

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 7 月 2 日 (02.07.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/133585 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 35/04 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/071259

(22) 国际申请日: 2019 年 1 月 11 日 (11.01.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811614740.9 2018 年 12 月 27 日 (27.12.2018) CN

(71) 申请人: 广东工业大学 (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(72) 发明人: 龙莹 (LONG, Ying); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 黄路江 (HUANG, Lujiang); 中国

广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 车金涛 (CHE, Jintao); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。 林华泰 (LIN, Huatay); 中国广东省广州市番禺区广州大学城外环西路 100 号, Guangdong 510006 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910 郑勇, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: HARD TRANSITION METAL BORIDE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法

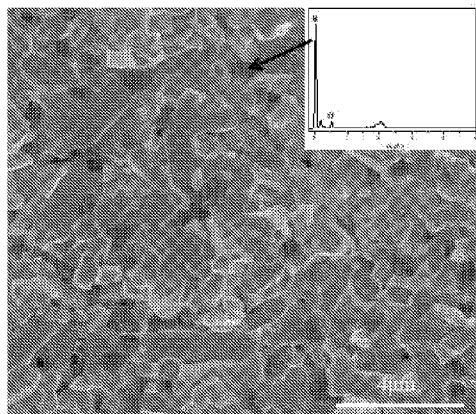


图 3

(57) Abstract: The present invention belongs to the field of transition metal materials, and in particular relates to a hard transition metal boride material and a preparation method therefor. Provided is a method for preparing the hard transition metal boride material, comprising the following steps: step 1: ball-milling an osmium powder, an MT powder and a boron powder by means of a mechanochemical method to obtain a mixed $Os_{1-x}MT_xB_2$ powder; step 2: adding an appropriate amount of magnesium oxide into the $Os_{1-x}MT_xB_2$ powder, fully milling the $Os_{1-x}MT_xB_2$ mixed powder with the magnesium oxide added using a mortar until uniformly mixing same, and then subjecting same to a sieving treatment, so as to obtain a uniformly mixed $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ powder; and step 3: sintering the $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ powder to obtain the hard transition metal boride material. Also provided is the hard transition metal boride material prepared by the method. The hard transition metal boride material and the preparation method therefor provided solve the technical problems of the expensive preparation cost of existing superhard materials, ease of wear of a workpiece, work hardening, etc.

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 属于过渡金属材料领域, 尤其涉及一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法。提供了一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法, 包括以下步骤: 步骤1: 采用机械化学法将钨粉、MT粉和硼粉球磨得到混合 $\text{Os}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}_2$ 粉末; 步骤2: 在 $\text{Os}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}_2$ 粉末中添加适量氧化镁, 利用碾钵对添加氧化镁后的 $\text{Os}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}_2$ 混合粉末进行充分碾磨至混合均匀, 再进行过筛处理, 得到混合均匀的 $\text{MgO-Os}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}_2$ 粉末; 步骤3: 将 $\text{MgO-Os}_{1-x}\text{MT}_x\text{B}_2$ 粉末进行烧结得到过渡金属硼化物硬质材料。还提供了由上述方法制备的过渡金属硼化物硬质材料。提供的一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法, 解决了现有的超硬材料制备成本昂贵、工件易磨损且加工硬化等技术问题。

一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法

技术领域

本发明属于过渡金属材料领域，尤其涉及一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法。

背景技术

硬度是衡量材料性能的一项重要指标，主要表述材料抵抗弹性变形、塑性变形的能力。通常我们把维氏硬度大于 40GPa 的材料称为超硬材料。超硬材料不仅具有高硬度和耐磨性，而且还具有高的抗压缩性、热导率和化学稳定性，因此在工业生产、医学、地质、冶金、电子及军事国防等领域都占有相当重要的地位。

超硬材料可以分为传统超硬材料和新型超硬材料两大类。传统超硬材料主要包括金刚石和立方氮化硼，金刚石主要存在热稳定性和化学稳定性较差等问题，在空气中加热到 800℃ 易被氧化且在加工含铁类金属工件时，碳会渗入到工件中导致工件磨损和加工硬化，使之不适合加工含铁的工件；而立方氮化硼目前存在制备成本非常昂贵等问题。

因此，现有的超硬材料制备成本昂贵、工件易磨损且加工硬化成为了本领域技术人员亟待解决的技术问题。

发明内容

本发明提供了一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法，解决了现有的超硬材料制备成本昂贵、工件易磨损且加工硬化的技术问题。

本发明提供了一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1：采用机械化学法将钺粉、MT 粉和硼粉球磨得到混合 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末，其中 x 为 0.01-0.5，MT 为铼元素、钨元素或铪元素；

步骤 2：在步骤 1 中得到的 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末中添加适量氧化镁，利用碾钵对添加氧化镁后的 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 混合粉末进行充分碾磨至混合均匀，再进行过筛处理，得到混合均匀的 $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末；

步骤 3：将步骤 2 得到的 $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末进行烧结得到过渡金属硼化物硬质材料。

优选的，步骤 1 中所述铁粉与所述 MT 粉的混合物为铁-MT 粉，所述铁-MT 粉与所述硼粉的原粉摩尔比例为 1:(2-5)。

更优选的，所述铁-MT 粉与所述硼粉的原粉摩尔比例为 1:(2.25-2.5)。

更优选的，所述铁粉、镍粉和硼粉的原粉摩尔比例为 0.9:0.1:(2.25-5)，进一步优选为 0.9:0.1:(2.25-2.5)；

优选的，所述机械化学法采用的设备为高能球磨机、振动球磨机、行星式球磨机和场辅助球磨机中的一种或多种。

具体的，所述场辅助球磨机包括等离子体辅助高能球磨机。

优选的，所述氧化镁粉的质量分数为 1 wt.%-12 wt.%。

优选的，在所述步骤 2 之后，所述步骤 3 之前还包括充分碾磨和过筛。

优选的，所述碾磨的时间为 20-30min，所述过筛的筛孔直径为 100-200 目。

优选的，所述烧结为无压烧结、热压烧结或放电等离子烧结。

优选的，所述烧结温度为 1400℃-1800℃。

更优选的，所述烧结温度为 1600℃-1750℃。

优选的，所述无压烧结的升温速率为 3-15℃/min，保温时间为 1-2h；所述热压烧结的升温速率为 5-15℃/min，烧结压力为 20MPa-70MPa，保温保压时间为 1-2h；所述放电等离子烧结的升温速率为 100-200℃/min，烧结压力为 20MPa-70MPa，保温保压时间为 10-15min。

