

引用格式: 李鹏举, 郭晨悦, 邢瑞哲, 等. 光固化 3D 打印前驱体转化 SiCN 陶瓷吸波材料[J]. 航空材料学报, 2025, 45(4): 14-26.

LI Pengju, GUO Chenyue, XING Ruizhe, et al. Photocuring 3D printing of SiCN ceramic-based microwave absorbing materials[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2025, 45(4): 14-26.

光固化 3D 打印前驱体转化 SiCN 陶瓷吸波材料

李鹏举¹, 郭晨悦^{1,2}, 邢瑞哲^{1*}, 徐国璇¹, 刘永胜¹, 刘焯焜¹,
周睿¹, 梁瑾¹, 孔杰^{1*}

(1. 西北工业大学 化学与化工学院, 西安 710072; 2. 西安微电子技术研究所, 西安 710065)

摘要: 随着现代电子技术和通信技术的飞速发展, 对高性能电磁波吸收材料的需求日益增长, 兼具轻量化、耐高温和宽频吸收特性的材料成为研究热点。本工作提出一种基于紫外光固化超支化聚硅氮烷(UV-PSN)前驱体的陶瓷超材料制备策略, 通过向陶瓷前驱体单体中引入光敏基团, 结合数字光处理(DLP)3D打印技术, 成功实现微观结构与宏观形貌的协同调控。制备的 SiCN 陶瓷超材料不仅具有高达 1400 °C 的耐高温性能和可调的介电特性, 还展现出优异的制造精度。此外, 通过拓扑结构设计, 有效提升整体 SiCN 陶瓷材料的阻抗匹配性能, X 波段有效吸收带宽达 3.4 GHz, 材料整体质量较实心结构减轻了 79.6%, 为开发适用于极端环境的多功能电磁波吸收材料提供新的设计思路和技术途径。

关键词: 吸波超材料; 前驱体转化陶瓷; 陶瓷超材料; 光固化 3D 打印陶瓷; 3D 打印超材料

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000036

中图分类号: V259

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2025)04-0014-13

Photocuring 3D printing of SiCN ceramic-based microwave absorbing materials

LI Pengju¹, GUO Chenyue^{1,2}, XING Ruizhe^{1*}, XU Guoxuan¹, LIU Yongsheng¹, LIU Yekun¹,
ZHOU Rui¹, LIANG Jin¹, KONG Jie^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Micro-Electronic Technology Researching Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: With the rapid advancement of modern electronic and communication technologies, there is an increasing demand for high-performance electromagnetic wave(EMW) absorbing materials. Materials that combine lightweight properties, high-temperature resistance, and broadband absorption capabilities have become a growing research hotspot. This work proposes a novel strategy for fabricating ceramic metamaterials based on ultraviolet(UV)-curable hyperbranched polysilazane(UV-PSN) precursors. By introducing photosensitive groups into the ceramic precursor monomers and utilizing digital light processing(DLP) 3D printing technology, the synergistic regulation of microstructure and macroscopic morphology is successfully achieved. The fabricated SiCN ceramic metamaterials not only exhibit high-temperature resistance up to 1400 °C and tunable dielectric properties but also demonstrate excellent manufacturing precision. In addition, the unique hollow structure design significantly enhances the impedance matching performance of the overall SiCN ceramic material, achieving an effective absorption bandwidth of 3.4 GHz in the X-band. Furthermore, the overall weight of the SiCN ceramic metamaterials is reduced by 79.6% compared to solid structures. This study provides new design concepts and technical pathways for developing multifunctional EMW absorbing materials suitable for extreme environments.

Key words: microwave-absorbing metamaterials; polymer-derived ceramics; ceramic metamaterials; photocurable-3D printed ceramics; 3D-printed metamaterials

高效电磁波吸收材料在通信系统、雷达技术、电子设备及电磁干扰屏蔽等领域具有重要应用价值^[1]。目前,已开发的吸波材料种类繁多,包括碳基材料、磁性金属、介电陶瓷等^[2]。然而,传统电磁波吸收材料因铁磁材料在居里温度以上的顺磁转变和碳基材料的高温氧化等问题,普遍存在密度高、耐高温性能差等局限性^[3]。近年来,陶瓷基电磁波吸收材料因其优异的耐高温性能、低密度和宽频吸收特性而备受关注。这类材料主要包括硅氧碳(SiOC)^[4]、硅硼氧碳(SiBOC)^[5]等氧化物陶瓷和碳化硅(SiC)^[6]、硅碳氮(SiCN)^[7]等非氧化物陶瓷。其制备方法涵盖溶胶-凝胶法、粉末烧结、前驱体转化陶瓷(PDC)等多种工艺^[8]。其中,PDC法通过设计和调控前驱体的分子链特性,可实现对陶瓷介电性能^[9]、耐高温、耐化学性等功能特性的定制^[10],已成为电磁功能材料领域的研究热点^[11]。

