

文章编号:1671-6833(2019)06-0062-06

## 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 增韧 $\text{MoSi}_2$ 复合陶瓷的性能及机理研究

李 斯<sup>1</sup>, 张 宇<sup>1</sup>, 周 颖<sup>1</sup>, 马成良<sup>1</sup>, 黄文江<sup>1</sup>, 吉 辰<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 西安工程大学 机电工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘 要:** 为了进一步改善  $\text{MoSi}_2$  材料较低的室温断裂韧性, 在实验中将不同体积分数的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉与  $\text{Mo}$  粉、 $\text{Si}$  粉(钼硅摩尔比为 1:2) 湿磨混合, 通过真空反应热压烧结的方式制得  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷, 并测试其致密度、硬度以及断裂韧性等物理性质. 采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段分别对所制得的样品的物相组成、微观形貌和微区元素成分进行分析, 探讨了掺入不同体积分数的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉对  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷性能的影响. 结果表明: 相对单一  $\text{MoSi}_2$  相, 掺入一定量纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够有效改善  $\text{MoSi}_2$  材料的物理性能; 当掺入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数为 20% 时, 其致密度、硬度及断裂韧性分别提升到原来单一  $\text{MoSi}_2$  的 102%、119%、167%; 随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量继续增多, 其在  $\text{MoSi}_2$  基材料中的分散性下降, 也导致  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷物理性能下降.

**关键词:** 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒; 真空反应热压烧结;  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷; 增韧

**中图分类号:** TB332

**文献标志码:** A

**doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2019.03.010

### 0 引言

$\text{MoSi}_2$  是一种道尔顿型金属间化合物, 其具有金属与陶瓷的双重特性<sup>[1]</sup>. 由于  $\text{MoSi}_2$  具有很高的熔点, 极好的抗氧化性和适中的比重, 特别是它具有可贵的 R' 特性, 即在温度升高时其强度不下降, 因此  $\text{MoSi}_2$  材料是非常有应用前景的高温结构材料. 但是纯  $\text{MoSi}_2$  材料较低的断裂韧性, 导致其低温脆性较大, 限制了  $\text{MoSi}_2$  作为结构材料在工业中的应用<sup>[2]</sup>. 第二相复合化是改善  $\text{MoSi}_2$  高温结构材料综合性能的发展方向<sup>[3]</sup>. 近些年来, 许多科研人员采用复合强化的方法对  $\text{MoSi}_2$  基复合材料力学性能进行了大量的研究, 并且得知多种陶瓷强化相与二硅化钼有很好的化学相容性, 其中氧化物增强相一般是  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$  以及稀土氧化物; 碳化物增强相一般是  $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$  等; 另外还有氮化物增强相(主要是  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), 硼化物增强相(一般是  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$  以及  $\text{HfB}_2$ ) 等<sup>[4-7]</sup>.

徐金富等<sup>[8]</sup> 研究了放电等离子烧结制备的不同纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒体积含量对  $\text{MoSi}_2$  材料力学性能的影响, 与纯  $\text{MoSi}_2$  相比较, 当  $\text{ZrO}_2$  颗粒含量

为 20% 时, 室温抗压强度、维氏硬度以及断裂韧性分别为 1 857 MPa、12.35 GPa 和  $6.8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , 分别提高 102%、19.8% 和 116%. Ko 等<sup>[9]</sup> 利用高能球磨以及脉冲电流活化烧结方式合成纳米晶  $\text{MoSi}_2$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合材料, 当所含  $\text{Si}_3\text{N}_4$  原子百分数为 10% 时, 其硬度和断裂韧性分别为 1.21 GPa 和  $6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Zhang 等<sup>[10]</sup> 真空烧结制备了不同体积含量碳纳米管增强相的  $\text{MoSi}_2$  基复合材料, 发现 6% 碳纳米管的加入, 与单一  $\text{MoSi}_2$  相比, 硬度和断裂韧性分别提高了 25.3% 和 45.7%. Newman 等<sup>[11]</sup> 制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为增强相的  $\text{MoSi}_2$  复合材料, 其晶粒长大的趋势变缓, 对  $\text{MoSi}_2$  复合材料韧性提高起到一定的作用.

