Winter 2024, Volume 26, Nummber 4

METALLURGICAL ENGINEERING
The Journal of Iranian Metallurgical and Materials Engineering Society

Synthesis of $AlMgB_{14}$ Nanoparticles: Effect of Precursor Type and Processing Route on the Synthesis Yield

Elham Bakhshizade[1], *Mehdi Khodaei[2]

1- Ph.D. graduate, Faculty of Materials Science and Engineering, Advanced Materials and Nanotechnology Research Laboratory, K. N. Toosi University of Technology
2- Associate Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Advanced Materials and Nanotechnology Research Laboratory, K. N. Toosi University of Technology

Citation: Bakhshizade E, Khodaei M. Synthesis of $AlMgB_{14}$ Nanoparticles: Effect of Precursor Type and Processing Route on the Synthesis Yield, Metallurgical Engineering, 2024: 26(4):49 -60 https://doi.org/10.22076/me.2026.742729

https://doi.org/10.22076/me.2026.742729

ABSTRACT

Aluminum magnesium boride ($AlMgB_{14}$) is an intermetallic compound that has attracted considerable attention for various engineering applications owing to its high hardness, low density, low coefficient of friction, and desirable physical and electrical properties. In the present study, two precursor systems were investigated and compared to identify an effective route for the high-yield synthesis of $AlMgB_{14}$ and subsequent production of its nanoparticles: (a) elemental boron, aluminum, and magnesium, and (b) $Al_{12}Mg_{17}$ intermetallic compound combined with boron. The results demonstrated that the use of $Al_{12}Mg_{17}$ as a precursor provided a more effective route for the formation of $AlMgB_{14}$ than the direct use of elemental aluminum and magnesium, resulting in a final product yield of 92%. The product synthesized through this route exhibited a hardness of approximately 28 GPa and a density of 2.68 g/cm³, both of which were in good agreement with the corresponding theoretical values. Based on these results, the product synthesized using the intermetallic precursor was selected for subsequent nanoparticle production. High-energy mechanical milling of the bulk $AlMgB_{14}$ subsequently yielded nanoparticles with a mean particle size of 32.4 nm. The findings demonstrate that the appropriate selection of precursors, combined with sequential solid-state synthesis and mechanical milling processes, provides an effective route for the high-yield production of $AlMgB_{14}$ with nanoscale dimensions.

Keywords: Aluminum magnesium boride; Nanoparticles; High-energy ball milling; Spark plasma sintering; Solid-state synthesis; Intermetallic compound; Superhard materials.

Received: May 10, 2023 | Accepted: November 25, 2023

Corresponding Author:
Mehdi Khodaei, PhD
Address: Faculty of Materials Science and Engineering, Advanced Materials and Nanotechnology Research Laboratory, K. N. Toosi University of Technology
Tel: +98 (21) 84063458
E-mail: khodaei@kntu.ac.ir

سنتز نانوذرات $AlMgB_{14}$: تأثیر نوع پیش‌ماده و روش تولید بر بازدهی محصول

الهام بخشی‌زاده[۱]، *مهدی خدایی[۲]

۱- فارغ التحصیل دکتری دانشکده مهندسی و علم مواد، آزمایشگاه مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

۲- دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد، آزمایشگاه مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

چکیده

ترکیب بین‌فلزی بوریدآلومینیوم منیزیم $AlMgB_{14}$ به دلیل سختی بالا، چگالی پایین، ضریب اصطکاک کم و خواص فیزیکی و الکتریکی مطلوب، از مواد مورد توجه برای استفاده در کاربردهای مختلف مهندسی بشمار میرود. در پژوهش حاضر، با هدف بررسی مسیر مناسب برای سنتز این ترکیب با بازدهی بالا و تولید نانوذرات آن، دو گروه شامل الف) عناصر اولیه بور، آلومینیوم و منیزیم و ب) ترکیب بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ و بور ، بعنوان پیش‌ماده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که استفاده از ترکیب بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ به‌عنوان پیش‌ماده، در مقایسه با استفاده مستقیم از عناصر آلومینیوم و منیزیم، مسیر مؤثرتری برای تشکیل $AlMgB_{14}$ فراهم می‌کند و بازدهی محصول نهایی را به حدود ۹۲ درصد می‌رساند. محصول حاصل از این مسیر دارای سختی ۲۸ GPa و چگالی $2/68\ g/cm^3$ بود که تطابق مناسبی با مقادیر نظری نشان داد. بر اساس نتایج حاصل، محصول سنتزشده با استفاده از پیش‌ماده بین‌فلزی به‌عنوان ترکیب منتخب برای ادامه فرآیند تولید نانوذرات انتخاب شد. در ادامه، با استفاده از آسیاب‌کاری مکانیکی پرانرژی، از نمونه بالک $AlMgB_{14}$، نانوذرات این ترکیب با میانگین اندازه ۳۲/۴ n تولید شد. نتایج این پژوهش نشان داد که انتخاب مناسب پیش‌ماده در کنار به‌کارگیری فرآیندهای متوالی سنتز حالت جامد و آسیاب‌کاری مکانیکی، می‌تواند مسیر مؤثری برای تولید $AlMgB_{14}$ با بازده بالا و اندازه نانومتری فراهم کند.

واژه‌های کلیدی: بورید آلومینیوم-منیزیم؛ نانوذرات؛ آسیاب گلوله‌ای پرانرژی؛ تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای؛ سنتز حالت جامد؛ ترکیب بین‌فلزی؛ مواد فوق‌سخت.

دریافت: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰ | پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۰۴

۱. مقدمه

بورید آلومینیوم-منیزیم ($AlMgB_{14}$)، که به اختصار BAM نامیده می‌شود، یک ترکیب بین‌فلزی سه‌تایی از عناصر آلومینیوم، منیزیم و بور است که نخستین بار توسط ماتکوویچ و اکونومی معرفی شد [۱]. این ترکیب به دلیل داشتن مجموعه‌ای از خواص منحصربه‌فرد، از جمله سختی بسیار بالا، چگالی پایین، مقاومت به سایش خوب و رسانایی الکتریکی مناسب و ویژگی‌های مطلوب ترموالکتریکی، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است [۲-۴]. سختی بالای BAM، در کنار ویژگی‌های تریبولوژیکی مناسب، موجب شده است این ماده به‌عنوان گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای مرتبط با مواد فوق‌سخت و کاربردهای مقاوم به سایش مطرح شود [۲, ۵]. خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب، کاربردهای متنوعی را برای این ماده فراهم کرده است. این ترکیب می‌تواند به‌عنوان ماده‌ای مناسب در ساخت اجزای نیمه‌رسانا، فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های زمینه فلزی و سرامیکی و همچنین در پوشش‌های مقاوم به سایش مورد استفاده قرار گیرد [۶-۸]. علاوه بر این، رفتار خودرانکاری و ویژگی‌های سایشی BAM نیز مورد توجه قرار گرفته و عملکرد تریبولوژیکی آن تحت شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. خواص ترموالکتریکی این ماده نیز یکی دیگر از ویژگی‌های قابل‌توجه آن محسوب می‌شود [۹-۱۱].

