

引文格式:王长顺,杨庆春,胡雨梦,等.粉末床熔融-反应烧结碳化硅复合材料制备与吸波性能研究[J].航空制造技术,2024,67(19):92-101.

WANG Changshun, YANG Qingchun, HU Yumeng, et al. Study on preparation and absorption properties of silicon carbide composites by powder bed fusion-reaction sintering[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2024, 67(19): 92-101.

粉末床熔融-反应烧结碳化硅复合材料制备与吸波性能研究*

王长顺^{1,2,3},杨庆春^{1,2,3},胡雨梦^{1,2,3},由化营^{1,2,3},闫春泽^{1,2,3},史玉升^{1,2,3}

(1. 华中科技大学,武汉 430074;

2. 华中科技大学材料成形与模具技术全国重点实验室,武汉 430074;

3. 华中科技大学增材制造陶瓷材料教育部工程研究中心,武汉 430074)

[摘要] 本文通过高速搅拌制备了适用于粉末床 3D 打印的酚醛包覆原料,采用粉末床熔融制备了碳化硅和碳纤维坯体,并结合后续浸渍增密和反应烧结获得了分别含碳化硅粉末和碳纤维粉末的两种碳化硅复合材料。对比研究了两种材料的微观形貌、物相特征及力学性能,并对其介电参数进行了系统分析,通过计算得到了吸波性能。结果表明,碳纤维增强碳化硅陶瓷基复合材料具备更优异的力学性能和吸波性能,其抗弯强度达到了 (289 ± 22.4) MPa,体积密度为 (2.69 ± 0.05) g/cm³,开孔率低至 0.472%。当材料厚度为 2.77 mm 时,CF-S 复合材料的最小反射损耗(RL_{min})值在 11.14 GHz 处达到了 -40.7 dB;当厚度增加至 6 mm 时,RL_{min} 值在 5.77 GHz 处达到了 -35.1 dB。该材料可以在高温氧化工况下维持良好的吸波性能。研究结果为吸波-结构一体化碳化硅复合材料构件的制备提供了技术和理论支撑。

关键词:粉末床熔融;反应烧结;碳化硅复合材料;吸波;结构-功能一体化

DOI: 10.16080/j.issn1671-833x.2024.19.092



王长顺

博士研究生,研究方向为基于粉末床增材制造的碳化硅复合材料制备与结构-功能一体化研究。

随着高推重比航空发动机产业的快速发展,航空发动机热端部件承受着更为严苛的工作环境,不仅要求材料须具有优异的力学性能,还要能够躲避雷达探测。传统高温合金材料无法满足在极高温下的力学性能要求,且一般导电性好的金属对电磁波呈反射特性,而碳/碳材料也因其导电性高同样对电磁波呈反射特性。因此,航空发动机热端部件(如燃烧室、喷管和涡轮等)对材料提出了耐热、高强、吸波等结构-功能一体化的性能要求。碳化硅(Silicon carbide, SiC)陶瓷因出色的力学性能、抗氧化性、耐腐蚀和耐高温等综

合性能成为航空发动机热端构件的理想材料,且 SiC 是一种半导体材料,具有介电性能可调的特点,是高温吸波结构的理想材料。然而,因反应烧结 SiC 复合材料存在固有脆性的问题,且传统加工方法难以制备复杂形状构件,限制了 SiC 复合材料在吸波方面的研究和应用。

吸波材料调控最重要的是平衡阻抗匹配和损耗能力。目前多数研究认为孔隙结构可以增加吸波材料的阻抗匹配能力,多孔结构 SiC 陶瓷孔隙率一般可达 70% 以上,更容易实现电磁波在材料内部的多重反射损耗。Liu 等^[1]以苹果的天然多孔

* 基金项目:国家自然科学基金航天先进制造技术研究联合基金(U2037203)。

结构为框架,通过冻干成型和气相硅反应获得的多孔 SiC 最小反射损耗 (Minimum reflection loss, RL_{\min}) 值可达 -60 dB,有效吸收带宽为 4 GHz (14~18 GHz)。Su 等^[2]通过两步化学气相沉积法制备了密度极低的 SiC 纳米线/SiC 复合材料,其 RL_{\min} 值可达 -52.49 dB。Dai 等^[3]制备的 SiC/C 凝胶材料也展现了优异的吸波性能,其 RL_{\min} 值为 -52.6 dB。本文课题组前期的研究也证明了多孔 SiC 复合材料确实具备优异的吸波性能^[4-5],这与多孔材料良好的阻抗匹配特性、多重反射损耗和强界面极化等机制密切相关。然而,目前文献中报道的多孔 SiC 力学性能较差,难以在实际工况中获得应用,与预期的结构-吸波一体化需求仍有较大差距。反应烧结 SiC 为高致密材料,致密度可达 98% 以上,在高温下仍然具有优异的力学性能。然而,反应烧结 SiC 因渗硅工艺无法完全避免残硅,因此是一种典型的多界面材料,目前针对反应烧结制备 SiC 材料的吸波性能研究相对较少。

当前,多孔 SiC 吸波材料在力学性能上存在局限性,因此组分可调 SiC 纤维成为高温吸波结构的潜力材料。Li 等^[6]制备了芯壳型 ZrO_2 -SiC/SiO₂ 连续纤维, RL_{\min} 值可达 -18.1 dB。Huang 等^[7-8]通过在 SiC 纤维表面负载碳纳米管阵列和磁性 FeNi-SiO₂ 薄膜,分别实现了 -56.2 dB 和 -55.2 dB 的最小反射损耗,有效带宽也十分可观。尽管如此, SiC 纤维因其脆性特征在复杂航空构件一体化成型方面仍面临较大挑战,碳材料和磁性材料的改性措施在高温高氧环境下面临失效风险,且当前 SiC 纤维成本较高,难以大量使用。

从以往的研究中可以发现,高温吸波结构 SiC 材料面临性能单一、力学性能-吸波性能不匹配、复杂构件难成型等问题。增材制造技术可以实现复杂构件的一体化成型,解决传

统工艺在零件制备上的“柔性”制造问题^[9]。本文课题组前期在粉末床熔融增材制造 SiC 材料时进行了力学性能^[10]、轻量化点阵结构^[11]及吸波性能^[4-5]等方面的研究,但目前仍缺少针对高致密、高强度 SiC 材料的吸波性能探究。因此,本文采用粉末床熔融增材制造技术结合反应烧结的思路,在实现复杂构件一体化成型的同时,实现了高强度和优异吸波性能的结构-功能一体化 SiC 复合材料的制备。

1 试验及方法

1.1 试验材料

试验所用材料为绿 SiC 粉 (α -SiC, 粒度 F240, 粒径 $D_{50}=50$ μm , 潍坊新方精细微粉有限公司),碳纤维 (Carbon fiber, C_f) 粉 (200 目, 南京纬达复合材料有限公司),酚醛树脂 (热固性 2123, 河南恒源新材料有限公司),无水乙醇 (分析纯, 国药化学试剂有限公司),硅颗粒 (直径 3~5 mm, 淄博晟业新材料科技有限公司)。SiC 复合材料制备流程如图 1 所示。