但是目前第二相复合化对于改善  $\text{MoSi}_2$  材料室温断裂韧性的作用仍然有限, 由于  $\text{Mo}$  与  $\text{Si}$  在一定温度下能够发生自蔓延反应生成  $\text{MoSi}_2$ , 在本实验中我们采取反应热压烧结的方式, 除利用表面自由能下降和机械作用力推动外, 再加上一种化学反应能作为推动力, 以降低烧结温度, 亦即降低了烧结的难度<sup>[2-3,12]</sup>. 实验选取的第二相为纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉, 一是因为氧化铝优异的力学性能以及其与  $\text{MoSi}_2$  材料的晶界相容性好<sup>[11]</sup>, 二是纳米氧化铝粒

收稿日期: 2018-10-09; 修订日期: 2018-12-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51172210, 51472220); 河南省科技攻关项目(182102210006)

通信作者: 周颖(1968—), 女, 河南郑州人, 郑州大学副教授, 主要从事功能陶瓷研究, E-mail: zhouying@zzu.edu.cn.

度小,它的高活性和高分散特点使其在反应热压烧结中能更好地与 MoSi<sub>2</sub> 基体结合<sup>[13]</sup>.笔者采用不同体积分数的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉与 Mo 粉、Si 粉(钼硅摩尔比为 1:2)湿磨混合,通过真空反应热压烧结的方式制得 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷,并测试其致密度、硬度以及断裂韧性.采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段分别对所制得的样品的物相组成、微观形貌和微区元素成分进行分析,探讨了掺入不同体积分数的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷性能的影响.

1 实验方案

1.1 实验原料

Mo 粉:德尔信钨钼科技有限公司生产,纯度 99.95%,粒度 2~3 μm.Si 粉:洛阳建宇有限公司生产,纯度 99.99%,粒度 10~15 μm.纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉:国药集团化学试剂有限公司生产,纯度 99.99%,粒度 20 nm.

1.2 实验配方及烧结工艺

实验配方:实验设计掺入不同体积分数纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉的 MoSi<sub>2</sub> 复合材料,掺入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数分别为 0、10%、20%、30%,试样编号及设计成分如表 1 所示.

表 1 实验配方表

Tab.1 Experimental formula table

试样编号	$\varphi(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$\varphi(\text{MoSi}_2)/\%$
MA0	0	100
MA1	10	90
MA2	20	80
MA3	30	70

烧结工艺:本实验使用上海晨华电炉有限公司 ZT(Y)真空热压烧结炉,将混合均匀的试样粉末装入石墨模具中,压实后放置在炉中,然后对炉体进行抽真空处理,当真空度达到 0.1 Pa 以下之后,对试样进行加热,烧结温度定为 1 500 ℃,保温时间为 90 min,烧结最大压力为 27.5 MPa.

1.3 性能测试

(1)致密度:对于单一材料,其致密度可由样品的体积密度  $\rho$  与理论密度  $\rho_0$  的相比而得,计算公式如(1)所示:

$$\eta = \frac{\rho}{\rho_0} \times 100\%.$$

(1)

对于复合材料,其理论密度可按照式(2)计算:

$$\rho_0 = \frac{1}{\frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2}},$$

(2)

式中:  $w_1$ 、 $w_2$  分别是 MoSi<sub>2</sub> 和增强相在复合材料所占的质量分数;  $\rho_1$ 、 $\rho_2$  分别是 MoSi<sub>2</sub> 和增强相的理论密度.

(2)硬度:本实验使用美国威尔逊公司生产的 VH1150 型维氏硬度计进行硬度测试.每个样品取 10 个点测量,样品的维氏硬度值为这 10 个点的平均值.

