分如本文所揭示地，呈現出X射線粉末繞射峰。於某些實施態樣中，複合材基體包含晶形 $W_{1-x}M_xB_4$ 。於某些實施態樣中，複合材基體實質上係由晶形 $W_{1-x}M_xB_4$ 所組成。

【0153】本文所用之段落標題係僅供組織化之目的且並非解釋為所敘述之主體的限制。

## 實施例

【0154】此等實施例係提供用來僅供例示之目的且並非限制本文所所提供之申請專範圍的範圍。

### 實施例1.X射線繞射

【0155】粉末XRD係於Bruker D8 Discover Powder X-ray Diffractometer (Bruker Corporation, Germany)上，使用 $\text{Cu}_{K\alpha}$ X射線輻射( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ )進行的。使用下列的掃描參數：5-100° 2 $\theta$ 範圍，每步的時間為0.3秒，步幅0.0353°，掃描速度0.1055°/秒。利用Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)資料庫來決定出現於粉末X射線繞射數據的相。在有UltraDry ED偵測器(Thermo Scientific, U.S.A.)的FEI Nova 230高解析度掃描電子顯微鏡(FEI Company, U.S.A.)上測定試樣的組成及純度。進行利用*Maud*軟體的裏特沃爾德結構精算(Rietveld refinement)，以測定晶胞的參數。

【0156】表1顯示 $\text{WB}_4$ (藉由電弧熔化，以不同的硼相對於金屬的比例製備得)的單位晶胞數據、密度及相%。「純」 $\text{WB}_4$ 的密度係在8.5至9.5  $\text{g/cm}^3$ ，在沉澱於晶粒邊界的過量硼不算在內。就「真實世界」的試樣而言，在有過量硼而使得配方為W：B，1：10(高達1：12)的情況下，試樣具有5.15  $\text{g/cm}^3$ 的密度。由於在晶粒邊界有微晶形硼存在，而使得密度隨著硼含量增加而降低。硼具有密度2.29  $\text{g/cm}^3$ ，因此加權平均值移動至較低的總密度。

【0157】四硼化鎢的晶體結構( $P6_3/mmc$ )示於第1圖。鎢原子以黑色表示，而硼原子以半灰、半填滿的原子表示，以描繪出部分的占有。以各種硼組成物藉由電弧熔化製備得之 $\text{WB}_4$ 的X射線粉末繞射圖形示於第2圖。四硼化鎢於所有比例的W：B下形成；二硼化鎢， $\text{WB}_2$ 出現於1：9.0

之 W : B 比例以下。

表 1

W:B	a (Å)	c (Å)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	% $\beta$ -B	% WB <sub>2</sub> + WB <sub>4</sub>
1:11.6	5.202(1)	6.341(1)	5.15 <sup>d</sup>	44.42	55.78
1:11.0	5.201(3)	6.338(1)	5.38	-	-
1:10.5	5.202(3)	6.338(3)	5.44	48.28	51.72
1:10.0	5.203(5)	6.340(2)	5.69	-	-
1:9.5	5.201(1)	6.337(3)	5.73	43.15	56.85
1:9.0	5.201(2)	6.336(2)	6.12	42.95	57.05
1:8.5	5.201(4)	6.337(2)	6.29	36.18	63.82
1:8.0	5.203(4)	6.338(4)	6.82	34.89	65.11
1:7.0	5.200(2)	6.335(1)	7.51	32.81	67.19
1:6.0	5.202(1)	6.338(1)	7.94	30.53	69.47
1:4.5	5.200(1)	6.336(2)	8.46	21.50	78.50

標準偏差提供於括號內；相%數值係由SEM影像的區域分析計算得的；由XRD所得之四硼化鎢相的密度係8.40 g/cm<sup>3</sup>。

【0158】密度( $\rho$ )測量係利用密度測量套組(Mettler-Toledo, U.S.A.)，藉由測量試樣於空氣及輔助液體(乙醇)內的重量來進行；密度係使用下式計算得的：

$$\rho = \frac{A}{A-B}(\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$

其中  $A$  係試樣於空氣中的重量， $B$  係試樣於輔助液體(乙醇)內的重量， $\rho_0$  係輔助液體的密度(乙醇 -0.789 g/cm<sup>3</sup>)，且  $\rho_L$  係空氣的密度(0.0012 g/cm<sup>3</sup>)。

【0159】此等數據顯示四硼化鎢相在所有的鎢相對於硼比例下存在。此外，未有任何第二鎢-硼相的 WB<sub>4</sub> 可以 1 : 11.6 至 1 : 9.0 的 W : B 比例輕易製備得；然而，基於所使用的化學計量，會有過量的晶形硼( $\beta$ -菱面體硼)出現於

試樣內。較低的硼化物相，二硼化鎢在小於或等於 1 : 11.6 的 W : B 比例下出現，如由相圖所見及者；由 pXRD，可見及二硼化物峰在 1 : 8.5 及更低的 W : B 比例下顯現。對鎢-硼系統之相圖進行分析，應注意的是，由於四硼化鎢係分融化相以及包晶分解產物，因此其在 W : B 為 1 : 4 之標稱組成物的熔體冷卻時，可與過量的硼共存。表 1 提供  $WB_4$  之單位晶胞數據，指出就 11.6 下至 4.5 之硼比例而言，四硼化鎢相的晶格參數未有顯著的變化。

【0160】表 2 顯示藉由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為 4.5 至 1 之  $W_{1-x}Ta_xB_4$  的單位晶胞數據。 $W_{1-x}Ta_xB_4$  之 X 射線粉末繞射圖示於第 2 圖。四硼化鎢於所有的 Ta 濃度下形成； $WB_2$  在鉭含量為 25 鉭原子 % 下消失，而在 50 鉭原子 % 的鉭含量下有可見的  $TaB_2$  峰出現。組成為  $W_{0.668}Ta_{0.332}B_4$  的試樣僅含有  $WB_4$  峰。

表 2

合金	鉭原子%	a (Å)	c (Å)
$WB_4$	0.0	5.200(1)	6.336(2)
$W_{0.917}Ta_{0.083}B_4$	8.3	5.209(2)	6.353(3)
$W_{0.834}Ta_{0.166}B_4$	16.6	5.216(3)	6.365(2)
$W_{0.750}Ta_{0.250}B_4$	25.0	5.217(2)	6.365(4)
$W_{0.668}Ta_{0.332}B_4$	33.2	5.224(3)	6.377(4)
$W_{0.585}Ta_{0.415}B_4$	41.5	5.232(2)	6.398(3)
$W_{0.500}Ta_{0.500}B_4$	50.0	5.242(1)	6.417(2)