با وجود ویژگی‌های مطلوب BAM، دستیابی به این ترکیب بین‌فلزی با ترکیب فازی مناسب و بازدهی بالا، یکی از چالش‌های مهم در فرایند تولید آن است. روش سنتز، نوع مواد اولیه و شرایط فرایندی می‌توانند تأثیر قابل‌توجهی بر تشکیل BAM و خواص محصول

* نویسنده مسئول:

دکتر مهدی خدایی

نشانی: دانشکده مهندسی و علم مواد، آزمایشگاه مواد پیشرفته و نانوتکنولوژی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

تلفن: ۸۴۰۶۳۴۵۸ (۲۱) ۹۸+

پست الکترونیکی: khodaei@kntu.ac.ir

نهایی داشته باشند. مطالعات انجام‌شده نشان داده‌اند که مسیرهای مختلف سنتز و انتخاب مناسب مواد اولیه می‌توانند بر تشکیل فاز $AlMgB_{14}$ و ویژگی‌های نهایی آن اثرگذار باشند [۱۲-۱۴]. تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای[1] (SPS) به‌عنوان یکی از روش‌های پیشرفته سنتز و متراکم‌سازی، امکان اعمال هم‌زمان دما و فشار تحت خلا را فراهم می‌کند و می‌تواند برای تولید مواد متراکم با زمان فرایندی نسبتاً کوتاه مورد استفاده قرار گیرد. در مورد BAM نیز استفاده از SPS برای تهیه مواد بالک و بررسی خواص مکانیکی آن گزارش شده است [۱۵]. با این حال، تولید BAM در مقیاس نانو به یک مرحله فرایندی اضافی برای خردشدن و ریزشدن ماده نیاز دارد. آسیاب‌کاری مکانیکی یکی از روش‌های مؤثر برای کاهش اندازه ذرات و ایجاد ساختارهای ریزدانه و نانومتری است. در این روش، اعمال تغییر شکل شدید به ماده در اثر برخوردهای مکرر گلوله‌ها با پودر می‌تواند موجب شکست و ریزشدن ذرات شود. ازاین‌رو، استفاده از آسیاب‌کاری مکانیکی پس از تولید ماده بالک می‌تواند مسیر مناسبی برای تهیه ذرات BAM در مقیاس نانو فراهم کند [۱۴]. بر این اساس، در پژوهش حاضر ابتدا تاثیر ترکیب مواد اولیه و روش سنتز بر راندمان محصول BAM بررسی شد. سپس با توجه به نتایج به دست آمده، روش سنتز ترکیب BAM با استفاده از پیش‌ماده بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ و پودر بور و از طریق SPS انتخاب شد. در نهایت نمونه بالک حاصل تحت آسیاب‌کاری مکانیکی قرار گرفت تا نانوذرات BAM تولید شوند. هدف اصلی این پژوهش، توسعه یک مسیر مؤثر برای سنتز BAM با بازدهی بالا و تولید نانوذرات فوق‌سخت آن از طریق ترکیب SPS و آسیاب‌کاری مکانیکی است. هدف از ساخت این نانوذرات، بررسی قابلیت استفاده از آنها جهت کاربرد به عنوان فاز تقویت‌کننده در زمینه آلومینیوم است، که ظاهراً تابحال بررسی نشده است.

۲. مواد و روش‌ها

مواد اولیه و آماده‌سازی پودر

در این پژوهش، برای سنتز ترکیب BAM، دو گروه مواد مورد بررسی قرار گرفت. در گروه اول از پیش‌ماده عنصری آلومینیوم، منیزیم و بور جهت سنتز ترکیب مورد نظر استفاده شد. در گروه دوم از ترکیب بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ به‌عنوان پیش‌ماده و پودر بور استفاده شد. در هر دو گروه نسبت مواد اولیه بر اساس ترکیب استوکیومتری مورد نیاز برای تشکیل BAM تعیین شد. شکل ۱ تصاویر الکترونی و نمودار توزیع اندازه ذرات پودر مواد اولیه را نشان میدهد. همانطور که مشاهده می‌شود، ذرات پیش‌ماده بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ دارای شکل‌های نامنظم و زاویه‌دار بوده و اندازه متوسط آن‌ها حدود ۵۸ µm است. این پودر در محدوده وسیعی از اندازه ذرات، تقریباً ۱۰ تا ۲۰۰µm، توزیع شده است. در مقابل، پودر بور دارای مورفولوژی زاویه‌دار و اندازه متوسط حدود ۰/۵ µm بوده و بخش عمده ذرات آن در محدوده کمتر از ۱ µm قرار دارد. کیفیت پایین تصاویر الکترونی مربوط به پودر حاوی بور نیز به جرم اتمی پایین بور و در نتیجه کنتراست ضعیف آن در تصاویر نسبت داده می‌شود. جدول ۱ نیز مشخصات پودرهای اولیه مورد استفاده را بصورت خلاصه ارائه می‌دهد.

سنتز ترکیب بین‌فلزی BAM

برای سنتز ترکیب بین‌فلزی BAM در گروه اول، پودر مواد اولیه به مدت ۲۰ h آسیاب شده و زینترینگ مواد به کمک روش‌های سنتز دما بالا[2] (HTS) مخلوط پودر آسیاب شده (تحت خلا، هوا و گاز آرگون)، پرس سرد/ زینترینگ و SPS انجام شد. در گروه دوم مخلوط پودرهای مواد اولیه پس از آماده‌سازی و توزین تحت آسیاب‌کاری مکانیکی در حضور اتمسفر آرگون و به مدت ۳ h قرار گرفتند. سپس مخلوط پودری تحت فرایند SPS در فشار ۴۰ MPa و دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۵ min قرار گرفت.

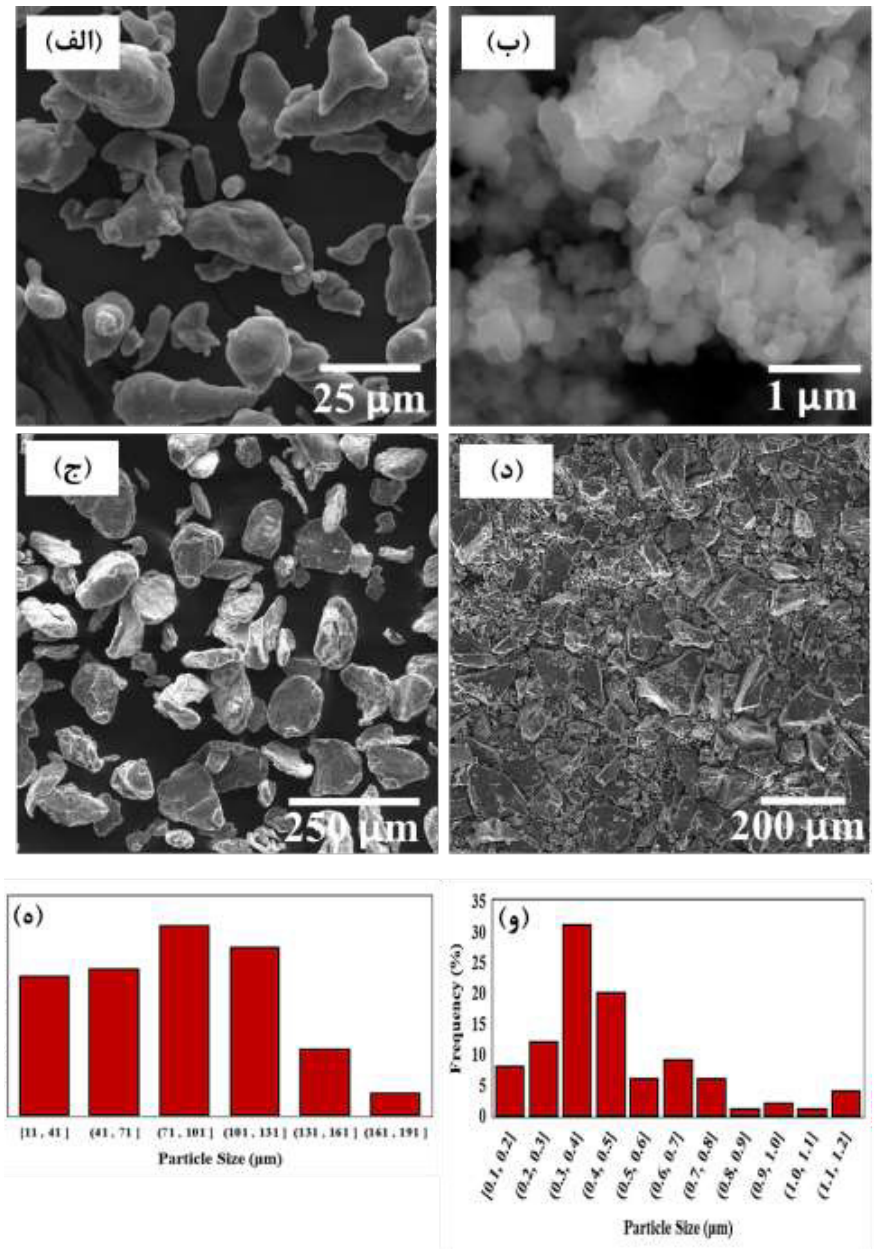
تولید نانوذرات BAM

با توجه به راندمان پایین محصول نهایی در گروه اول، سنتز نانو ذرات و ادامه پژوهش تنها بر روی محصول به دست آمده از گروه دوم متمرکز شد. پس از سنتز نمونه بالک BAM، نمونه حاصل تحت خردایش در هاون قرار گرفت. ذرات خرد شده از الک ۱۴۰ عبور داده شد و آسیاب‌کاری مکانیکی توسط آسیاب پرانرژی SPEX به مدت ۲ h قرار گرفت. در این مرحله، هدف اصلی کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانومتری بود.