(3)断裂韧性:本实验采用压痕法(indentation microfracture,简称 IM 法)<sup>[14]</sup>来测试样品的断裂韧性( $K_{IC}$ )值.此种方法通过测试硬度时在压痕产生一定长度的裂纹来进行计算.图 1 为维式压痕裂纹示意图,其中 AE、BF、CG、HD 为 4 条压痕裂纹.

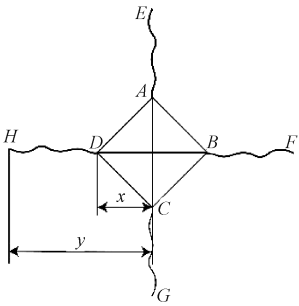


图 1 维式压痕裂纹示意图

Fig.1 Dimensional indentation crack schematic

根据式(3)就可计算出  $K_{IC}$  值,

$$K_{IC} = 0.203 \left( \frac{y}{x} \right)^{-3/2} HV \cdot x^{1/2},$$

(3)

式中:  $HV$  为维氏硬度, GPa;  $x$  为压痕对角线半长, mm;  $y$  为裂纹半长, mm.

1.4 样品表征

(1)形貌分析.采用日本株式会社生产的 JSM-5160LV 型扫描电子显微镜(SEM)对 MoSi<sub>2</sub> 复合材料的微观形貌及真空热压烧结后样品的断口形貌进行分析,并配合 EDS 能谱分析表面成分.

(2)物相分析.采用荷兰 PHILIPS 公司的 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪检测 MoSi<sub>2</sub> 复合材料相组成.测试条件为: X 射线管,电压:40 kV,电流:30 mA,阳极靶材料: Cu 靶, Ka 辐射.扫描速度: 0.1 sec/step; 采样间隔: 0.026 261 step.

2 分析与讨论

2.1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 MoSi<sub>2</sub> 复合材料物理性质的影响

2.1.1 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 MoSi<sub>2</sub> 复合材料致密度的影响

图 2 为不同纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的物理性质.图 2(a) 为不同纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的致密度曲线图,从图 2(a) 中可以看出,这 4 组样品的致密度数值呈开

口向下的抛物线分布.其中在 MA1、MA2、MA3 这 3 组样品中,致密度均有增加,MA2 组样品的致密度达到了最高为 99.98%,其致密度提高到 MA0 组样品的 102%,而 MA3 组样品的致密度却发生了下降,但相对 MA0 其致密度仍有增高,可见纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对  $\text{MoSi}_2$  材料的烧结有促进作用.一是因

为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{MoSi}_2$  的热膨胀系数差别很小<sup>[15]</sup>,因此烧结过程中有利于减少应力集中以及裂纹的产生,能够很好地与  $\text{MoSi}_2$  基体结合.二是因为纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的颗粒尺寸小,表面能高,在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力,有利于界面中的孔洞收缩,因此能达到致密化的目的<sup>[16]</sup>.

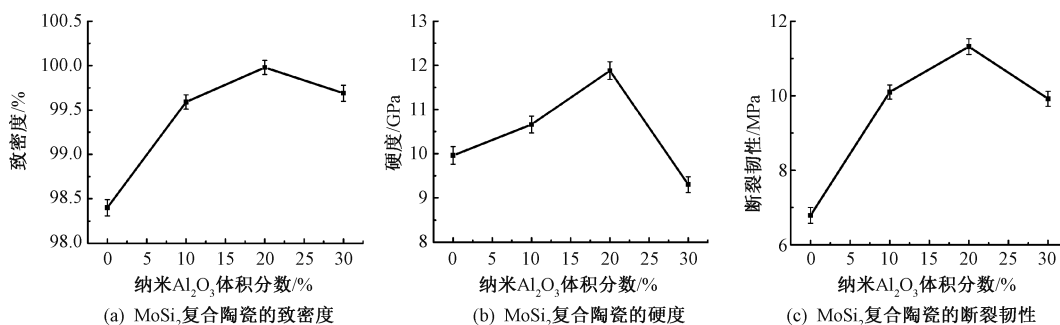


图 2 不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的物理性质

Fig.2 Physical properties of  $\text{MoSi}_2$  composite ceramics with different volume fraction of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 2.1.2 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 $\text{MoSi}_2$ 复合材料硬度及断裂韧性的影响

