

过渡金属硼化物的实验研究现状与趋势

杜怡霖, 张昆华*, 管伟明, 李艳, 刘洪江

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 过渡金属硼化物很有可能成为新一代的超硬材料而成为材料领域的研究热点。介绍了过渡金属硼化物块体材料主要的制备方法, 总结了部分过渡金属硼化物的结构和性能。目前实验研究制备的过渡金属硼化物硬度值与理论研究的理想值还有一定差距, 需进一步改进材料的设计思路和制备方法。展望了过渡金属硼化物的发展趋势。

关键词: 金属材料; 超硬材料; 过渡金属硼化物; 制备方法; 结构; 力学性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)02-0082-07

Experimental Development Status and Trend of Transition Metal Boride

DU Yilin, ZHANG Kunhua*, GUAN Weiming, LI Yan, LIU Hongjiang

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The transition metal boride is likely to be a new generation of superhard material and becomes a hot research topic in the field of materials. The main preparation methods of transition metal boride bulk material are introduced, and some of their structures and properties are summarized. There is still a gap between the hardness value of experimental study and the value of theoretical research. So the design and preparation methods should be improved in the future. And the development trend of transition metal boride was prospected herein.

Key words: metal materials; superhard materials; transition metal boride; preparation method; structure; mechanical properties

金刚石被公认为是自然界中最硬的物质, 其硬度值在 70~100 GPa 之间^[1], 多晶金刚石的切变模量 (534 GPa) 和弹性模量 (442 GPa) 最高^[2-4]。由于金刚石具有良好的力学、光学性质而具有广泛的工业用途, 如切削加工、耐磨涂层、机电、光学、建筑及冶金等领域。但是自然界中金刚石非常稀少, 在空气中加热到 600℃ 就会发生氧化, 且易与铁族金属发生反应生成铁碳化合物, 严重影响了金刚石的应用^[5-6], 因此寻找替代金刚石的新型超硬材料成为研究热点。合成超硬材料有助于我们了解原子间相互作用的微观特性与宏观性质之间的基本关系。在这一领域的研究有两条主线, 一条是新相或新陶瓷材

料的实验合成, 另一条是对假设相的理论研究^[7]。

硼的化学性质介于金属与非金属之间, 既能与金属又能与非金属化合生成各种硼化物, 由于这种特殊的性质, 硼在金属材料领域的运用非常广泛, 俗称硼是金属材料的维他命^[8-9]。所以, 许多实验工作者们将重心放到了过渡金属硼化物上。

1 过渡金属硼化物的制备方法

早在 20 世纪中叶, 材料学界就开始制备与研究过渡金属硼化物, 科研人员采用直接反应烧结法和电弧熔炼法制备出 Re-B、Ru-B、Rh-B、Pd-B、Os-B、

收稿日期: 2013-12-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(51262015), 云南省应用基础研究重点项目(2010ZC261)。

第一作者: 杜怡霖, 女, 硕士研究生, 研究方向: 铂族金属硼化物的制备与性能研究。E-mail: 1018655132@qq.com

*通讯作者: 张昆华, 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: zkh@ipm.com.cn

Ir-B 等系列贵金属硼化物^[10-15]。随着科技的不断进步, 实验工作者们研究出许多方法来合成这类材料。

1.1 直接反应烧结法

直接反应烧结法是将原料粉末按一定比例混合后, 在真空环境或保护气氛下加热到一定温度并保温比较长的时间就可以得到所需产物。Sam 和 Ben^[14]分两步合成了 ReB₂: 先将 Re 粉和 B 粉装入石英管中, 抽真空, 在 1200℃ 下烧结 12 h; 再放入氧化铝坩埚中, 在氩气的保护下烧结至 1500℃。

1.2 电弧熔炼法

电弧熔炼法是利用电能能在电极与电极或电极与被熔炼物料之间产生电弧来熔炼金属的电热冶金方法。Michae 等^[16]将 Re 与 B 以原子比为 Re:B=1:2.5 混合均匀, 预压成小锭, 然后放入电弧炉中, 通入高纯氩气保护, 在水冷铜坩埚中进行反复熔炼, 制备出 ReB₂ 块体材料。

1.3 固态置换法

固态置换反应原位合成复合材料不但具有热力学稳定性好、增强相分布均匀等特点, 而且可获得其它方法无法合成的特殊组织^[17]。Robert 等^[18]将分子比 OsCl₃:MgB₂=2:3 的前驱体混合, 放入坩埚中, 用镍铬热电阻进行加热激活自蔓延反应, 其目标反应方程式为:



用水洗去副产物 MgCl₂, 得到 OsB₂、Os₂B₃、OsB 和 Os 的混合物, 将这些产物和过量的 B 在 1000℃ 下加热 3 天, 得到纯净的 OsB₂ 晶体。

1.4 感应熔炼法

感应线圈产生的交变磁场对坩埚中的金属液具有电磁搅拌作用, 使熔池温度和成分均匀。当通过导体回路的磁通量发生变化时, 回路中就会产生感应电流, 其在闭合回路内流动时, 会有一部分电能转换成热能^[19]。Michael 等人^[20]将过渡金属 Re、Ru、Os 等和硼放入感应炉中, 使用氩气为保护气, 在 2500~2600 K 下熔炼 1 h 制备出单一物相的 ReB₂、RuB₂ 和 OsB₂。

1.5 区域熔炼法

在区域熔炼过程中, 物质的固相和液相在密度差的驱动下, 物质会发生输运。利用一个或数个熔区在同一方向上重复通过原料烧结以除去有害杂质; 同时, 能有效地消除分凝效应, 也可将所期望的添加元素均匀地掺入到晶体中去, 并在一定程度上控制和消除位错、包裹体等结构缺陷^[21-22]。Otani 等^[23-24]将高温自蔓延反应和区域熔炼法结合起来制

备了 ReB₂ 单晶。先将 Re 粉和不定形 B 粉按比例混合均匀, 压制成杆后在真空环境下将其加热至 1100℃ 发生高温自蔓延反应。将产物破碎后加少量粘合剂再次压制成杆, 在真空下升温至 1800℃ 保温 30 min。在氩气保护下用射频电流加热进行浮区熔炼, 熔炼后的单晶满足 ReB₂ 的化学计量比。

1.6 电子束熔炼法

电子束熔炼是在高真空下, 将高速电子束流的动能转换为热能作为热源来进行金属熔炼的一种真空熔炼方法。在高真空条件下, 阴极由于高压电场的作用被加热而发射出电子, 电子汇集成束, 电子束在加速电压的作用下, 以极高的速度向阳极运动, 穿过阳极后, 在聚焦线圈和偏转线圈的作用下, 准确地轰击到结晶器内的底锭和物料上, 使底锭被熔化形成熔池, 物料也不断地被熔化滴落到熔池内, 从而实现熔炼过程。Rau J V^[25]将 Rh 粉和 B 粉以 Rh:B=1:1.1 混合均匀并冷压成小锭, 放入 TiB₂/BN 坩埚中的电子枪熔炼区域内, 抽真空至 1×10^{-4} Pa。熔炼过程中加速电压为 -3.5 kV, 放射电流为 30~100 mA, 制备了 RhB_{1.1}。他们还用同样的条件制备了 IrB_{1.35}。

1.7 放电等离子烧结法

放电等离子烧结法是一种脉冲直流电流与单轴压力同时作用在样品上, 通过粉末之间充电, 利用粉末内部的自热作用来实现高温烧结的方法^[16-27]。通过有效利用电能和高温放电等离子体, 可以在较短的时间周期和较低的烧结温度下合成高密度体状材料^[28-30]。Antonio 等^[28]将 Re:B=1:2 的 Re 粉和 B 粉混合均匀放入石墨模具中, 在 1600℃、压强 20 MPa 条件下保温 35 min, 制备了 ReB₂ 块体材料。该反应遵循化学反应式:



从 XRD 结果看出块体小样中仅含有少量 Re₇B₃。

1.8 机械合金化

液相固相与其气相形成平衡时的压强称为饱和蒸汽压。固体金属的饱和蒸汽压很低^[31]。由于 B 的饱和蒸汽压远远大于 Re, 在合成 ReB₂ 时往往需要加入过量的 B。如 Pellicer-Porres 就是将 Re:B=1:2.5 的原料采用固相合成法制备 ReB₂^[32]。因为无法准确的控制原料比, 以上方法制备出的样品或多或少都会存在样品不是纯相的问题。为了解决这个难题, Orlovskaya 等^[33]将 Re:B=1:2 的粉末用高能球磨机球磨 80 h, 使其发生机械合金化反应, XRD 结果证明采用高能球磨的方法的确能合成出 ReB₂, 而且随着球磨时间的增加, ReB₂ 的含量也会增加。