本发明还提供了一种过渡金属硼化物硬质材料，由上述的过渡金属硼化物硬质材料的制备方法制得。

本发明提供的过渡金属硼化物硬质材料制备方法，通过添加氧化镁获得致密度高综合性能优异的块体材料；且通过控制烧结参数，获得尽可能高的材料致密度，建立了烧结工艺及 MgO 添加量-块体材料微观结构和致密度-块体材料力学性能之间的相互关系，用于指导工艺参数和 MgO 添加量的调控，实现对材料性能的优化。本发明添加氧化镁实施例制备的过渡金属硼化物硬质材料，其致密度值可以达到 99.59%左右、维氏硬度值可以达到 33.24GPa 左右甚至更高。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。

图 1 为本发明实施例 1-6 中 Os-Re-B 混合粉末高能球磨 40h 后的 XRD 图谱；

图 2 为本发明实施例 1-4 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末分别添加 0、3、6、9 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后的块体和实施例 5-6 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末分别添加 0、3 wt.%MgO 经 1750℃热压烧结后的块体 XRD 图谱；

图 3 为本发明实施例 1 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图；

图 4 为本发明实施例 1 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面面扫能谱图；

图 5 为本发明实施例 2 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 3 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图；

图 6 为本发明实施例 2 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 3 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面面扫能谱图；

图 7 为本发明实施例 3 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 6 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图；

图 8 为本发明实施例 3 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 6 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面面扫能谱图；

图 9 为本发明实施例 4 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 9 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图；

图 10 为本发明实施例 4 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 9 wt.%MgO 经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面面扫能谱图；

图 11 为本发明实施例 5 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末经 1750℃热压烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图；

图 12 为本发明实施例 6 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 3 wt.% MgO 经 1750℃ 热压烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图;

图 13 为本发明实施例 5 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末经 1750℃ 热压烧结后的块体抛光面背散射图;

图 14 为本发明实施例 6 中 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 3 wt.% MgO 经 1750℃ 热压烧结后的块体抛光面背散射图;

具体实施方式

本发明实施例提供了一种过渡金属硼化物硬质材料及其制备方法, 解决了现有的超硬材料制备成本昂贵、工件易磨损且加工硬化的技术问题。

为使得本发明的发明目的、特征、优点能够更加的明显和易懂, 下面将结合本发明实施例中的附图, 对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述, 显然, 下面所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例, 而非全部的实施例。基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例, 都属于本发明保护的范围。

实施例 1

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例, 采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末, 然后对合成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先, 在充满氩气的手套箱中将高纯的钨粉(Os), 铼粉(Re)(其中钨粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质, 数量为 6 个, 直径尺寸为 11.20mm, 球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上, 对其进行球磨 40h, 为防止电动机过热, 设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末, 对粉末进行过筛处理, 筛孔规格为 200 目。

(4) 将过筛后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用放电等离子进行 1600℃、40MPa、保温保压 15min 烧结, 得到 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

实施例 2

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例, 采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末, 然后通过添加氧化镁作为烧结助剂对合

成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先,在充满氩气的手套箱中将高纯的铱粉(Os),铼粉(Re)(其中铱粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质,数量为 6 个,直径尺寸为 11.20mm,球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上,对其进行球磨 40h,为防止电动机过热,设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末,加入质量分数为 3% 的 MgO 粉末,利用碾钵碾磨混合均匀,再对混合均匀的粉末过筛处理,筛孔规格为 200 目。

(4) 将添加 3 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用放电等离子进行 1600℃、40MPa、保温保压 15min 烧结,得到添加 3 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

实施例 3

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例,采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末,然后通过添加氧化镁作为烧结助剂对合成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先,在充满氩气的手套箱中将高纯的铱粉(Os),铼粉(Re)(其中铱粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质,数量为 6 个,直径尺寸为 11.20mm,球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上,对其进行球磨 40h,为防止电动机过热,设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末,加入质量分数为 6% 的 MgO 粉末,利用碾钵碾磨混合均匀,再对混合均匀的粉末过筛处理,筛孔规格为 200 目。

(4) 将添加 6 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用放电等离子进行 1600℃、40MPa、保温保压 15min 烧结,得到添加 6 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

实施例 4

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例,采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末,然后通过添加氧化镁作为烧结助剂对合成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先,在充满氩气的手套箱中将高纯的

钺粉(Os), 铼粉(Re)(其中钺粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质, 数量为 6 个, 直径尺寸为 11.20mm, 球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上, 对其进行球磨 40h, 为防止电动机过热, 设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末, 加入质量分数为 9% 的 MgO 粉末, 利用碾钵碾磨混合均匀, 再对混合均匀的粉末过筛处理, 筛孔规格为 200 目。

(4) 将添加 9 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用放电等离子进行 1600℃、40MPa、保温保压 15min 烧结, 得到添加 9 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

实施例 5

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例, 采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末, 然后对合成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先, 在充满氩气的手套箱中将高纯的钺粉(Os), 铼粉(Re)(其中钺粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质, 数量为 6 个, 直径尺寸为 11.20mm, 球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上, 对其进行球磨 40h, 为防止电动机过热, 设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末, 对粉末进行过筛处理, 筛孔规格为 200 目。

(4) 将过筛处理后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用热压炉进行 1750℃、30MPa、保温保压 1h 烧结, 得到 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