標準偏差提供於括號內。

【0161】表 3 顯示由藉由本文所揭示之方法合成得之晶形  $WB_4$  收集得的 X 射線粉末繞射數據。表 3 含有根據米勒指數 (h,k,l)、距離 (Å)、以及  $2\theta(^{\circ})$  之各繞射峰的位置。表 3

亦含有與位於  $2\theta=24.232$  之繞射峰相較之下的各繞射峰的相對密度。使用 X 射線繞射儀，利用銅輻射源 ( $\lambda=1.5418$  Å)，在 293K 收集繞射數據。

表 3

編號	h	k	l	d[Å]	2 $\theta$ [°]	I[%]
1	1	0	0	4.51000	19.668	4.0
2	1	0	1	3.67000	24.232	100.0
3	0	0	2	3.17000	28.127	30.0
4	1	1	0	2.59800	34.495	65.0
5	2	0	0	2.25000	40.041	2.0
6	2	0	1	2.12500	42.507	25.0
7	1	1	2	2.01000	45.068	80.0
8	1	0	3	1.91100	47.543	20.0
9	2	0	2	1.83600	49.613	2.0
10	2	1	0	1.70000	53.888	2.0
11	2	1	1	1.64400	55.881	25.0
12	0	0	4	1.58400	58.195	10.0
13	2	0	3	1.54000	60.026	10.0
14	3	0	0	1.50100	61.753	20.0
15	3	0	2	1.35600	69.231	20.0
16	1	1	4	1.35300	69.407	20.0
17	2	1	3	1.32500	71.092	10.0
18	2	2	0	1.30000	72.675	8.0
19	3	1	1	1.22500	77.926	10.0
20	1	0	5	1.22000	78.306	4.0
21	2	2	2	1.20200	79.710	20.0
22	2	1	4	1.16100	83.132	2.0
23	4	0	0	1.12500	86.426	2.0
24	4	0	1	1.10900	87.989	4.0
25	2	0	5	1.10500	88.390	4.0
26	3	0	4	1.09000	89.934	20.0
27	3	1	3	1.07500	91.542	6.0
28	4	0	2	1.06100	93.106	2.0
29	0	0	6	1.05700	93.565	2.0
30	3	2	0	1.03400	96.313	2.0
31	3	2	1	1.02000	98.085	6.0
32	2	1	5	1.01700	98.475	6.0
33	2	2	4	1.00300	100.349	6.0
34	4	0	3	0.99300	101.743	2.0
35	4	1	0	0.98300	103.187	8.0
36	1	1	6	0.97900	103.779	10.0
37	2	0	6	0.95600	107.366	2.0
38	4	1	2	0.93900	110.238	16.0
39	3	2	3	0.92800	112.211	6.0

在周溫(293K)、輻射源Cu ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )下收集得的數據

【0162】第3圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為4.5至1之 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。

【0163】第4圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為4.5至1之 $W_{1-x}Nb_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。四硼化鎢在所有的Nb濃度下形成。二硼化鎢， $WB_2$ 在33.2原子%之鈮的鈮含量下消失，可見的 $NbB_2$ 峰在33.2原子%之鈮的鈮含量下出現。

【0164】第5圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為4.5至1之 $W_{1-x}V_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。四硼化鎢在所有的V濃度下形成。可見的 $VB_2$ 峰在33.3原子%之鈮的鈮含量下出現。

【0165】第6圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為4.5至1之 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖。以1：4.5之M：B比例製備得之 $W_{1-x}Mo_xB_4$ 合金的XRD圖形( $15-80^\circ 2\theta$ )。四硼化鎢在所有的Mo濃度下形成，鉬亦形成具有類似晶體結構的四硼化物， $MoB_4$ 。二硼化鎢， $WB_2$ 在所有的Mo濃度下存在， $MoB_2$ 在~50原子%之Mo下形成。

【0166】第7圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬之比例為4.5至1之 $W_{1-x}Re_xB_4$ 的X射線粉末繞射圖以1：4.5之M：B比例製備得之 $W_{1-x}Re_xB_4$ 合金的XRD圖形( $15-80^\circ 2\theta$ )。四硼化鎢在0-41.5原子%之Re的Re濃度下形成。二硼化鎢， $WB_2$ 在0-25.0原子之Re的Re濃度下存在， $ReB_2$ 在所有的Re濃度下形成。

【0167】第8圖示由電弧熔化製備得且硼相對於金屬

之比例為 4.5 至 1 之  $W_{1-x}Re_xB_4$  的 X 射線粉末繞射圖。以 1 : 4.5 之 M : B 比例製備得之  $W_{1-x}Cr_xB_4$  合金的 XRD 圖形 ( $15-80^\circ 2\theta$ )。四硼化鎢在 0-41.5 原子 % 之 Cr 的 Cr 濃度下形成。二硼化鎢， $WB_2$  在 0-41.5 原子 % 之 Cr 的 Cr 濃度下存在， $CrB_2$  在 25-50 Cr 原子 % 的所有濃度下形成。

### 實施例 2. 熱分析

【0168】利用 Pyris Diamond TGA/DTA unit (TG-DTA, Perkin-Elmer Instruments, U.S.A.)，各以下列的加熱分佈，進行熱重分析：於空氣中，以  $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  的速率；由  $25^\circ\text{C}$  加熱至  $200^\circ\text{C}$ ，維持在  $200^\circ\text{C}$  下 30 分鐘，以移除任何的水氣；以  $2^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  的速率，由  $200^\circ\text{C}$  加熱至  $1000^\circ\text{C}$ ；維持在  $1000^\circ\text{C}$  下 2 小時且以  $5^\circ\text{C}/\text{分鐘}$  的速率，由  $1000^\circ\text{C}$  冷卻至  $25^\circ\text{C}$ 。然後進行 XRD 分析，以鑑別所得到的相。

【0169】第 9 圖示以 1 : 11.6 及 1 : 9.0 的 W : B 比例製備得之四硼化鎢合金的熱安定性，藉由熱重分析，於空氣中測量得的。此等數據顯示此等二合金在  $\sim 455^\circ\text{C}$  的溫度下皆係安定的 [使用外推超始點法 (extrapolated onset method)] (W : B = 1 : 11.6 的  $WB_4$  為  $\sim 450^\circ\text{C}$  且 W : B = 1 : 9.0 的  $WB_4$  為  $\sim 465^\circ\text{C}$ )。