1.2 制备过程

1.2.1 酚醛包覆复合粉材制备

以无水乙醇为溶剂,加入与无水乙醇质量比为 1:1 的酚醛树脂粉末,超声 4 h 制备用于包覆的酚醛树脂溶液。将待包覆的 SiC 粉末投入到高速搅拌混料机中,并设置搅拌温度为 85 $^{\circ}\text{C}$,转速为 500 r/min,随着粉体实际温度升高至 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上,用蠕动泵将制备好的酚醛树脂溶液逐渐泵入到高速搅拌混料机缸中,蠕动泵流速设置为 50 mL/min,在粉体的快速搅拌和温度作用下,酚醛树脂溶液

中的无水乙醇逐渐挥发,酚醛树脂则包覆在 SiC 颗粒上,获得所需的酚醛树脂包覆 SiC 粉材。上述过程中酚醛树脂粉末与 SiC 粉末的体积比为 2:8。采取同样的制备过程制备酚醛树脂包覆 C_f 粉,酚醛树脂粉与 C_f 粉的体积比也为 2:8。

1.2.2 粉末床熔融成型

粉末床熔融设备 (HK C250, 武汉华科三维有限公司) 是专门用于陶瓷材料成型的试验型设备,其成型缸面积为 250 mm \times 250 mm,并配备 100 W 的 CO₂ 激光器 (精度为 ± 0.2 mm)。在进行坯体成型时,所采用的主要参数为激光功率 10 W、填充速率 2500 mm/s、分层厚度 0.15 mm、扫描间距 0.05 mm、加工温度 55 $^{\circ}\text{C}$ 。为控制变量,针对酚醛树脂包覆 SiC/ C_f 两种粉材采用同样的成型参数。在素坯成型后,取出样品,清理残余粉末,并将样品送入烘箱进行后固化,固化温度设置为 180 $^{\circ}\text{C}$,固化 2 h 后 (固化过程需对样品进行包埋处理,以防止样品在树脂软化阶段发生变形) 获得坯体。根据组分不同, SiC 粉和 C_f 粉的坯体分别记作 SC-G 和 CF-G。

1.2.3 浸渍增密

将坯体放入质量分数为 50% 的酚醛树脂溶液中,抽真空进行浸渍增密,真空度保持在 100 Pa,保压时间 2 h。浸渍完成后,对样品进行再固化,固化参数同 1.2.2 节,因坯体已经预先固化定型,这一过程无需包埋。固化后将样品进行热解碳化处理,热解碳化参数为升温速率 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、碳化温度 800 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 2 h,整个过程在流动的高纯氩气氛下进行。进行一次碳化后,再将样品进行一次浸渍碳

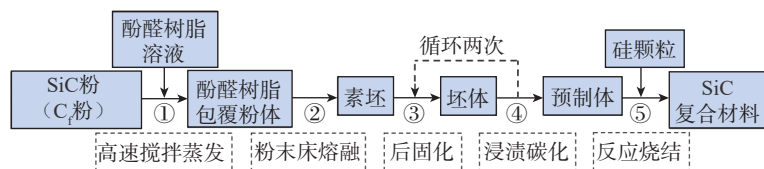


图 1 SiC 复合材料制备流程

Fig.1 Preparation process of SiC composites

化,完成浸渍增密过程,获得预制体。SiC 粉和 C_f 粉的预制体分别记作 SC-P 和 CF-P。

1.2.4 反应烧结

将上述浸渍增密的样品置于氮化硼坩埚中,称取 2 倍于预制体质量的硅颗粒,将样品上下包埋进行反应烧结。反应烧结过程的参数设置为升温速率 5 °C/min、温度 1600 °C、保温时间 2 h,以此对 SC-P 进行烧结温度-力学性能的探究。之后用确定的烧结温度对 SC-P 和 CF-P 进行反应烧结,获得 SiC 陶瓷基复合材料,分别记为 SC-S 和 CF-S。

1.2.5 表征测试

微观形貌表征采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7600F,日本电子);物相分析采用 X 射线衍射仪(XRD-6100,日本岛津公司);力学性能测试采用万能材料试验机(Zwick Z020,德国 Zwick/Roell 集团);抗弯强度测试参考标准 GB/T 6569—2006;材料开孔率和体积密度测试采用阿基米德法,参考标准 GB/T 25995—2010;材料介电实部虚部测试采用同轴法,试样为同轴环,内部直径为 3.04 mm,外部直径为 7 mm,厚度为 2~3 mm,试验设备采用矢量网络分析仪(Agilent E5071C,美国安捷伦公司)。

2 结果与讨论

2.1 原料微观形貌、物相分析及介电常数

图 2 和 3 分别为 SiC 粉末和 C_f 粉末的微观形貌和物相特征。从图 2 (a) 中可以看出 SiC 粉末有尖锐的棱角,会影响 SiC 材料在打印过程中的铺粉效果。经表面包覆酚醛树脂后,尖锐的棱角被均匀包裹,颗粒尺寸较为均匀, SiC 粉末颗粒整体形貌变得较为圆润(图 2 (b)),成型后的 SC-G 坯体形貌显示 SiC 颗粒分布较为均匀(图 2 (c))。对 SiC 粉末和 C_f 粉末进行 XRD 物相分析发现,图 3 (a) 中 SiC

粉末为典型的 SiC-6H 晶型(PDF#72-0018)。C_f 粉末呈现棒状(图 2 (d)),没有明显的碎颗粒,这利于提高 SiC 复合材料的力学性能。经包覆后,如图 2 (e) 所示, C_f 粉末表面也被均匀地包裹上一层酚醛树脂,树脂将 C_f 粉末黏结在一起,形成“造粒”效果,成型后的 CF-G 坯体没有明显的纤维团聚现象,纤维分布较为均匀(图 2 (f)),说明这种包覆方法适于 C_f 包覆粉料的打印成型。因由丙烯腈裂解制备得到, C_f 的物相特征(图 3 (b)) 呈现出非晶特征,没有尖锐的特征峰出现。从粉体制备的效果来看,本文所采用的酚醛树脂高速搅拌蒸发制备包覆粉体的方法,不仅可以大幅提高制粉效率,且可以针对多种形态的原料进行增材适应性粉材的制备。

图 4 为 SiC 粉末和 C_f 粉末原料的介电常数。C_f 粉末的介电常数实部值和虚部值都要远高于 SiC 粉末。C_f 粉末的实部值(40 以上)和虚部值均较高,是典型的导电损耗型材料,但高实部值和虚部值会导致阻抗严重失配(空气阻抗值为 1),对电磁波呈反射特性。而 SiC 粉末的介电常数较小,虚部值接近于 0,表明其损耗能力较弱,对电磁波呈透过特性。因此,这两种原料均不宜直接作为吸波材料使用。

2.2 SiC 复合材料微观形貌和物相分析

图 5 为两种 SiC 复合材料的断口形貌特征。如图 5 (a) 所示, SC-S 复合材料的断口呈现典型的脆性断裂特征,放大后(图 5 (b)) 的形貌显示其断口平滑整齐;而 CF-S 的断