实施例 6

(1) 本实施例以 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 为例, 采用美国 SPEX 公司型号为 8000M 的高能球磨机合成 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末, 然后通过添加氧化镁作为烧结助剂对合成的粉末在高温下进行致密化烧结。首先, 在充满氩气的手套箱中将高纯的钺粉(Os), 铼粉(Re)(其中钺粉与铼粉的摩尔比例为 9:1)与硼(B)粉按化学计量比 1:3 进行配料。使用的磨球为碳化钨材质, 数量为 6 个, 直径尺寸为 11.20mm, 球料比为 4:1。

(2) 将装好粉体和磨球的球磨罐固定在高能球磨机的夹具上, 对其进行球磨 40h, 为防止电动机过热, 设定每球磨 1h 停机 20min。

(3) 取一定量高能球磨 40h 后的 Os-Re-B 混合粉末, 加入质量分数为 3% 的 MgO 粉末, 利用碾钵碾磨混合均匀, 再对混合均匀的粉末过筛处理, 筛孔规格为 200 目。

(4) 将添加 3 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末采用热压炉进行 1750℃、30MPa、保温保压 1h 烧结, 得到添加 3 wt.%MgO 的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体材料。

图 1 为本发明实施例 1-6 中 Os-Re-B 混合粉末高能球磨 40h 后的 XRD 图谱, 其中 (Os,Re=9:1):B=1:3。由图可知, 混合粉在化学计量比 Os-Re-B 为 0.9:0.1:3 的条件下, 高能球磨 40h 后, 其所得到的产物主相为具有六方结构的 ReB_2 型 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉体。此外, 合成的粉体中还存在少量的 WC, 可能来自于球磨罐和磨球的污染。

图 2 为本发明实施例 1-4 中球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末分别添加 0、3、6、9 wt.%氧化镁烧结助剂经 1600℃放电等离子烧结后的块体和实施例 5-6 中球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末分别添加 0、3 wt.%氧化镁烧结助剂经 1750℃热压烧结后的块体 XRD 图谱。由图 2 可知: 在球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末中分别添加 0、3、6、9 wt.%氧化镁烧结助剂经 1600℃放电等离子烧结和在球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末中分别添加 0、3 wt.%氧化镁烧结助剂经 1750℃热压烧结, 六者烧结后的 XRD 图谱中主相均为六方结构的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$, 说明烧结助剂氧化镁的添加对材料的主相没有影响。

图 3、图 5、图 7 和图 9 分别为在球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末中添加 0、3、6、9 wt.%氧化镁烧结助剂经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面 SEM 图和点能谱图, 图 4、图 6、图 8 和图 10 分别为在球磨 40h 后的 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末中添加 0、3、6、9 wt.%氧化镁烧结助剂经 1600℃放电等离子烧结后块体的断面面扫能谱图。由图 3 知添加 0 wt.%氧化镁的样品断面晶粒小但气孔较多, 其致密度仅为 78.9%, 硬度值为 $30.2 \pm 4.347\text{GPa}$, 结合图 3 黑色区域点的能谱知黑色区域主要为硼和氧的富集区, 再结合其面扫能谱图图 4 可知, 存在元素有 Os、Re、B、W、C、O, 其中 B 的峰比较高, 说明存在较多的富余硼; 由图 7 知添加 6 wt.%氧化镁的样品断面晶粒尺寸较均匀, 晶粒呈长棒状, 长

径比要略大于添加 0、3、9 wt.%氧化镁的样品晶粒长径比, 断裂形式多为穿晶断裂, 其致密度为 94.63%, 硬度值达 33.2 ± 4.51 GPa, 在图 7 中点能谱图和图 8 中面扫能谱图均检测有 Mg 元素的存在; 而由图 5 和图 9 知添加 3 和 9 wt.%氧化镁的样品断面晶粒分布不均匀, 添加 3 wt.%氧化镁的样品断面存在多余硼富集的黑色区域, 添加 9 wt.%氧化镁的样品断面主要存在两种尺寸的晶粒, 其中“较黑”区域主要为 Mg、O 元素的富集区域, 在图 5、图 9 中的点能谱图和相应图 6、图 10 的面扫能谱图均有 Mg 元素的存在, 且添加 9 wt.%氧化镁的样品断面能谱图显示 Mg 元素的峰最高, 这与添加的量相一致, 添加 3 和 9 wt.%氧化镁的样品致密度值分别为 90.96% 和 99.59%, 硬度值分别为 27.6 ± 1.309 GPa 和 29.1 ± 0.721 GPa。综合图 3-10 可知: 随着氧化镁添加的含量增加, $\text{MgO-Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体的致密度不断地提高, 添加 9 wt.%的样品致密度可达到 99.59%, 说明氧化镁的添加有助于 $\text{MgO-Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体的致密化烧结, 且在一定范围内其添加量越多, 致密度越高, 但从硬度值来看, 添加 6 wt.%氧化镁的样品硬度值最高, 说明氧化镁的添加有助于 $\text{MgO-Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 块体的致密化, 且氧化镁的添加量在 6 wt.%左右性能较好。

图 11 和图 12 分别为 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 0 和 3 wt.%氧化镁经 1750℃、热压烧结后的块体断面 SEM 照片和点能谱图。由图 11 和图 12 可知, 无添加、添加 3 wt.%氧化镁烧结后的样品具有相似的微观结构, 断裂形式均为穿晶断裂, 两组样品的晶粒多为棒状晶且晶粒交错无序, 均有气孔存在, 致密度不高但添加 3 wt.%氧化镁的块体致密度较无添加的有一定程度的提高, 其致密度值分别为 79% 和 89.2%。结合相应点能谱图, 图 11 中的晶界之间仅存在多余 B, 不存在其他的第二相; 而在图 12 中的晶界处还存在有 Mg、O 元素。