مشخصه‌یابی خواص

به‌منظور بررسی تغییرات مورفولوژی و ریزساختار پودرها و نمونه‌های سنتزشده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) استفاده شد. ترکیب شیمیایی نواحی مختلف نمونه‌ها با استفاده از آنالیز EDS تعیین شد. همچنین، به‌منظور بررسی دقیق‌تر مورفولوژی و اندازه نانوذرات BAM از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شد. شناسایی فازهای تشکیل‌شده و بررسی تحولات ساختاری پودرها در مراحل مختلف فرایند با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) انجام گرفت. اندازه کریستالیت و کرنش شبکه‌ای از طریق تحلیل پهن‌شدگی پیک‌های پراش و با استفاده از روش ویلیامسون–هال (Williamson–Hall) تعیین شد. همچنین، درصد بلورینگی نمونه‌ها از الگوهای XRD محاسبه شد. برای تعیین توزیع اندازه ذرات نانوذرات تولیدشده، از روش دینامیکی پراکندگی نور[3] (DLS) استفاده شد. چگالی نمونه‌های بالک با استفاده از روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. همچنین، به‌منظور ارزیابی خواص مکانیکی، سختی ویکرز نمونه‌های تف‌جوشی‌شده با استفاده از آزمون ریزسختی‌سنجی اندازه‌گیری شد. به‌منظور ارزیابی میزان موفقیت فرایند سنتز، مقدار فاز BAM تشکیل‌شده بر اساس نتایج حاصل از تحلیل XRD تعیین و بازدهی فرآیند محاسبه شد.

1 Spark Plasma Sintering (SPS)
2 High-Temperature Synthesis (HTS)
3 Dynamic Light Scattering (DLS)



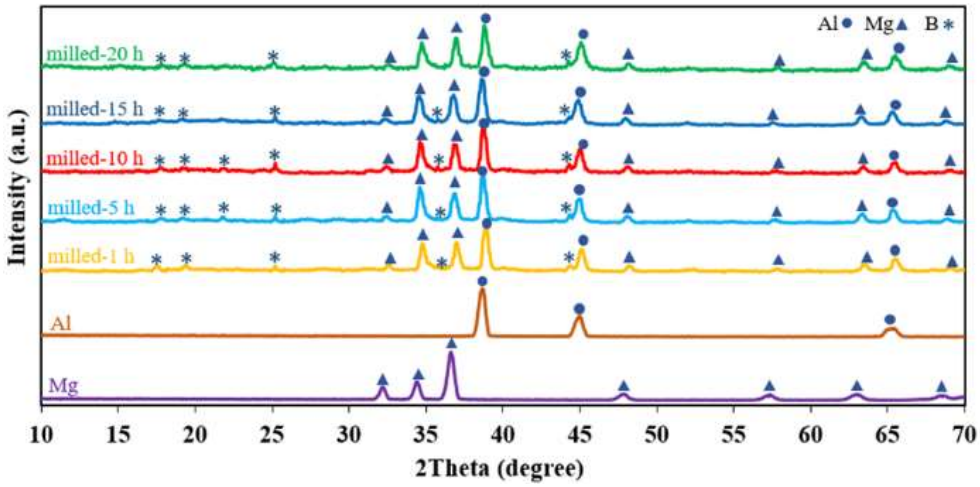
شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پودرهای اولیه الف) آلومینیوم، ب) بور، ج) منیزیم و د) Al12Mg17 و نمودار توزیع اندازه ذرات برای ه) Al12Mg17و و) بور.

جدول ۱: مشخصات اسمی مواد خام اولیه

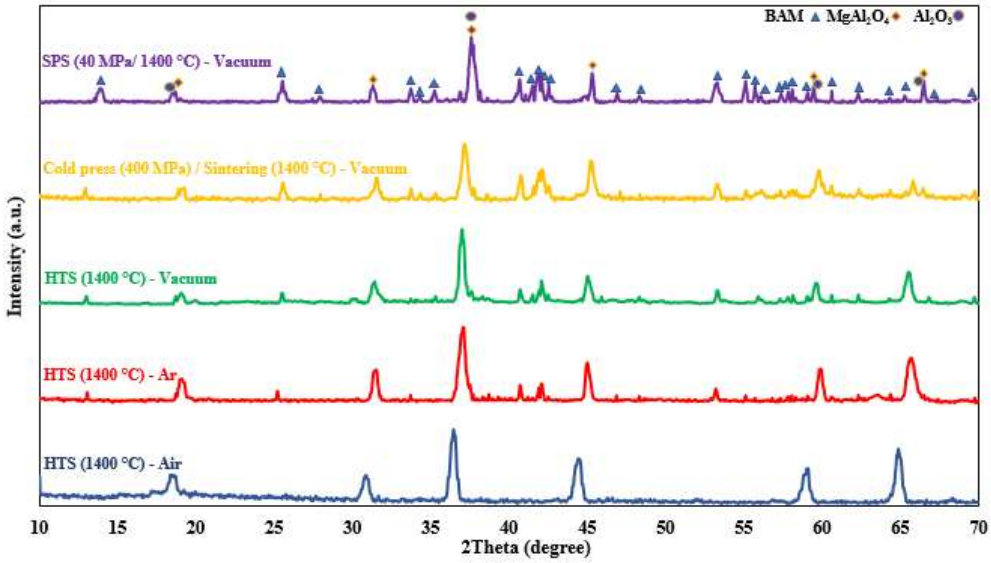
ماده	اندازه ذرات (µm)	خلوص (%)	سازنده
آلومینیوم	<۶۳	۹۹/۹	مرک
بور	<۵	۹۹	آلفا
منیزیم	<۴۵	۹۹	مرک
$Al_{12}Mg_{17}$	۳۲	۹۹	تیم تحقیقاتی آزمایشگاه مواد پیشرفته

۳. نتایج و بحث

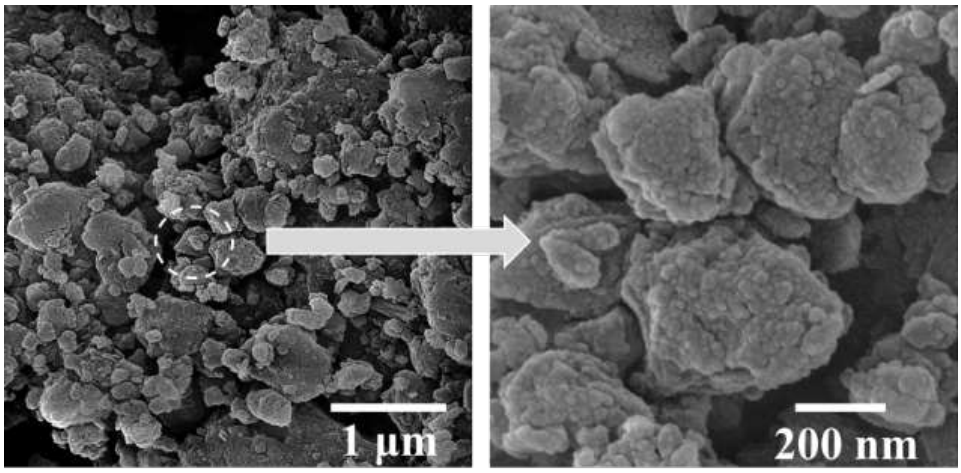
شکل ۲ الگوی XRD مخلوط پودری آسیاب شده در گروه اول را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود تمامی پیک‌ها مربوط به اجزای تشکیل‌دهنده مخلوط پودری است و آلیاژسازی مکانیکی در این مرحله رخ نداده است. در پژوهش‌های مشابه نیز نشان داده شده است که آلیاژسازی مکانیکی و تشکیل ترکیب BAM در مرحله آسیاکاری مکانیکی رخ نمی‌دهد و برای تشکیل این ترکیب به دماهای تفجوشی بالا نیاز است. اما انجام مرحله آسیاکاری برای ایجاد توزیع همگن مخلوط مواد اولیه و فعالسازی مخلوط پودری برای مرحله زینترینگ لازم است [۱۶]. در شکل ۳ الگوی پراش نمونه‌های گروه دوم پس از ۲۰ h آسیاکاری مکانیکی و سنتز نشان داده شده است. بیشترین بازدهی در محصول نهایی مربوط به نمونه SPS شده است. و مقادیر بالایی از ناخالصی اسپینل $MgAl_2O_4$ در ترکیب شیمیایی نمونه‌ها مشاهده شد. با توجه به راندمان پایین محصولات سنتز شده در گروه اول، پژوهش با بررسی نمونه‌های گروه دوم ادامه پیدا کرد.