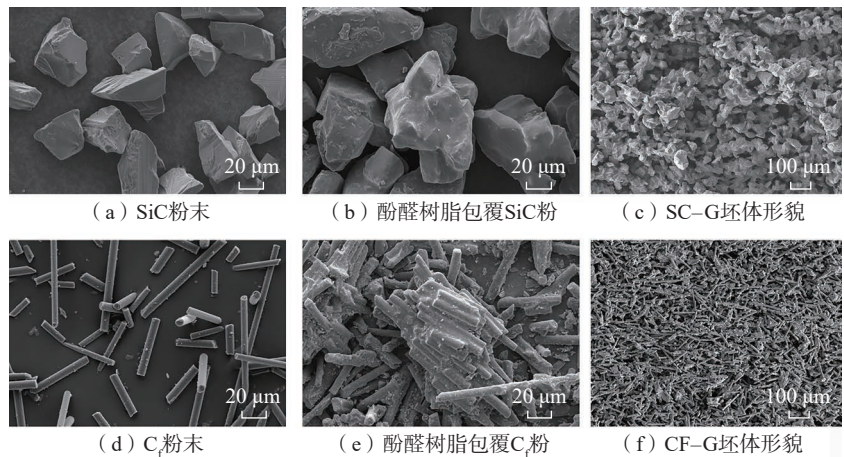


图 2 材料的微观形貌
Fig.2 Microstructures of materials

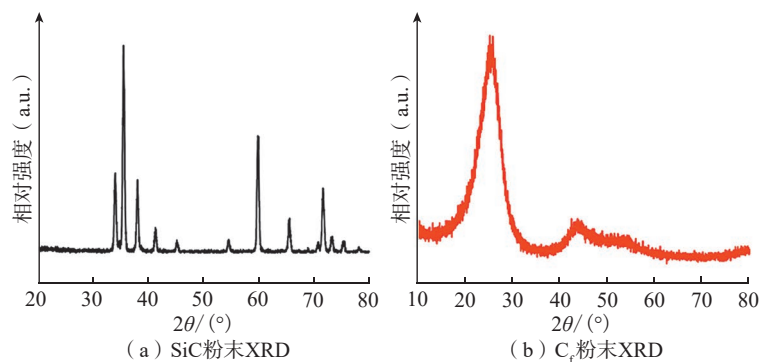


图 3 原材料的物相特征
Fig.3 Phase characteristics of raw materials

口形貌(图 5 (c))较为粗糙,且存在明显的阶梯状形貌特征,这一现象与打印过程中的叠层成型有密切关系, C_f 复合粉末会在铺粉辊的推动下呈现沿水平方向分布的特点,而这一过程会导致最终烧制的陶瓷呈现各向异性,因此在过载断裂时,裂纹会随着载荷在层间的传递出现偏转行为,进而出现阶梯状的特征,而阶梯断口间的间距约为打印层厚度(0.15 mm)。对 CF-S 断口进行放大(图 5 (d)),发现该断口较为粗糙,没有明显的平滑特征,这与 CF-S 的物相组成有关,该材料在制备时没有采用 SiC 粉末为原料,新生成的 SiC 相

晶粒更为细小,从而利于提高材料力学性能。以上分析中所描述的阶梯状及粗糙断裂特征均会在断裂时消耗更多的能量,最终表现为材料强度的提升。

相比于传统成型方式,粉末床熔融 3D 打印过程中铺粉辊仅对粉床施加较小的压力,因此素坯体积密度稍低,需要进行浸渍增密,从而提高反应烧结过程中生成 SiC 的含量,并降低残硅含量。图 6 为两种 SiC 复合材料的物相 XRD 测试结果, SC-S 含有 α -SiC、 β -SiC 和 Si 3 种相; CF-S 含有 β -SiC 和 Si 两种相,而 C_f 在反应烧结中难以避免被硅腐蚀,且呈现

非晶特征,因此在结果中未被检出。CF-S 中 β -SiC 含量明显高于 SC-S。相较于 α -SiC, β -SiC 晶体内部有较多缺陷(如层错、孪晶等),这些特征将更有利于材料内部偶极子的极化损耗。图 6 (b)和(c)为 CF-S 的金相微观形貌,从图 6 (b)中可以看到大量分布的黑色区域,这些区域为未反应的 C_f 聚集区,是典型的粉末床熔融成型 C_f /SiC 微观特征^[12]。进一步对图 6 (b)中框选位置放大得到图 6 (c),其中亮白色区域为反应烧结过程中残余的 Si; 暗灰色区域为反应生成的 β -SiC,具有棒状形态的部分为 C_f ,试验中所使用的 C_f 均由

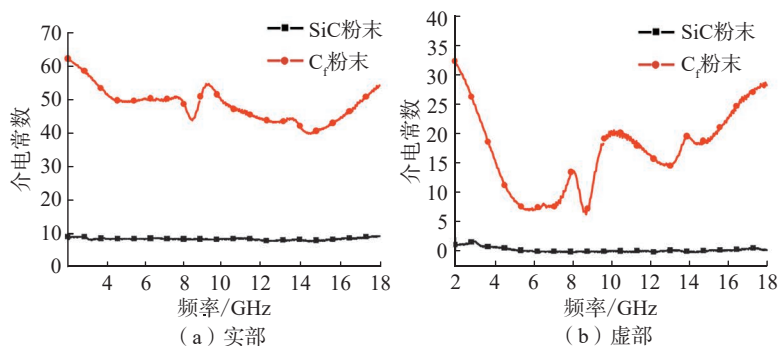


图 4 原材料的介电常数

Fig.4 Dielectric constants of raw materials

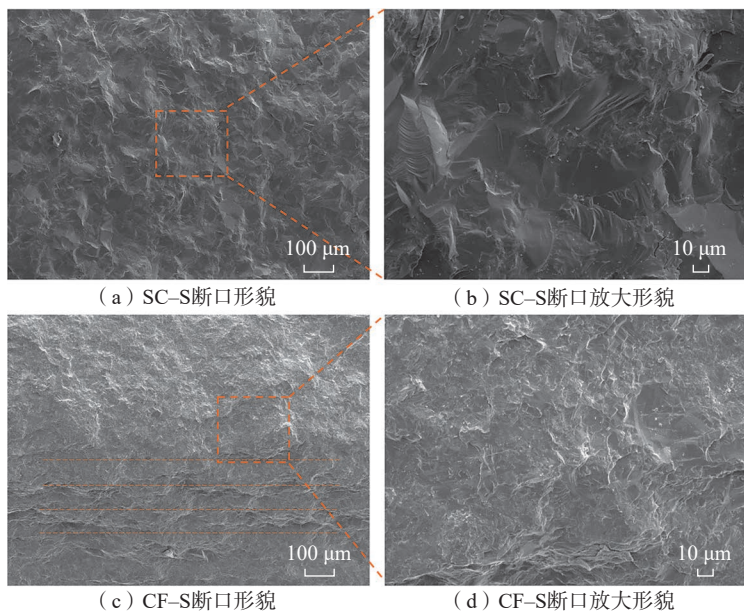
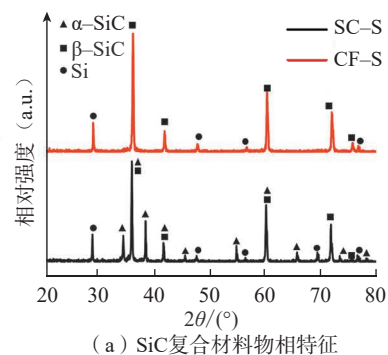
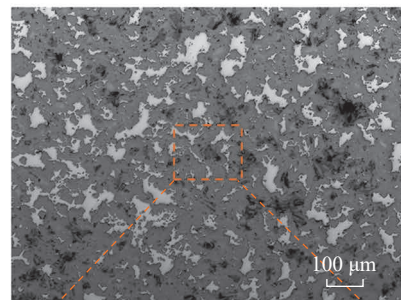