图 13 和图 14 分别为 $\text{Os}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{B}_2$ 粉末添加 0 和 3 wt.%氧化镁烧结助剂经 1750℃热压烧结后的块体抛光面背散射图: 从图中可以看出两组样品的晶粒尺寸较大且存在一些黑色区域, 这可能是多余的硼粉富集生成黑色区域。也有可能是在烧结过程中硼粉挥发产生的气体来不及排出而形成的气孔。

对比例 1

美国专利 US09701542B2 所述, 2014 年 xie 等人首次通过机械化学法合成 ReB_2 型六方结构 OsB_2 , 但在随后的放电等离子烧结过程中, 部分 ReB_2 型

六方结构 OsB_2 转变为正交结构导致材料性能降低。

对比例 2

ReB_2 型六方结构的 OsB_2 在 600°C 以上温度即发生向正交结构的相变，通过在 Os、B 原料粉末中掺杂一定量的铼(Re)、铱(Ir)或钨(W)元素，可获得稳定的 ReB_2 型六方结构第三元素掺杂 OsB_2 ，但具有 ReB_2 型六方结构第三元素掺杂的 OsB_2 通过放电等离子烧结、热压烧结和无压烧结后的块体材料致密度都不高，相应的块体力学性能表征也很低。

以上所述，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。

本领域的技术人员在不脱离权利要求书确定的本发明的精神和范围的条件下，还可以对以上内容进行各种各样的修改。因此本发明的范围并不限于以上的说明，而是由权利要求书的范围来确定的。

权 利 要 求 书

1、一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤 1：采用机械化学法将钽粉、MT 粉和硼粉球磨得到混合 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末，其中 x 为 0.01-0.5，MT 为铈元素、钨元素或铪元素；

步骤 2：在步骤 1 中得到的 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末中添加适量氧化镁，利用碾钵对添加氧化镁后的 $Os_{1-x}MT_xB_2$ 混合粉末进行充分碾磨至混合均匀，再进行过筛处理，得到混合均匀的 $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末；

步骤 3：将步骤 2 得到的 $MgO-Os_{1-x}MT_xB_2$ 粉末进行烧结得到过渡金属硼化物硬质材料。

2、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，步骤 1 中所述钽粉与所述 MT 粉的混合物为钽-MT 粉，所述钽-MT 粉与所述硼粉的原粉摩尔比例为 1:(2-5)。

3、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述机械化学法采用的设备为高能球磨机、振动球磨机、行星式球磨机和场辅助球磨机中的一种或多种。

4、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述氧化镁粉的质量分数为 1 wt.%-12 wt.%。

5、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤 2 之后，所述步骤 3 之前还包括充分碾磨和过筛。

6、根据权利要求 5 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述碾磨的时间为 20-30min，所述过筛的筛孔直径为 100-200 目。

7、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述烧结为无压烧结、热压烧结或放电等离子烧结等烧结方法。

8、根据权利要求 1 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述烧结温度为 1400℃-1800℃。

9、根据权利要求 7 所述的一种过渡金属硼化物硬质材料的制备方法，其特征在于，所述无压烧结的升温速率为 3-15℃/min，保温时间为 1-2h；所述热压烧结的升温速率为 5-15℃/min，烧结压力为 20MPa-70MPa，保温保压时间为 1-2h；所述放电等离子烧结的升温速率为 100-200℃/min，烧结压力为