2 部分过渡金属硼化物

2.1 Re-B 系

第一性原理结果预测 ReB_4 具有超硬性质^[34],但实验报道的Re-B系化合物仅有 Re_3B 、 Re_7B_3 、 ReB_2 。

ReB_2 是否是超硬材料,这个问题引起了材料界的广泛争议。Chung 等^[35]用电弧熔炼法制备了 ReB_2 块体,微米压痕结果表明在 0.49 N 载荷下 ReB_2 平均硬度值达到 48 GPa, ReB_2 块体在金刚石(100)面上留下了划痕,原位高压 X 射线法测出其体弹模量为 360 GPa,其 c 轴的不可压缩性与金刚石在一个数量级,这些性质都表明 ReB_2 具有超硬特性。然而,Dubrovinskaia^[36]却提出异议,他认为在硬度测试中,塑性变形不再是唯一决定超硬材料压痕形状的因素,脆性断裂和变形也同样起到了重要作用,因此真正能够代表材料本身的硬度值位于渐进线范围内,而非小载荷下测试的硬度值。同时他也怀疑 ReB_2 在金刚石表面留下的划痕是 ReB_2 留下的污渍。作为回应,Chung^[37]给出了金刚石表面的原子力显微照片,表明有一个 2.4 μm 宽、0.23 μm 深的划痕。Otani^[24]采用浮区法制备了 ReB_2 单晶,并在 20~1000 $^\circ\text{C}$ 范围内测试了(0001)、(10-10) 2 个晶面的维氏硬度,2 个晶面的硬度值都未达到 40 GPa。用金刚石很容易就能在这 2 个晶面上留下划痕,然而这两个晶面却不能划动金刚石。

我国四川大学 He 教授领导的研究小组^[38]采用高温高压合成了 ReB_2 ,测得的硬度值仅为 20 GPa。对此,Kaner^[39]分析了 He 教授的样品,认为样品不是纯的 ReB_2 ,而是 ReB_2 和硼粉的混合物,硼粉的存在导致了硬度的大幅降低。

Levine^[40]为了证明晶粒取向对 ReB_2 力学性能的影响,分别制备了单晶 ReB_2 和多晶 ReB_2 。谐振超声谱分析了试样的弹性系数张量,单晶的所有模量都大于多晶的,因此他认为这就是多晶 ReB_2 的硬度没有单晶 ReB_2 高的原因。

2.2 Os-B 系

Pantea 等^[41]运用谐振超声谱和脉冲反射波研究了单晶 Os 和多晶 Os 在 0、300 K 的体弹模量,如表 1 所示。Cynn 等^[42]测得的 Os 的体弹模量为 462 GPa,甚至高于金刚石。尽管 Os 具有非常高的体弹模量和差应力,但由于无方向性的金属键的存在,使其硬度仅有 3.9 GPa^[39]。可以将 B 原子插入到 Os 密排六方结构中 26% 的间隙位置而形成 Os 的硼化物^[18],从而提高单质 Os 的硬度。

表 1 谐振超声谱分析的 Os 的物理性能

Tab.1 The physical properties of Os in the resonance ultrasonic spectrum analysis

晶型	温度/K	密度 /(g/cm ³)	原子体积 /(0.001 nm ³)	体弹性模量 /GPa
单晶	300	22.61	13.993	405±5
单晶	0	22.70	13.930	410±5
多晶	300	22.61	13.993	406±5
多晶	0	22.71	13.930	414±5

Cumberland 等^[18]在 2005 年首次提出 OsB_2 具有超硬特性,Hebbache 等^[43]则在次年证实了 OsB_2 的超硬性质。Chung H-Y^[44]对电弧熔炼法制得的 OsB_2 做了载荷在 0.245~1.96 N 之间的显微硬度测试,在 0.245 N 外加载荷下 OsB_2 的维氏硬度值为 37 GPa,他还发现由于 B-B 键沿着<100>方向的键强大于<001>方向,所以<100>方向的硬度值高于<001>方向。Jonathan 等^[39]用金刚石压腔研究了 a、b、c 三个方向轴的压缩系数,发现 c 轴的压缩系数甚至大于金刚石的线性压缩系数。这是由于 OsB_2 属于正交晶系,在外力作用下 Os 原子与 B 原子相互挤压,使原子间的静电斥力达到最大值,从而增大了 c 轴方向的不可压缩性。 OsB_2 具有金属性,但 B-B、Os-B 之间存在导致硬度高的共价键,后者是 Os 的 d 电子层和 B 的 p 电子层叠加产生^[45-47]。

Ivanovskii^[48]总结了 OsB 、 Os_2B_3 和 OsB_2 的体弹性模量,发现过渡金属硼化物的体弹模量随着 B/M 比的增加而降低,如 $B(\text{OsB})=453 \text{ GPa} > B(\text{Os}_2\text{B}_3)=443 \text{ GPa} > B(\text{OsB}_2)=348 \text{ GPa}$,这与块体的密度($\rho(\text{OsB})=16.229 \text{ g/cm}^3 > \rho(\text{Os}_2\text{B}_3)=14.449 \text{ g/cm}^3 > \rho(\text{OsB}_2)=12.872 \text{ g/cm}^3$)和价电子密度有关。而随着 B 原子的增加,具有方向性的共价键也增加,硬度也就随之增加。