通过前驱体分子结构设计与热解工艺调控,PDC的元素组成和晶域结构可精确调控,进而优化其阻抗匹配特性与电磁波衰减性能^[12]。目前,调控策略主要包括以下途径:一是在前驱体分子中引入苯基^[13]、长链烷基^[14]等有机官能团,以调控热解陶瓷的碳含量;二是通过掺杂Fe、Co、B等异质元素^[15],促进热解过程中石墨化碳和碳化硅等介电损耗相的原位生成,从而增强材料的界面极化损耗和介电损耗性能;此外,将前驱体与石墨烯^[16]、MXene^[17]等高介电材料进行复合热解也被证实是提升PDC材料电磁波吸收性能的有效途径。然而,上述方法仍存在诸多局限性,如调控周期较长、工艺复杂度高、适用范围受限等,且现有加工技术难以实现高性能PDC吸波材料在微观结构-宏观性能一体化方面的精准调控,严重制约其在实际应用中的进一步发展。

超材料的出现为陶瓷基电磁波吸收材料的性能提升和结构-功能一体化提供了新思路。可定制的电动力学特性使得材料能够实现超越天然材料的有效介电常数和磁导率^[18]。然而,超材料性能对结构参数的高度敏感性对材料的多功能性和加工精度提出了严峻挑战。增材制造技术因其卓越的设计自由度和材料适应性,为这一问题的解决提供了可能^[19]。其中,基于光聚合的数字光处理(DLP)、立体光刻等技术的打印分辨率可达45 nm^[20],且适用于聚合物^[21]、玻璃^[22]、陶瓷^[23]等多种材料体系。目前陶瓷材料的增材制造主要采用两种策略:一是将陶瓷颗粒与光敏树脂混合打印“生坯”后烧结^[24],但填料的存在会降低打印速度和分辨率;

二是直接打印光敏陶瓷前驱体后热解成型^[25],该方法可通过前驱体分解生成C、SiC等介电损耗相,从而提升材料的电磁波吸收潜力。将陶瓷前驱体与增材制造技术相结合,为制备结构复杂、精度高的电磁波吸收超材料提供了重要机遇。

本工作设计了一种新型可紫外光固化3D打印陶瓷前驱体(UV-PSN),将两种不饱和双键相结合,在15 mW/cm²辐照强度和8 s曝光时长下即可达到216 μm固化厚度且陶瓷产率提高11%。在此基础上,结合DLP 3D打印和热解工艺,实现复杂结构SiCN陶瓷的精确制备,所得产品无缺陷、线性收缩稳定可控且陶瓷产率高。为进一步提升SiCN陶瓷的电磁波吸收性能,创新性地将超材料概念与UV-PSN前驱体相结合,成功制备出具有宽频可调电磁波吸收性能的SiCN陶瓷超材料。这一方法为PDC材料电磁波吸收性能的宽范围调控提供了一种新颖有效的策略,具有广泛应用前景。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

甲基三氯硅烷(97%, MTCS)、甲基乙烯基二氯硅烷(97%, DCMVS)、六甲基二硅氮烷(98%, HMDZ)、二甲基乙烯基氯硅烷(97%)、丙烯酸-2-羟乙酯(97%, 2-HEA)均购自阿法埃莎(中国)化学有限公司;三乙胺(99%, TEA),二苯基(2,4,6-三甲苯甲酰基)氧化膦(TPO, 97%)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;四氢呋喃(99.5%, 分子筛干燥)购自广东光华科技股份有限公司;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA, 98%)购自百灵威科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 可紫外光固化3D打印陶瓷前驱体(UV-PSN)合成

UV-PSN的合成路线如图1所示。第一步,合成丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷单体。具体操作为:在氩气环境及室温下,使用量筒向经过“三循环”除水除氧处理^[26]Schlenk瓶中加入150 mL无水四氢呋喃溶剂,然后将反应容器置于0 °C恒温冰浴中,依次注入甲基三氯硅烷(0.1 mol, 15.41 g)及TEA(0.1 mol, 10.17 g),搅拌均匀后,缓慢滴加丙烯酸-2-羟乙酯(0.1 mol, 12.22 g),之后,继续在冰浴及剧烈搅拌条件下反应3 h。反应结束后,抽滤除去沉淀三乙胺盐酸盐,减压蒸馏后得到丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷(2-DCMSOEA),为无色透明液