20MPa-70MPa，保温保压时间为 10-15min。

10、一种过渡金属硼化物硬质材料，其特征在于，由权利要求 1~9 任意一项所述的过渡金属硼化物硬质材料的制备方法制得。

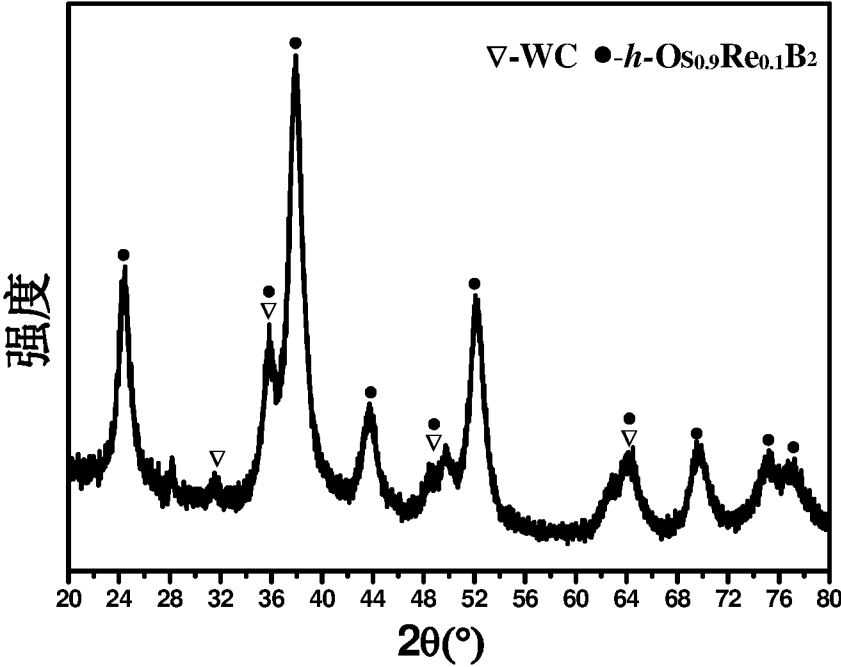


图 1

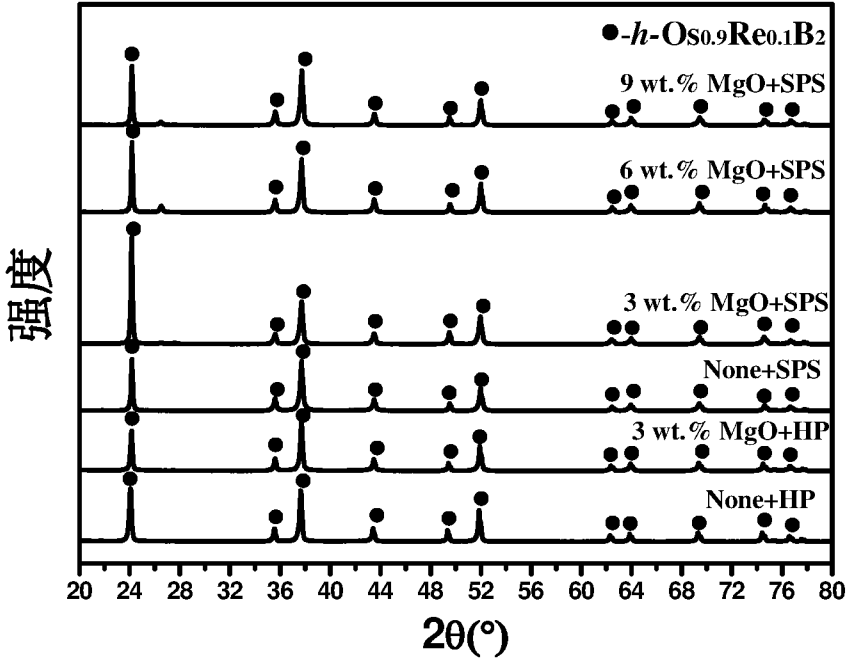


图 2

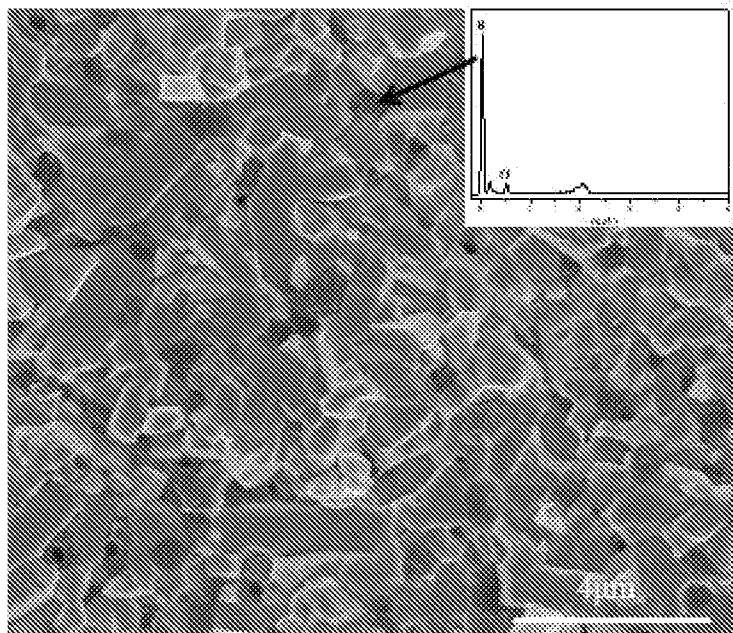


图 3

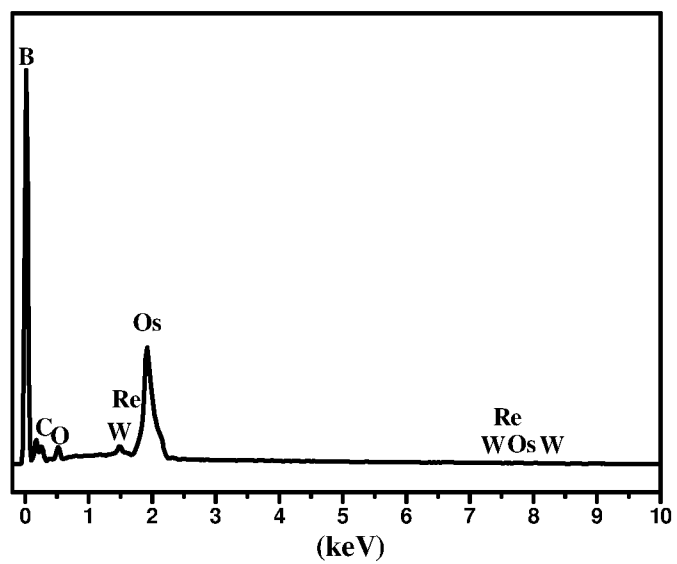


图 4

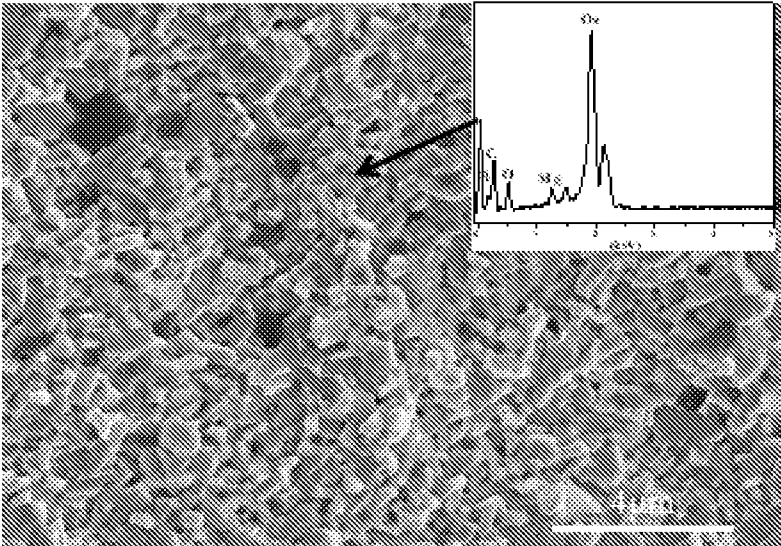


图 5

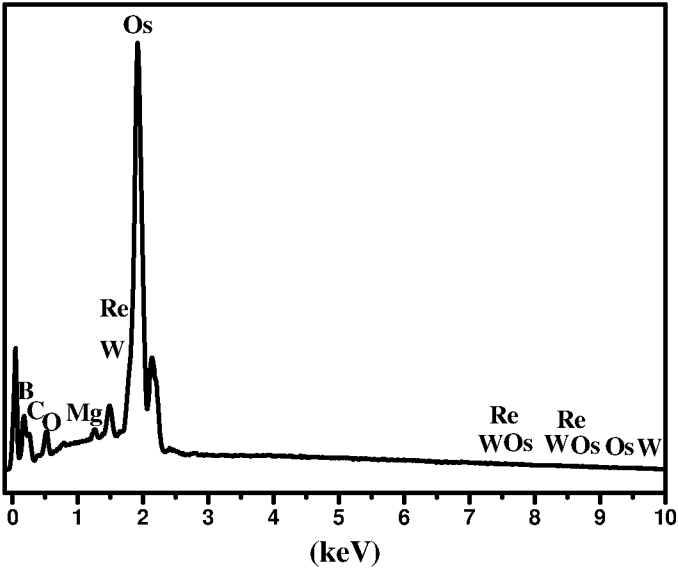


图 6

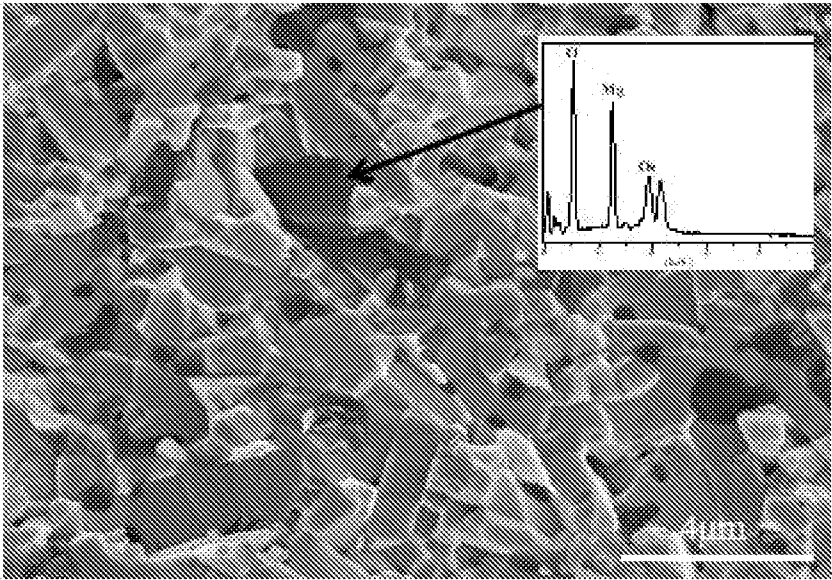


图 7

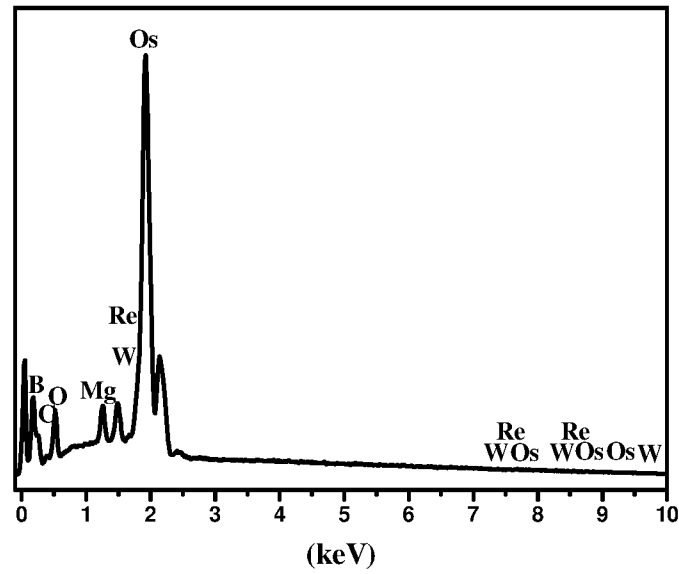


图 8

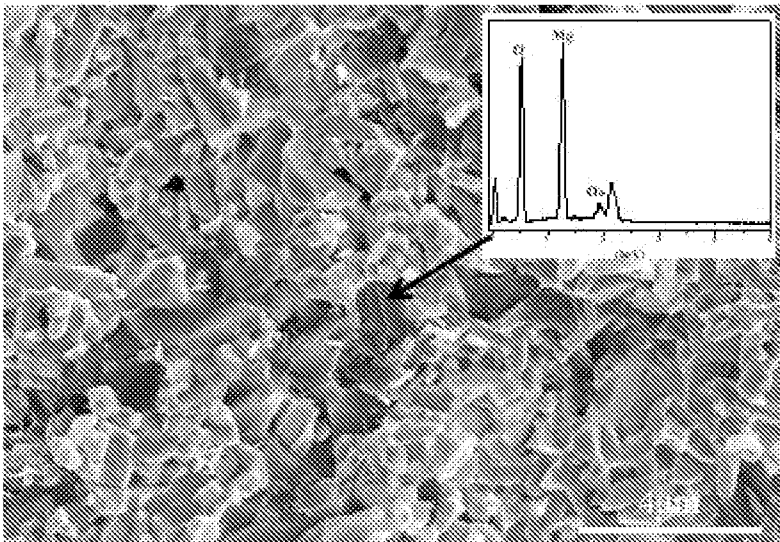


图 9

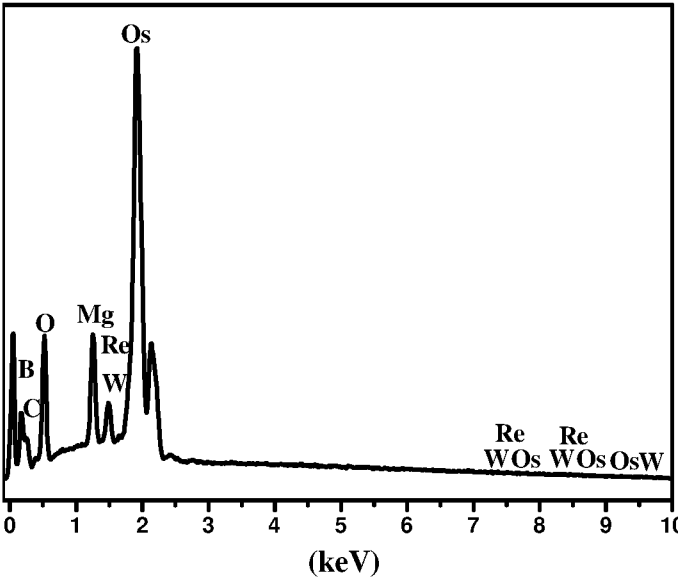


图 10

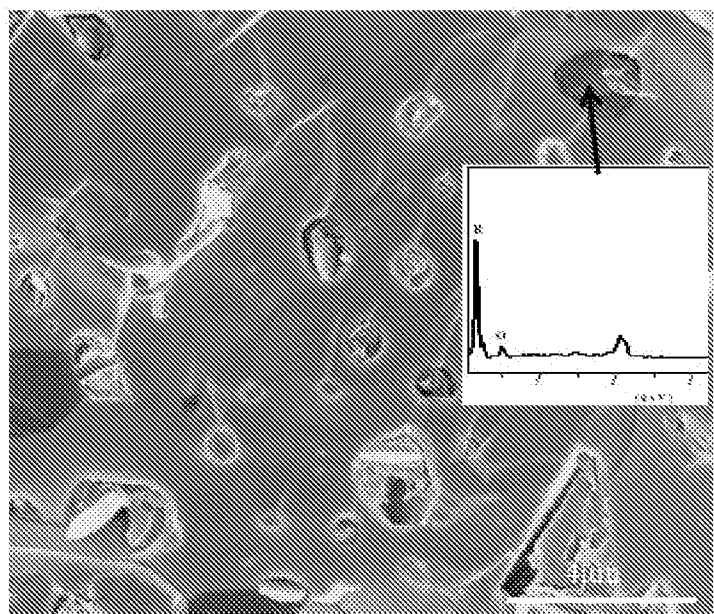


图 11

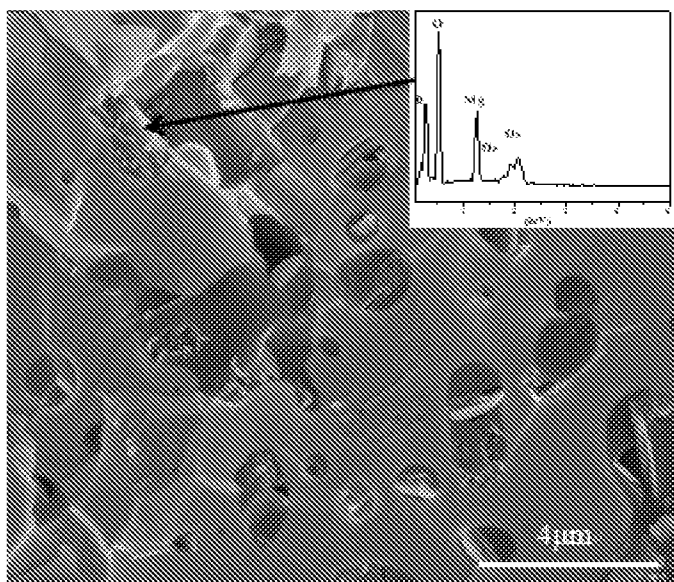


图 12

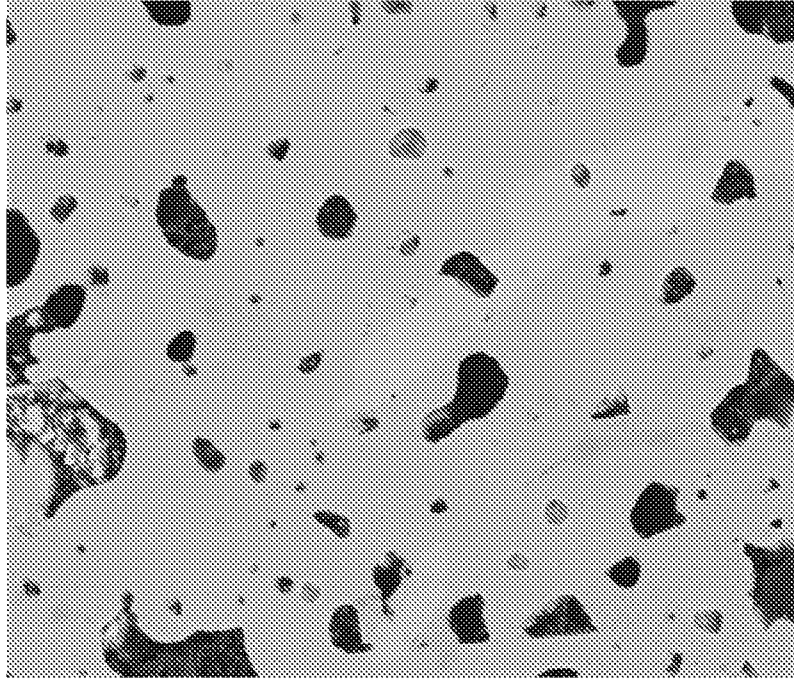


图 13

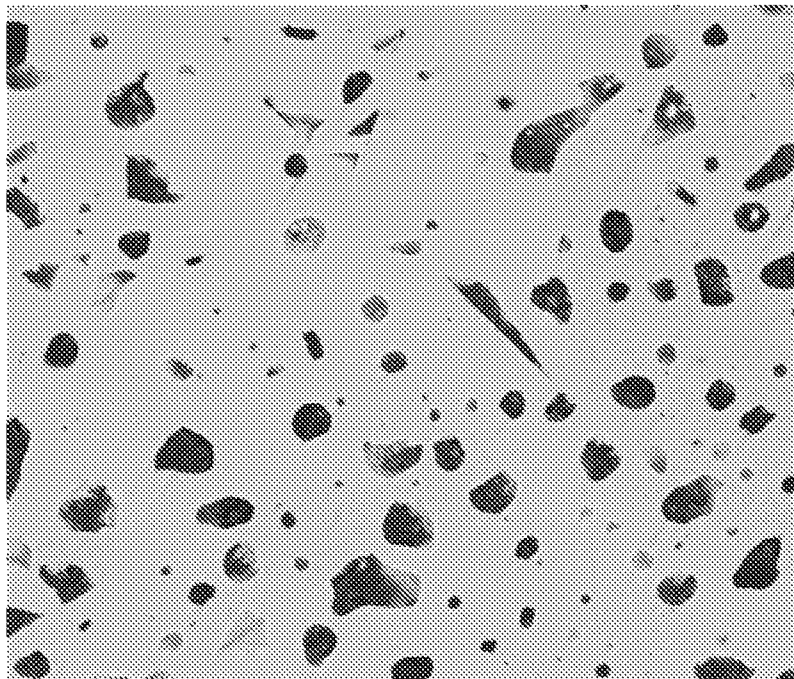


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/071259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 35/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI: 龙莹, 广东工业大学, 过渡金属, 硼化, "B", 钨, Os, 铼, 钨, 铼, Re, Ir, "W", MgO, 氧化镁, 硬质, 超硬, boride, osmium, tantalum, boron, magnesium oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107188565 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 September 2017 (2017-09-22) description, paragraphs 0004-0020	1-10
A	CN 106587088 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 April 2017 (2017-04-26) entire document	1-10
