

# 熔盐辅助合成 $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 包裹 SiC 粉体及其陶瓷的烧结行为

万朋<sup>1,2</sup>, 李勉<sup>1</sup>, 黄庆<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 先进能源材料工程实验室(筹), 宁波 315201; 2. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘要:** 碳化硅陶瓷因自身优良的物理化学性能而具有广泛的应用前景。碳化硅的化学键结合特性决定了其难以烧结成型, 因此如何制备高质量碳化硅陶瓷是领域内的难点之一。本研究以三元稀土碳化物  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  作为新型 SiC 陶瓷的烧结助剂, 依据 Dy-Si-C 体系的高温相转变原位促进碳化硅的烧结致密化。采用放电等离子烧结技术, 利用金属 Dy 与 SiC 反应生成  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ , 对  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  包裹的 SiC 粉体进行烧结。在 1800 °C、45 MPa 的烧结条件下, 得到了致密度为 99%、热导率为  $162.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的高纯度碳化硅陶瓷。进一步的研究表明, 高温下  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  与 SiC 发生共晶反应, 在晶界处产生的液相促进了 SiC 陶瓷的致密化, 表明稀土层状碳化物  $\text{Re}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  (Re=La, Ce...) 有助于 SiC 的烧结致密。

**关键词:** SiC;  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ ; 放电等离子烧结; 熔盐

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Molten Salt Assisted Synthesis of $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ Coated SiC Powders and Sintering Behavior of SiC Ceramics

WAN Peng<sup>1,2</sup>, LI Mian<sup>1</sup>, HUANG Qing<sup>1</sup>

(1. Engineering Laboratory of Advanced Energy Materials, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Silicon carbide is widely used because of its excellent physical and chemical properties. The chemical bonding characteristics of SiC make it difficult to be sintered. Therefore, preparation of high-quality SiC ceramics is one of the challenges in SiC research field. In this study, the ternary rare-earth carbide  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  was proposed as a new sintering additive for SiC ceramics, through the phase transition of Dy-Si-C system at high temperatures to promote the densification of SiC. The  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  coated SiC powders were synthesized *via* an *in-situ* reaction between metal Dy and SiC in high temperature molten salts. The  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  coated SiC powder was sintered by spark plasma sintering (SPS), at 1800 °C, 45 MPa. As the result, high-purity SiC ceramic with the density of 99% and thermal conductivity of  $162.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  was obtained to form the SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  raw material with  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 4$ . Further study shows that  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  and SiC undergo a eutectic reaction at high temperatures, which generates liquid phase at the grain boundaries and promotes the densification of SiC ceramics. This study shows that the ternary rare-earth carbides  $\text{Re}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  (Re=La, Ce...) has great potential to be used as the sintering additive for SiC.

收稿日期: 2020-02-15; 收到修改稿日期: 2020-07-15; 网络出版日期: 2020-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(21671195, 51902320)

National Natural Science Foundation of China (21671195, 51902320)

作者简介: 万朋(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: wanpeng@nimte.ac.cn

WAN Peng(1993-), male, Master candidate. E-mail: wanpeng@nimte.ac.cn

通信作者: 黄庆, 研究员. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

HUANG Qing, professor. E-mail: huangqing@nimte.ac.cn

**Key words:** SiC; Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>; spark plasma sintering; molten salt

碳化硅(SiC)陶瓷因具有高热导率、高温稳定、抗氧化腐蚀和低中子吸收活性等优良的物理化学性能,而广泛应用于微电子、航空航天和核工业等领域<sup>[1-5]</sup>。Si-C 强共价键赋予碳化硅陶瓷一系列优良性能,同时也增加了 SiC 陶瓷的烧结难度。SiC 中 Si-C 键总能量的 88%以共价态的形式存在,导致在烧结过程中 Si、C 原子的自扩散速率极低,即使在 2100 °C 的高温下, Si、C 原子的自扩散系数也仅为  $1.5 \times 10^{-10}$  和  $2.5 \times 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>/s,这使得 SiC 即使在高温高压条件下也难以实现致密化烧结<sup>[6-7]</sup>。因此,通常需要在 SiC 中添加烧结助剂来促进原子扩散,降低致密化烧结温度。