图 2(b)、(c)分别为不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的硬度以及断裂韧性的曲线图.从图 2(b)、(c)两图可以看出,随着纳米氧化铝加入量的增多, $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷硬度与断裂韧性增大.在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入体积分数为 20%时,硬度与断裂韧性值分别提升至单一  $\text{MoSi}_2$  相的 119%、167%,达到最大;在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入体积分数为 30%时,硬度与断裂韧性值下降,其可能的原因是由于纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  在  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷分散性下降,出现了颗粒团聚.

### 2.2 $\text{MoSi}_2$ 复合陶瓷物相分析

图 3 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数为 0、10%、20%、30%时的 XRD 衍射强度曲线.从图 3(a)可以看出, $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的主要的物相为  $\text{MoSi}_2$ ,当纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体

积分数为 10%时,在衍射图中没有出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰.在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数为 20%时,出现了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及  $\text{SiO}_2$  的特征衍射峰.而在纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数为 30%时只有  $\text{MoSi}_2$  以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰.图 3(b)为不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷(103)晶面的峰位偏移图.从图 3(b)可以明显看出,随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的增加, $\text{MoSi}_2$  复合材料的特征衍射峰逐渐向左偏移,掺入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数超过 10%时,其特征衍射峰的偏移程度逐渐减小,而且加入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数达到 30%时,其特征衍射峰偏移程度基本消失.表 2 为不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的晶胞参数.从表 2 中可以看出,随着加入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数增多, $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的晶胞参数  $a$ 、 $c$  先增大后减小,通过轴率  $c/a$  可以看出,晶格畸变程度随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入量增加而增大,当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入体

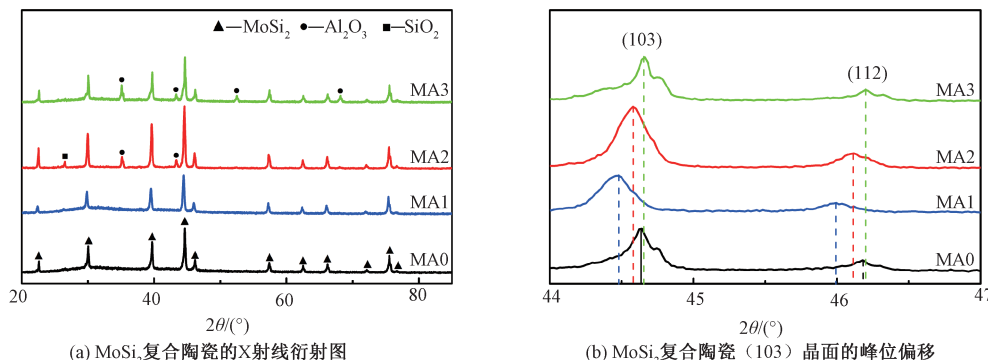


图 3 不同纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数的  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的 X 射线衍射图

Fig.3 X-ray diffraction patterns of  $\text{MoSi}_2$  composite ceramics with different nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  volume fractions

积分数达到 30%时减小至纯 MoSi<sub>2</sub> 相的轴比值.可见纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入体积分数在 30%以下时,真空反应热压烧结后 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的晶体结构产生微量的畸变.结合图 2、图 3 以及表 2 分析可以得出,在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入体积分数在 20%时,MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷晶格产生畸变,其致密度、硬度以及断裂韧性值也达到最大.纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入体积分数在 30%时,MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷未产生晶格畸变,其致密度、硬度以及断裂韧性值下降,可能是由于纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺入对基体结构产生了影响,并且从图 3(a)中看出,其并未发生晶型转变,晶体结构仍为 C11<sub>b</sub> 型,C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> 晶体结构发生畸变,起着抑制裂纹扩展的势垒作用并有利于提高其硬度以及断裂韧性<sup>[12,17]</sup>.