2.3 Ru-B 系

最初人们对 Ru 的硼化物的研究源于 Ru 与 Fe 属于同一副族,其硼化物与铁的硼化物最接近^[49]。自从 Richard^[50]提出第三类超硬材料的设计思路以来,Ru 作为 5d 过渡族金属引起了学者们的广泛关注。至今,Ru 的硼化物有 Ru_7B_3 、 Ru_2B 、 Ru_{11}B_8 、 RuB 、 $\text{RuB}_{1.1}$ 、 Ru_2B_3 、 RuB_2 、 Ru_2B_5 。Buddery 和 Welch 首先采用直接烧结法制备了 Ru_2B 、 RuB 、 Ru_2B_3 、 RuB_2 ^[51]。Aronsson 等人^[10, 15]用电弧熔炼法制备了 Ru_7B_3 和 RuB_2 ,并测定 Ru_7B_3 属于六方晶系; RuB_2 属于正交晶系。Åselius^[12]用电弧熔炼法制备了 Ru_{11}B_8 ,单晶法测定其为正交晶系。Kempter

和 Fries^[52]采用直接烧结法制备了 Ru_2B_5 , X 射线粉末衍射结果表明 Ru_2B_5 属于六方晶系。Ru-B 系中的高硼化物- RuB_2 被预测具有超硬性质^[20, 39, 53-57], 但实验制备的 RuB_2 的维氏硬度值仅为 19.2 ± 2.1 GPa, 与理论计算结果仍然存在很大差异^[53]。Rau 采用脉冲激光沉积技术对 RuB_2 块体进行溅射, 制备出 $0.7 \mu\text{m}$ 的薄膜, 并测得薄膜的硬度值为 49 GPa, 达到了超硬材料的要求^[54]。

2.4 Rh-B 系

Aronsson 等^[10]用电弧熔炼法制备了 RhB, 单晶 X 射线分析结果表明 RhB 属于正交晶系。次年, 又运用直接烧结法制备了铑的硼化物 $\text{RhB}_{-1.1}$ 、 Rh_7B_3 , 两者均属于正交晶系^[11]。Rau 和 Latini^[25]采用电子束熔炼法制备了 $\text{RhB}_{1.1}$, 在外加载荷为 0.49 N 时其维氏硬度值为 22.6 ± 1.5 GPa, 说明 $\text{RhB}_{1.1}$ 是硬质材料。

2.5 Ir-B 系

Buddery 等人采用直接烧结法制备了铱的硼化物^[51]。Aronsson 等采用电弧熔炼法制备了 Ir-B 化合物- $\text{IrB}_{1.1}$ 和 $\text{IrB}_{1.35}$ ^[10-11, 13]。Rau 和 Latini^[25]采用电子束熔炼法制备了 $\text{IrB}_{1.35}$ 块体材料, 其维氏硬度测定表明, 在 0.49 N 的外加载荷下其最大硬度值为 49.8 ± 66.0 GPa, 符合超硬材料的要求 ($H_v > 40$ GPa)。

3 现状分析

自 2005 年 Kaner R B^[50]在 Science 上发表的论文(Designing superhard materials)中提出“可以在具有高价电子密度的过渡金属中加入 B、C、N、O 等轻元素, 形成短的、具有方向的共价键, 从而提高材料的硬度”的观点以来, 引发了材料学界对超硬材料的广泛兴趣。经过近十年的理论研究和实验研究, 对超硬材料形成了 3 点共识: ① 由周期表中第 2、3 周期的轻元素所形成的共价和离子-共价化合物; ② 特殊共价固体, 包括各种结晶和无序的碳材料; ③ 与轻元素形成的部分过渡金属化合物, 如硼化物、碳化物、氮化物和氧化物^[7]。

超硬材料的理论研究比较活跃, 美国橡树岭国家实验室的 Chen 等人利用第一性原理研究了 5d 过渡金属硼化物超压缩率的电子结构根源, 并从理论上预测 ReB_2 的维氏硬度值可达 47.5 GPa, WB_2 的则为 47.4 GPa^[58]; 澳大利亚 Vienna 大学的 Lazar 同样在理论计算上证实了 ReB_2 具有超硬特性^[59]; 捷克科学院的 Simunek 通过理论计算, 得到沿 c 轴 ReB_2 和 OsB_2 的单晶硬度分别为 50.3 GPa 和 45.5 GPa^[60]。我国上海交通大学、吉林大学、中科院北