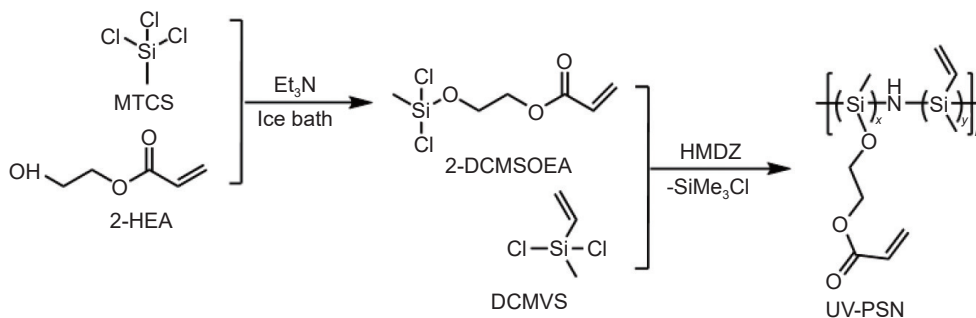


图1 UV-PSN合成路线

Fig. 1 Synthesis route of UV-PSN

体,产率79%。第二步,合成UV-PSN。在氩气氛围保护下,向第一步产物(0.02 mol, 4.58 g)中注入甲基乙烯基二氯硅烷(0.1 mol, 14.54 g),剧烈搅拌,待两种单体混合均匀后,向瓶中缓慢加入六甲基二硅氮烷(0.24 mol, 38.73 g),在室温下反应1 h后,缓慢升温至80℃,继续反应1 h,此时蒸馏出大量副产物三甲基氯硅烷,接着缓慢升温至100℃反应1 h,再缓慢升至150℃反应1 h后停止。待体系温度降至25℃后,加入3 mL二甲基乙烯基氯硅烷作为封端剂,在25℃下剧烈搅拌反应12 h以上。减压蒸馏除去副产物以及少量未反应单体,得到最终产物UV-PSN,为淡黄色透明液体,产率45%。

1.2.2 光固化3D打印陶瓷前驱体素胚

取一定质量UV-PSN,加入光引发剂TPO(质量分数3%)、光交联剂EGDMA(质量分数5%),充分搅拌溶解后在真空干燥箱中进行脱泡处理(0.001 MPa, 10 min),得陶瓷前驱体打印树脂。使用DLP-3D打印机(AUTOCERA-M,北京十维科技有限责任公司)对树脂进行3D打印,打印曝光强度为15 mW/cm²,单层曝光时间为8 s,层厚为100 μm。打印完成后,将零件继续移入UV后固化箱中(3 mW/cm²),在45℃下后固化2 h,得到陶瓷前驱体素胚。

1.2.3 3D打印前驱体转化陶瓷

将3D打印陶瓷素胚放入高温真空管式炉中(GSL-1700X,合肥科晶材料技术有限公司)进行热解,对管式炉进行抽真空-通氩气的“三循环”处理后,在氩气氛围(0.05 L/min)保护下进行分段式升温热解,温度梯度如下:25~300℃,5 K/min,保温2 h;300~1100℃,2 K/min,保温2 h;1100~500℃,2 K/min;随后自然冷却至室温,得到线性收缩的SiCN陶瓷零件。在管式炉高温运行状态下,程序通常设定较小的升温/降温速率,旨在避免因热应力急剧变化导致的前驱体崩裂以及炉管等脆性组

件因热冲击发生破裂。

1.2.4 测试与表征

采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS 10, Thermo Scientific)对样品的官能团结构进行测试,测试范围是400~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹;采用核磁共振谱仪(NMR, Avance 400 MHz, Bruker)对合成单体及聚合物进行表征,溶剂为氘代氯仿(CDCl₃);采用凝胶渗透色谱(SEC-MALLS, Wyatt)对聚合物的绝对分子量及分布进行测定,流动相为THF,流速0.5 mL/min;采用热重-质谱联用仪(TG-MS, Netzsch)对前驱体的热解过程以及陶瓷的稳定性进行测试,测试温度40~1200℃/1400℃,空气或氩气气氛(0.04 L/min);采用X射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD, Kratos)对陶瓷样品成分进行分析;采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker)对陶瓷样品的成分进行分析表征,测试角度为2θ=5°~80°;采用扫描电子显微镜(SEM, Verios G4, FEI)对打印陶瓷微观形貌进行表征;采用透射电子显微镜(TEM, Talos F200X, Talos)对陶瓷样品的微观形貌进行表征,样品研磨至200 nm以下,在乙醇溶液中分散,制备在超薄铜网上进行观测。采用矢量网络分析仪(VNA, MS4644A, Anritsu)对陶瓷样品的介电常数进行测量。测试采用波导法,测试波段为X波段(BJ100, 8.2~12.4 GHz),待测陶瓷样品被打磨至22.86 mm×10.16 mm(厚度2~3 mm)进行测试。

2 结果分析

2.1 UV-PSN的合成与表征

采用NMR对丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷单体的结构进行表征,如图2所示。¹H-NMR谱中(图2(a)),丙烯酸-2-羟乙酯的—OH特征峰为3.6×10⁻⁶处的一个宽峰,而合成的单体没有明显

—OH 特征峰,说明丙烯酸-2-羟乙酯中的羟基在反应过程中被完全消耗。合成产物中两个亚甲基的化学位移分别为 4.3×10^{-6} 及 4.1×10^{-6} ,与丙烯酸-2-羟乙酯中的两个亚甲基相比其峰位明显发生了偏移,表明该处化学环境发生改变。 $5.7 \times 10^{-6} \sim 6.5 \times 10^{-6}$ 处的峰为乙烯基的特征峰,甲基的化学位