图 5 SiC 复合材料的微观形貌

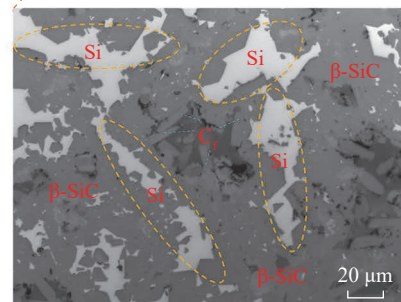
Fig.5 Microstructures of SiC composites



(a) SiC 复合材料物相特征



(b) CF-S 金相形貌



(c) CF-S 部分金相形貌放大图

图 6 SiC 复合材料物相特征及物相分布状态

Fig.6 Phase characteristics and distribution of SiC composites

丙烯腈裂解得到,具有较高的活性,因此部分 C_r 也可转化为 β -SiC^[13]。

2.3 SiC 复合材料力学性能分析

作为典型的高温吸波结构材料, SiC 的结构性能是获得实际应用的基础,图 7 为两种 SiC 复合材料的弯曲强度、体积密度及开孔率对比。CF-S 的力学性能相较 SC-S 得到了一定提升,其弯曲强度相较 SC-S 提升了 38.9%,达到 (289 ± 22.4) MPa; 体积密度降低了 8.5%,达到 (2.69 ± 0.05) g/cm³; 开孔率降低了 21.9%。CF-S 不仅在力学性能上得到大幅度提升,且密度低于 SC-S,达到了一定的轻量化效果。 C_r 在反应烧结时尽管被腐蚀,但是其芯部依旧保留了一定的碳,仍能够发挥力学性能的强化效果。以较高的强度为基础,CF-S 可通过 3D 打印技术获得理想的结构形态,从而实现进一步的轻量化及超材料结构的吸波效果。

2.4 SiC 复合材料介电特性与吸波性能分析

根据以上结果与分析可知,相比于 SC-S SiC 复合材料,CF-S SiC 复合材料在密度相对较低的情况下具备更优异的力学性能,这与 C_r 的轻量化和强化作用密不可分。根据上述物相分析可知,SC-S 复合材料由 α -SiC、 β -SiC 和多晶 Si 组成,而 CF-S 复合材料由 C_r 、 β -SiC 和多晶 Si 组成,这种多物

相组成有利于在材料内部形成大量异质界面,从而增强电磁波的损耗能力。本文研究的 SiC 材料没有磁性,是典型的介电型吸波材料,因此一般只需考虑其介电常数对吸波性能的影响。相对介电常数通常以 ϵ_r ($\epsilon_r = \epsilon_r/\epsilon_0$) 来表示,即^[14]

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1)$$

式中, ϵ' 为实部,表示材料在电场作用下的极化能力; ϵ'' 为虚部,表示在电场作用下电偶极矩重排引起的电损耗能力; j 为虚数单位。两种 SiC 复合材料的介电参数如图 8 所示。由图 8 (a) 可知,在 2~18 GHz 的频率范围内,两种复合材料具有相似的介电实部值变化趋势,SC-S 的实部值整体略大于 CF-S; 由图 8 (b) 可知,SC-S 的虚部值变化平缓,在 11 GHz 和 16 GHz 处分别有 2 个鼓包,而 CF-S 的虚部值在 11.5 GHz 之前变化平缓,之后则快速上升。材料在极化过程中的损耗能力以损耗角正切 $\tan\alpha$ ($\tan\alpha = \epsilon''/\epsilon'$) 表示,如图 8 (c) 所示,CF-S 的极化损耗能力在 11.5 GHz 之前基本与 SC-S 持平,之后则快速超过 SC-S。另一个表示电磁波衰减常数的物理量 α 为^[15]

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \sqrt{\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu' + \sqrt{(\epsilon''\mu'' - \epsilon'\mu')^2 + (\epsilon''\mu' + \epsilon'\mu'')^2}} \quad (2)$$

式中, f 为频率; c 为光在空气中传播的速度; μ' 为磁导率实部; μ'' 为磁导率虚部。如图 8 (d) 所示,CF-S 的衰减常数在 13 GHz 之前略低于 SC-S,而后大幅度提高。图 8 (e) 和 (f) 为两种材料的 Cole-Cole 曲线,用以确定材料内部的损耗机制,若实部和虚部的关系曲线形成的半圆弧代表介电损耗,每一个半圆代表 1 个极化弛豫过程,而 Cole-Cole 曲线上的直线则代表传导损耗。SC-S 的 Cole-Cole 曲线中有明显的半圆弧,但没有明显的直线部分,因此是典型的极化损耗材料,这是因为该材料中存在 α -SiC、 β -SiC 和多晶 Si 的异质界面,有利于产生物相界面极化,导致更多的弛豫过程。CF-S 的 Cole-Cole 曲线中半圆弧明显比 SC-S 多,是因为 CF-S 由 C_r 、 β -SiC 和多晶 Si 组成,因此 CF-S 具有更多的物相界面极化损耗,而 C_r 在复合材料中仍然具有导电能力,在曲线尾端上扬的直线也印证了导电损耗的存在。因此可知,SC-S 不存在导电损耗,而 CF-S 具备一定的导电损耗。CF-S 具有的界面极化损耗和导电损耗将有利于电磁波在其内部的耗散。

损耗特性仅能反映材料对电磁波的耗散能力,实际应用时还需要考虑阻抗匹配特性,保证电磁波能够尽可能多地进入材料内部,二者共同决定材料的吸波能力。材料阻抗 Z_{in} 可通过式 (3) 计算^[16]。

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (3)$$

式中, Z_{in} 和 Z_0 分别为归一化输入阻抗和本征阻抗; d 为材料厚度; ϵ_r 为相对介电常数; μ_r 为相对磁导率; \tanh 为双曲正切函数。因此可以看出,阻抗是一个与厚度相关的物理量。 $|Z_{in}/Z_0|$ 被用来衡量材料与自由空间的阻抗匹配能力,其值越接近于 1,说明材料与自由空间之间的阻抗匹配能力越好。如图 9 (a) ~ (c) 所示,SC-S