根据烧结过程中原子扩散形式的差异, SiC 烧结可分为固相烧结和液相烧结。固相烧结助剂主要有 Al-B-C<sup>[8]</sup>、B<sub>4</sub>C<sup>[9]</sup>等;液相烧结助剂主要有 AlN-稀土氧化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-稀土氧化物和多种稀土混合氧化物等。与固相烧结相比,液相烧结制备的 SiC 陶瓷力学性能更好,引起了人们的普遍关注,但引入的烧结助剂在一定程度上对 SiC 陶瓷的性能带来了不利影响。例如,引入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会引发反应  $Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{Si} + 3O_C + V_{Si}$ ,使 SiC 晶格中产生 Si 空位,增强了晶粒声子散射,降低了 SiC 陶瓷的热导率<sup>[10-11]</sup>。使用稀土氧化物作为烧结助剂,稀土氧化物会与碳化硅表面的二氧化硅反应生成玻璃相,并在晶界处残余,进而影响 SiC 陶瓷在高温和腐蚀等极端环境中的服役稳定性。

因此,探索新型烧结助剂,在获得致密 SiC 陶瓷的同时,尽量减少残余第二相是材料研究工作者们的努力方向。Shao 等<sup>[12]</sup>利用高温熔盐技术在碳化硅颗粒表面包覆了 Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,并对包覆后的粉体进行放电等离子烧结,在 1700 °C 实现了碳化硅的全致密烧结。依据相图计算表明, Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 与 SiC 在 1560 °C 通过共晶反应转变为液相,有效促进了固液界面处的原子扩散;同时在压力作用下,会挤压排出含 Y 液相,从而得到高致密、低杂相的 SiC 陶瓷。利用 Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 烧结助剂制备的 SiC 陶瓷具有优良的热、力学性能。

考虑到镧系元素大多具有 Re<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(Re=La, Ce...)构型化合物,本研究选取 Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 为烧结助剂,研究其对碳化硅陶瓷性能的影响。在镧系元素中, Dy 元素相对较为稳定,有利于降低材料制备过程中氧的引入量。此前的研究表明, Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 与 SiC 在 1432 °C 即可发生共晶反应<sup>[13]</sup>,其共晶温度低于 Y-Si-C 体系。因此,作为碳化硅的烧结助剂,

Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 有望比 Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 表现得更好。本研究采用熔盐法在碳化硅粉末表面原位合成 Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,得到 SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉,并采用放电等离子烧结(SPS)研究该复合粉体的烧结行为。

## 1 实验方法

### 1.1 实验原料

本研究所用的原料为: β-SiC 粉(粒度 0.5 μm,纯度 99.9%)购自秦皇岛一诺高新材料开发有限公司;镝粉(Dy, 粒度约 75 μm, 纯度 99.5%)购自湖南稀土金属材料研究院;氯化钠(NaCl, AR)购自上海阿拉丁生化科技有限公司。

### 1.2 制备 SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉体

采用熔盐法引入 Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 烧结助剂,该方法可在粉末、纤维和块体表面形成均匀涂层<sup>[12-14]</sup>。通过 Dy 在 SiC 粉表层原位反应生成 Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>,制备 SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉体。首先在手套箱中,按照  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 8, 1 : 6$  和  $1 : 4$  比例配料,然后以  $n(\text{SiC}) : n(\text{NaCl}) = 1 : 2$  的比例称取 NaCl 盐,将称取的粉料研磨均匀混合后置于氧化铝坩埚中,将坩埚放入管式炉内加热,以 5 °C/min 的速率升温至 1100 °C,保温 60 min 后,以 5 °C/min 降至 500 °C,随炉冷却至室温,整个过程在氩气保护下进行。将冷却后的产物放入装有去离子水的烧杯中,对其进行 30 min 的超声处理、抽滤,将抽滤后的产物再次重复上述操作过程三次。将最终过滤后的产物在 45 °C 的烘干箱中烘干,得到 SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉体。