移为 0.8×10^{-6} 。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中(图 2(b)), 165.6×10^{-6} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征峰, $127.2 \times 10^{-6} \sim 132.1 \times 10^{-6}$ 处为乙烯基的特征峰, 60.6×10^{-6} 及 65.5×10^{-6} 处为两个亚甲基的特征峰,甲基特征峰在 4.1×10^{-6} 处。综上,核磁结果表明两种单体之间成功反应,产物丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷的结构符合预期。

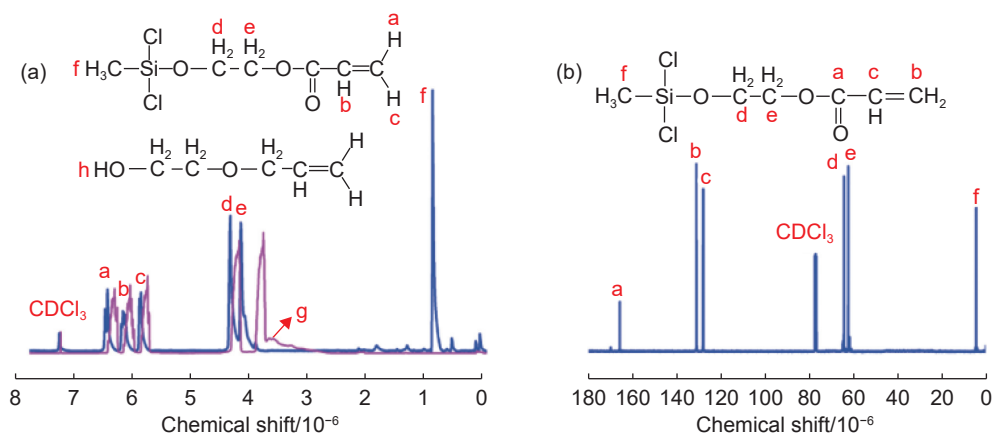


图 2 丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷单体的核磁共振谱图 (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR

Fig. 2 Nuclear magnetic resonance (NMR) spectra of 2-hydroxyethyl acrylate methyl dichlorosilane (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR

将丙烯酸-2-羟乙酯甲基二氯硅烷与甲基乙烯基二氯硅烷混合,在六甲基二硅氮烷的氨解作用下缩合,得到 UV-PSN。采用 NMR 表征 UV-PSN 结构。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中(图 3(a)),产物 N—H 键的化学位移位于 $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6}$,聚合物中两个不同化学环境的乙烯基在 $5.7 \times 10^{-6} \sim 6.6 \times 10^{-6}$ 处, 4.2×10^{-6} 及 3.9×10^{-6} 两个特征峰分别属于图示的两个亚甲基,硅甲基上的质子共振峰为 $0 \sim 0.4 \times 10^{-6}$ 之间的多重峰,表明两种单体成功参与氨解缩合。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱中(图 3(b)), 178.2×10^{-6} 处为聚合物中丙烯酸-2-羟

乙酯基团上 $\text{C}=\text{O}$ 的峰, $129.1 \times 10^{-6} \sim 138.3 \times 10^{-6}$ 的两组双峰则分别为丙烯酸-2-羟乙酯和乙烯基的特征峰, f, g 处对应聚合物中两个亚甲基的特征峰。进一步采用 SEC-MALLS 测量分子量,结果显示 UV-PSN 的 M_n 为 1040 g/mol , PDI 为 1.62。以上结果充分说明制备的 UV-PSN 分子结构符合设计预期。