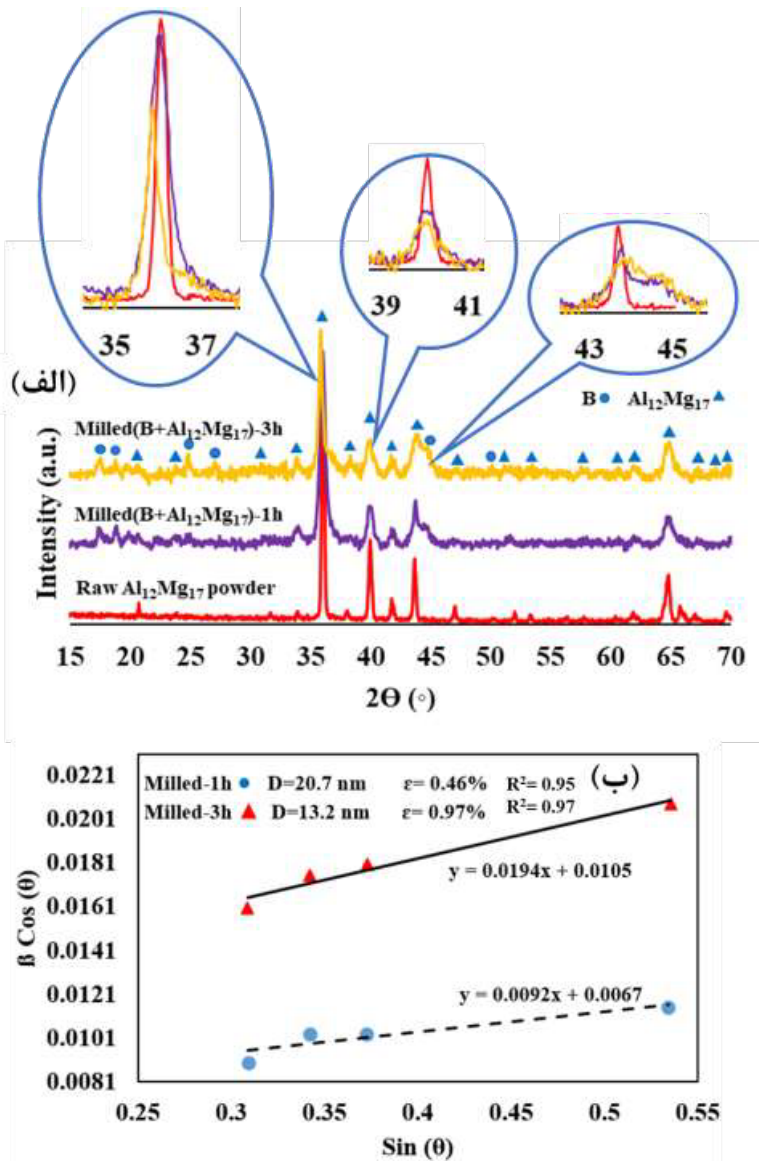
شکل۲: الگوی XRD پودرهای آسیاب شده بر حسب زمان (گروه اول).



شکل۲: الگوی XRD محصولات نهایی سنتز شده از پیش‌مواد عنصری (گروه اول).



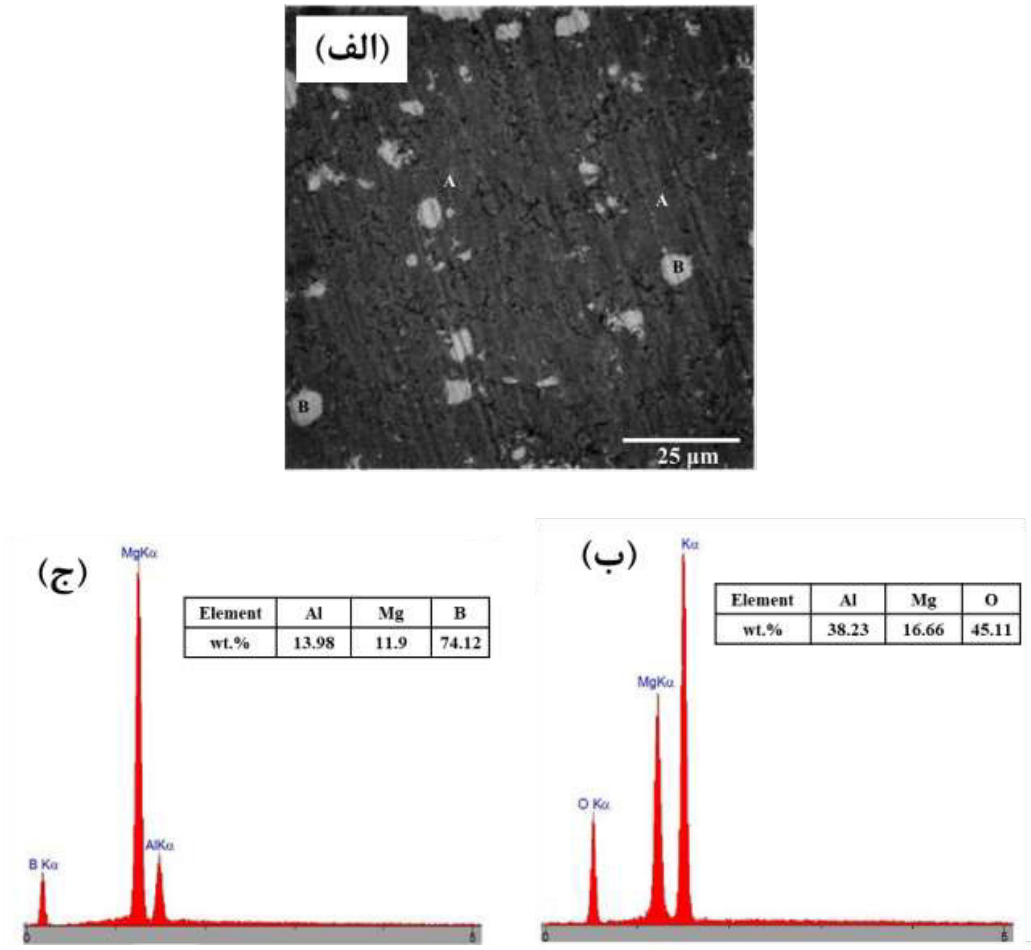
شکل۴: تصویر FESEM از مخلوط پودری Al12Mg17 و بور آسیاب‌شده به مدت ۳ h در دو بزرگنمایی متفاوت (گروه دوم).