### 實施例 3. 硬度測定

【0170】硬度測量係於經拋光的試樣上，使用由錐形鑽石壓頭尖端之荷重元型 (load-cell type) 多維氏硬度計

(multi-Vickers hardness tester, Leco, U.S.A.)完成的。在各個施加的荷重：0.49、0.98、1.96、2.94及4.9 N下，在試樣表面隨機選擇的點上製造10個壓痕。使用500倍放大率之高解析度光學顯微鏡，Zeiss Axiotech 100HD (Carl Zeiss Vision GmbH, Germany)，測量壓痕的對角線長度。使用下式計算出維氏硬度值( $H_v$ ，單位GPa)且將每一荷重的所有10個壓痕值平均：

$$H_v = \frac{1854.4F}{d^2}$$

其中 $d$ 係各壓痕之對角線的算術平均長度(微米)且 $F$ 係施加的荷重(牛頓，N)。

【0171】 $W_{1-x}Ta_xB_4$ 、c-BN、鑽石、 $WB_4$ 及 $Re_4$ 之維氏微壓痕硬度的測量值示於表4。以各種硼相對於金屬之比例製備得之 $WB_4$ 的維氏微壓痕硬度的測量值示於表10。以9.0至11.6對1之B：W比例製備得之 $WB_4$ 硬度在0.49N下具有約40GPa或更高的硬度。

表 4

組成物	維氏硬度 (GPa)	荷重 (N)
c-BN	47 <sup>a</sup>	9.8
鑽石	85 <sup>a</sup>	9.8
$WB_4$	46.2 <sup>b</sup>	0.49
$ReB_2$	48 <sup>a</sup>	0.49
$W_{0.668}Ta_{0.332}B_4$	33.7 <sup>c</sup>	0.49
組成物	維氏硬度 (GPa)	荷重 (N)

實施例4.掃描電子顯微術以及能量色散X射線分析(SEM & EDS)

【0172】第11圖示藉由電弧熔化以4.5至11.6之各種硼

含量製備得之 $WB_4$ 的SEM影像。黑色區域相當於硼，而灰色區域相當於金屬相(四-及二硼化鎢)。就W：B大於1：8.5的試樣而言，僅有四硼化鎢及硼存在；就W：B小於1：8.5的試樣而言，可一起見及 $WB_2$ (淺灰色區域)及四硼化鎢。所有的影像皆係在1000倍的放大率下拍攝的且影像中的比例尺係 $100\mu\text{m}$ 。

【0173】第12圖示W：B=1：4.5之 $WB_4$ 合金表面的SEM影像。黑色區域相當於硼，而灰色區域相當於金屬相：四硼化鎢(深灰色)及 $WB_2$ (淺灰色)。影像係分別於放大率1000倍(左)、2000倍(中間)及5000倍(右)之下拍攝的且影像中比例尺分別為100、50及 $20\mu\text{m}$ 。具有W：B=1：4.5比例之 $WB_4$ 試樣的(底部)SEM影像及EDS圖像(硼K線及鎢L線)。黑色區域相當於晶形 $\beta$ -菱面體硼(參見B圖像)。W圖像示對應於 $WB_2$ 之「富」鎢的區域以及對應於四硼化鎢之更「缺」鎢的區域。影像及圖像係在2000倍放大率下取得；影像內的比例尺係 $50\mu\text{m}$ 。

【0174】第十三圖示 $W_{0.668}Ta_{0.332}B_{4.5}$ 合金之硼(K線)、鉭(L線)及鎢(L線)的EDS元素圖像，顯示鉭及鎢皆存在於金屬-硼相；富硼的區域係 $\beta$ -菱面體硼。

#### 實施例5.使用電弧爐的製備

【0175】電弧爐(EAF，亦稱作為電漿電弧爐)：使用電流放電來提供局部、過熱氣體，以熔化材料。為了促進更加快速熔化，導電材料係有利的，但非必要。電極通常

係由石墨(炭)或鎢金屬製成的。反應容器係由金屬(諸如，銅、鎢、或鉬)製成；反應容器及電極皆必須為水冷卻的，否則彼等在熔化過程會消耗掉。在EAF合成中，反應進料係完全熔化的。只要化學計量高於M：B 1：4，該熔化即會促進四硼化物相的形成。若反應混合物係次化學計量，則其會產生WB<sub>2</sub>與WB<sub>4</sub>的混合物。就EAF爐而言，傳導路徑的存在使得讓電弧觸發的傳導點成為必需的。因此，坩鍋/釜鍋可不用電絕緣材料(諸如，h-BN)完全覆蓋。所以，需暴露傳導爐床/釜鍋的一部分。於某些情況下，材料可在有或無h-BN塗層的情況下熔化，只要傳導途徑未被免除掉即可。

【0176】有各種硼含量(硼相對於鎢的比例11.6、10.5、10.0、9.5、9.0、8.5、8.0、7.0、6.0及4.5：1)的WB<sub>4</sub>合金、以及含有鈿、鈮、釩、鉬、錒及鉻的WB<sub>4</sub>合金係使用下列製備得的：鎢(99.95%，Strem Chemicals, U.S.A.)，非晶形硼(99+%，Strem Chemicals, U.S.A.)，鈿(99.9%，Materion, U.S.A.)，鈮(99.8%，Strem Chemicals, U.S.A.)，釩(99.5%，Strem Chemicals, U.S.A.)，鉬(99.9%，Strem Chemicals, U.S.A.)，錒(99.99%，Cerac Specialty Inorganics, 現為Materion)，鉻(99.9%，Research Organics/Inorganics Chemical Corp.)。就此等WB<sub>4</sub>合金而言，M：B比例係保持在1：4.5。就1-x W：x Ta：4.5 B、1-x W：x Nb：4.5 B、1-x W：x Mo：4.5 B、1-x W：x Re：4.5 B及1-x W：x Cr：4.5 B的試樣而言，x=0.083、

0.166、0.250、0.332、0.415及0.500。就1-y W : y V : 4.5 B而言，y=0.166、0.332、0.500、0.668及0.854。

【0177】計算出所企求比例之金屬粉末及硼，秤重並且於瑪瑙研鉢內，用研杵混合，以確保均勻。使用液壓機(Carver)，在10噸荷重下，將粉末的混合物壓縮為小丸。然後，將此等冷壓的小丸置於水冷卻銅爐床頂部的電弧熔化器室內並且使用I=70安培的電流，在氬氣氛下，予以電弧熔化1-2分鐘的時間。