2.2 UV-PSN 的光固化性能分析

为了进一步增加前驱体内部交联度,提升陶瓷转化率^[27],加入少量小分子交联剂(EGDMA),以促进交联活性中心的渗透扩散,提升交联效率。在

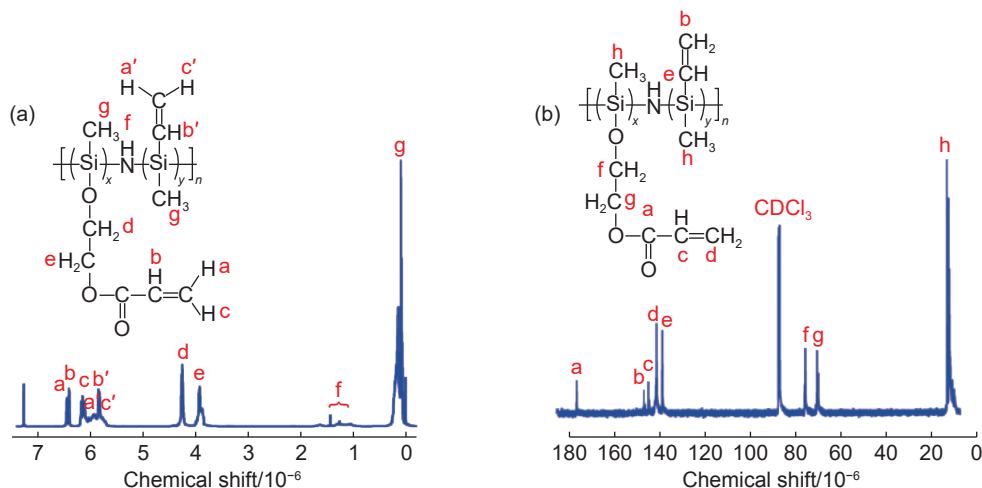


图 3 UV-PSN 的核磁共振谱图 (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR

Fig. 3 NMR spectra of UV-PSN (a) ^1H NMR; (b) ^{13}C NMR

进行3D打印之前,还需探索与打印机适配的最佳打印参数。选取不同曝光时长和曝光强度,对所制备的陶瓷前驱体树脂进行打印性能测试(表1)。研究表明,在紫外光固化3D打印中,单层固化厚度与辐照强度和曝光时长呈正相关^[28]。光固化时间的选取对于实现成功的DLP打印至关重要。若固化时间过短,树脂可能无法完全固化,导致相邻层间粘接失效,最终造成打印失败;反之若固化时间过长,树脂可能过度固化,造成与打印窗口的过度粘连,导致部件从平台剥离,甚至引发树脂老化,最终可能导致部件开裂。通常在最佳打印条件下,树脂的固化深度应为层厚的1.5~2倍^[29-30]。实验表明(如表1所示),15 mW/cm²辐照强度和8 s曝光时长的参数组合为最优工艺参数,可在保证216 μm固化厚度的同时,兼顾打印速度、层间黏结强度和成型精度。

图4展示了DLP-3D打印陶瓷前驱体树脂的成型样品的表征结果。其中,图4(a)为DLP-3D打印工艺原理示意图,图4(b)展示了打印完成陶瓷

表1 陶瓷前驱体打印树脂在不同曝光时长及强度下固化厚度

Table 1 The thickness of ceramic precursors cured under different exposure durations and intensities

No.	Exposure time/s	Exposure intensity/(mW·cm ⁻²)	Thickness of ceramic precursors/μm
1	4	10	—
2	4	15	88
3	4	20	206
4	8	10	165
5	8	15	269
6	8	20	291
7	12	10	216
8	12	15	287
9	12	20	314

前驱体素胚状态。图4(c)清晰地显示出3D打印层间结构,且层厚均匀且无明显缺陷,实测单层厚度为101.4 μm,与打印预设的100 μm切片厚度高

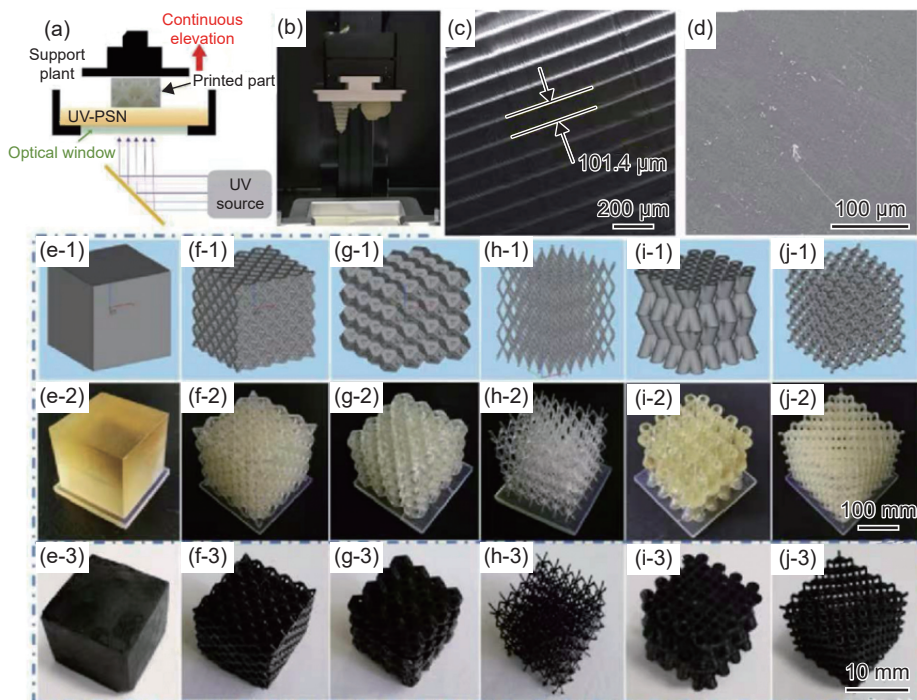


图4 DLP-3D打印的UV-PSN陶瓷素胚及热解转化的SiCN陶瓷样品 (a)DLP打印原理图;(b)打印实物示意图;(c)、(d)陶瓷素胚SEM图;(e)3D打印块状模型结构陶瓷样品;(f)3D打印八面体模型结构陶瓷样品;(g)3D打印十四面体模型结构陶瓷样品;(h)3D打印实心支架模型结构陶瓷样品;(i)3D打印空心支架模型结构陶瓷样品;(j)3D打印八面体桁架模型结构陶瓷样品;(1)CAD模型;(2)打印前驱体;(3)陶瓷样品