### 1.3 SiC 陶瓷的烧结

将 1.5 g SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉末装入 φ13 mm 的石墨模具中进行预压,用石墨纸将填料与石墨模具隔开,最外层用保温棉包覆石墨模具,降低热量损失。将石墨模具装入放电等离子烧结炉的腔体内,以 50 °C/min 的速率升温至 1500 °C,再以 25 °C/min 的速率升温至 1800 °C,施加 45 MPa 压力,保温 10 min,以 50 °C/min 的速率降温至 450 °C,随炉冷却,最终制得 SiC 陶瓷。将制得的 SiC 陶瓷除去表面石墨纸,进行抛光处理。

### 1.4 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Germany)对制备的 SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 复合粉体和烧结的 SiC 陶瓷进行物相分析。采用配有能谱分析仪的扫描电子显微镜(SEM, FEI Quanta FEG 250)对复合粉末和烧结的 SiC 陶瓷的微观形貌进行观察。

采用双束扫描电镜(Helios-G4-CX)切取透射样品。采用透射电子显微镜(Talos F200x)观察 SiC 陶瓷的微结构。采用阿基米德排水法测试 SiC 陶瓷样品的密度(用具有密度测试功能的电子天平,以酒精作为液体介质,每个样品测试三次,取其平均值)。采用激光热导仪(LFA467)测量 SiC 陶瓷样品在室温条件下的热性能参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 复合粉体

SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体的 XRD 图谱如图 1(a)所示,不同配比原料都能制得 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体。从粉体的 SEM 照片(图 1(b, c))可以看出, SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉尺寸没有发生改变,但表面变得粗糙,有凸起的颗粒物(图 1(c)),表明有新相生成。 $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  的生成与此前报道的  $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  涂层的合成机制相同,适用模板生长(Template Growth)机理<sup>[15-16]</sup>,推测为 Dy 与 SiC 原料粉体表面的 SiC 反应生成  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ ;未完全反应的 Dy 在水洗过程中与水反应生成  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 。

### 2.2 SiC 陶瓷

使用 SPS 对 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体进行烧结。图 2(a)是烧结后样品的 XRD 图谱,可以看出经过烧结后  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  衍射峰完全消失。该现象可通过 Dy-Si-C 三元相图进行解释<sup>[13]</sup>, $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  与 SiC 在

1432 °C 通过共晶反应转变为液相,在压力的作用下排出液相。XRD 图谱中有微弱的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  衍射峰,这是因为原始粉体中的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  较为稳定,会部分残留在 SiC 陶瓷中。此外,在烧结后的样品中检测到  $\alpha$ -SiC 衍射峰,表明高温烧结过程中存在少量  $\beta$ -SiC  $\rightarrow$   $\alpha$ -SiC 的相变。

图 2(b~e)为 SiC 原始粉体及用不同摩尔比的 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉烧结后 SiC 陶瓷的 SEM 照片。使用 SiC 原始粉体烧结的 SiC 陶瓷存在大量通孔(图 2(b));相同条件下,使用 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体烧结的 SiC 陶瓷质量有了明显改善,见图 2(c~e)。可以看出,烧结的 SiC 陶瓷中含有两相,颜色较深的是 SiC,颜色较亮的是  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,Dy 的原子序数高,背散射电子越多,含 Dy 元素区域就越亮。从图 2(c)中可以看出,用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 8$  的 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉烧结的 SiC 陶瓷明显比 SiC 原始粉烧结的致密,但仍然含有少量的气孔,这是由于  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  的含量较少,烧结过程中液相的生成量较少。当  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})$  比例升高至 1 : 6 时, SiC 陶瓷中基本无气孔,但在晶界处残余了大量的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ 。而当  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  时,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  含量显著降低,得到了致密、无杂质的 SiC 陶瓷。该现象与  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  烧结助剂的作用机制有关,  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  与 SiC 共晶转变为液相,随着  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})$  比例的升高, SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉中  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  比例升高,烧结过程中液相的生成量增加;当液相含量超过一定阈值时,会形成连续的液相通路,在压力的作用下快速排出,并带出  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,从而降低了 SiC 陶瓷中  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  的含量;当完全带出  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  时,继续增加液相含量,会过多损耗 SiC 原料,降低 SiC 产率,而对烧结样品质量不能产生积极的作用,因此选取适当的  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  比例十分重要。