#### 藉由電弧爐的WB<sub>4</sub>合成

【0178】將反應混合物(W相對於B的比例為1至8.0)插入有水冷卻碳(或銅)爐床的反應容器內。爐床的一部分經h-BN塗覆，以防止碳與碳爐床內之混合物的相互反應。僅維持部份的涵蓋範圍，以便提供電傳遞(electrical transmittance)的傳導途徑。在使用銅爐床時，無需h-BN塗層。反應容器係自持式的(self-contained)。將反應容器抽真空並且保持大約10分鐘，以加速自大氣移除氧，然後用高純度氬回填充至環境氣壓。在加熱期間，反應係以氬吹洗，但是，例如，另一保護氣體(諸如，氮)的動態流亦可使用。靜態氣氛亦可產生可接受的結果。電弧係建立於電極與爐床板之間。隨著安培數/電力的增加，反應混合物開始熔化及固結。混合物熔化之後，終止電弧並且讓複合材料冷卻。複合材料微晶大小係毫米等級，但可藉由提高冷卻速率或減少反應質量予以減小。0.5g的反應質量會產

生亞微粒的微晶複合材料。

#### 實施例6.使用感應爐的製備

【0179】感應爐使用可調的射頻(RF)感應來局部加熱坩鍋或原料。硼係電絕緣物，因此在大多數的情況下不易受到RF的影響。鎢係對於RF敏感的且在相同的情況下，原料中係使用較大的粒徑以起始與硼的反應。在工業規模上，反應容器係水冷的，且經石墨襯裡。RF系統通常係經調諧以加熱碳，其係透過物理的接觸來加熱熔化材料。若反應進料非至少95%且達100%熔化，則僅有固態反應會發生。防止反應進料與石墨坩鍋壁直接接觸係必要的。六方氮化硼(h-BN)係用於將反應進料與碳坩鍋壁物理性隔離的範例材料。此材料具熱導性，但係電絕緣的；且不會影響RF線圈的效率。感應加熱需要有易受射頻影響的材料；碳慣用作為坩鍋，因此需要有襯裡。

#### 藉由感應爐的 $WB_4$ 的合成

【0180】將反應混合物(W相對於B的比例為1至8.0)插入經h-BN的層/塗層物理隔離的碳坩鍋內或插入有內襯h-BN坩鍋的碳坩鍋內。若反應混合物直接暴露於碳，諸如，反應混合物內的雜質物，或是透過與反應器壁接觸，則會促進 $WB_2$ 的合成。所出現的碳微溶於鎢，因而會與硼競爭，且催化二硼化物相超過準穩的四硼化物相。

【0181】將反應容器抽真空並且保持大約10分鐘，以

促進自大氣移除氧。用高純度氫回填充反應容器，以達環境氣壓且開始加熱。大氣係靜態的。加熱的升溫速率的目標為每分鐘 $20^{\circ}\text{C}$ 以達到 $1700^{\circ}\text{C}$ 的溫度。保持在此溫度下180分鐘。在此保持期間之後，關掉電力供應並且讓反應容器冷卻。反應產物為 $\text{WB}_4$ ，有最少量至無法偵測程級的 $\text{WB}_2$ 存在。產物產生微米大小之微晶的( $\leq 50\mu\text{m}$ ) $\text{WB}_4$ 。

#### 實施例7.使用火花電漿燒結之熱壓製備

【0182】熱壓係於高到足以誘發燒結的溫度下形成粉質壓成體 (compacts) 之高壓、低應變的方法。使用h-BN襯裡的模具，將反應混合物與任何的反應物質分離。在使用火花電漿燒結而允許有電導性及在高壓下進行熱力加熱 (thermal heating) 時，使用石墨模具。在反應期間，將反應混合物與石墨襯裡隔開，以便相對於未隔開反應混合物之等效反應，將副產物的形成最少化或減少。火花電漿燒結利用定向的脈衝DC電流來燒結壓成的反應混合物。

#### 藉由熱壓之 $\text{WB}_4$ 的合成

【0183】將反應混合物(W相對於B的比例為1至8.0)裝入非碳的容器中，然後將其插入含石墨的反應容器內，該容器提供有熱及電傳導途徑。避免反應混合物與碳立即接觸係必要的。反應容器係真空及/或有惰性氣體氣氛存在的圍包環境。將反應容器抽真空並且保持大約10分鐘，以促進自大氣移除氧。用高純度氫回填充反應容器，以達環

境氣壓且開始加熱。合成亦可於真空下進行。施加在最低 0.5 MPa 至高達 50 MPa 或更高之範圍內的機械或液壓並且維持於整個合成過程中。加熱的升溫速率的目標為每分鐘 50°C 以達到 1400°C 的溫度。保持在此溫度下 60 分鐘。在此保持期間之後，關掉電力供應並且讓反應容器冷卻至周溫。反應產物為  $WB_4$ ，有最少量至無法偵測程級的  $WB_2$  存在。

#### 實施例 8. 使用習用爐的製備

【0184】習用爐係使用金屬線圈局部加熱坩鍋且熔化原料。在工業規模上，反應容器係水冷的，且經石墨襯裡。若反應進料非至少 95% 且高達 100% 熔化，則僅有固態反應會發生。防止反應進料與石墨坩鍋壁直接接觸係必要的。六方氮化硼 (h-BN)、鉬、或鎢襯裡係用於將反應進料與碳坩鍋壁物理性隔離的範例材料。

#### 藉由習用爐之 $WB_4$ 合成

【0185】將反應混合物 (W 相對於 B 的比例為 1 至 8.0) 插入裝配有厚度 0.25 mm 之物理隔離的鉬、鎢、鈮、或鈿襯裡。將反應容器抽真空並且保持大約 10 分鐘，以促進自大氣移除氧。用高純度氬回填充反應容器，以達環境氣壓且開始加熱。大氣係靜態的。加熱的升溫速率的目標為每分鐘 20°C 以達到 1700°C 的溫度。保持在此溫度下 180 分鐘。在此保持期間之後，讓反應容器冷卻。反應產物為  $WB_4$ ，

有最少量至無法偵測程級的 $WB_2$ 存在。產物產生微米大小之微晶的( $\leq 50\mu m$ ) $WB_4$ 。

## 實驗

【0186】有各種硼含量的 $WB_4$ 合金、以及含有鈮、鈮、釩、鈳及鉻的 $WB_4$ 合金係使用下列製備得的：鎢(99.95%，Strem Chemicals, U.S.A.)，非晶形硼(99+%，Strem Chemicals, U.S.A.)，鈮(99.9%，Materion, U.S.A.)，鈮(99.8%，Strem Chemicals, U.S.A.)，釩(99.5%，Strem Chemicals, U.S.A.)，鈳(99.9%，Strem Chemicals, U.S.A.)，鈳(99.99%，Cerac Specialty Inorganics，現為Materion)，鉻(99.9%，Research Organics/Inorganics Chemical Corp.)。