Fig. 4 UV-PSN green bodies fabricated by DLP-3D printing and the corresponding pyrolyzed SiCN ceramic samples (a)schematic diagram of DLP printing process; (b)photograph of printed sample; (c), (d)SEM images of ceramic green bodies; (e)3D-printed bulk model structural ceramic sample; (f)3D-printed octahedron model structural ceramic sample; (g)3D-printed tetraikadecahedron model structural ceramic sample; (h)3D-printed solid scaffold model structural ceramic sample; (i)3D-printed hollow scaffold model structural ceramic sample; (j)3D-printed octahedron truss model structural ceramic sample; (1)CAD model; (2)printed precursor; (3)ceramic sample

度吻合,证实了 UV-PSN 树脂在 3D 打印过程中的可靠性。图 4(d)为样品表面形貌图,观察发现表面光滑平整,无显著缺陷,表明液态树脂在光固化过程中具有优异的均匀固化特性。图 4(e-1)~(j-1)为打印模型设计图,图 4(e-2)~(j-2)为 6 种不同结构的样品其外形均为正方体,打印坯体尺寸均为 20 mm×20 mm×20 mm,图 4(e-3)~(j-3)为热解后陶瓷的外形边长均为 (13.0±0.2) mm,每种样品的宏观线性收缩率基本相同,这说明陶瓷前驱体对于不同设计结构样品的打印制备都具有普适性,且不同打印结构对其线性收缩率基本没有影响。上述结果表明,以合成的 UV-PSN 为原料,基于紫外光固化原理成功制备了具有理想微观结构和表面质量的陶瓷素坯。

此外,参照 GB/T 38978—2020 标准,通过三点测样法反复测量得到试样断裂时最大载荷值为 3.472 N,由三点测试抗弯公式(如公式(1)所示),计算得到抗弯强度为 4.34 MPa,表明所制备 SiCN 陶瓷具有良好的力学强度。

$$\sigma = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (1)$$

式中: σ 为抗弯强度,单位 MPa; F 为试样断裂时施加的最大载荷,单位 N; L 为支撑跨距,单位 mm; b 为试样的宽度,单位 mm; h 为试样的厚度,单位 mm。

2.3 UV-PSN 陶瓷化相转变过程分析

将 2.2 节中制备的素坯进行热解陶瓷化处理,获得相应结构的 SiCN 陶瓷样品(图 4(e-3)~(j-3))。实验结果表明,不同结构设计的样品均能顺利完成打印和热解过程,所得陶瓷样品结构完整,表面无明显缺陷。值得注意的是,所有样品的宏观线性收缩率均保持在约 35% 左右,这一现象表明:(1)所使用的陶瓷前驱体对不同结构设计具有良好的打印性;(2)打印结构对材料的线性收缩行为未产生显著影响。

本工作采用光-热双交联策略对 UV-PSN 进行交联,如图 5(a)所示。在 300 °C 下,前驱体内部的硅乙烯基团会发生热交联反应,进而有效提升交联密度,可弥补光交联过程中因分子扩散效应导致的交联密度不足的局限,改善前驱体陶瓷化产率不佳的难题。图 5(b)的 FT-IR 分析结果表明,紫外光固化后 1636 cm^{-1} 处 C=C 伸缩振动峰明显减弱,证实光引发剂分解产生的自由基引发了不饱和双键的交联反应;经 300 °C 热交联处理后,C=C 特征峰基本消失,表明残余 C=C 键进一步发生热交联反应,使交联网络更加致密。这种高交联密度有效抑制热解过程中低分子量物质的逸失,显著提高了陶瓷产率和线性收缩率。

