

电场激活及压力辅助法制备 AlMgB_{14} - TiB_2 复合材料及性能表征

刘 雯^{1,2}, 苗 洋¹, 陈少平¹, 庄 蕾¹, 孟庆森¹

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024; 2. 太原科技大学 化学与生物工程学院, 太原 030021)

摘 要: 采用 FAPAS 法制备 AlMgB_{14} 预反应粉, 将其与 TiB_2 粉混合, 在烧结温度 1500°C , 轴向压力 60 MPa, 升温速度 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 、保温时间 15 min 条件下制备了具有较理想组织结构的 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 复合材料。通过 HRTEM、SEM 和 EDS 对 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 的微观结构进行表征, 研究结果表明: AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 复合材料的显微硬度 31.5 GPa, 断裂韧性 K_{IC} 值可达到 $3.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 与机械合金化/单轴热压法制备的结果一致。并从微观结构分析了 AlMgB_{14} - TiB_2 复合材料的增韧机制主要来源于 TiB_2 增强相与基体间形成高强结合界面。FAPAS 法为 AlMgB_{14} 基复合材料的制备开拓了低成本高效的新途径。

关 键 词: 电场激活及压力辅助; AlMgB_{14} ; AlMgB_{14} - TiB_2 复合材料; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TB321 文献标识码: A

Preparation and Characterization of AlMgB_{14} - TiB_2 Composite by Field-activated and Pressure-assisted Synthesis

LIU Wen^{1,2}, MIAO Yang¹, CHEN Shao-Ping¹, ZHUANG Lei¹, MENG Qing-Sen¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Chemical and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030021, China)

Abstract: The pre-reacted AlMgB_{14} powders prepared by FAPAS were mixed with TiB_2 powers and then subjected to the temperature of 1500°C , the axial pressure of 60 MPa, the heating rate of $100^\circ\text{C}/\text{min}$ and dwelling time of 15 min. AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 composites with ideal structures were successfully prepared. The microstructure and components of synthesized composites were observed and determined by scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), X-ray diffraction (XRD), and transmission electron microscope (TEM). The results show that the micro-hardness of the AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 composites is 31.5 GPa and the fracture toughness K_{IC} could reach $3.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, which is consistent with those prepared by mechanical alloying/hot pressing. The microstructure analysis shows that the main toughening mechanisms of AlMgB_{14} - TiB_2 composites are due to the hard phase dispersion strengthening, high-strength interface bonding. The FAPAS method might be used to synthesize AlMgB_{14} - TiB_2 composites at low costs with fast heating-up and efficiency.

Key words: field-activated and pressure-assisted synthesis(FAPAS); AlMgB_{14} ; AlMgB_{14} - TiB_2 composites; microstructure; mechanical properties

AlMgB_{14} 材料具有高硬度, 低密度^[1-2], 抗高温氧化^[3]以及低摩擦系数^[4]等优异的综合性能, 在工

具、模具、微机械制造及航空航天关键零部件等领域具有重要的应用价值^[2,5-6]。目前制备块体

收稿日期: 2012-05-07; 收到修改稿日期: 2012-07-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50975190, 5110111) National Natural Science Foundation of China (50975190, 5110111)

作者简介: 刘 雯(1966-), 女, 博士研究生, 副教授. E-mail: lw915136@sina.com

通讯作者: 孟庆森, 教授. E-mail: mengqingsen@tyut.edu.cn

AlMgB₁₄的方法有:机械合金化热压烧结法^[7]、等离子放电烧结法^[8]、高温常压合成法(HTS)^[9]。制备单晶 AlMgB₁₄的方法有:金属盐制备法^[10]、析晶沉积法^[11]。机械合金化热压烧结法是把元素粉末放入高能球磨机中球磨,然后在惰性气氛保护下热压烧结,制备出致密化的块体 AlMgB₁₄材料。美国能源部下属阿莫斯实验室的研究人员 Cook 等^[7]最先用这种方法制备出 AlMgB₁₄材料。机械合金化热压烧结法的缺点是高耗能、高成本,球磨时淬火钢球造成的铁污染大,影响因素多,过程复杂,难控制;优点是能够得到超细粉末混合材料,相颗粒大小在 100 nm 左右,很适合压力辅助烧结,几乎可达到完全致密化。等离子放电烧结法的优点是时间短、效益高,抑制颗粒长大的效果好,同时颗粒间结合的部分能够有效地集中高能量脉冲(高温等离子体),从而获得基本保持原粉末粒度(平均粒度:200 nm)的高致密(相对密度接近 100%)试样;缺点是影响因素多,易引入杂质,工艺参数不易控制。高温常压合成法的优点是常压下合成,效益高,所获 AlMgB₁₄产率达 95%,5%转化为尖晶石;缺点是制备的 AlMgB₁₄平均粒度在 5~10 μm 范围,没有机械合金化的致密,显微硬度也没有那么高。