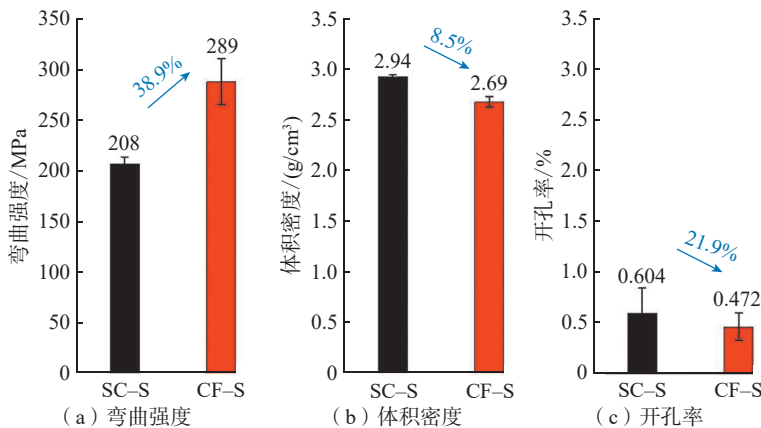


图 7 SiC 复合材料的结构性能
Fig.7 Structure properties of SiC composites

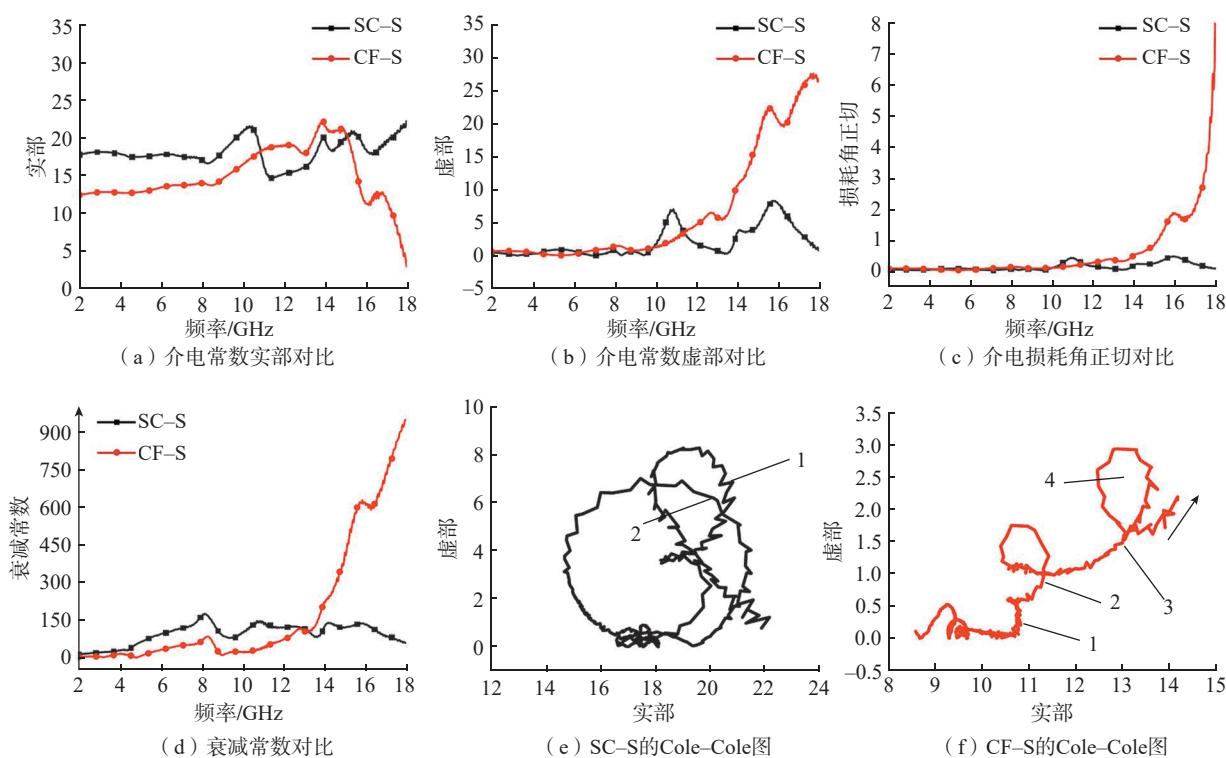


图8 SiC复合材料的介电参数
Fig.8 Permittivity of SiC composites

的 $|Z_{in}/Z_0|$ 值与 1 的差距较大,阻抗匹配能力较差;而 CF-S 在一定厚度具有适当的 $|Z_{in}/Z_0|$ 值(图 9 (b)~(c)), 展现较好的阻抗匹配能力。因此, 尽管 SC-S 和 CF-S 二者的损耗能力(ϵ'')差距不大,但 CF-S 的阻抗匹配能力要优于 SC-S。阻抗匹配与损耗特性共同决定材料的反射损耗 (Reflection loss, RL), 即^[17]

$$RL = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right| \quad (4)$$

当材料的 RL 值在某个波段内达到 -10 dB 以下时,则称该波段为有效吸收带宽(Effective absorbing bandwidth, EAB)。通常用 RL_{\min} 和 EAB 反映材料的吸波能力。因此, 通过图 9 (d)~(f)可以判断, SC-S 的吸波能力较差,不存在有效吸收带宽;而 CF-S 在一定厚度下具备较好的吸波能力,当材料厚度为 2.77 mm 时,其 RL_{\min} 值在 11.14 GHz 处达到了 -40.7 dB,表示可以吸收 99.99% 的

电磁波,相应的 EAB 为 1.33 GHz (频率范围 10.71~12.04 GHz)。此外,可以通过增加材料厚度实现有效吸收(图 9 (f)),且 RL_{\min} 值对应的频率随厚度增加而减小,这一现象可以用 1/4 波长理论来解释^[18]。由 CF-S 的阻抗匹配值和 RL 值对应关系来看,当材料具备损耗能力时, $|Z_{in}/Z_0|$ 越接近 1,材料将会出现 RL_{\min} ,且阻抗匹配值也满足 1/4 波长理论。以上结果表明,致密的 SiC 复合材料也具有一定的吸波性能,在其优异力学性能的支撑下,有望成为一种可用的高温吸波结构材料。

为研究 CF-S 复合材料在高温环境下的电磁吸波特性,将制备好的材料分别在 800 °C、1000 °C 和 1200 °C 条件下进行高温热氧化 1 h,然后在室温环境中测试材料的介电常数,结果见图 10。如图 10 (a)所示, CF-S 的介电常数实部呈现无规则变化,随着频率增加至 8 GHz 以上时,氧化

温度升高,实部的振动幅度增大,而材料虚部值也呈现类似的变化(10 (b))。这种现象与介电弛豫时间有关,可用式(5)表示^[19]。

$$\epsilon' = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\epsilon''}{f} + \epsilon_{\infty} \quad (5)$$

式中, τ 为弛豫时间; ϵ_{∞} 为光介电常数 ($\epsilon_{\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'$, 其中 ω 为角频率, $\omega = 2\pi f$)。由式(5)可以看出,当发生极化损耗时, ϵ' 与 ϵ''/f 之间呈线性关系。复合材料的弛豫时间是一个变化的量,不同的极化弛豫具有不同的弛豫时间,对电磁波能量衰减的贡献也不同^[19]。对于 CF-S 材料来说,随着氧化温度的提升,表面逐渐氧化后生成 SiO_2 相^[20],在这种情况下, CF-S 材料的异质界面极化损耗会更加明显。此外, β -SiC 相中在反应过程中出现的层错等缺陷致使偶极子极化^[21]。如图 10 (d)~(f)所示,在不同高温氧化温度下, CF-S 仍然具有较好的吸波性能(具体数值已在图