TG 分析结果(图 5(c))进一步验证了光-热双交联策略的优势。未经热交联处理的样品热解过

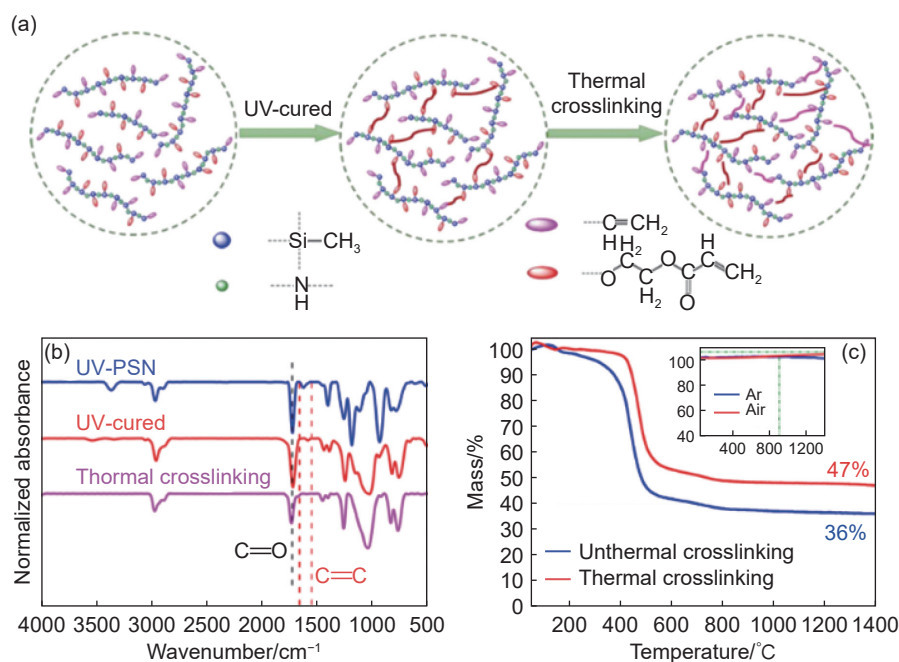


图 5 UV-PSN 固化及热解过程表征 (a)UV-PSN 固化过程示意图;(b)UV-PSN 固化过程 FT-IR 谱图;(c)UV-PSN 陶瓷前驱体 TG 分析图及在氩气和空气氛围中的耐热性能分析图

Fig. 5 Characterization of UV-PSN curing and its pyrolysis process (a)schematic diagram of UV-PSN curing process;(b)FT-IR spectra;(c)TGA analysis of UV-PSN ceramic precursor and thermal stability analysis in argon and air atmospheres

程呈现两个特征阶段: (1)100~350 °C 温度区间主要发生热交联反应, 表现为 C=C 键的自由基聚合; (2)400~600 °C 温度区间为无机化转变阶段, 伴随显著的质量损失。值得注意的是, 经热交联处理后, 样品的陶瓷产率从 36% 显著提升至 47%, 增幅达 11%, 这一结果充分证实了硅乙烯基热交联反应对提高体系陶瓷产率的积极作用。所有样品在 800 °C 后均达到质量平衡状态, 表明热解过程完全结束。此外, SiCN 陶瓷样品的 TG 结果表明(图 5(c)), 在氩气和空气气氛下, 所制备的 SiCN 陶瓷在 1400 °C 内质量波动均小于 0.5%, 证实了 3D 打印 SiCN

陶瓷具有优异的高温稳定性。

采用 XPS 对 1100 °C 热解陶瓷样品的元素组成进行分析, 结果如图 6 所示。陶瓷样品主要由 Si、C、N 和 O 元素组成, 其中较高的氧含量主要归因于样品表面氧化和氧气吸附作用。图 6(a)为样品的宽扫谱图, 图 6(b)~(d)为经 Casa XPS 软件分峰拟合后的 Si、C、N 元素窄扫谱图。C1s 谱图可分解为四个特征峰: 282.0 eV(C—Si 键)、284.2 eV(石墨碳)、285.6 eV(C—N 键)和 288.5 eV(C=O 键)。其中, 石墨碳来源于前驱体中 Si—CH₃ 和 Si—CH=CH₂ 基团的热解残留, 而 C=O 键则可能源