为了探索一种工艺简单、低耗能、低成本、引入杂质少的可行方法,我们采用电场激活与压力辅助烧结法(Field Activated and Pressure Assisted Synthesis, FAPAS)制备块体 AlMgB₁₄材料,该法具有高温、快速、节能、致密的特点,已成为制备新型功能材料和梯度材料的关键技术^[12]。为了进一步提高 AlMgB₁₄的综合性能,加入第二相颗粒 TiB₂复合 AlMgB₁₄材料是一种改善力学性能的有效途径^[5]。本工作采用 FAPAS 法原位合成制备出 AlMgB₁₄材料,并加入第二相颗粒 TiB₂制备 AlMgB₁₄-TiB₂复合材料,着重分析微观结构对力学性能的影响,为合成 AlMgB₁₄基复合材料提供一条新途径。

1 实验材料和方法

原材料为单质 Al 粉(99.95%, 1~2 μm)、Mg 粉

(99.99%, 74 μm)和非晶 B 粉(99%, 15~60 μm), B 粉在真空炉里加热至 1500℃退火^[8],保温 2 h,在手套箱氩气保护的条件下,将退火后的 B 粉、Al 粉和 Mg 粉按 14:1.1:1 的摩尔比例混合,取粉末(总质量为 12 g)在行星式球磨机(DQM-0.4L)中球磨 10 h,然后将混合粉体填入内径为 20 mm 的圆柱形模具中,并冷压成厚度 2 mm、相对密度 60%的反应坯料。在严格控制氧化的条件下,先在 1400℃,20 MPa 下制得 AlMgB₁₄,然后将其粉碎并与 30wt%TiB₂粉混合,球磨 4 h 后,在 1500℃、60 MPa 下制得复合材料 AlMgB₁₄-30wt%TiB₂,实验配方及工艺参数见表 1。根据 Richard^[13]分析,由 $n(\text{Al}):n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:1:14$ 比例制备的 AlMgB₁₄材料中,最终块体存在约 10wt%的尖晶石(MgAl₂O₄),尖晶石来自初始粉末中的氧化物(B₂O₃、MgO、Al₂O₃)。为了保证 AlMgB₁₄的化学计量是 1:1:14,假设形成 10wt%的尖晶石可以通过添加额外的 Al 和 Mg 抵消掉,作为金属 Al 和 Mg 损失的补偿。为了保持 AlMgB₁₄的化学计量,使用缩写“CS”来指代向 AlMgB₁₄中添加的额外的 Al 和 Mg 的量。这个术语表明由于尖晶石的形成导致 Al 和 Mg 的损失在合成过程中得到了补偿。根据热力学^[13]分析:在 1400℃以上,反应体系会出现持续的 Al 液相与 AlMgB₁₄平衡,为了促进质量传输,提高密度,需加入过量的铝。Richard^[13]的单轴热压实验证实:随着金属 Al 量的增加,气孔的量没有明显改变,因此更多的液相 Al 对进一步排除压块中的封闭气孔没有作用。热压实验^[13]表明,向初始成分 $(n(\text{Al}):n(\text{Mg}):n(\text{B})=1:1:14)$ 中添加额外的 Al 和 Mg 作为 10wt%的尖晶石补偿相,再加入过量的 3wt%Al,可实现最终烧结压块中 AlMgB₁₄量的最大化。