【0187】計算出所企求比例之金屬粉末及硼，秤重並且於瑪瑙研鉢內，用研杵混合，以確保均勻。使用液壓機(Carver)，在10噸荷重下，將粉末的混合物壓縮為小丸。然後，將此等冷壓的小丸置於水冷卻銅爐床頂部的電弧熔化石室內並且使用 $I=70$ 安培的電流，在氬氣氛下，予以電弧熔化1-2分鐘的時間。

【0188】用鑽石鋸(Ameritool Inc., U.S.A.)將製備得的試樣切成二半。一半用於粉末X射線繞射(PXRD)分析且使用普拉特納式壓碎機(Plattner-style crusher)予以壓碎成粉末( $< 40\mu m$ )。另一半用於掃描電子顯微術(SEM)/能量分散光譜術(EDS)以及維氏硬度試驗且使用環氧樹脂/硬化劑套組(Allied High Tech Products Inc., U.S.A.)予以囊封於環氧

樹脂內。

【0189】為了達到光學平坦的表面，用SiC紙(120-1200磨料粒度(grit sizes)，Allied High Tech Products Inc., U.S.A.)以及鑽石薄膜(30-1微米粒徑，South Bay Technology Inc., U.S.A.)，於半自動的拋光平台(South Bay Technology Inc., U.S.A.)上，將試樣拋光。

【0190】雖然本揭示內容之較佳實施態樣已顯示且記述於本文，然而習於此藝之士可顯而易知所提供之如是實施態樣係僅供例示之用。習於此藝之士將可在不偏離本揭示內容的情況下，做眾多的變異、變化、及取代。理應瞭解到的是，對於本文所記述之揭示內容所做的各種替代方案可用於實施本揭示內容。下文之申請專利範圍的申請項意圖定義本揭示內容的範圍且因而涵蓋此等申請項之範圍內的方法及結構以及彼等之等效物。

#### 編號的實施態樣

【0191】下面的實施態樣陳述本文所揭示之特徵組合的非限制排列。特徵組合之其他排列係可預期的。詳而言之，各個此等編號的實施態樣係視為取決於或相關於每一先前或後續之編號實施態樣，不論彼等之列出的順序。1. 一種製備複合材基體的方法，其包含：將足量之W與一定量之B及任意的M併合產生複合材基體，其中B相對於W及M的比例係小於12當量之B相對於1當量之W及M；且複合材基體包含： $W_{1-x}M_xB_4$ ，其中：W示鎢；B示硼；M示至

少一個選自下列的元素：鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、銦 (Zr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈳 (Ru)、鈪 (Hf)、鉭 (Ta)、錳 (Re)、鉕 (Y)、銱 (Os)、銲 (Ir)、鋰 (Li) 以及鋁 (Al)；且  $x$  係 0 至 0.999。

2. 如實施態樣 1 之方法，其中該併合包含 i) 將 W、B、及任意的 M 混合產生一混合物，ii) 將該混合物轉移至一反應容器中，以及 iii) 將該混合物加熱至足以誘發 W、B、及任意的 M 之間之反應的溫度，而產生複合材基體。
3. 如實施態樣 2 之方法，其中該反應係固態反應。
4. 如實施態樣 2 之方法，其中至少有一反應組分係部分熔化的。
5. 如實施態樣 2 之方法，其中至少有一反應組分係完全熔化的。
6. 如實施態樣 2 之方法，其中反應容器係在混合物轉移至反應容器後，但在加熱混合物之前，進一步受制於惰性氣氛。
7. 如實施態樣 6 之方法，其中氧氣自反應容器被去除而產生惰性氣氛。
8. 如實施態樣 6-7 中任一者之方法，其中對反應容器施加真空，以產生惰性氣氛。
9. 如實施態樣 8 之方法，其中真空係以足以自反應容器去除至少 99% 氧氣的時間施加。
10. 如實施態樣 8 或 9 之方法，其中真空係施加至少 10 分鐘、20 分鐘、30 分鐘、或更長。
11. 如實施態樣 2-10 中任一者之方法，其中反應容器係以惰性氣體吹洗，而產生惰性氣氛。
12. 如實施態樣 11 之方法，其中惰性氣體包含氬、氦或氖。
13. 如實施態樣 2-12 中任一者之方法，其中反應容器係進行了至少一個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器

去除氧。14. 如實施態樣 2-13 中任一者之方法，其中混合物係加熱至約 1200°C 至約 2200°C 之間的溫度。15. 如實施態樣 14 之方法，其中混合物係加熱至約 1400°C、1500°C、1600°C、1700°C、1800°C、2000°C、2100°C、或約 2200°C 的溫度。16. 如實施態樣 2-15 中任一者的方法，其中混合物係加熱約 15 分鐘、90 分鐘、120 分鐘、180 分鐘、240 分鐘、360 分鐘、或更長。17. 如實施態樣 2-16 中任一者的方法，其中混合物係藉由電弧爐加熱。18. 如實施態樣 17 之方法，其中電弧爐之反應容器係在混合物轉移至反應容器後，但在加熱混合物之前，受制於惰性氣氛。19. 如實施態樣 17 或 18 之方法，其中惰性氣氛係藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器或彼等之任何組合，而產生的。20. 如實施態樣 17-19 中任一者之方法，其中反應容器任意經電絕緣物質塗覆。21. 如實施態樣 20 之方法，其中至多約 95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30% 或更少的反應容器表面任意經電絕緣材料塗覆。22. 如實施態樣 20 或 21 之方法，其中絕緣材料包含六方氮化硼 (h-BN)。23. 如實施態樣 17-22 中任一者的方法，其中混合物係加熱至液態溶液形成為止。24. 如實施態樣 2-16 中任一者的方法，其中混合物係藉由感應爐加熱。25. 如實施態樣 24 之方法，其中感應爐係藉由電磁感應加熱。26. 如實施態樣 25 之方法，其中用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率及波長。27. 如實施態樣 2-16 中任一者之方法，其中混合物係藉由熱壓加熱。28. 如

實施態樣 2-16 中任一者之方法，其中混合物係藉由電漿火花燒結加熱。29. 如實施態樣 25-28 中任一者之方法，其中反應容器係在將混合物轉移至反應容器之後，但在加熱混合物之前，受制於惰性氣氛。30. 如實施態樣 25-29 中任一者之方法，其中惰性氣氛係藉由自反應容器移除氧與對反應容器施予真空或用惰性氣體吹洗反應容器的組合，而產生的。31. 如實施態樣 30 之方法，其中惰性氣體係高純度的氬。32. 如實施態樣 1-31 中任一者之方法，其中 M 示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及銠 (Re)。33. 如實施態樣 1-31 中任一者之方法，其中 x 係 0.34。34. 如實施態樣 33 之方法，其中 B 相對於 W 的比例係在約 11.9 至約 9 當量之 B 相對於 1 當量之 W。35. 如實施態樣 34 之方法，其中 B 相對於 W 的比例係約 11.6、約 11、約 10.5、約 10、約 9.5、或約 9 當量之 B 相對於 1 當量之 W。36. 如實施態樣 1-32 中任一者之方法，其中 x 係 0.001 至 0.999。37. 如實施態樣 36 之方法，其中 x 係 0.201 至 0.400。38. 如實施態樣 36 之方法，其中 x 係 0.401 至 0.600。39. 如實施態樣 36 之方法，其中 x 係 0.601-0.800。40. 如實施態樣 36 之方法，其中 x 係 0.801-0.999。41. 如實施態樣 37-40 中任一者之方法，其中 B 相對於 W 及 M 之比例係小於 5 當量之 B 相對於 1 當量之 W 及 M。42. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。43. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。44. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。

45. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。46. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。47. 如實施態樣 41 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。48. 如實施態樣 35 之方法，其中複合材基體包含  $WB_4$ 。49. 如實施態樣 48 之方法，其中複合材基體係以 1 : 11.6 之 W 相對於 B 的比例形成的。50. 如實施態樣 49 的方法，其中複合材基體在 450°C 以下具有耐氧化性。51. 如實施態樣 48 之方法，其中複合材基體係以 1 : 10.5 之 W 相對於 B 的比例形成的。52. 如實施態樣 48 之方法，其中複合材基體係以 1 : 9.0 之 W 相對於 B 的比例形成的。53. 如實施態樣 52 的方法，其中複合材基體在 465°C 以下具有耐氧化性。54. 如實施態樣 1-53 中任一者之方法，其中複合材基體具有 4.0 g/cm<sup>3</sup> 或以上的密度。55. 如實施態樣 1-54 中任一者之方法，其中該方法還產生了金屬副產物。56. 如實施態樣 55 之方法，其中金屬副產物係二硼化鎢或單硼化鎢。57. 如實施態樣 55 之方法，其中相對複合材基體的百分比，金屬副產物係小於 10%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%、或 0.01%。58. 一種製造熱力學上安定之四硼化鎢複合材基體的方法，此方法包含：f) 將硼 (B) 及鎢 (W) 的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係 4 至 11.9 當量硼相對於 1 當量鎢；g) 將混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；h) 將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；i) 藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容

器內產生惰性氣氛；以及j)將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，產生熱力學上安定的WB<sub>4</sub>複合材基體。

59. 如實施態樣58之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐進行加熱。60. 如實施態樣59之方法，其中電弧爐電極包含石墨或鎢金屬。61. 如實施態樣60之方法，其中反應容器任意經電絕緣材料塗覆。62. 如實施態樣61之方法，其中至多約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%或更少的反應容器表面任意經電絕緣材料塗覆。63. 如實施態樣61或62之方法，其中絕緣材料包含六方氮化硼(h-BN)。64. 如實施態樣61或62之方法，其中絕緣材料不含碳。65. 如實施態樣59-64中任一者之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極隔離。66. 如實施態樣59-65中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於1000微米之晶粒或微晶所組成的。67. 如實施態樣59-65中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於100微米之晶粒或微晶所組成的。68. 如實施態樣59-65中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於50微米之晶粒或微晶所組成的。69. 如實施態樣59-65中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於10微米之晶粒或微晶所組成的。70. 如實施態樣59-65中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於1微米之晶粒或微晶所組成的。71. 如實施態樣58之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐加熱。72. 如實施態樣71之方法，其中感應爐係藉由電磁感應加

熱。73. 如實施態樣72之方法，其中用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率。74. 如實施態樣58之方法，其中混合物係藉由熱壓加熱。75. 如實施態樣58之方法，其中混合物係藉由電漿火花燒結加熱。76. 如實施態樣71-75中任一者之方法，其中反應容器係水冷的。77. 如實施態樣71-75中任一者之方法，其中反應容器係石墨襯裡的。78. 如實施態樣77之方法，其中石墨係於反應容器內加熱。79. 如實施態樣78之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與石墨襯裡的反應容器隔離。80. 如實施態樣71-79中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於500微米的微晶所組成。81. 如實施態樣71-79中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於200微米的微晶所組成。82. 如實施態樣71-79中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於50微米的微晶所組成。83. 如實施態樣58-82中任一者之方法，其中複合材基體的密度係在約 $5.0 \text{ g/cm}^3$ 至約 $7.0 \text{ g/cm}^3$ 之間。84. 如實施態樣83之方法，其中複合材基體的密度係在約 $5.1 \text{ g/cm}^3$ 至約 $6.2 \text{ g/cm}^3$ 之間。85. 如實施態樣58-84之方法，其中複合材基體係以1：11.6之W相對於B的比例形成的。86. 如實施態樣85的方法，其中複合材基體在 $450^\circ\text{C}$ 以下具有耐氧化性。87. 如實施態樣58-84中任一者之方法，其中複合材基體係以1：10.5之W相對於B的比例形成的。88. 如實施態樣58-84中任一者之方法，其中複合材基體係以1：9.0之W相對於B的比例形成的。89. 如實施態樣

88的方法，其中複合材基體在465°C以下具有耐氧化性。90. 如實施態樣58-89中任一者之方法，其中複合材基體具有4.0 g/cm<sup>3</sup>或以上的密度。91. 一種製造式(II)： $W_{1-x}M_xB_4$  (II)之複合材基體的方法，其中：W示鎢；B示硼；M示至少一個選自下列的元素：鈦(Ti)、釩(V)、鉻(Cr)、錳(Mn)、鐵(Fe)、鈷(Co)、鎳(Ni)、銅(Cu)、鋅(Zn)、鋯(Zr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鈦(Ru)、鈦(Hf)、鉭(Ta)、錒(Re)、釷(Y)、鐵(Os)、銱(Ir)、鋰(Li)以及鋁(Al)；且x係0.001至0.999；且其中此方法包含：f)將硼、鎢、及M的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢及M的比例係3.5至5.0當量之硼相對於1當量之鎢及M；g)將混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；h)將經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；i)藉由對反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；以及j)將反應容器加熱至約1200°C至約2200°C的溫度，產生式(II)之複合材基體。92.如實施態樣91之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐加熱。93. 如實施態樣92之方法，其中電弧爐電極係由石墨或鎢金屬所製成的。94. 如實施態樣92-93中任一者之方法，其中經壓縮的粗製混合物藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)而與電弧爐電極部分隔離。95. 如實施態樣92-93中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於100微米之晶粒或微晶所組成的。96. 如實施態樣92-93中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於50微米之晶粒或微