京物理所、燕山大学等单位在此领域也都进行了一些研究, 在国际上产生影响^[34, 61]。研究者们采用密度泛函第一性原理计算了过渡金属硼化物的晶体结构、维氏硬度、不同晶面上的切向强度和不同晶面之间的拉伸强度等。预言了 ReB_2 ^[58-60]、 WB_2 ^[58]、 WB_4 ^[34]、 OsB_2 ^[60]等硼化物具有超硬特性。

研究者们也进行了大量的实验研究。采用不同的方法制备了许多过渡金属硼化物, 采用 X 射线衍射的方法确定了硼化物的物相, 并通过图谱拟合后计算晶粒大小、点阵常数等, 得到了过渡金属硼化物的微观结构信息, 如表 2 所示。

表 2 过渡金属硼化物的晶体结构及晶格常数

metal boride						
硼化物	晶体结构	空间群	晶格参数/(0.1 nm)			
			a	b	c	
$\text{Re}_3\text{B}^{[11]}$	正交	$\text{Cmcm}^{[62]}$	2.894	9.31	7.26	
$\text{Re}_7\text{B}_3^{[11]}$	六方	$\text{P6}_3\text{mc}$	7.504	7.504	4.772	
$\text{ReB}_2^{[39]}$	六方	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	2.900	2.900	7.478	
$\text{OsB}^{[55]}$	六方	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	2.876	2.876	2.871	
$\text{OsB}_{1.1}^{[15]}$	六方 ^[43]	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	2.876	2.876	2.871	
$\text{Os}_2\text{B}_3^{[55]}$	六方	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	2.909	2.909	12.945	
$\text{OsB}_2^{[39, 55]}$	正交	Pmmn	4.684	2.872	4.096	
$\text{Ru}_7\text{B}_3^{[15]}$	六方 ^[10]	$\text{P6}_3\text{mc}$	7.469	7.469	4.713	
$\text{Ru}_{11}\text{B}_8^{[12]}$	正交	Pbam	11.61	11.34	2.83	
$\text{RuB}^{[55]}$	六方	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	2.851	2.851	2.855	
$\text{RuB}_{1.1}^{[15]}$	六方	$\text{P}\bar{6}\text{m}2$	2.852	2.852	2.855	
Ru_2B_3	六方	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	2.905	2.905	12.810	
RuB_2	正交	Pmmn	4.645	2.865	4.045	
$\text{Ru}_2\text{B}_5^{[52]}$	六方	$\text{P6}/\text{mmc}$	2.890	2.890	12.810	
$\text{RhB}^{[10]}$	正交 ^[10]	Cmcm	3.303	5.687	4.343	
$\text{RhB}_{1.1}^{[11]}$	六方	$\text{P6}_3/\text{mmc}$	3.309	3.309	4.224	
$\text{Rh}_7\text{B}_3^{[11]}$	六方 ^[10]	$\text{P6}_3\text{mc}$	7.471	7.471	4.777	
$\text{IrB}_{1.1}^{[15]}$	四方	$\text{I4}_1/\text{amd}$	2.810	2.810	10.263	
$\text{IrB}_{1.35}^{[13]}$	单斜	$\text{C2}/\text{m}$	10.525	2.910	6.099	
$\text{PtB}^{[10]}$	正交	Cmcm	3.356	5.809	4.063	

高的硬度值是材料研究者在制备过渡金属硼化物过程中所期待的。共价键材料的键扭转常数、方向性键合及切变模量一般都比较低。而离子键材料中静电的相互作用是无方向性的, 这就导致了其较低的键扭转常数和切变模量。对于实际应用, 材料的弹性和宏观力学性能如硬度和强度是十分重要的。材料的弹性性质(体弹性模量、切变模量、弹性

模量和弹性刚度系数)由微观原子间的相互作用所决定。在力学特性中,硬度和强度和屈服应力等性质也直接与材料中原子间的结合相关。强度和屈服应力定义为,当材料失效或塑性变形时所对应的临界应力。同时,硬度或材料抵制弹性和塑性变形的能力则没有准确的定义。硬度既取决于材料的弹性性质和塑性性质,也取决于测量硬度时压痕的半径或测试点。因此,像其他力学性质一样,硬度不仅与微观性质(如原子间作用力)有关,而且,也与材料的宏观性质(如缺陷、形貌、应力场等)有关。表 3 为不同的载荷下,实验测得的过渡金属硼化物的维氏硬度值。