表 2 不同纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的晶胞参数计算

Tab.2 Calculation of unit cell parameters of MoSi<sub>2</sub> composite ceramics with different volume fractions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

样品编号	晶格边长 <i>a</i> /Å	晶格边长 <i>c</i> /Å	轴率 <i>c/a</i>
MA0	3.208(0.000 375)	7.848(0.001 689)	2.446
MA1	3.210(0.000 287)	7.884(0.001 573)	2.456
MA2	3.214(0.000 323)	7.875(0.001 721)	2.450
MA3	3.209(0.000 312)	7.850(0.001 614)	2.446

晶格畸变原因可能是由于摩尔比为 1:2 的 Mo 粉与 Si 粉均匀混合后,在高温 1 000 ℃左右会发生自蔓延反应生成 MoSi<sub>2</sub>,其绝热温度可达到 2 000 K 以上<sup>[12]</sup>.在高温高压条件下,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 由于其较高的表面活性会发生熔化,Al 离子会替代 MoSi<sub>2</sub> 晶体结构中 Si 离子,由于 Al 原子的半径大于 Si 原子,致使 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷晶格发生畸变.这种畸变程度会随着加入纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的体积分数超过 10% 而逐渐减弱,主要是因为随着纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 加入量的增多,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分对整个反应体系

来说起到降低体系温度的作用,一定程度上抑制了这种置换固溶的发生.

2.3 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷显微结构分析

图 4 为纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 0、10%、20%、30%时的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的背散射 SEM 照片.可以看出,通过 EDS 能谱分析 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的灰色相以及黑色相成分,可以确定灰色基体相主要为 MoSi<sub>2</sub>,黑色相主要为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.由图 4(b)可以看出,当纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 10%时,其分布比较均匀.从图 4(c)中可以看出,当纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 20%时,黑色相分布比较广泛均匀,并未出现连通.

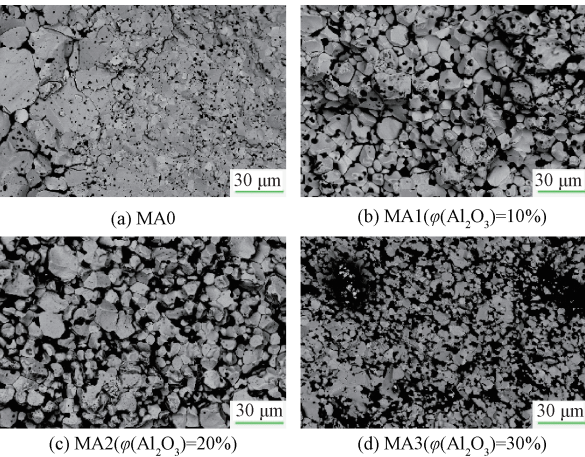


图 4 不同纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的背散射 SEM 照片

Fig.4 SEM photographs of backscattered MoSi<sub>2</sub> composite ceramics with different nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

图 5 为纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 10%、20%、30%时的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷的 Al 元素面扫描图像.其中,白点为 Al 元素.图 5(a)、(b)结合图 4(b)、(c)可以看出,当纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 10%、20%时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分布均匀,因此其硬度与断裂韧性均提高.从图 4(d)以及图 5(c)可以看出,当纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数为 30%时,纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