晶所組成的。97. 如實施態樣 92-93 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 10 微米之晶粒或微晶所組成的。98. 如實施態樣 92-93 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 1 微米之微晶所組成的。99. 如實施態樣 91 之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐加熱。100. 如實施態樣 99 之方法，其中感應爐係藉由電磁感應加熱。101. 如實施態樣 100 之方法，其中用於電磁感應的電磁輻射具有無線電波的頻率。102. 如實施態樣 91 之方法，其中混合物係藉由熱壓加熱。103. 如實施態樣 91 之方法，其中混合物係藉由電漿火花燒結加熱。104. 如實施態樣 99-103 中任一者之方法，其中反應容器係水冷的。105. 如實施態樣 99-104 中任一者之方法，其中反應容器係石墨襯裡的。106. 如實施態樣 105 之方法，其中射頻感應係調諧至碳，且石墨係於反應容器內加熱。107. 如實施態樣 99-106 之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與石墨襯裡的反應容器隔離。108. 如實施態樣 99-107 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 100 微米之晶粒或微晶所組成的。109. 如實施態樣 99-107 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 50 微米之晶粒或微晶所組成的。110. 如實施態樣 99-107 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 10 微米之晶粒或微晶所組成的。111. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $x$  係 0.001-0.200。112. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $x$  係 0.201-0.400。

113. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $x$  係 0.401-0.600。114. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $x$  係 0.601-0.800。115. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $x$  係 0.801-0.999。116. 如實施態樣 91-110 中任一者之方法，其中  $M$  示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及錒 (Re)。117. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。118. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。119. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。120. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。121. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。122. 如實施態樣 116 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。123. 一種製造包含式 (III)： $W_{1-x}M_xB_4$  (III) 之複合材基體之複合材料的方法，其中式 (III) 之複合材基體及硼相對於複合材料的百分比係至少 95%，其中， $W$  示鎢； $B$  示硼； $M$  示至少一個選自下列的元素：鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈷 (Ru)、鈪 (Hf)、鉭 (Ta)、錒 (Re)、鉕 (Y)、銱 (Os)、銱 (Ir)、鋰 (Li) 以及鋁 (Al)；且  $x$  係 0 至 0.999；且其中此方法包含：h) 將硼、鎢、及任意之  $M$  的混合物添加至一壓縮室內，其中硼相對於鎢及任意之  $M$  的比例係小於 12.0 當量之硼相對於 1 當量之鎢及任意的  $M$ ；i) 將混合物壓縮產生經壓縮的粗製混合物；j) 用電絕緣體將反應容器的內部部分襯裡，而產生絕緣的反應容器；k)

將經壓縮的粗製混合物添加至絕緣的反應容器內；l)藉由對絕緣的反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗絕緣的反應容器、或彼等之組合，使反應容器內產生惰性氣氛；m)對經壓縮的粗製混合物進行電弧熔化直到有至少95%或更多的經壓縮粗製混合物熔化為止；以及n)將絕緣的反應容器冷卻，因而產生包含式(III)之複合材基體的複合材料。

124. 如實施態樣123之方法，其中複合材料還包含金屬副產物，其中任意地，該金屬副產物相對於複合材基體的百分比係小於4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%、或0.01%。125. 如實施態樣123或124之方法，其中金屬副產物係二硼化鎢或單硼化鎢。126. 如實施態樣123-125中任一者之方法，其中至多約95%、90%、85%、80%、70%、60%、50%、40%、30%或更少的反應容器表面經電絕緣材料塗覆。127. 如實施態樣123-126中任一者之方法，其中經壓縮的粗製混合物藉由電絕緣材料(任意包含六方氮化硼)與電弧爐電極部分隔離。128. 如實施態樣123-127中任一者之方法，其中絕緣材料包含六方氮化硼(h-BN)。129. 如實施態樣123-128中任一者之方法，其中經壓縮的粗製混合物係藉由電弧爐或電漿電弧爐熔化。130. 如實施態樣129之方法，其中電弧爐電極係由石墨或鎢金屬所製成的。131. 如實施態樣123-130中任一者之方法，其中反應容器係水冷的。132. 如實施態樣123-131中任一者之方法，其中反應容器的冷卻速率受到控制。133. 如實施態樣123-130中任一者之方法，其中反應容器係冷卻至周

溫。134. 如實施態樣 123-133 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 100 微米之晶粒或微晶所組成的。

135. 如實施態樣 123-133 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 123-133 微米之晶粒或微晶所組成的。

136. 如實施態樣 123-133 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 10 微米之晶粒或微晶所組成的。

137. 如實施態樣 123-133 中任一者之方法，其中複合材基體係由大小小於 1 微米之微晶所組成的。

138. 如實施態樣 123-137 中任一者之方法，其中反應容器係以惰性氣體吹洗，而產生惰性氣氛。

139. 如實施態樣 138 之方法，其中惰性氣體包含氫、氮或氦。

140. 如實施態樣 123-137 中任一者之方法，其中反應容器係進行了至少一個施予真空以及用惰性氣體吹洗反應容器的循環，以便自反應容器去除氧。

141. 如實施態樣 123-140 中任一者之方法，其中  $x$  係 0。

142. 如實施態樣 141 之方法，其中複合材基體包含  $WB_4$ 。

143. 如實施態樣 141 或 142 之方法，其中  $B$  相對於  $W$  的比例係約 11.9 至約 9 當量之  $B$  相對於 1 當量之  $W$ 。

144. 如實施態樣 143 之方法，其中  $B$  相對於  $W$  的比例係約 11.6、約 11、約 10.5、約 10、約 9.5、或約 9 當量之  $B$  相對於 1 當量之  $W$ 。

145. 如實施態樣 144 之方法，其中複合材基體係以 1 : 11.6 之  $W$  相對於  $B$  的比例形成的。

146. 如實施態樣 145 的方法，其中複合材基體在 450°C 以下具有耐氧化性。

147. 如實施態樣 144 之方法，其中複合材基體係以 1 : 10.5 之  $W$  相對於  $B$  的比例形成的。

148. 如實施態樣 144 之方法，其

中複合材基體係以 1 : 9.0 之 W 相對於 B 的比例形成的。149. 如實施態樣 148 的方法，其中複合材基體在 465°C 以下具有耐氧化性。150. 如實施態樣 123-149 中任一者之方法，其中複合材基體具有 4.0 g/cm<sup>3</sup> 或以上的密度。151. 如實施態樣 123-140 中任一者之方法，其中 x 係 0.001 至 0.999。152. 如實施態樣 151 之方法，其中 x 係 0.201 至 0.400。153. 如實施態樣 151 之方法，其中 x 係 0.401 至 0.600。154. 如實施態樣 151 之方法，其中 x 係 0.601 至 0.800。155. 如實施態樣 151 之方法，其中 x 係 0.801 至 0.999。156. 如實施態樣 151-155 中任一者之方法，其中 B 相對於 W 及 M 之比例係小於 5 當量之 B 相對於 1 當量之 W 及 M。157. 如實施態樣 151-156 中任一者之方法，其中 M 示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及銻 (Re)。158. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。159. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。160. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。161. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。162. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。163. 如實施態樣 157 之方法，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。164. 一種複合材基體，其包含式 (I)： $W_{1-x}M_xB_4$  (I) 之化合物，其中：W 示鎢；B 示硼；M 示至少一個選自下列的元素：釩 (V)、鉻 (Cr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鉭 (Ta)、及銻 (Re)；且 x 係 0.001 至 0.999。165. 如實施態樣 144 之方法，其中 x 係 0.001-