本实验采用的 FAPAS 烧结装置如图 1 所示,该装置由压力系统、加热系统、测控系统、炉体和外加电源组成。将粉体坯料置入刚玉和石墨组成的双层模具,并放在炉中的上下电极之间加压力。首先将试样加热至预定温度,然后接通直流电源并调节电流至设定值;试样温度在反应热和焦耳热的作用下升高到预定温度,保温一段时间后,关闭电源,试样随炉冷却。实验过程炉内真空度 1×10^{-2} Pa。

表 1 实验配方及工艺参数
Table 1 Experimental methods and process parameters

Experimental steps	The pre-reacted starting powder with composition	Process parameters
1	Al:Mg:B=1:1:14+CS+3wt%Al ^[13]	Temperature 1400℃, pressing force 20 MPa, heating rate 100 ℃/min, soak time 10 min
2	AlMgB ₁₄ +30wt%TiB ₂	Temperature 1500℃, pressing force 60 MPa, heating rate 100 ℃/min, soak time 15 min

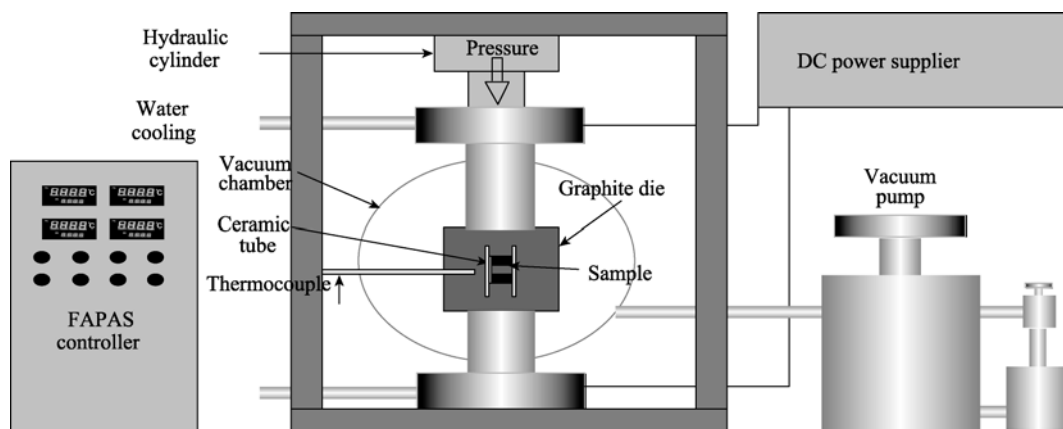


图1 FAPAS 工作原理图

Fig. 1 Schematic diagram of FAPAS

采用日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪, 对块体样品进行组成分析(Cu 靶, 扫描范围为 $10^\circ \sim 70^\circ$, 扫描步长为 $0.05^\circ(2\theta)$)。采用 JOEL 电子显微镜对样品进行扫描分析, 观察抛光样品的微观结构, 利用能量色散谱仪(EDS)作元素分析。采用 JEOL-2010 型高分辨透射电镜进行微区结构分析, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm。用于观察的样品先由线切割成 $\phi 0.3$ mm 的圆片, 最终在 Gatan691 型离子减薄仪上减薄, 电压为 3 kV。配 Oxford-6498 型 EDS 能谱仪分析成分。

使用 HVS-1000A 显微硬度仪测量抛光样品的显微硬度, 载荷 10000 g, 停留时间 15 s, 至少测量 5 个硬度值取其平均值作为样品的平均硬度。据试验力 $F(\text{N})$ 和两个压痕对角线的算术平均值 $d(\text{mm})$, 代入求得维氏硬度(HV)。断裂韧性是通过试样显微压痕使用 Shetty^[14]公式来计算和评估。