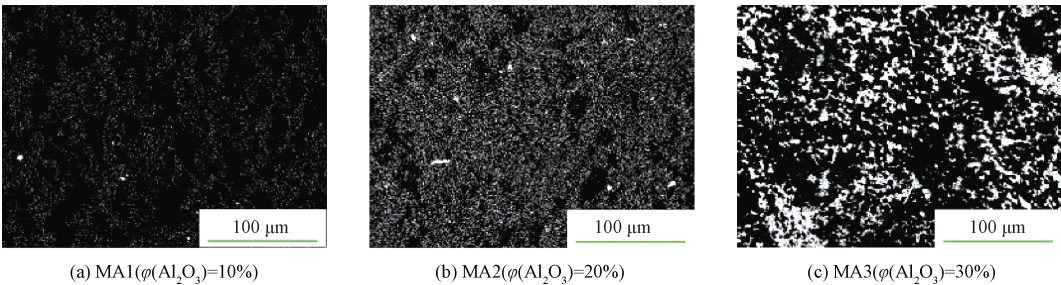


图 5 不同纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积分数的 MoSi<sub>2</sub> 复合陶瓷 Al 元素面扫描图像

Fig.5 MoSi<sub>2</sub> composite ceramic surface scanning images with different nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> volume fraction



颗粒出现团聚并连通,导致其对  $\text{MoSi}_2$  基体造成一定程度的破坏,降低了其物理性能.而其断裂韧性高于纯  $\text{MoSi}_2$  相陶瓷,其原因主要还是由于第二相的弥散增韧效果<sup>[13]</sup>.

### 3 结论

本实验向  $\text{MoSi}_2$  基体材料中加入不同体积分数的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉,真空热压反应烧结后得到了  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷.通过以上分析可以得出:

(1) 掺入一定量纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够有效改善  $\text{MoSi}_2$  材料的致密度、硬度及断裂韧性.相对单一  $\text{MoSi}_2$  相,掺入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数为 20% 时,致密度、硬度及断裂韧性分别提升到 102%、119%、167%;

(2) 真空反应热压烧结下,掺入纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体积分数在 20% 范围内,致使  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷的晶体产生晶格畸变,并且有利于提高其断裂韧性;

(3) 随着纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量增多,其在  $\text{MoSi}_2$  基材料中的分散性下降,导致  $\text{MoSi}_2$  复合陶瓷物理性能下降.

### 参考文献:

- [1] 黄文江,周颖,李斯,等. 典型  $\text{MoSi}_2$  发热元件物相与显微结构分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2017, 38(6):88-91.
- [2] PETROVIC J J, VASUDEVAN A K. Key developments in high temperature structural silicides [J]. Materials science & engineering A, 1999, 261(1/2): 1-5.
- [3] 张来启,高强,林均品.  $\text{MoSi}_2$  超高温结构材料的研究进展[J]. 中国材料进展, 2015, 34(2): 126-135.
- [4] 孟维,马成良,葛铁柱,等. 稳定性锆镁白云石合成材料的制备、结构和性能研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2016, 37(4):40-43.
- [5] 李好婕,武志红,张聪. 保护气氛下反应烧结  $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合陶瓷[J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1034-1039.
- [6] 符文彬,代明江,韦春贝,等.  $\text{SiC}/\text{MoSi}_2$  高温抗氧化涂层的制备及性能探究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(10):2543-2548.
- [7] AIKIN J R R M. Strengthening of discontinuously reinforced  $\text{MoSi}_2$  composites at high temperature[J]. Materials science & engineering A, 1992, 155(S1/S2): 121-133.
- [8] 徐金富,费有静,张学彬,等. 纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒增强  $\text{MoSi}_2$  基复合材料的显微组织和力学性能[J]. 金属热处理, 2007, 32(6):33-36.
- [9] KO I Y, KANG H S, DOH J M, et al. Properties and densification of nanocrystalline  $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  composite from mechanically alloyed powders by pulsed current-activated sintering[J]. Journal of alloys & compounds, 2010, 502(1):L10-L13.
- [10] ZHANG H, WU H, GU S. Preparation and properties of  $\text{MoSi}_2$  based composites reinforced by carbon nanotubes[J]. Ceramics international, 2013, 39(7):7401-7405.
- [11] NEWMAN A, SAMPATH S, HERMAN H. Processing and properties of  $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$  and  $\text{MoSi}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. Materials science & engineering A, 1999, 261(1/2): 252-260.
- [12] 张厚安. 二硅化钼及其复合材料的制备与性能[M]. 北京:国防工业出版社, 2007.
- [13] 王建栋.  $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  复合材料燃烧合成与组织性能研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2014.
- [14] ANSTIS G R, CHANTIKUL P, LAWN B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness I: direct crack measurements [J]. Journal of the american ceramic society, 2010, 64(9):533-538.
- [15] HUANG Z, ZHOU W, TANG X, et al. Effects of milling methods on the dielectric and the mechanical properties of hot-pressed sintered  $\text{MoSi}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  composites [J]. Journal of alloys & compounds, 2011, 509(5): 1920-1923.
- [16] 李文旭,宋英. 陶瓷添加剂[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.
- [17] ZHANG G J, YUE X M, WATANABE T. Synthesis of  $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$  alloy by reactive hot pressing at low temperatures for a short time[J]. Journal of materials science, 1999, 34(3):593-597.