表 3 不同载荷下过渡金属硼化物的维氏硬度值

Tab.3 Hardness values of transition metal boride under different load

硼化物	维氏硬度值			
	载荷/N	硬度/GPa	载荷/N	硬度/GPa
ReB ₂ ^[35, 39]	0.49	48.0±5.6	4.9	30.1±1.3
OsB ^[55]	1.1	14.4	—	—
Os ₂ B ₃ ^[55]	1.5	21.8	—	—
OsB ₂ ^[39]	0.25	37	1.96	18
RuB ^[55]	1.8	13.6	—	—
RuB ₂ ^[39]	0.49	17.0	9.8	10.9
RuB ₂ ^[55]	0.4	19.9	—	—
RhB _{1.1} ^[25]	0.49	22.6	9.8	7.0
IrB _{1.35} ^[25]	0.49	49.8	9.8	18.2

4 过渡金属硼化物的发展趋势

过渡金属由于具有未充满的价层 d 轨道,基于 18 电子规则,性质与其他元素有明显差别,因此过渡金属硼化物的研究面较广。但在寻求过渡金属硼化物超硬材料的过程中,研究者们将重心放在了 4d-、5d-过渡金属硼化物上,在现有的文献中,对铂族金属硼化物超硬材料的报道最多。

相对于实验研究,过渡金属硼化物超硬材料的理论研究更为活跃,许多理论计算结果表明过渡金属硼化物具有超硬特性。甚至有人提出 B 含量越高则引入的共价键就越多,材料的硬度值就越高,第一性原理计算结果预测了过渡金属四硼化物更有可能成为超硬材料。由于制备方法有限以及表征手段的不确定性,实验研究总体上落后于理论研究,合成出具有超硬特性的过渡金属硼化物的实验报道更是凤毛麟角。

综观国内外研究现状,一方面实验与理论研究不断有所突破,给人带来不断的惊喜;但另一方面各种实验结果的矛盾、各种计算结果的,使研究者莫衷一是,陷入困境。存在的问题是:① 利用显微压痕法在载荷不同情况下得到的硬度值不同,载荷较小时,硬度高;载荷较大时,硬度低,原因何在。能否给出硬度测量值不依赖于载荷的原理和方法,从而准确给出 ReB₂ 等的硬度值,以此对其是否属于超硬材料给出客观的判断。② 根据理论预言,无论是哪种过渡金属的四硼化物都具有超硬特性,但在实验中如何实现高硼含量以及如何在原子间形成占主导地位的共价键?③ 如何像金刚石那样保证所形成的共价键合各向同性,或具有较小的各向同性。④ 理论上如何解决硬度于体弹模量、切变模量之间存在的定量关系。⑤ 在保证原子间以共价键结合为主导相互作用的前提下,可否在系统中保留占非主导作用的金属键。从而使过渡金属硼化物即超硬又导电。

参考文献:

- [1] Cohen M L. Predicting useful materials[J]. Science, 1993, 261(5119): 307-308.
- [2] Haines J, Leger J M, Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials[J]. Annual Review of Materials Research, 2001, 31(1): 1-23.
- [3] Aleksandrov I V, Goncharov A F, Zisman A N, et al. Diamond at high pressures: Raman scattering of light, equation of state, and high pressure scale[J]. Zh Eksp Teor Fiz, 1987, 93: 691.
- [4] Migliori A, Ledbetter H, Leisure R G, et al. Diamond's elastic stiffnesses from 322 K to 10 K[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(5): 53512, doi: 10.1063/1.2975190.
- [5] 赵立凯, 赵二俊, 武志坚. 5d 过渡金属二硼化物的结构和热、力学性质的第一性原理计算[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 6201, doi: 10.7498/aps.62.046201.
Zhao L, Zhao R, Wu Z. First-principles calculations of structural thermodynamic and mechanical properties of 5d transitional metal diborides[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 6201, doi: 10.7498/aps.62.046201.
- [6] 孙弘, 张翼, 陈长风. 超硬立方 BC₂N 材料与金刚石的比较[J]. 物理, 2005, 34(6): 414-417.
Sun H, Zhang Y, Chen C. Superhard cubic BC₂N compared to diamond[J]. Physics, 2005, 34(6): 414-417.