2 结果和讨论

2.1 XRD、SEM 和 EDS 分析

AlMgB_{14} 在 900°C 开始生成, 在 $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ 结束, 1550°C 以上开始分解为 $\alpha\text{-AlB}_{12}$ ^[15]。温度偏低时, 反应速度慢, 没有形成 AlMgB_{14} , 产物仍然存在大量单质硼。尖晶石 MgAl_2O_4 相和 AlMgB_{14} 相都在 1200°C 以上及更高的温度下形成。本研究在 1400°C 下制备的 AlMgB_{14} 块体的 XRD 图谱见图 2。由图 2 可见, AlMgB_{14} : MgAl_2O_4 的峰率比约 6.5, 说明反应完全, 得到所需的物相 AlMgB_{14} , 产物均在 $2\theta=40.69^\circ$ 、 42.2° 、 13.89° 处有衍射峰, 这些峰通常在正交的 AlMgB_{14} 结构中存在。其余主要杂质相为 MgAl_2O_4 , MgAl_2O_4 来自初始原料和球磨过程中存

在的氧, 提前加入的过量铝是为促进质量传输。

图 3 是含 30wt% TiB_2 的 AlMgB_{14} - TiB_2 样品的 XRD 图谱, 显示样品内含基体 AlMgB_{14} 、硬质陶瓷

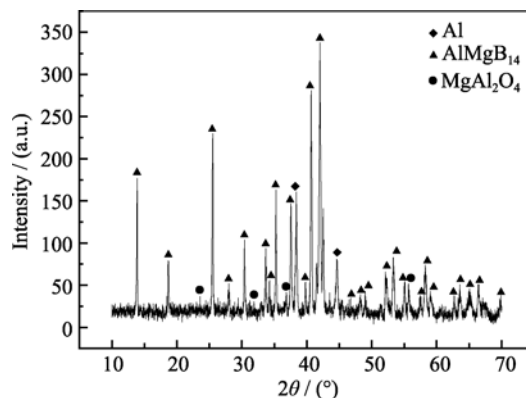


图2 在 1400°C 、20 MPa 制备的 AlMgB_{14} 样品的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of the AlMgB_{14} sample prepared at 1400°C , 20 MPa

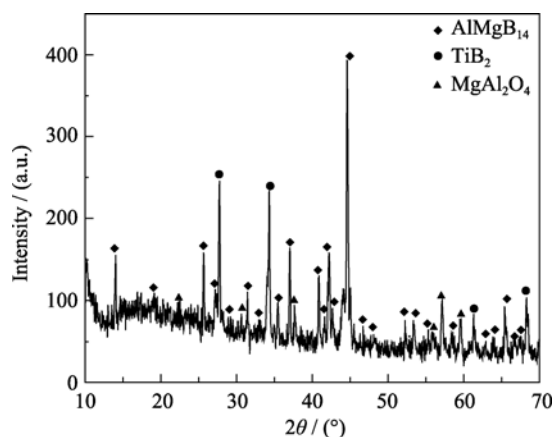


图3 在 1500°C 、60 MPa 制备的 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 sample prepared at 1500°C , 60 MPa

相 TiB_2 和少量尖晶石 MgAl_2O_4 相。图中显示在 26.8° 、 32.1° 、 44.4° 、 56.5° 、 60.6° 、 68.1° 位置 TiB_2 相的衍射峰明显, 这与 TiB_2 高电子密度相关。在 $14^\circ\sim 68^\circ$ 的衍射峰表明存在 AlMgB_{14} 相。 $41^\circ\sim 44^\circ$ 存在 AlMgB_{14} 很强的峰。在 30.6° 、 58.8° 位置的衍射峰表明存在少量尖晶石, 与初始粉末中的氧化物成分有关(B_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3)。

图 4 是 AlMgB_{14} -30 wt% TiB_2 样品的 SEM 照片, 可观察到三种不同的相。EDS 图谱的成分见表 2 所示, A 区包含 Al、Mg、和 B 元素, 是 AlMgB_{14} ; B 区包含 Ti 和 B 元素, 是 TiB_2 ; 细小 C 区包含 Al、Mg、和 O 元素, 是尖晶石 MgAl_2O_4 , O 来自初始粉末或球磨过程。图中显示 AlMgB_{14} 作为基质致密, TiB_2 作为强化微粒, 与包含 MgAl_2O_4 的 AlMgB_{14} 形成一不连续的强化相复合物, 内部组织无裂纹、气孔等缺陷。SEM 照片表明样品由基体 AlMgB_{14} 、弥散相 TiB_2 、 MgAl_2O_4 组成, 与图 3 的 XRD 图谱分析结果相吻合。