0.200。166. 如實施態樣 144 之複合材基體，其中  $x$  係 0.201-0.400。167. 如實施態樣 144 之複合材基體，其中  $x$  係 0.401-0.600。168. 如實施態樣 144 之複合材基體，其中  $x$  係 0.601-0.800。169. 如實施態樣 144 之複合材基體，其中  $x$  係 0.801-0.999。170. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}V_xB_4$ 。171. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Cr_xB_4$ 。172. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Nb_xB_4$ 。173. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Mo_xB_4$ 。174. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Ta_xB_4$ 。175. 如實施態樣 144-149 中任一者之複合材基體，其中複合材基體包含  $W_{1-x}Re_xB_4$ 。176. 一種複合材基體，其係藉由實施態樣 1-56、57-89、90-121、或 122-162 的方法製造的。177. 一種工具，其包含藉由實施態樣 1-56、57-89、90-121、或 122-162 之方法所製造的複合材基體。



201932414

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

金屬硼化物及其用途

### 【英文發明名稱】

METAL BORIDES AND USES THEREOF

### 【中文】

本文所揭示的是包含鎢硼化物以及混合過渡金屬硼化物的化合物、方法、以及工具。

### 【英文】

Disclosed herein are compounds, methods, and tools which comprise tungsten borides and mixed transition metal borides.

【指定代表圖】第(9)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種製備複合材基體 (composite matrix) 之方法，其包含：

將一定量的 W 與一定量之 B 以及任意的 M 併合，而產生複合材基體，其中 B 相對於 W 及 M 的比例係小於 12 當量之 B 相對於 1 當量之 W 及 M；且

該複合材基體包含：



其中：

W 示鎢；

B 示硼；

M 示至少一個選自下列的元素：鈦 (Ti)、釩 (V)、鉻 (Cr)、錳 (Mn)、鐵 (Fe)、鈷 (Co)、鎳 (Ni)、銅 (Cu)、鋅 (Zn)、鋯 (Zr)、鈮 (Nb)、鉬 (Mo)、鈦 (Ru)、鈪 (Hf)、鉭 (Ta)、錒 (Re)、鉕 (Y)、銱 (Os)、銱 (Ir)、鋰 (Li) 以及鋁 (Al)；且

x 係 0 至 0.999。

### 【第2項】

如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該方法還包含 i) 將 W、B 及任意的 M 混合產生混合物，ii) 將該混合物轉移至反應容器內，以及 iii) 將該混合物加熱至足以誘發 W、B、及任意的 M 之間之反應的溫度，而產生複合材基體。

### 【第3項】

如申請專利範圍第2項之方法，其中至少10%大氣的氧自反應容器移出。

**【第4項】**

如申請專利範圍第2項之方法，其中該混合物係加熱至約1200°C至約2200°C之間的溫度。

**【第5項】**

如申請專利範圍第2項之方法，其中該混合物係加熱約15分鐘、90分鐘、120分鐘、180分鐘、240分鐘、360分鐘、或更長。

**【第6項】**

如申請專利範圍第2項之方法，其中該混合物係藉由感應爐或習用的爐加熱。

**【第7項】**

如申請專利範圍第1項之方法，其中M示至少一個選自下列的元素：釩(V)、鉻(Cr)、鈮(Nb)、鉬(Mo)、鉭(Ta)、及銠(Re)。

**【第8項】**

如申請專利範圍第1項之方法，其中x係0。

**【第9項】**

如申請專利範圍第8項之方法，其中B相對於W的比例係介於約11.9與約9當量之B相對於1當量之W。

**【第10項】**

如申請專利範圍第1項之方法，其中x係0.001至0.999。

**【第11項】**

如申請專利範圍第10項之方法，其中B相對於W及M的比例係小於5當量之B相對於1當量之W及M。

**【第12項】**

如申請專利範圍第2項之方法，其中該反應容器及混合物係藉由金屬襯裡隔開。

**【第13項】**

如申請專利範圍第1項之方法，其中該複合材基體係藉由至少一個在約 $24.2$ 之 $2\Theta$ 反射的X射線繞射圖特性化的晶形固體。

**【第14項】**

如申請專利範圍第13項之方法，其中該晶形固體係藉由至少一個在約 $34.5$ 或約 $45.1$ 之 $2\Theta$ 反射的X射線繞射圖進一步特性化。

**【第15項】**

一種製造熱力學上安定之四硼化鎢複合材基體之方法，該方法包含：

- a) 將硼(B)及鎢(W)的混合物加入壓縮室內，其中硼相對於鎢的比例係介於4與11.9當量之硼相對於1當量之鎢；
- b) 壓縮該混合物而產生經壓縮的粗製混合物；
- c) 將該經壓縮的粗製混合物添加至反應容器內；
- d) 藉由對該反應容器施予真空、用惰性氣體吹洗該反應容器、或彼等之組合，使該反應容器內產生惰性氣

氛；以及

e) 將該反應容器加熱到介於約1200°C與約2200°C之間的溫度，而生成熱力學上安定的WB<sub>4</sub>複合材基體。

**【第16項】**

如申請專利範圍第15項之方法，其中該經壓縮的粗製混合物係藉由感應爐或習用的爐加熱。

**【第17項】**

如申請專利範圍第15項之方法，其中該反應容器及經壓縮的粗製混合物係藉由金屬襯裡隔開。

**【第18項】**

如申請專利範圍第15項之方法，其中該複合材基體係藉由至少一個在約24.2之2 $\Theta$ 反射的X射線繞射圖特性化的晶形固體。

**【第19項】**

如申請專利範圍第18項之方法，其中該晶形固體係藉由至少一個在約34.5或約45.1之2 $\Theta$ 反射的X射線繞射圖進一步特性化。

**【第20項】**

一種工具，其包含藉由申請專利範圍第1項之方法所製造的複合材基體。