- [7] 郑伟涛. 薄膜材料与薄膜技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [8] 戴红, 黄鉴. 硼在 RuAl 金属间化合物中的强化和韧化作用[J]. 贵金属, 2012, 33(2): 71-74.
Dai H, Huang J. Roles of strengthening and toughening of boron in RuAl intermetallics[J]. Precious Metals, 2012, 33(2): 71-74.
- [9] 刘然, 薛向欣, 姜涛, 等. 硼及其硼化物的应用现状与研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 1-4.
Liu R, Xue X, Jiang T, et al. The current situation and development of boron and boride[J]. Materials Review, 2006, 20(6): 1-4.
- [10] Aronsson B, Åselius J, Stenberg E. Borides and silicides of the platinum metals[J]. Nature, 1959, 183: 1318-1319.
- [11] Aronsson B, Stenberg E, Åselius J. Borides of rhenium and the platinum metals- the crystal structure of Re_7B_3 , ReB_3 , Rh_7B_3 , $\text{RhB}_{-1.1}$, $\text{IrB}_{-1.1}$, and PtB [J]. Acta Chem Scand, 1960, 14(3): 733-741.
- [12] Åselius J. The crystal structure of Ru_{11}B_8 [J]. Acta Chem Scand, 1960, 14(21): 69-76.
- [13] Aronsson B. The crystal structure of RuB_2 , OsB_2 , and $\text{IrB}_{1.35}$ and some general comments on the crystal chemistry of borides in the composition range $\text{MeB}-\text{MeB}_3$ [J]. Acta Chem Scand, 1963, 17(20): 36-50.
- [14] La Placa S J, Post B. The crystal structure of rhenium diboride[J]. Acta Crystallographica, 1962, 15(2): 97-99.
- [15] Aronsson B, Stenberg E, Åselius J. Borides of ruthenium, osmium and iridium[J]. Nature, 1962, 195: 377-378.
- [16] Koehler M R, Keppens V, Sales B C, et al. Elastic moduli of superhard rhenium diboride[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2009, 42(9): 5414.
- [17] Yan Guo-Jun, Chen Guang-De, Wu Ye-Long. Nanoporous AlN particle production from a solid-state metathesis reaction[J]. Chinese Physics B, 2009, 18(7): 2925-2927.
- [18] Cumberland R W, Weinberger M B, Gilman J J, et al. Osmium diboride, an ultra-incompressible, hard material [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(20): 7264-7265.
- [19] 王曙明, 熊伟. 感应熔炼在铸造生产中的应用[J]. 金属加工: 热加工, 2012(19): 65-66.
- [20] Frotscher M, Hölzel M, Albert B. Crystal structures of the metal diborides ReB_2 , RuB_2 , and OsB_2 from neutron powder diffraction[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2010, 636(9/10): 1783-1786.
- [21] Pfann W G, Kolodney M. Zone melting[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1958, 105(12): 259-259.
- [22] 刘文胜, 刘书华, 马运柱, 等. 区域熔炼技术的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013 (1): 66-71.
Liu W, Liu S, Ma Y, et al. The latest development of zone melting technology[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013 (1): 66-71.
- [23] Otani S, Aizawa T, Ishizawa Y. Preparation of ReB_2 single crystals by the floating zone method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 252(1): 19-21.
- [24] Otani S, Korsukova M M, Aizawa T. High-temperature hardness of ReB_2 single crystals[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 477(1): 28-29, doi:10.1016/j.jallcom.
- [25] Rau J V, Latini A. New hard and superhard materials: $\text{RhB}_{1.1}$ and $\text{IrB}_{1.35}$ [J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(8): 1407-1409.
- [26] Chen W, Anselmi-Tamburini U, Garay J E, et al. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity[J]. Mater Sci Engin: A, 2005, 394(1): 132-138.
- [27] Anselmi-Tamburini U, Gennari S, Garay J E, et al. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions[J]. Mater Sci Engin: A, 2005, 394(1): 139-148.
- [28] Locci A M, Licheri R, Orrù R, et al. Reactive spark plasma sintering of rhenium diboride[J]. Ceramics International, 2009, 35(1): 397-400.
- [29] Gu Y W, Loh N H, Khor K A, et al. Spark plasma sintering of hydroxyapatite powders[J]. Biomaterials, 2002, 23(1): 37-43.
- [30] Murakami T, Kitahara A, Koga Y, et al. Microstructure of Nb-Al powders consolidated by spark plasma sintering process[J]. Mater Sci Engin: A, 1997, 239: 672-679.
- [31] 徐祖耀, 李麟. 材料热力学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [32] Pellicer-Porres J, Segura A, Munoz A, et al. Bond length compressibility in hard ReB_2 investigated by X-ray absorption under high pressure[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2010, 22(4): 5701, doi: 10.1088/0953-8984/22/4/045701.
- [33] Orlovskaya N, Xie Z, Klimov M, et al. Mechanochemical synthesis of ReB_2 powder[J]. J Mater Res, 2011, 26(21): 2772-2779.
- [34] Wang M, Li Y, Cui T, et al. Origin of hardness in WB_4 and its implications for ReB_4 , TaB_4 , MoB_4 , TcB_4 , and OsB_4 [J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(10): 1905, doi:

- 10.1063/1.2977760, 93, 101905.
- [35] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, et al. Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure[J]. *Science*, 2007, 316(5823): 436-439.
- [36] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Solozhenko V L. Comment on "Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure"[J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1550.
- [37] Chung H Y, Weinberger M B, Levine J B, et al. Response to comment on "Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure"[J]. *Science*, 2007, 318(5856): 1550d.
- [38] Qin J, He D, Wang J, et al. Is rhenium diboride a superhard material?[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(24): 4780-4783.
- [39] Levine J B, Tolbert S H, Kaner R B. Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides [J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(22): 3519-3533.
- [40] Levine J B, Betts J B, Garrett J D, et al. Full elastic tensor of a crystal of the superhard compound ReB_2 [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(5): 1530-1535.
- [41] Pantea C, Mihut I, Ledbetter H, et al. Bulk modulus of osmium, 4-300 K[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(2): 544-548.
- [42] Cynn H, Klepeis J E, Yoo C S, et al. Osmium has the lowest experimentally determined compressibility[J]. *Physical Review Letters*, 2002, 88(13): 5701, doi: 10.1103/PhysRevLett.88.135701
- [43] Hebbache M, Stuparević L, Živković D. A new superhard material: Osmium diboride OsB_2 [J]. *Solid State Communications*, 2006, 139(5): 227-231.
- [44] Chung H Y, Yang J M, Tolbert S H, et al. Anisotropic mechanical properties of ultra-incompressible, hard osmium diboride[J]. *J Mater Res*, 2008, 23(6): 1797-1801.
- [45] Chen Z Y, Xiang H J, Yang J, et al. Structural and electronic properties of OsB_2 : A hard metallic material[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(1): 2102.
- [46] Chiodo S, Gotsis H J, Russo N, et al. OsB_2 and RuB_2 , ultra-incompressible, hard materials: First-principles electronic structure calculations[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 425(4): 311-314.
- [47] Yang J, Sun H, Chen C. Is osmium diboride an ultra-hard material?[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(23): 7200-7201.
- [48] Ivanovskii A L. The search for novel superhard and incompressible materials on the basis of higher borides of s, p, d metals[J]. *Journal of Superhard Materials*, 2011, 33(2): 73-87.
- [49] Aronsson B. The crystal structure of Ru_7B_3 [J]. *Acta Chem Scand*, 1959, 13(1): 109-114.
- [50] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert S H. Designing superhard materials[J]. *Science*, 2005, 308(5726): 1268-1269.
- [51] Buddery J H, Welch A J E. Borides and silicides of the platinum metals[J]. *Nature*, 1951, 167: 1318-1319.
- [52] Kempter C P, Fries R J. Crystallography of the Ru-B and Os-B systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 34(6): 1994-1995.
- [53] Chung H Y, Weinberger M B, Yang J M, et al. Correlation between hardness and elastic moduli of the ultra-incompressible transition metal diborides RuB_2 , OsB_2 , and ReB_2 [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 92(26): 1904.
- [54] Rau J V, Latini A, Generosi A, et al. Deposition and characterization of superhard biphasic ruthenium boride films[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(3): 673-681.
- [55] Gu Q, Krauss G, Steurer W. Transition metal borides: superhard versus ultraincompressible[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(19): 3620-3626.
- [56] Wang J, Wang Y J. Mechanical and electronic properties of 5d transition metal diborides MB_2 (M= Re, W, Os, Ru) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105(8): 3539-3544.
- [57] Ren F Z, Wang Y X, Zhang G B. Pressure-induced phase transition of ruthenium diboride[J]. *Chinese Physics Letters*, 2009, 26(1): 6102.
- [58] Chen X Q, Fu C L, Krčmar M, et al. Electronic and structural origin of ultraincompressibility of 5d transition-metal diborides MB_2 (M= W, Re, Os)[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(19): 6403.
- [59] Lazar P, Chen X Q, Podloucky R. First-principles modeling of hardness in transition-metal diborides[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(1): 2103, doi: 10.1103/PhysRevB.80.012103.
- [60] Šimůnek A. Anisotropy of hardness from first principles: the cases of ReB_2 and OsB_2 [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(6): 0103, doi: 10.1103/PhysRevB.80.060103.
- [61] Yu R, Zhan Q, De Jonghe L C. Crystal structures of and displacive transitions in OsN_2 , IrN_2 , RuN_2 , and RhN_2 [J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(7): 1154-1158.
- [62] Takagiwa H, Kawano A, Mizuta Y, et al. Magnetic penetration depth of a new boride superconductor Re_3B [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2003, 326(1): 355-358.