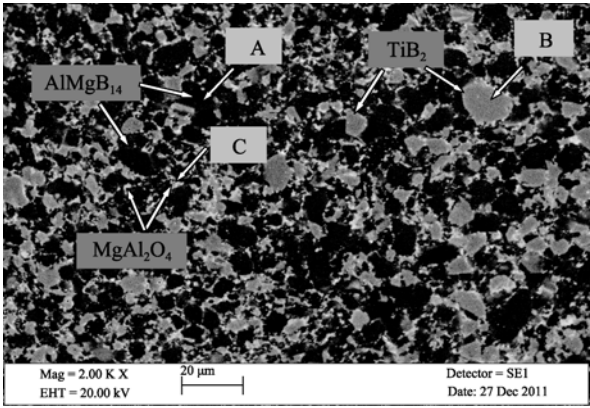


图 4 在 1500°C 、60 MPa 制备的 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 的 SEM 照片
Fig. 4 SEM image for AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 sample prepared at 1500°C and 60 MPa

表 2 图 4 中 A、B、C 区的 EDS 分析

Table 2 EDS analyses of A, B, C regions shown in Fig. 4

Regions	Element	wt%	at%
A	B	63.34	80.34
	Mg	18.31	10.33
	Al	18.35	9.33
B	B	4.82	18.33
	Ti	95.18	81.67
C	O	41.92	54.07
	Mg	18.07	15.34
	Al	40.01	30.60

2.2 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 样品的力学性能

AlMgB_{14} - TiB_2 的硬度和断裂韧性实际上是 AlMgB_{14} 、 TiB_2 、 MgAl_2O_4 三相复合物的硬度和断裂韧性, 测试结果如表 3 所示: 添加 30wt% TiB_2 后的 AlMgB_{14} - TiB_2 复合材料的硬度从 27.2 GPa 提高到 31.5 GPa, 断裂韧性 K_{IC} 值从 $3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提高到 $3.65\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 比单一的 AlMgB_{14} 的断裂韧性提高了 22%。可见, 掺杂 TiB_2 后的 AlMgB_{14} 材料的硬度和韧性同时提高。

目前成功制备 AlMgB_{14} - TiB_2 复合材料的方法是热压法^[13], 本研究采用 FAPAS 法合成 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 复合材料在组成、结构及性能方面与热压法的比较结果见表 4 所示。

表 3 AlMgB_{14} 和 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 复合材料的维氏硬度和断裂韧性

Table 3 Vickers hardness and fracture toughness for AlMgB_{14} and AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 composites

Sample	Vickers hardness /GPa	Fracture toughness $K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
AlMgB_{14}	27.2	3.00
AlMgB_{14} -30wt% TiB_2	31.5	3.65

表 4 FAPAS 法合成 AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 复合材料在组成、结构及性能方面与热压法的比较

Table 4 Comparison of composition, structure and mechanical properties about AlMgB_{14} -30wt% TiB_2 composite prepared by FAPAS and hot pressing

Preparation methods	Phase composition	Structure	Hardness Vicker/GPa	Fracture toughness $K_{\text{IC}}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	Process parameters
FAPAS	AlMgB_{14} , TiB_2 , MgAl_2O_4 (impurity)	In the form of individual (TiB_2) grains in the size range of 2–5 μm and larger aggregates with an average grain size of about 10 μm	31.5	3.65	1500°C , 60 MPa, 15 min
Hot pressing ^[13]	AlMgB_{14} , TiB_2 , MgAl_2O_4 (impurity) FeB_4O_7 (impurity)	In the form of individual (TiB_2) grains in the size range of 1–3 μm and larger aggregates with an average grain size of about $\leq 5\text{ }\mu\text{m}$	31–35	3.7 ± 0.2	1600°C , 75 MPa, 1 h