图 2(f)为  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  的复合粉体在 1700 °C 烧结的样品,可以看出 SiC 陶瓷致密,但由于烧结温度较低,陶瓷中存在较多的第二相杂质。因此,  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  与  $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  相同,是 SiC 陶瓷的有效烧结助剂。

为了进一步探究  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  烧结助剂的作用机理,选取  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  比例粉体烧结的 SiC 陶瓷进行透射电镜分析,如图 3(a, b)所示,最终烧结的 SiC 陶瓷中无残余  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ ,残余的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  主要富集在晶界处,以纳米晶(图 3(c))和连续晶体(图 3(d))的形式存在。以上分析说明共晶液相的产生能够有效促进晶界处的原子扩散,同时大部分含 Dy 的液相产物能够在压力的作用下有效排出,这就是能得到高致密度、低杂质 SiC 陶瓷的主要原因。

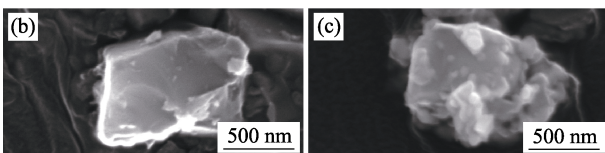
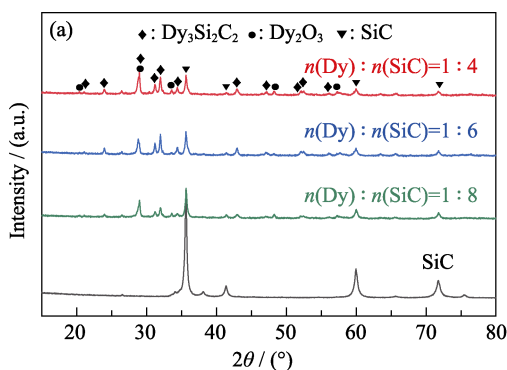


图 1 (a) SiC 粉与不同配比制备的 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体的 XRD 图谱, (b) SiC 原始粉体和 (c) SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体的 SEM 照片

Fig. 1 (a) XRD patterns of the SiC and SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  raw materials prepared with different molar ratios, SEM images of (b) SiC and (c) SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$