## Properties and Mechanism of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ Toughened $\text{MoSi}_2$ Composite

LI Si<sup>1</sup>, ZHANG Yu<sup>1</sup>, ZHOU Ying<sup>1</sup>, MA Chengliang<sup>1</sup>, HUANG Wenjiang<sup>1</sup>, JI Chen<sup>2</sup>

(1.School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2.School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** In order to further improve the low fracture toughness of  $\text{MoSi}_2$  materials at room temperature, nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with different volume fraction was mixed with Mo powder and Si powder (molar ratio of molybdenum and silicon is 1:2) in this experiment.  $\text{MoSi}_2$  composite ceramics were prepared by thermal pressure sintering through vacuum reaction and physical properties such as density, hardness and fracture toughness were tested. The phase composition, micro-morphology and micro-elemental composition of the prepared samples were analyzed by XRD, SEM and EDS. The effects of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder with the different volume fractions on the properties of  $\text{MoSi}_2$  composite ceramics were discussed. The results showed that compared to a single  $\text{MoSi}_2$  phase, the incorporation of a certain amount of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  could effectively improve the physical properties of  $\text{MoSi}_2$  materials. When the volume fraction of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 20%, the relative density, hardness and fracture toughness of the  $\text{MoSi}_2$  increased to 102%, 119%, 167%, respectively. As for the amount of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  continues to increase, the dispersibility of nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the  $\text{MoSi}_2$ -based material decreased, resulting in the decrease of the physical properties of the  $\text{MoSi}_2$  composite ceramic.

**Key words:** nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder; hot pressing in vacuum reaction;  $\text{MoSi}_2$  composite ceramics; toughening

(上接第 61 页)

## Micronization of Flunarizine Hydrochloride via Rapid Expansion of Supercritical Solution

HU Guoqin, SUN Fangxing, LIU Jinghui, CHEN Pengli

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Flunarizine hydrochloride (FH) was micronized via rapid expansion of supercritical solution (RESS). The effects of the process parameters such as the extraction temperature, the extraction pressure, the temperature of the expansion chamber, the nozzle temperature, the nozzle diameter, and the dosage of the entrainer on the size and morphology of the drug particles were investigated. And the orthogonal test method was used to optimize this process. The experimental results showed that micro-particles of FH were successfully prepared by RESS which the average particle size was in the range of 1.285  $\mu\text{m}$  to 6.893  $\mu\text{m}$ . The optimum conditions were obtained through orthogonal test: The extraction temperature was 35  $^{\circ}\text{C}$ , the extraction pressure was 25 MPa, the dosage of entrainer was 0.3 mL/min, the nozzle temperature was 140  $^{\circ}\text{C}$ , and the diameter of the particle was 1.386  $\mu\text{m}$ . FH microparticles were characterized by scanning electron microscope, Fourier transform infrared, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis and its crystal habit was not modified at the experimental conditions tested.

**Key words:** flunarizine hydrochloride; micronization; rapid expansion of supercritical solution; characterization; orthogonal test