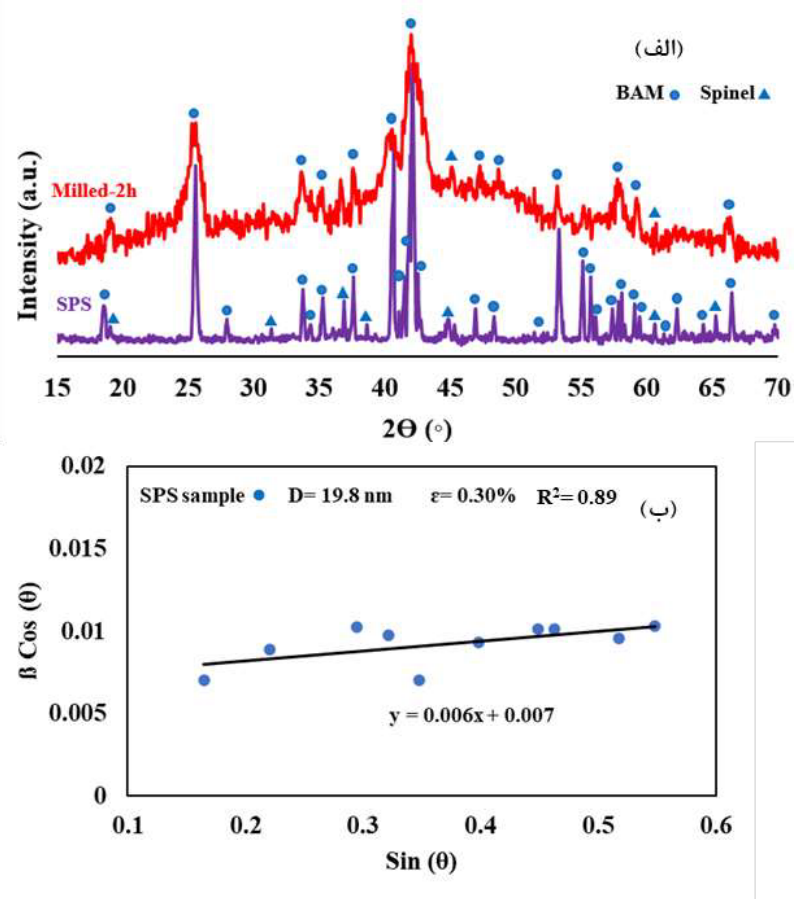
شکل۵: الف) الگوی XRD مربوط به پودر خام Al12Mg17، مخلوط Al12Mg17 و بور آسیاب‌شده به مدت ۱ و ۳ h،
ب) کرنش شبکه و اندازه کریستالیت‌ها برای مخلوط آسیاب‌شده در قسمت الف.

شکل ۴ تصویر FESEM مخلوط پودری آسیاب شده مخلوط گروه دوم را پس از ۳ h نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، پس از ۳ h آسیاب‌کاری مکانیکی، تغییر محسوسی در مورفولوژی مخلوط $Al_{12}Mg_{17}$+B ایجاد شده است. ذرات اولیه در اثر برخوردهای مکرر گلوله‌ها دچار شکست و تغییر شکل شده و مخلوطی ریزتر و یکنواخت‌تر ایجاد شده است. در این مرحله، ذرات ریز در میان آگلومره‌ها مشاهده می‌شوند. تشکیل آگلومره‌ها را می‌توان به افزایش سطح ویژه ذرات در اثر آسیاب‌کاری و افزایش نیروهای بین‌ذره‌ای نسبت داد. بنابراین، اگرچه آسیاب‌کاری موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش واکنش‌پذیری مخلوط می‌شود، تداوم آن می‌تواند تمایل ذرات ریز به آگلومره شدن را نیز افزایش دهد.

مشابه نمونه آسیاب شده گروه اول، بررسی الگوهای XRD مخلوط $Al_{12}Mg_{17}$+B (شکل ۵ الف) نشان داد که پس از ۱ و ۳ h آسیاب‌کاری، همچنان فازهای اولیه قابل شناسایی هستند و تشکیل BAM در مرحله آسیاب‌کاری به‌تنهایی مشاهده نشده است. در عین حال، کاهش شدت و پهن‌شدن پیک‌های پراش $Al_{12}Mg_{17}$ با افزایش زمان آسیاب‌کاری، بیانگر کاهش اندازه کریستالیت و افزایش کرنش شبکه‌ای (شکل ۵ ب) ناشی از تغییر شکل شدید مکانیکی است. محاسبات انجام‌شده نشان داد که اندازه کریستالیت فاز $Al_{12}Mg_{17}$ از ۸۶,۷ در حالت اولیه به ۲۰,۷ n پس از ۱ h و ۱۳,۲ n پس از ۳ h آسیاب‌کاری کاهش یافته است. بنابراین، طی ۳ h آسیاب‌کاری، اندازه کریستالیت حدود ۸۵٪ کاهش پیدا کرده است. هم‌زمان، کاهش درصد بلورینگی از ۷۶,۷٪ پس از ۱ h به ۵۸٪ پس از ۳ h نشان‌دهنده افزایش بی‌نظمی ساختاری در اثر آسیاب‌کاری است. ریزشدن کریستالیت‌ها و افزایش سطح تماس میان ذرات، شرایط مناسبی را برای واکنش در مرحله بعدی فراهم می‌کند؛ با این حال، ادامه بیش از حد آسیاب‌کاری می‌تواند با افزایش آگلومراسیون و ایجاد فازهای ناخواسته، اثر معکوسی بر فرایند سنتز داشته باشد [۱۷-۱۹]. بر همین اساس، زمان ۳ h برای آماده‌سازی مخلوط پیش از SPS انتخاب شد.



شکل ۶. الف) تصویر الکترون برگشتی از نمونه‌ی ساخته شده به روش SPS با استفاده از مخلوط پودرهای بور و Al12Mg17، ب) نتیجه EDS نقطه B، ج) نتیجه EDS نقطه A.



شکل ۷: الف) الگوی XRD نمونه‌ی بالک و نانوذرات ساخته شده از ترکیب بین‌فلزی Al12Mg17 و بور، ب) اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه نمونه‌ی بالک حاصل از SPS.

پس از مرحله آسیاب‌کاری، مخلوط $Al_{12}Mg_{17}$+B تحت فرایند SPS در دمای ۱۴۰۰ °C فشار ۴۰ MPa و زمان نگهداری min ۵ قرار گرفت. ریزساختار نمونه حاصل در شکل ۶ نشان داده شده است. تصاویر الکترون برگشتی وجود نواحی با کنتراست متفاوت را در ساختار نمونه نشان می‌دهند. نتایج EDS در توافق با مراجع مشخص کرد که فاز تیره رنگ زمینه نمونه شامل عناصر Mg،Al و B بوده و ترکیب شیمیایی آن به فاز BAM نزدیک است، در حالی که نواحی روشن، حضور عناصر Al، Mg و O را نشان می‌دهند که ترکیب آن با ترکیب فاز اسپینل $MgAl_2O_4$ مطابقت دارد. این ناخالصی مهم‌ترین و رایج‌ترین ناخالصی در روش‌های مختلف سنتز BAM است [۲۰-۲۳].