材料硬度和韧性的提高直接与其微观结构有关, 比如晶粒大小、排列、界面结构等, 为此采用 TEM 从微观结构分析掺杂 TiB₂ 复合材料硬度增加的原因。

2.3 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的界面微观结构表征及强韧化机制

图 5(a)为 AlMgB₁₄-30wt%TiB₂ 样品组织的透射电镜明场像, 其中可见微米级单个硬质陶瓷相和基体(单个硬质陶瓷 TiB₂ 相和 AlMgB₁₄ 基体相), 分别用箭头 A 和箭头 B 表示。图 5(c)是 A, B 选区电子衍射花样(SADP)。SADP 标定结果表明: 箭头 A 是硬质陶瓷相密排六方结构的 TiB₂ 晶体, 箭头 B 是正交结构的 AlMgB₁₄ 晶体。图 5(b)为图 5(a)方框部分的放大图, 可以看到清晰的晶格条纹, 表明 AlMgB₁₄ 与 TiB₂ 两晶粒直接接触并没有其它反应物或者过渡相存在, 界面干净光滑, 也没有空隙存在, 因此, AlMgB₁₄ 与 TiB₂ 界面属不发生化学反应的界面。

从微观机制上考虑 TiB₂ 增强相与 AlMgB₁₄ 结合界面上必然存在着低界面能结构^[16], 使得界面结合强度高, 如图 5(b)所示。高强界面结合导致 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的致密度很高, 进而硬度提高, 因为高硬度直接依赖于材料的致密度, 说明增强相 TiB₂ 与 AlMgB₁₄ 基体形成界面时复合得很好, 界面形成最紧密的结合状态。由于 TiB₂ 的弹性模量 (244 GPa) 显著高于基体 AlMgB₁₄ (208 GPa), 导致 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的韧性提高。

图 5(a)表明硬质相 TiB₂ 颗粒大小没有达到纳米级, 纳米 TiB₂ 颗粒在基体的分布对基体的增韧补强效果与微米颗粒有所不同。纳米级的 TiB₂ 颗粒, 会加速位错的产生, 移动和增殖^[16], 同时紧密接触的相边界会抑制因微裂纹的生成和扩展而导致的脆

性破坏。微裂纹的临界尺寸比纳米 TiB₂ 颗粒还大, 微裂纹为了长大, 不得不围绕纳米晶体颗粒长大^[17], 这些第二相的 TiB₂ 颗粒比 AlMgB₁₄ 硬, TiB₂ 可以抑制裂纹通过它的传播, 这样就降低了裂纹的移动性从而提高了添加 TiB₂ 的 AlMgB₁₄ 材料的韧性。上述分析从微观结构证明通过减小 TiB₂ 颗粒尺寸至纳米级可大大提高 AlMgB₁₄ 材料的韧性。

3 结论

1) 在烧结温度 1500℃、轴向压力 60 MPa、升温速度 100 °C/min、保温时间 15 min 条件下成功制备了 AlMgB₁₄-30wt%TiB₂ 复合材料, 平均硬度为 31.5 GPa、断裂韧性 K_{IC} 为 3.65 MPa·m^{1/2}, 本方法具有热效率高、烧结时间短和样品纯度高的优点, 为合成 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料提供了一条新途径。

2) 从微观结构分析了 AlMgB₁₄-TiB₂ 复合材料的增韧机制主要是 TiB₂ 增强相与基体间形成高强结合界面及 TiB₂ 的高弹性模量和高硬度增韧补强机制。通过微观结构表征, 提出把 TiB₂ 的颗粒尺寸降至纳米级是提高韧性和硬度的一种有效方法。

参考文献:

- [1] Cook B A, Harringa J L, Lewis T L, *et al.* A new class of ultramaterials based on AlMgB₁₄. *Scripta Mater.*, 2000, **42**(6): 597–602.
- [2] Russell A M, Cook B A, Harringa J L, *et al.* Coefficient of thermal expansion of AlMgB₁₄. *Scr. Mater.*, 2002, **46**(1): 629–633.
- [3] Lewis T L, Cook B A, Harringa J L, *et al.* Al₂MgO₄, Fe₃O₄, and FeB impurities in AlMgB₁₄. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **351**(10): 117–122.