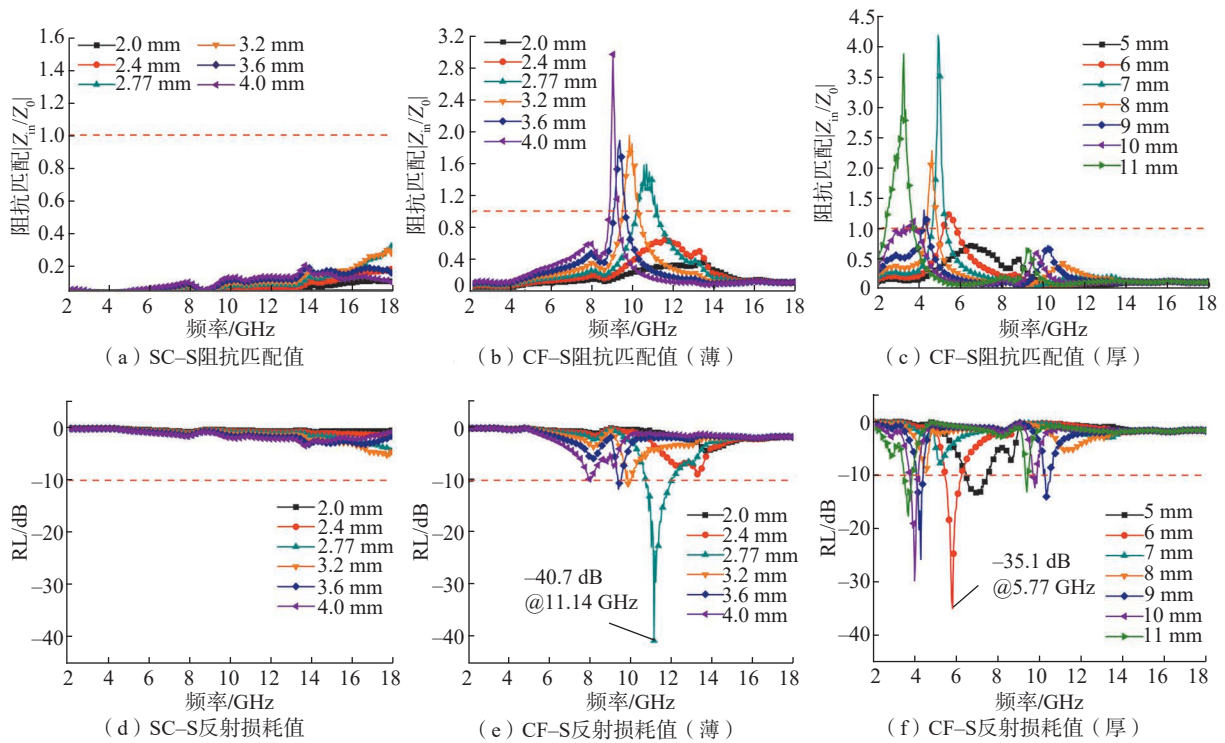


图9 SiC 复合材料阻抗匹配与吸波性能

Fig.9 Impedance matching and wave-absorbing performance of SiC composites

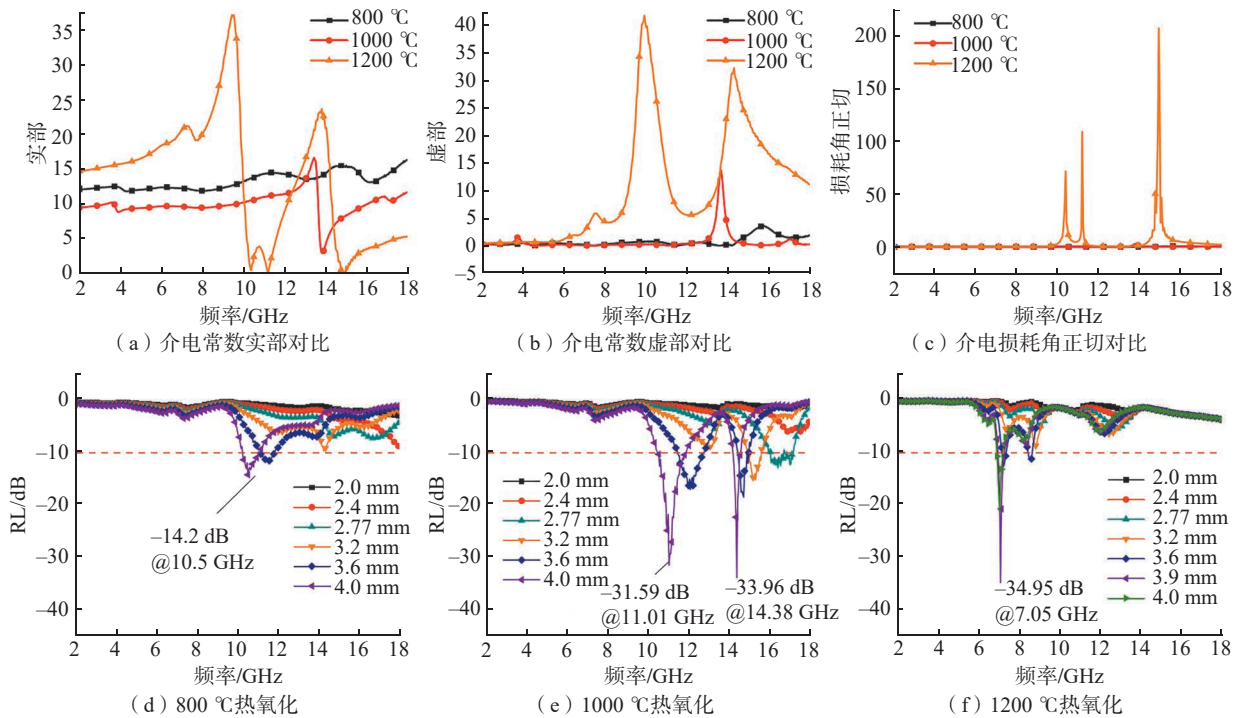


图10 CF-S 高温热氧化后的介电常数与吸波性能

Fig.10 Permittivity and wave-absorbing performance of CF-S composites after high-temperature oxidation