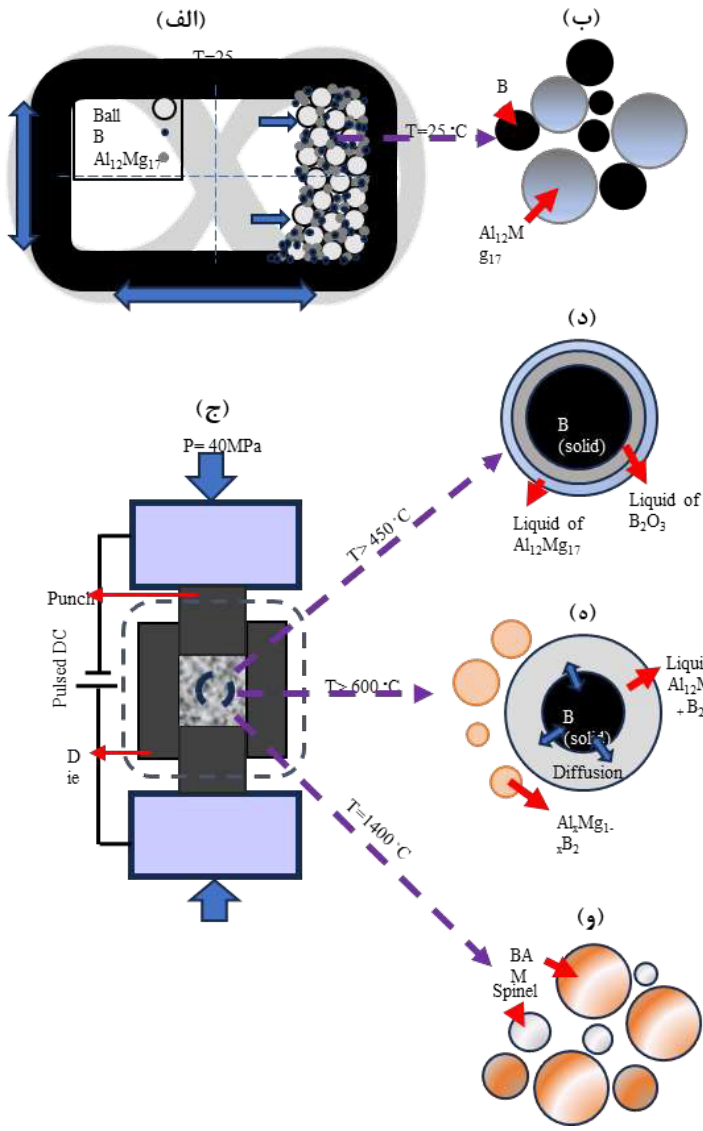
در مرحله بعد بررسی فازی نمونه سنتز شده انجام شد. الگوی XRD نمونه تفجوشی‌شده در شکل ۷ الف نشان می‌دهد که BAM فاز غالب محصول است و $MgAl_2O_4$ به‌عنوان فاز ثانویه قابل شناسایی است. مقدار فاز BAM موجود در محصول، حدود ۹۲٪ تعیین شد. این در حالی است که بازدهی محصول نهایی نمونه‌های مختلف سنتز شده با پیش‌ماده‌های آلومینیوم و منیزیم عنصری، وجود مقدار ناخالصی به مراتب بیشتری را نشان داد. در حقیقت، استفاده از ترکیب بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ به‌عنوان پیش‌ماده، در مقایسه با استفاده مستقیم از عناصر Al و Mg و B می‌تواند بازده‌ی تشکیل BAM را به میزان قابل‌توجهی افزایش دهد. در آزمایش‌های انجام‌شده با استفاده از پودرهای اولیه عنصری، بیشترین بازدهی حدود ۷۰٪ و مربوط به نمونه سنتز شده توسط روش SPS بود (شکل ۳). در مطالعات پیشین نیز بازدهی BAM حاصل از مواد اولیه عنصری حدود ۷۰٫۶٪ گزارش شده است [۲۱]. در مقابل، استفاده از $Al_{12}Mg_{17}$ و B در پژوهش‌های پیشین نیز بازده حدود ۹۰٪ را فراهم کرده است [۱۵]. از این رو، نتایج حاضر نشان می‌دهد که انتخاب پیش‌ماده و روش سنتز مناسب، یکی از عوامل اساسی در افزایش بازدهی تشکیل BAM است.

همانگونه که پیشتر نیز توضیح داده شد، وجود $MgAl_2O_4$ به‌عنوان مهم‌ترین فاز ناخالصی در فرآیند سنتز ترکیب BAM در نظر گرفته می‌شود. تشکیل فاز اسپینل را می‌توان به واکنش عناصر با اکسیژن موجود در سیستم نسبت داد. به‌ویژه، لایه‌های اکسیدی موجود روی مواد اولیه می‌توانند در دمای بالا با Mg و Al واکنش داده و تشکیل $MgAl_2O_4$ را تسهیل کنند. در مقابل، استفاده از پیش‌ماده $Al_{12}Mg_{17}$ و روش SPS باعث کاهش مقدار این فاز نسبت به نمونه‌های تهیه‌شده از عناصر اولیه شده است. این موضوع یکی از مزایای استفاده از ترکیب بین‌فلزی به‌جای Al و Mg عنصری در مسیر سنتز BAM محسوب می‌شود. با در نظر گرفتن فاکتور پیلینگ-بدوورث[4] (PBR)، پوسته اکسیدی موجود روی سطح ذرات ترکیب

4 Pilling-Bedworth Ratio (PBR)

بین‌فلزی نسبت به آلومینیوم متخلخل است و در حین خردایش و آسیاب کاری راحت‌تر شکسته می‌شود. از طرفی حذف منیزیم با فشار بخار بالا از ترکیب شیمیایی مخلوط گروه دوم نیز در بهبود راندمان فرآیند موثر است. محیط خلا و زمان کوتاه فرآیند در روش SPS در کاهش احتمال تشکیل فازهای اکسیدی تاثیرگذار است. اندازه متوسط کریستالیت نمونه بالک پس از SPS برابر با ۱۹٫۸ n تخمین زده شد. اندازه کوچک کریستالیت‌ها پس از فرایند تفجوشی را می‌توان به زمان کوتاه نگهداری در دمای بالا نسبت داد. در واقع، سرعت بالای گرمایش و زمان کوتاه فرایند SPS از رشد بیش از حد کریستالیت‌ها جلوگیری کرده و امکان حفظ ساختار ریزدانه را فراهم می‌کند.

برای بررسی سازوکار تشکیل BAM، مراحل احتمالی واکنش میان $Al_{12}Mg_{17}$ و B در طی فرایند آسیاب‌کاری و SPS در شکل ۸ به‌صورت طرحواره ارائه شده است. آسیاب‌کاری مکانیکی اولیه عمدتاً موجب ریزشدن ذرات، افزایش سطح تماس و فعال‌شدن مواد اولیه می‌شود، اما تشکیل BAM در این مرحله مشاهده نمی‌شود. در سایر پژوهش‌های مشابه نیز تشکیل فاز BAM در حین و پس از فرآیند آسیاکاری مکانیکی گزارش نشده است. با افزایش دما در حین فرآیند SPS، با ذوب شدن اکسید بور و ترکیب $Al_{12}Mg_{17}$ لایه نازکی از مذاب اطراف اتم‌های بور را احاطه می‌کند. در ادامه شرایط برای واکنش میان اجزای سیستم فراهم می‌شود و بوراته شدن عنصر بور بصورت مرحله‌ای مطابق واکنش‌های احتمالی (۱) و (۲) رخ می‌دهد. در نهایت تشکیل ترکیبات بوریدی میانی و واکنش آن‌ها با بور اضافی به تشکیل فاز $AlMgB_{14}$ منجر می‌شود. همزمان، واکنش میان Mg، Al و ترکیبات اکسیدی موجود در سیستم می‌تواند تشکیل $MgAl_2O_4$ را به همراه داشته باشد (واکنش احتمالی (۳)). بنابراین، تشکیل BAM و اسپینل را می‌توان به‌عنوان دو مسیر واکنشی اصلی در حین فرایند SPS در نظر گرفت.



شکل۸: مکانیزم طرحواره تشکیل ترکیب BAM از ترکیب Al12Mg17 و بور در فرآیند SPS.

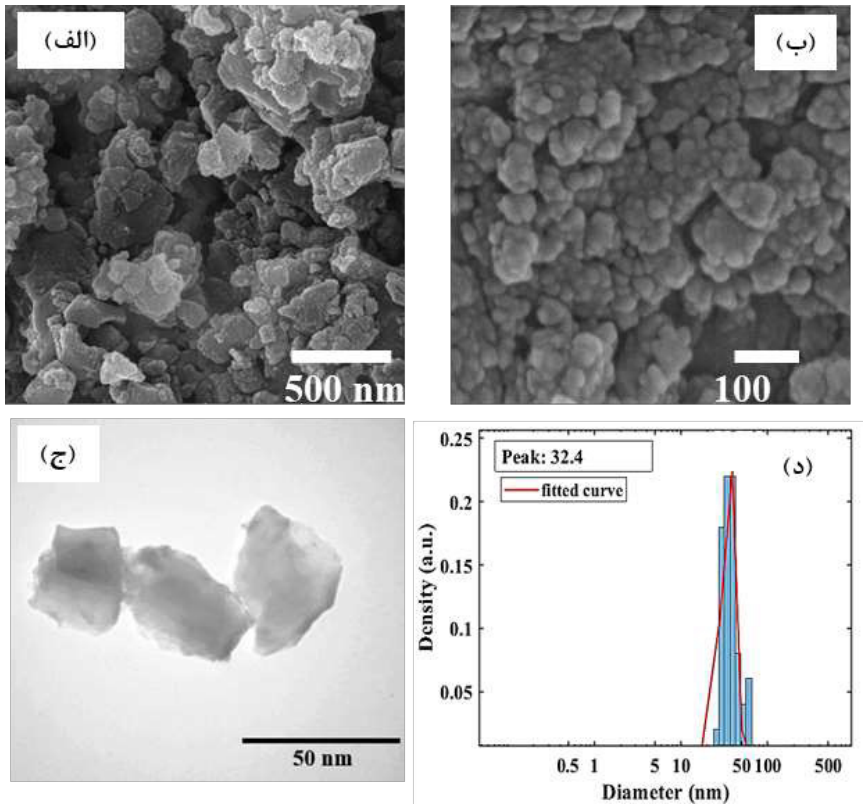
$$Al_{12}Mg_{17} + B \rightarrow Al_xMg_{1-x}B_2 \quad (۱)$$