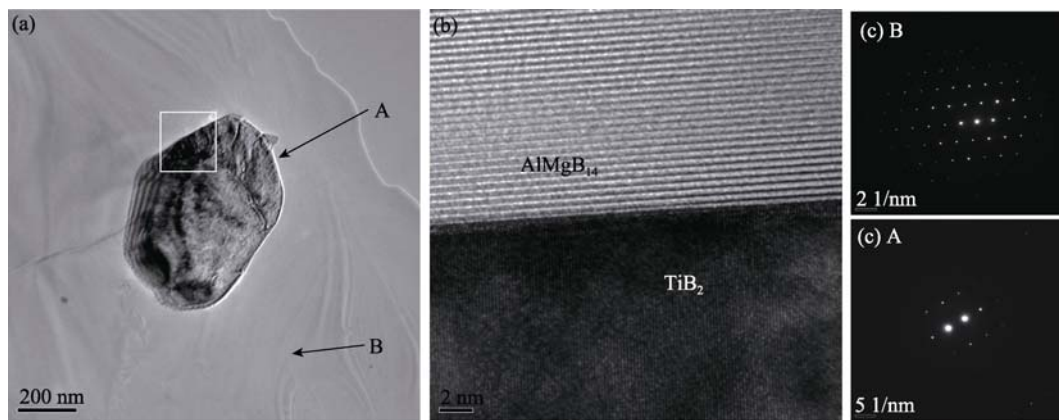


图 5 AlMgB₁₄-30wt% TiB₂ 复合材料的 TEM 照片

Fig. 5 TEM images of AlMgB₁₄-30wt% TiB₂ composites

(a) TEM image of the sample; (b) The magnification image of marked part by a white square in Fig.5(a); (c) SADP patterns of arrow A and B

- [4] Cherukuri R, Womack M, Molian P, *et al.* Pulsed laser deposition of AlMgB₁₄ on carbide inserts for metal cutting. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **155**: 112–120.
- [5] Ahmed A, Bahadur S, Cook B A, *et al.* Mechanical properties and scratch test studies of new ultra-hard AlMgB₁₄ modified by TiB₂. *Tribol. Int.*, 2006, **39**(1): 129–137.
- [6] Riedel R. Novel ultrahard materials. *Adv. Mater.*, 1994, **6**(7/8): 549–560.
- [7] Cook B A, Russell A M, Harringa J L, *et al.* A new fracture-resistant binder phase for use with AlMgB₁₄ and other ultra-hard ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, **366**(4): 145–151.
- [8] Roberts David J, Zhao Jinfeng, Munir Zuhair A. Mechanism of reactive sintering of MgAlB₁₄ by pulse electric current. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, **27**(4): 556–563.
- [9] Kevorkian V, Skapin S D, Jelen M, *et al.* Cost-effective synthesis of AlMgB₁₄-xTiB₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(3): 493–497.
- [10] Shigeru Okadaa, Toetsu Shishido, Takao Mori, *et al.* Crystal growth of MgAlB₁₄-type compounds using metal salts and some properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **458**(4): 297–301.
- [11] Tanaka Minoru, Higashi Iwami. Crystal growth of boron-rich compounds in the Al-Mg-B system. *Bulletin of TIRI*, 2007, **58**(2): 58–61.
- [12] Meng Q S, Fan W H, Chen R X, *et al.* Thermoelectric properties of nanostructured FeSi₂ prepared by field-activated and pressure-assisted reactive sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **492**(1/2): 303–306.
- [13] Richard Bodkin. A Synthesis and Study of AlMgB₁₄. Johannesburg: The University of the Witwatersrand, 2005: 140.
- [14] Shetty D K, Wright P N, Mincer A H, *et al.* indentation fracture of WC-Co cermets. *J. Mater. Sci.*, 1985, **20**(5): 1873–1882.
- [15] Iwami Higashi, Tosio Sakurai, Tetsuzo Atoda. Crystal structure of α-AlB₁₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 1977, **20**(1): 67–77.
- [16] Cook B A, Russell A M, Peters J S, *et al.* Estimation of surface energy and bonding between AlMgB₁₄ and TiB₂. *J. Phys. & Chem. Solids*, 2010, **71**(5): 824–826.
- [17] Ahmed A, Bahadur S, Russell A M, *et al.* Belt abrasion resistance and cutting tool studies on new ultra-hard boride materials. *Tribology International*, 2009, **42**(5): 706–713.