中标出),说明 CF-S 具备高温工况下吸波应用的潜能。

由以上结果和分析可知,CF-S

具有优异的电磁波吸收性能,其吸波机制如图 11 所示。CF-S 由 α -SiC、 β -SiC 和多晶 Si 组成,这 3 种相之间的

电性能差异较大,在致密 SiC 微观组织内部互相构成大量异质界面,在交变电场中促进电荷积累和偶极子

的形成,导致材料内部界面的极化损耗,同时还会伴随着偶极子损耗^[22]。此外, C_f 组成的交联结构形成了有效的导电网络,电流在网络内部被感应,从而促进导电损耗的产生。偶极子极化也是电磁波损耗的重要机制之一,在外电场作用下,无规则分布的电荷重排会形成电偶极矩,且可以随着交变电场方向的变化而变化,电偶极矩重排过程会消耗一定能量,从而对电磁波形成消耗^[23]。表1^[6,24-27]对比了本文工作与近期有关SiC复合材料性能的研究,可以明显看出本文CF-S复合材料在力学性能方面具有突出优势,其 RL_{min} 值在室温和高温工况下均处于较低水平, RL_{min} 值越低表明材料对电磁波的损耗能力越强;但其EAB值有待提高。从表1还可以看出,文献中大部分研究对象为多孔SiC陶瓷,而针对致密SiC材料吸波性能的研究较少,本文工作是对3D打印致密SiC材料吸波性能研究的一次有益尝试。

2.5 SiC 复合材料复杂构件实例

由上述分析可知,以 C_f 粉末为原料,通过粉末床熔融结合反应烧结制备的 C_f/SiC 复合材料有潜力在高温吸波结构部件上获得应用。但复合材料的有效吸收带宽还有待提高,文献[28-29]提到引入宏观超材料是实现宽频吸收的有效手段。通过粉末床熔融制备的 C_f/SiC 复合材料复杂构件如图12所示。粉末床熔融3D打印技术可一体化成型复杂构件,宏观结构调控对吸波性能的影响将在后续工作中展开。

3 结论

(1)以SiC粉末和 C_f 粉末为原料,通过粉末床熔融结合反应烧结制备了两种SiC复合材料,对比研究了二者的力学性能。结果表明,添加 C_f 显著提升了复合材料的力学性能,CF-S复合材料抗弯强度可达 (289 ± 22.4) MPa,体积密度为 $(2.69 \pm$

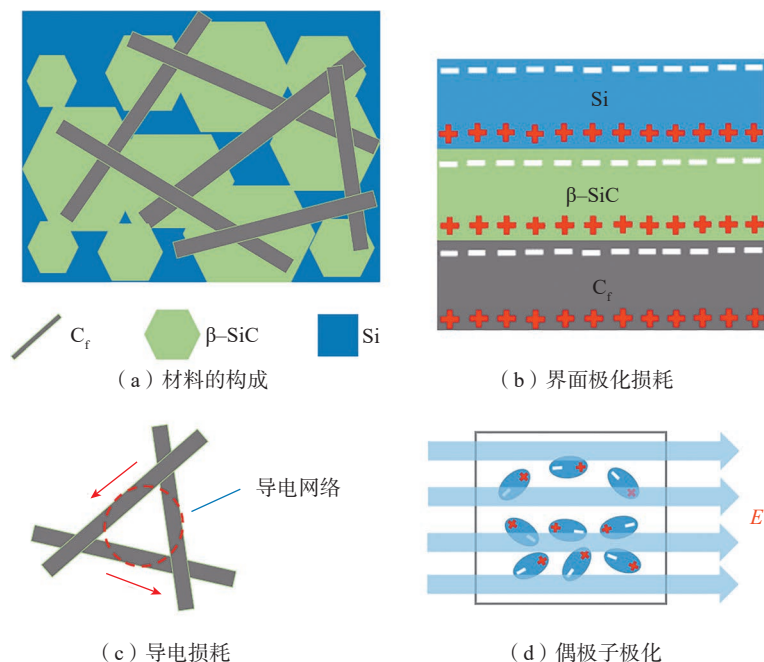


图11 CF-S 复合材料电磁波损耗机制示意图

Fig.11 Schematic illustration of electromagnetic wave loss mechanism of CF-S composites

表1 SiC 材料性能对比

Table 1 Performance comparison of SiC materials

材料	RL_{min}/dB	EAB/GHz	抗弯强度 / MPa	温度 / °C	参考文献
SiC 气凝胶	-43	4.0	2.12	25	[24]
Binary SiC	-29	3.2	34.25	25	[25]
	-51	3.2	—	600	
$SiC_{nw}/C/Si_3N_4$	-25	4.2	168	600	[26]
ZrO_2-SiC/SiO_2	-18.1	5.52	—	25	[6]
SiOC	-23.5	4.9	16.8	25	[27]
C_f/SiC	-40.7	1.32	289	25	本文
	-14.2	0.85	—	800	
	-33.96	1.88	—	1000	
	-34.95	0.26	—	1200	

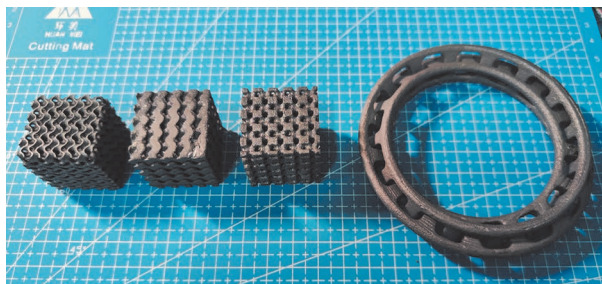


图12 粉末床熔融-反应烧结制备的复杂构件

Fig.12 Complex components prepared by powder bed fusion-reaction sintering

0.05) g/cm³, 开孔率仅为 0.472%。CF-S 力学性能指标均优于 SC-S, 且达到了一定的轻量化效果。

(2) 在力学性能对比的基础上, 对比了两种 SiC 复合材料的电磁波吸收性能。结果表明, SC-S 复合材料的阻抗匹配性能低于 CF-S, 没有明显的电磁波吸收效果。CF-S 的最小反射损耗(RL_{\min}) 呈现随厚度增加向低频移动的行为, 当材料厚度为 2.77 mm 时, CF-S 复合材料的 RL_{\min} 值在 11.14 GHz 处达到了 -40.7 dB; 当厚度增加至 6 mm 时, 其 RL_{\min} 值在 5.77 GHz 处达到了 -35.1 dB。CF-S 高温氧化后的吸波能力则表明该材料可用于高温工况。上述结果表明, 粉末床熔融结合反应烧结制备的 C_f/SiC 复合材料在特定频率下具备一定的电磁波吸收效果, 展现出结构-功能一体化特性, 有望在适用于极端环境的构件上获得应用。