$$Al_xMg_{1-x}B_2 + B \rightarrow AlMgB_{14} \quad (۲)$$

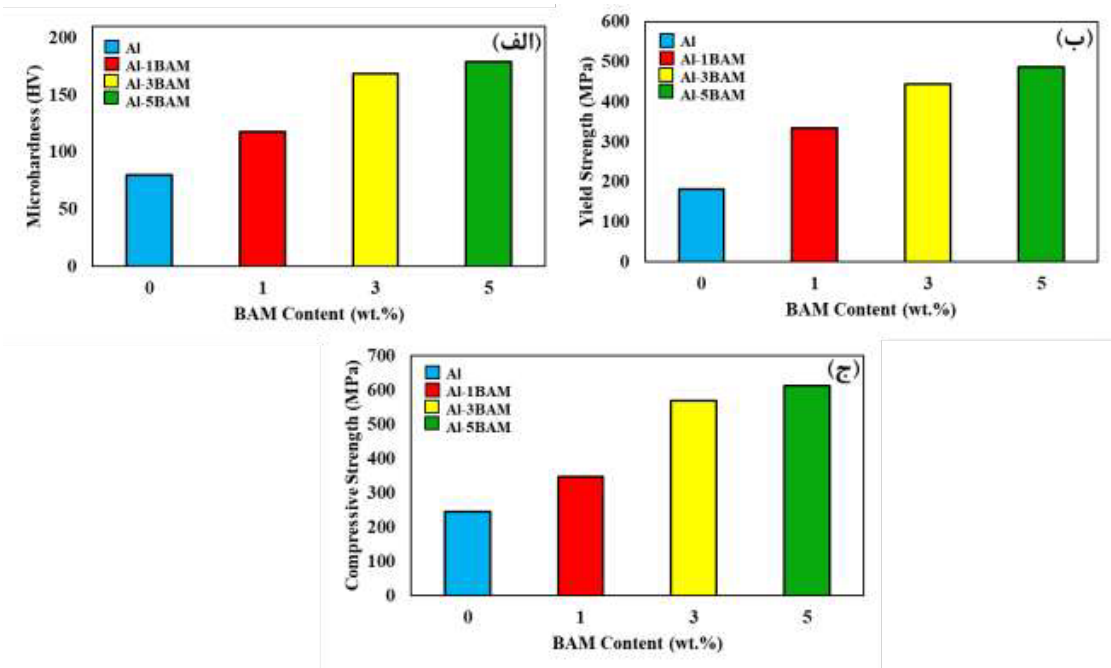
$$3Mg + 6Al + 4B_2O_3 \rightarrow 3MgAl_2O_4 + 8B \quad (۳)$$

خواص مکانیکی نمونه بالک سنتزشده نیز نشان‌دهنده کیفیت مناسب محصول است. میانگین سختی نمونه پس از SPS معادل ۲۷,۹۸ GPa اندازه‌گیری شد. این مقدار بیش از ۹۶٪ سختی تئوری $AlMgB_{14}$ خالص، یعنی حدود ۲۹ GPa، است. نزدیک‌بودن سختی تجربی به مقدار نظری نشان می‌دهد که حضور مقدار محدودی از فاز $MgAl_2O_4$ تأثیر نامطلوب قابل‌توجهی بر سختی نمونه نداشته است. مقدار به‌دست‌آمده همچنین با سختی گزارش‌شده برای BAM سنتزشده از پیش‌ماده $Al_{12}Mg_{17}$ در مطالعات پیشین، شامل ۲۹,۵ GPa برای SPS و ۳۱,۹ GPa برای پرس گرم، قابل مقایسه است [۱۵, ۱۶]. در مقابل، سختی ۱۹,۹ GPa برای کامپوزیت BAM –۳۰٪TiB_2 گزارش شده است [۱۳]. در حالی که برای کامپوزیت BAM –Si مقادیر سختی بیش از ۴۰ GPa نیز گزارش شده است [۲]. چگالی متوسط نمونه بالک برابر با ۲/۶۸ g/cm^3 اندازه‌گیری شد. این مقدار با چگالی نظری BAM، که حدود ۲/۶۶ g/cm^3 است، تطابق بسیار خوبی دارد. نزدیکی چگالی تجربی به مقدار نظری، در کنار سختی بالا، بیانگر آن است که نمونه حاصل از تراکم مناسب و کیفیت مطلوبی برخوردار است. اختلاف جزئی میان مقادیر تجربی و نظری را می‌توان به حضور مقدار محدودی از فاز ثانویه و تخلخل باقی‌مانده نسبت داد.

در مرحله نهایی و با توجه به راندمان محصول به دست آمده، نمونه بالک سنتز شده در گروه دوم توسط هاون خرد شد، از الک شماره ۱۴۰ عبور داده شد و سپس با هدف تولید نانوذرات، تحت فرآیند آسیاب‌کاری مکانیکی قرار گرفت. تصاویر FESEM نمونه قبل و بعد از آسیاب‌کاری در شکل ۹ الف و ب نشان می‌دهند که عملیات آسیاب‌کاری موجب تغییر مورفولوژی و کاهش ابعاد ذرات شده است. در نمونه آسیاب‌شده، ذرات دارای شکل نسبتاً هم‌محور بوده و آگلومره‌هایی با ابعاد کمتر از n ۱۰۰ مشاهده می‌شود. افزایش تمایل به آگلومره شدن در این مرحله، ناشی از افزایش سطح ویژه ذرات و نیروهای واندروالس بین‌ذرات در مقیاس نانو است. تصویر TEM شکل ۹ ج نیز تشکیل ذرات با ابعاد نانومتری و مورفولوژی نسبتاً هم‌محور را تأیید می‌کند.



شکل۹: مورفولوژی ذرات BAM پس از الف) عبور از الک، ب) آسیاب مکانیکی به مدت ۲ h، ج) تصویر TEM زمینه روشن از پودر آسیاب شده به مدت ۲ h، د) تابع توزیع اندازه نانوذرات آسیاب‌شده به مدت ۲ h.



شکل۱۰: نتایج آزمون الف) سختی سنجی، ب و ج) فشار برای نانوکامپوزیت Al-BAM در درصدهای مختلف فاز تقویت کننده.

الگوی XRD پودر نانومتری BAM پس از ۲ h آسیاب‌کاری (شکل ۷ الف) نیز تغییرات ساختاری ایجادشده در اثر فرایند مکانیکی را نشان می‌دهد. پهن‌شدن پیک‌ها و کاهش شدت آن‌ها در مقایسه با نمونه SPS، نشان‌دهنده کاهش اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش داخلی است. با وجود این تغییرات، هیچ پیک جدیدی در الگوی پراش مشاهده نشد و فاز جدیدی در مقایسه با نمونه تفجوشی‌شده شناسایی نشد. به دلیل هم‌پوشانی پیک‌های موجود در الگوی XRD، تعیین دقیق اندازه کریستالیت‌ها و کرنش شبکه‌ای نانوذرات از این روش امکان‌پذیر نبود.