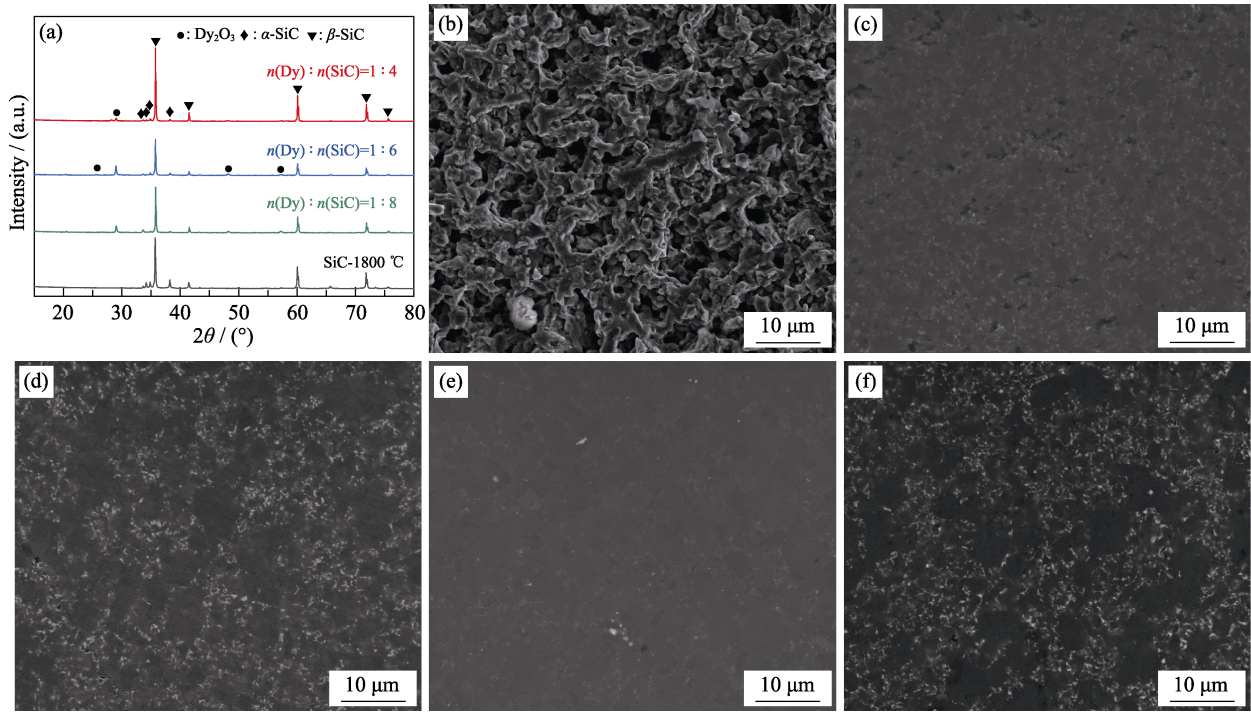


图 2 不同配比和在不同温度烧结 SiC 陶瓷的(a)XRD 图谱及(b~f)SEM 照片

Fig. 2 (a) XRD and (b-f) SEM images of sintered pure SiC ceramics and SiC ceramics sintered from SiC-Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> raw materials with different molar ratios

(b) SiC; (c)  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 8$ , 1800 °C; (d)  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 6$ , 1800 °C; (e)  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 4$ , 1800 °C; (f)  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 4$ , 1700 °C

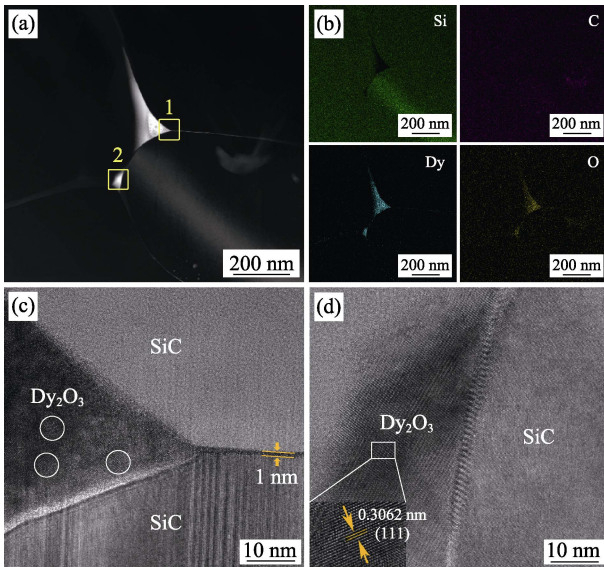


图 3 用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 4$  的粉体烧结成 SiC 陶瓷的 (a)TEM 照片、(b)能谱图像、(c)图(a)中标记 1 处和(d) 2 处的高分辨 HR-TEM 照片

Fig. 3 (a) TEM image and (b) EDS analysis of SiC ceramics sintered from raw materials with ratio of  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC}) = 1 : 4$ ; (c) HR-TEM of the marked area 1 in (a); (d) HR-TEM image of the marked area 2 in (a)