A	CN 107043260 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 15 August 2017 (2017-08-15) entire document	1-10
A	CN 107140987 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08 September 2017 (2017-09-08) entire document	1-10
A	CN 107129293 A (JIANGSU NORMAL UNIVERSITY) 05 September 2017 (2017-09-05) entire document	1-10
A	JP 2007537126 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 20 December 2007 (2007-12-20) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2019

Date of mailing of the international search report

30 September 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/071259

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107188565	A	22 September 2017	None			
CN	106587088	A	26 April 2017	None			
CN	107043260	A	15 August 2017	None			
CN	107140987	A	08 September 2017	None			
CN	107129293	A	05 September 2017	None			
JP	2007537126	A	20 December 2007	EP	1761463	A4	06 August 2008
				KR	20070015456	A	02 February 2007
				KR	101167714	B1	20 July 2012
				EP	1761463	A2	14 March 2007
				US	2007224100	A1	27 September 2007
				CN	1960834	A	09 May 2007
				CN	1960834	B	05 May 2010
				JP	4836943	B2	14 December 2011
				WO	2005110924	A3	10 August 2006
				WO	2005110924	A2	24 November 2005
				US	7645308	B2	12 January 2010

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/071259

A. 主题的分类 C01B 35/04 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) C04B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) DWPI, SIPOABS, CNABS, CNTXT, CNKI: 龙莹, 广东工业大学, 过渡金属, 硼化, "B", 钇, Os, 铈, 钨, 铌, Re, Ir, "W", MgO, 氧化镁, 硬质, 超硬, boride, osmium, tantalum, boron, magnesium oxide																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107188565 A (广东工业大学) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 说明书第0004-0020段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106587088 A (广东工业大学) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107043260 A (广东工业大学) 2017年 8月 15日 (2017 - 08 - 15) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107140987 A (广东工业大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107129293 A (江苏师范大学) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007537126 A (UNIV. CALIFORNIA) 2007年 12月 20日 (2007 - 12 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107188565 A (广东工业大学) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 说明书第0004-0020段	1-10	A	CN 106587088 A (广东工业大学) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-10	A	CN 107043260 A (广东工业大学) 2017年 8月 15日 (2017 - 08 - 15) 全文	1-10	A	CN 107140987 A (广东工业大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 全文	1-10	A	CN 107129293 A (江苏师范大学) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 全文	1-10	A	JP 2007537126 A (UNIV. CALIFORNIA) 2007年 12月 20日 (2007 - 12 - 20) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 107188565 A (广东工业大学) 2017年 9月 22日 (2017 - 09 - 22) 说明书第0004-0020段	1-10																					