توزیع اندازه ذرات حاصل از آزمون DLS در شکل ۹ د ارائه شده است. بر اساس این نمودار، حدود ۶۶٪ ذرات در محدوده n ۴۵-۳۰ قرار دارند و اندازه متوسط ذرات برابر با n ۳۲/۴ محاسبه شد. بنابراین، آسیاب‌کاری مکانیکی نمونه بالک BAM سنتزشده به روش SPS، بدون ایجاد فاز جدید، توانسته است اندازه ذرات را تا محدوده نانومتری کاهش دهد. در مجموع، استفاده از $Al_{12}Mg_{17}$ به‌عنوان پیش‌ماده، آسیاب‌کاری اولیه به مدت h ۳ و سپس SPS در شرایط ۱۴۰۰°C و فشار ۴۰ MPa به مدت min ۵، منجر به تشکیل BAM با بازده‌ی حدود ۹۲٪ شد و آسیاب‌کاری مجدد نمونه بالک نیز امکان تولید نانوذرات BAM با اندازه متوسط n ۳۲/۴ را فراهم کرد. این نتایج نشان می‌دهد که ترکیب سنتز حالت جامد و آسیاب‌کاری مکانیکی می‌تواند مسیر مناسبی برای تولید نانوذرات BAM با راندمان بالا باشد. همانگونه که در بخش مقدمه نیز توضیح داده شد، هدف از سنتز نانوذرات BAM، استفاده از آن‌ها بعنوان فاز تقویت‌کننده در زمینه آلومینیوم بود. از این رو در یک پژوهش جداگانه بصورت مفصل تاثیر نانوذرات BAM سنتز شده بر خواص مکانیکی و تریبولوژیکی نانوکامپوزیت زمینه آلومینیوم در حال بررسی است. در اینجا تنها برای نشان دادن کاربرد نانوذرات سنتز شده، نتایج مربوط به تغییرات خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه آلومینیوم در حضور نانوذرات BAM ارائه شده است. شکل ۱۰ موفقیت‌آمیز بودن تاثیر افزایش درصد فاز BAM بر استحکام تسلیم، استحکام نهائی و سختی آلومینیوم را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد فاز BAM از ۰ تا ۵ درصد وزنی، بهبود قابل‌توجه در میکروسختی (۱۲۴٪)، استحکام تسلیم (۱۶۸٪) و استحکام فشاری (۱۴۹٪) ایجاد شده است. مطابق مکانیزم اوراوان، رابطه هال-پچ و همینطور رابطه تیلور بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی را در حضور ذرات سخت سرامیکی به خوبی توجیه می‌کند.

۴. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، امکان ساخت ترکیب بین‌فلزی $AlMgB_{14}$ (BAM) با بازدهی بالا و تولید نانوذرات آن با استفاده از ترکیب پیش‌ماده و روش‌های مختلف سنتز مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، استفاده از ترکیب بین‌فلزی $Al_{12}Mg_{17}$ به‌عنوان پیش‌ماده، در مقایسه با استفاده مستقیم از عناصر آلومینیوم و منیزیم، مسیر مؤثرتری برای تشکیل فاز BAM فراهم کرد. آسیاب‌کاری مخلوط $Al_{12}Mg_{17}$ و B به مدت h ۳ موجب کاهش قابل‌توجه اندازه کریستالیت $Al_{12}Mg_{17}$ از ۸۶٫۷ به n ۱۳٫۲ و کاهش بلورینگی مخلوط از ۷۶٫۷ به ۵۸٪ شد. پس از آن، انجام SPS در دمای ۱۴۰۰ °C، فشار ۴۰ MPa و زمان نگهداری min ۵، منجر به تشکیل $AlMgB_{14}$ به‌عنوان فاز اصلی با بازده حدود ۹۲٪ شد. فاز $MgAl_2O_4$ نیز به‌عنوان فاز ثانویه در محصول شناسایی شد. نمونه بالک حاصل دارای سختی GPa ۲۷٫۹۸ و چگالی g/cm^3 ۲/۶۸ بود که به بسیار نزدیک به مقادیر نظری BAM بود. همچنین، آسیاب‌کاری مجدد نمونه بالک به مدت h ۲ موجب تولید ذرات نانومتری BAM با اندازه متوسط ذرات nm ۳۲/۴ شد. بنابراین، مسیر پیشنهادی امکان تولید موفق نانوذرات فوق‌سخت $AlMgB_{14}$ را با بازدهی بالا فراهم کرد.

References

[1] V. Matkovich, J. Economy, Structure of $MgAlB_{14}$ and a brief critique of structural relationships in higher borides, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 26 (1970) 616-621.
[2] B. Cook, et al., A new class of ultra-hard materials based on $AlMgB_{14}$, Scripta Materialia, 42 (2000) 597-602.
[3] B. Cook, J. Harringa, A. Russell, Superabrasive boride and a method of preparing the same by mechanical alloying and hot pressing, 2002.
[4] I. Bairamashvili, et al., The preparation of α-AlB_{12} and $AlMgB_{14}$ samples and an investigation of their electrothermal properties, Journal of the Less Common Metals, 67 (1979) 461-464.
[5] H. Werheit, et al., Optical and electronic properties of the orthorhombic $MgAlB_{14}$-type borides, Journal of Alloys and Compounds, 202 (1993) 269-281.
[6] J. Chen, et al., Self-lubricity and wear behaviors of bulk polycrystalline $AlMgB_{14}$ depending on the counterparts in deionized water, Tribology International, 128 (2018) 9-20.
[7] A.M. Grishin, V.V. Putrolaynen, Hard and Highly Adhesive $AlMgB_{14}$ Coatings RF Sputtered on Tungsten Carbide and High-Speed Steel, Materials, 16 (2023) 6930.
[8] E. Bakhshizade, et al., Mechanistic Insights into Synergistic Strengthening and Tribological Properties of Al–$AlMgB_{14}$–Graphite Hybrid Nanocomposite, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 11 (2026) 101250.
[9] S. Mondal, P. Mondal, D.P. Mishra, Research progress on ceramic nanomaterials reinforced aluminum matrix nanocomposites, Materials Science and Technology, 39 (2023) 1841-1857.
[10] D. Tkachev, et al., Structure and frictional properties of ultrahard $AlMgB_{14}$ thin coatings, Nanomaterials, 13 (2023) 1589.
[11] K. Saglik, et al., Thermoelectric borides: Review and future perspectives, Advanced Physics Research, 2 (2023) 2300010.
[12] D. Muthu, et al., Effects of sample preparation on the mechanical properties of $AlMgB_{14}$, High Pressure Research, 28 (2008) 63-68.
[13] Z. Xie, et al., Aluminium magnesium boride: synthesis, sintering and microstructure, Advances in Applied Ceramics, 116 (2017) 341-347.
[14] M. Takeda, et al., Thermoelectric properties of some metal borides, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 471-475.
[15] P.Y. Nikitin, I.A. Zhukov, A.B. Vorozhtsov, Decomposition mechanism of $AlMgB_{14}$ during the spark plasma sintering, Journal of Materials Research and Technology, 11 (2021) 687-692.
[16] I. Zhukov, et al., The use of intermetallic Al_xMg_y powder to obtain $AlMgB_{14}$-based materials, Materials Today Communications, 22 (2020) 100848.
[17] A. Zolriasatein, A. Shokuhfar, Homogenizing annealing heat treatment effects on the microstructure, hardness and thermal behavior of $Al_{12}Mg_{17}$ complex metallic alloy, Materials & Design, 75 (2015) 17-23.
[18] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science, 46 (2001) 1-184.
[19] E. Bakhshizade, et al., Improved Mechanical and Tribological Behavior of the Novel Al–$AlMgB_{14}$–Graphite Hybrid Nanocomposite via Optimized Mechanical Milling, Results in Engineering, 30 (2026) 110470.
[20] X. Yang, L. Wen, Microstructural and mechanical behavior of mechanical alloying intermetallic compounds between aluminum, magnesium and boron, Journal of Ceramic Processing Research, 14 (2013) 583-586.
[21] Z. Yumei, et al., Synthesis and characterization of $AlMgB_{14}$ hot pressed under different environments, Science of Sintering, 49 (2017) 311-317.
[22] Y. Zhou, et al., Effect of Y_2O_3 addition on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered $AlMgB_{14}$ and $AlMgB_{14}$-TiB_2, Ceramics International, 44 (2018) 8591-8598.
[23] T. Lewis, et al., Al_2MgO_4, Fe_3O_4, and FeB impurities in $AlMgB_{14}$, Materials Science and Engineering: A, 351 (2003) 117-122.