参考文献

- [1] LIU C Y, YU D W, KIRK D, et al. Electromagnetic wave absorption of silicon carbide based materials[J]. RSC Advances, 2017, 7(2): 595–605.
- [2] SU K, WANG Y, HU K X, et al. Ultralight and high-strength SiC_{nw}@SiC foam with highly efficient microwave absorption and heat insulation properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(18): 22017–22030.
- [3] DAI D, LAN X L, WANG Z J. Hierarchical carbon fiber reinforced SiC/C aerogels with efficient electromagnetic wave absorption properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 248: 110376.
- [4] WANG C S, WU S Q, LI Z Q, et al. 3D printed porous biomass-derived SiC_{nw}/SiC composite for structure-function integrated electromagnetic absorption[J]. Virtual and Physical Prototyping, 2022, 17(3): 718–733.
- [5] WANG C S, YANG Q C, GU X G, et al. 3D in situ heterogeneous SiC/mullite hollow constructs for broadband electromagnetic absorption[J]. Cell Reports Physical Science, 2024, 5(2): 101813.
- [6] LI X, LI M H, LU X K, et al. A sheath-core shaped ZrO₂-SiC/SiO₂ fiber felt with continuously distributed SiC for broadband electromagnetic absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 419: 129414.
- [7] HUANG B, HU H L, LIM S, et al. Gradient FeNi-SiO₂ films on SiC fiber for enhanced microwave absorption performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163204.
- [8] HUANG B, YUE J L, FAN B H, et al. Vertical carbon nanotubes arrays with controlled morphology on silicon carbide fibers for electromagnetic wave absorption[J]. Ceramics International, 2022, 48(13): 19375–19381.
- [9] CHEN A N, SU J, LI Y J, et al. 3D/4D printed bio-piezoelectric smart scaffolds for next-generation bone tissue engineering[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(3): 032007.
- [10] ZHU W, FU H, XU Z F, et al. Fabrication and characterization of carbon fiber reinforced SiC ceramic matrix composites based on 3D printing technology[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(14): 4604–4613.
- [11] WU S Q, YANG L, WANG C S, et al. Si/SiC ceramic lattices with a triply periodic minimal surface structure prepared by laser powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2022, 56: 102910.
- [12] ZHANG H, YANG Y, HU K H, et al. Stereolithography-based additive manufacturing of lightweight and high-strength C_f/SiC ceramics[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101199.
- [13] LI S, ZHANG Y M, HAN J C, et al. Effect of carbon particle and carbon fiber on the microstructure and mechanical properties of short fiber reinforced reaction bonded silicon carbide composite[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(4): 887–896.
- [14] ZHANG K, SUN M X, JIANG W C, et al. A core-shell polypyrrole@silicon carbide nanowire (PPy@SiC) nanocomposite for the broadband elimination of electromagnetic pollution[J]. RSC Advances, 2016, 6(49): 43056–43059.
- [15] DENG K X, WU H H, SONG B, et al. 3D-printed conical structure absorber based on NFG/Fe₃Si/SiC_{nw} ternary composites for multifunctional integrated electromagnetic microwave absorption[J]. Composites Part B: Engineering, 2024, 274: 111243.
- [16] LIU C Y, YU D W, KIRK D W, et al. Porous silicon carbide derived from apple fruit with high electromagnetic absorption performance[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(23): 5349–5356.
- [17] LIANG C Y, GOU Y J, WU L N, et al. Nature of electromagnetic-transparent SiO₂ shell in hybrid nanostructure enhancing electromagnetic attenuation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(24): 12967–12973.
- [18] WU Z C, CHENG H W, JIN C, et al. Dimensional design and core-shell engineering of nanomaterials for electromagnetic wave absorption[J]. Advanced Materials, 2022, 34(11): e2107538.
- [19] LIU Y, LIU X H, XINYU E, et al. Synthesis of Mn_xO_y@C hybrid composites for optimal electromagnetic wave absorption capacity and wideband absorption[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 103: 157–164.
- [20] XU T T, CHENG S, JIN L Z, et al. High-temperature flexural strength of SiC ceramics prepared by additive manufacturing[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2020, 17(2): 438–448.
- [21] ZHANG H Y, XU Y J, ZHOU J G, et al. Stacking fault and unoccupied densities of state dependence of electromagnetic wave absorption in SiC nanowires[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3(17): 4416–4423.
- [22] XIANG Z N, XU B K, HE Q C, et al. Synergistic magnetic/dielectric loss of Fe₃Si/SiC composites for efficient electromagnetic wave absorption[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141198.
- [23] QIAN J J, WANG T, SHAN Q L, et al. Design of porous SiC/MnO₂ bulk composite with improved absorption of low-frequency electromagnetic waves[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 978: 173359.
- [24] LIANG C Y, WANG Z J. Eggplant-derived SiC aerogels with high-performance electromagnetic wave absorption and thermal insulation properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 598–605.
- [25] LAN X L, LI Y B, WANG Z

J. High-temperature electromagnetic wave absorption, mechanical and thermal insulation properties of in situ grown SiC on porous SiC skeleton[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 397: 125250.

[26] XIAO S S, MEI H, HAN D Y, et al. Sandwich-like SiC_{mw}/C/Si₃N₄ porous layered composite for full X-band electromagnetic wave absorption at elevated temperature[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 183: 107629.

[27] FENG Y R, GUO X, HUANG K, et al. Enhanced electromagnetic microwave

absorption of SiOC ceramics targeting the integration of structure and function[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(13): 6393–6405.

[28] SUN X X, LI Y B, HUANG Y X, et al. Achieving super broadband electromagnetic absorption by optimizing impedance match of rGO sponge metamaterials[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(5): 2107508.

[29] 陈政伟, 范晓孟, 黄小萧, 等. 高温吸波陶瓷材料研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(1/2): 1–98.

CHEN Zhengwei, FAN Xiaomeng,

HUANG Xiaoxiao, et al. Research progress and prospect on high-temperature wave-absorbing ceramic materials[J]. Advanced Ceramics, 2020, 41(1/2): 1–98.

通讯作者: 闫春泽, 教育部长江学者特聘教授, 博士生导师, 国家重点研发计划首席科学家, 研究方向为高性能陶瓷增材制造技术与装备、高性能特种工程聚合物增材制造技术与装备、连续纤维增强复合材料机器人增材制造技术与装备以及基于增材制造的生物制造技术。

Study on Preparation and Absorption Properties of Silicon Carbide Composites by Powder Bed Fusion–Reaction Sintering

WANG Changshun^{1,2,3}, YANG Qingchun^{1,2,3}, HU Yumeng^{1,2,3}, YOU Huaying^{1,2,3},
YAN Chunze^{1,2,3}, SHI Yusheng^{1,2,3}

(1. Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

3. Engineering Research Center of Ceramic Materials for Additive Manufacturing, Ministry of Education, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

[ABSTRACT] In this study, the phenolic coating material suitable for powder bed 3D printing was prepared by high-speed stirring. The silicon carbide and carbon fiber green parts were then produced through powder bed fusion. Two types of silicon carbide composite materials containing silicon carbide powder and carbon fiber were obtained through subsequent impregnation and densification or reaction sintering processes. The microstructures, phase characteristics, mechanical properties, and permittivities of the two materials were compared in order to analyze their wave-absorbing properties via calculation. The results indicate that carbon fiber/silicon carbide composite has better mechanical properties and wave-absorbing properties with a bending strength reaching (289 ± 22.4) MPa, bulk density of (2.69 ± 0.05) g/cm³, porosity reaching 0.472%. When the composite thickness is 2.77 mm, the minimum reflection loss (RL_{min}) of CF–S composite reaches –40.7 dB at 11.14 GHz; when the thickness increased to 6 mm, the RL_{min} value reaches –35.1 dB at 5.77 GHz. The composite maintains good wave-absorbing performance under high temperature oxidation condition. These research findings provide technology and theory supports for the integrated wave-absorption–structure silicon carbide composites.

Keywords: Powder bed fusion; Reaction sintering; Silicon carbide composite; Wave absorbing; Structure–function integration

(责编 晓月)