A	CN 106587088 A (广东工业大学) 2017年 4月 26日 (2017 - 04 - 26) 全文	1-10																					
A	CN 107043260 A (广东工业大学) 2017年 8月 15日 (2017 - 08 - 15) 全文	1-10																					
A	CN 107140987 A (广东工业大学) 2017年 9月 8日 (2017 - 09 - 08) 全文	1-10																					
A	CN 107129293 A (江苏师范大学) 2017年 9月 5日 (2017 - 09 - 05) 全文	1-10																					
A	JP 2007537126 A (UNIV. CALIFORNIA) 2007年 12月 20日 (2007 - 12 - 20) 全文	1-10																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	"T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																					
2019年 9月 13日		2019年 9月 30日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		程可可																					
		电话号码 (86-10)-53962716																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/071259

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107188565	A	2017年 9月 22日	无			
CN	106587088	A	2017年 4月 26日	无			
CN	107043260	A	2017年 8月 15日	无			
CN	107140987	A	2017年 9月 8日	无			
CN	107129293	A	2017年 9月 5日	无			
JP	2007537126	A	2007年 12月 20日	EP	1761463	A4	2008年 8月 6日
				KR	20070015456	A	2007年 2月 2日
				KR	101167714	B1	2012年 7月 20日
				EP	1761463	A2	2007年 3月 14日
				US	2007224100	A1	2007年 9月 27日
				CN	1960834	A	2007年 5月 9日
				CN	1960834	B	2010年 5月 5日
				JP	4836943	B2	2011年 12月 14日
				WO	2005110924	A3	2006年 8月 10日
				WO	2005110924	A2	2005年 11月 24日
				US	7645308	B2	2010年 1月 12日