图 4 为不同比例的原料采用 SPS 烧结成 SiC 陶瓷过程中压头的位移曲线。用 SiC 原始粉体烧结成 SiC 陶瓷, 由于加热过程中的热胀冷缩, 压头向负

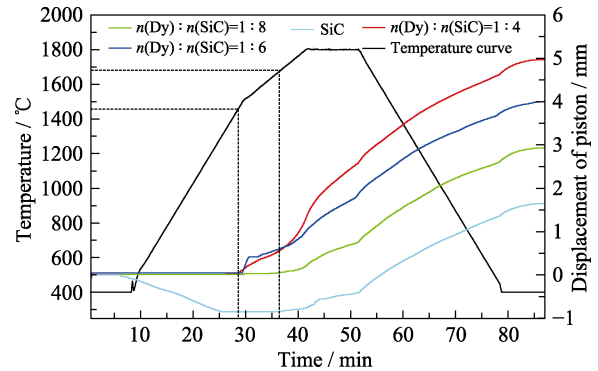


图 4 用 SPS 烧结 SiC 陶瓷的压头位移曲线

Fig. 4 Displacement curves of piston on the SiC ceramic during the SPS sintering

方向位移; 而用 Dy-SiC 复合粉体烧结成 SiC 陶瓷时, 温度低于 1400 °C、压头未向负方向移动, 温度高于 1400 °C, 压头未向正方向移动。这是由于使用 Dy-SiC 复合粉体作为烧结原料, SiC 与 Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub> 通过液相共晶转变生成了液相, 产生流动并填充孔隙, 使压头正向移动。当温度接近 1700 °C 时, SiC 原始粉烧结压头才开始出现正向位移。温度低于 1700 °C, 稀土 Dy 添加比例越高, 其压头位移就越大, 且根据曲线斜率可以看出压头移动速率越高, 这是由于添加 Dy 的比例越高, 产生的液相量越多, 液相不断逸出产生的结果。在降温情况下, 用 SiC 原始粉体和

表 1 SiC 陶瓷的密度和热物理参数

Table 1 Parameters of density and thermal properties of sintered SiC ceramics

Specimen	Density $/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Heat capacity $/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Thermal diffusion $/(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	Phonon mean free path/nm	Thermal conductivity $/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
$n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 8(1800\text{ }^\circ\text{C})$	3.321	0.649	54.3	13.8	117.1
$n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 6(1800\text{ }^\circ\text{C})$	3.589	0.533	52.1	13.2	99.8
$n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4(1800\text{ }^\circ\text{C})$	3.228	0.683	73.8	18.7	162.8
$n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4(1700\text{ }^\circ\text{C})$	3.306	0.648	58.0	16.5	124.3

SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉体进行烧结时, 压头的位移曲线基本一致, 这是由于液相几乎完全排除, 主要是碳化硅的收缩过程。

### 2.3 SiC 陶瓷热性能分析

表 1 为 SiC 陶瓷的密度和热物理参数。用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 8$  和  $1 : 6$  的粉体烧结的 SiC 陶瓷密度较高, 这是由于含 Dy 的高密度第二相残余较多, 相应的陶瓷热导率也较低, 分别为 117.1 和 99.8  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  比例的粉体烧结 SiC 陶瓷的密度为 3.228  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 接近  $\beta$ -SiC 的理论密度, 其热导率也最高, 达到 162.8  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。早期的研究表明, 单晶  $\beta$ -SiC 陶瓷的理论热导率高达 490  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[17]</sup>, 实验值远低于理论值一方面是由于烧结得到的 SiC 是多晶材料, 另一方面是由于气孔、杂质等的影响。本研究中晶界处  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  杂质的含量是使陶瓷热导率产生差别的主要原因。用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 8$  和  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 6$  制备的陶瓷样品在晶界处含有大量的  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  杂质, 阻碍了声子传输。 $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 6$  样品中  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  的含量最高, 导致其热导率相对较低, 而使用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  粉体烧结的样品, 在烧结过程中液相生成量较高, 在挤出液相的过程中将  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  杂质一同带出, 使得烧结样品中  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  杂质显著降低, 其热导率相对较高。此外, 各比例成分烧结陶瓷的声子平均自由程均远远小于晶粒尺寸, 说明碳化硅晶粒内仍然存在大量缺陷, 这也是 SiC 陶瓷热导率远小于单晶 SiC 理论热导率的主要原因。

使用  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  比例的粉体, 以  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  为烧结助剂, 在 1700  $^\circ\text{C}$  烧结样品的热性能参数与相同条件下以  $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  (密度: 3.21  $\text{g}/\text{cm}^3$ ; 热导率: 145.9  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )<sup>[12]</sup> 为烧结助剂烧结的陶瓷相比, 其密度较高, 但热性能相对较差, 说明用  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  作为烧结助剂烧结样品中含有相对较高的第二相杂质。虽然 Dy 相对于 Y 较为稳定, 在制备复合粉过程中能减少氧化物杂质的含量, 但不利于烧结过程中液相的排出。

## 3 结论

以  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  为烧结助剂制备了 SiC 陶瓷。采用熔盐法预先制备具有  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  包裹的 SiC 复合粉体, 采用放电等离子烧结法对制得的复合粉体进行烧结。研究发现, 利用  $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  与 SiC 的液相共晶转变可有效地促进 SiC 陶瓷的烧结。以  $n(\text{Dy}) : n(\text{SiC})=1 : 4$  制备的 SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  复合粉, 在 1800  $^\circ\text{C}$ 、45 MPa 条件下烧结得到近全致密、低杂质含量的 SiC 陶瓷, 其热导率可达 162.8  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。该研究进一步证明了镧系稀土元素  $\text{Re}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}\cdots$ ) 作为 SiC 烧结助剂的潜在研究价值。Dy 相对于 Y 较为稳定, 虽然有利于制备复合粉过程中减少氧化物杂质的含量, 但不利于烧结过程中的排出液相。SiC- $\text{Dy}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  体系的理论共晶液相转变温度低于 SiC- $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$  体系, 但相同条件下烧结样品性能却相对较差。

### 参考文献:

- [1] EOM J H, SEO Y K, KIM Y W. Mechanical and thermal properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics with alumina-yttria-calcia. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, **99**(5): 1735–1741.
- [2] YUAN R, KRUSIC J J, ZHANG X F, *et al.* Ambient to high-temperature fracture toughness and cyclic fatigue. *Acta Materialia*, 2003, **51**(20): 6477–6491.
- [3] ZHAN G D, MITOMO M, XIE R J, *et al.* Thermal and electrical properties in plasma-activation-sintered silicon carbide with rare-earth-oxide additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(10): 2448–2450.
- [4] RODRIGUEZ R F, ORTIZ A, GUIBERTEAU F, *et al.* Anomalous oxidation behaviour of pressureless liquid-phase-sintered SiC. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(13): 2393–2400.
- [5] LI M, ZHOU X B, YANG H, *et al.* The critical issues of SiC materials for future nuclear systems. *Scripta Materialia*, 2018, **143**: 149–153.
- [6] SCITI D, BELLOS A. Effects of additives on densification, microstructure and properties of liquid-phase sintered silicon carbide. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**: 3849–3855.
- [7] 王静, 张玉军, 龚红宇. 无压烧结碳化硅研究进展. *陶瓷*, 2008(4): 17–19.
- [8] LIN B W, IMAI M, YANO T, *et al.* Hot-pressing of  $\beta$ -SiC powder

- with Al-B-C additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, **69**(4): C-67-C-68.
- [9] MAGNANI G, BELTRAMI G, MINOCCARI G L, *et al.* Pressureless sintering and properties of  $\alpha$ -SiC-B<sub>4</sub>C composite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21**(5): 633–638.
- [10] ZHOU Y, HIRAO K, YAMAUCHI Y, *et al.* Effects of rare-earth oxide and alumina additives on thermal conductivity of liquid-phase-sintered silicon carbide. *Journal of Materials Research*, 2003, **18**(8): 1854–1862.
- [11] CHO T Y, KIM Y W. Effect of grain growth on the thermal conductivity of liquid-phase sintered silicon carbide ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37**(11): 3475–3481.
- [12] SHAO J Q, LI M, CHANG K K, *et al.* Fabrication and characterization of SPS sintered SiC-based ceramic from Y<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-coated SiC powders. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, **38**(15): 4833–4841.
- [13] WAN P, LI M, XU K, *et al.* Seamless joining of silicon carbide ceramics through an sacrificial interlayer of Dy<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(16): 5457–5462.
- [14] LI M, CHEN F Y, SI X Y, *et al.* Copper–SiC whiskers composites with interface optimized by Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**(13): 9809–9815.
- [15] YE J K, ZHANG S W, LEE W E. Novel low temperature synthesis and characterisation of hollow silicon carbide spheres. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **152**: 25–30.
- [16] YE J K, ZHANG S W, LEE W E. Molten salt synthesis and characterization of SiC coated carbon black particles for refractory castable applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33**(10): 2023–2029.
- [17] SNEAD L L, NOZAWA T, KATOH Y, *et al.* Handbook of SiC properties for fuel performance modeling. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **371**(1/2/3): 329–377.