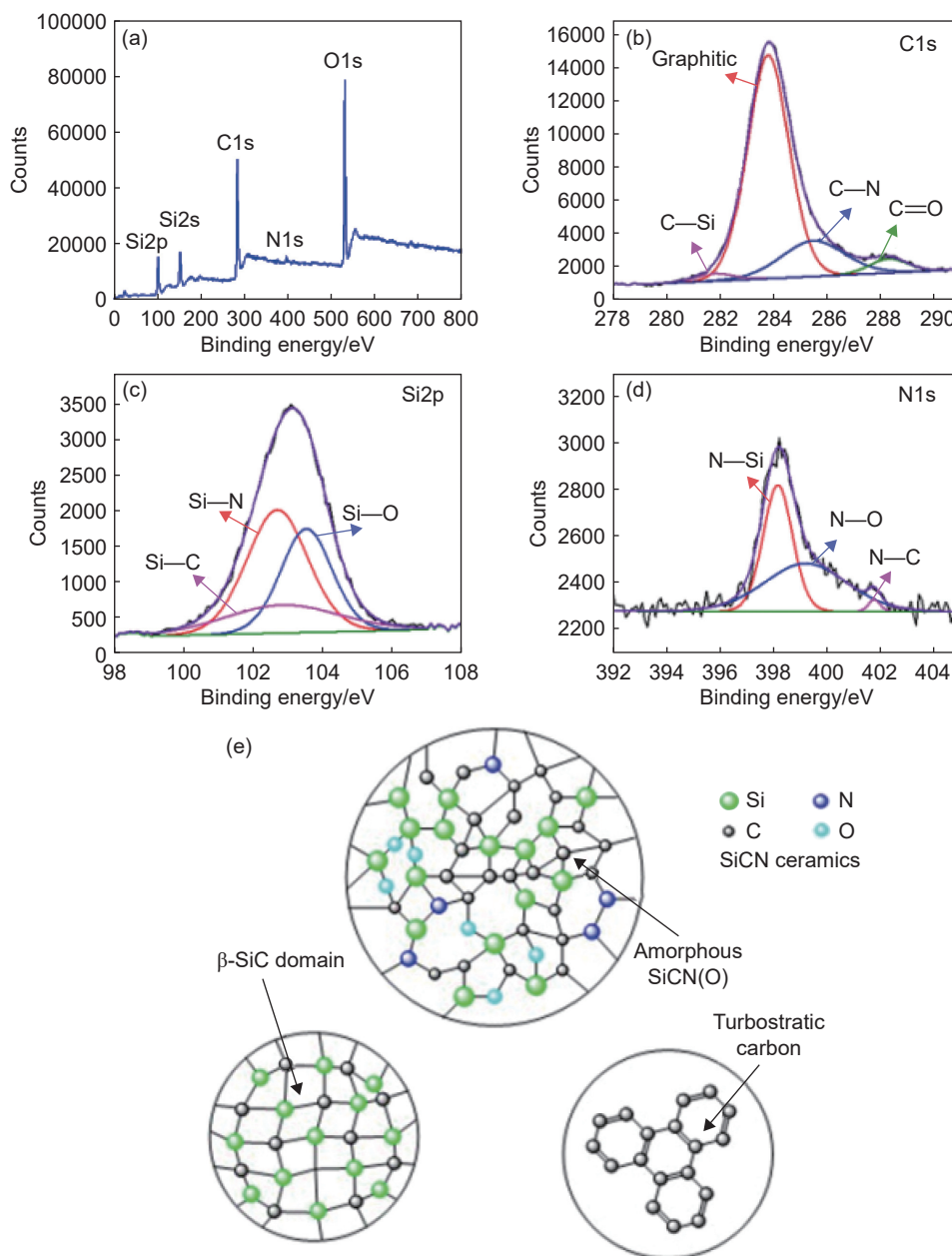


图 6 SiCN 陶瓷样品的 XPS 分析 (a)宽扫图; (b)C1s 谱; (c)Si2p 谱; (d)N1s 谱; (e)SiCN 陶瓷示意图

Fig. 6 XPS analysis of SiCN ceramics (a)elemental survey; (b)C1s spectrum; (c)Si2p spectrum; (d)N1s spectrum; (e)schematic diagram of SiCN ceramic

于样品表面吸附的 CO_2 。Si2p谱图主要包含Si—C、Si—N和Si—O键，N1s谱图则呈现N—Si、N—O和N—C键的特征峰。XPS分析表明，热解后的陶瓷材料中主要存在石墨碳、C—N、Si—N、Si—C和Si—O等多种键合形式，呈现出复杂的原子键合结构。

为进一步表征陶瓷样品的微观结构，利用TEM对样品进行分析，结果如图7所示。图7(a)和(b)显示，1100℃热解的陶瓷样品主要为无定形结构，并伴有少量指纹状碳结构^[31]。进一步提升热解温度到1400℃发现，SiCN陶瓷样品中出现了大量的指纹状碳结构和少量 β -SiC晶体，如图7(c)所示。图7(d)中观察到的微弱衍射环和光斑进一步证实了 β -SiC晶体结构的存在。这一现象表明，通过控制热解温度，能够有效控制SiCN陶瓷内部的相组成，尤其是具有高介电损耗的碳和SiC相，为调控SiCN的电磁吸收性能打下基础。

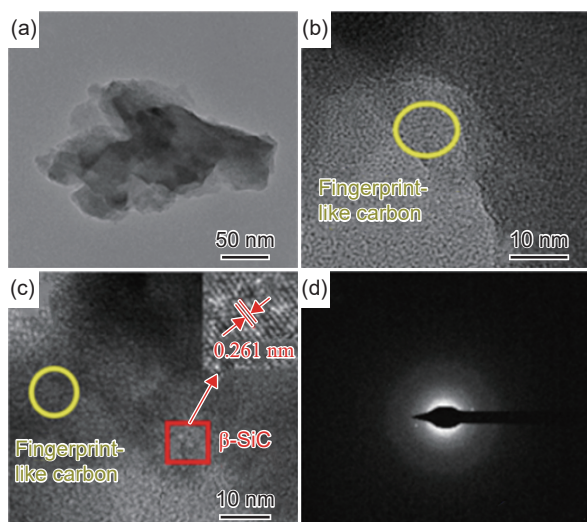


图7 SiCN陶瓷样品的TEM图 (a)、(b)1100℃热解陶瓷样品；(c)1400℃热解陶瓷样品；(d)选区电子衍射图像
Fig. 7 TEM images of SiCN ceramic samples (a), (b)SiCN ceramic samples pyrolyzed at 1100℃; (c)ceramic sample pyrolyzed at 1400℃; (d)SAED pattern

将打印的陶瓷坯体分别在900、1000、1100℃和1200℃下进行热解，并通过XRD对热解产物的微观结构进行分析，结果见图8，在900~1200℃热解温度范围内，样品仅在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现一个宽峰，表明陶瓷样品在该温度区间内保持无定形态，仅在1200℃、 $2\theta=42^\circ$ 时出现微弱石墨碳信号峰。进一步分析表明，1100℃热解样品主要由无定形硅和无定形碳组成，未检测到晶体相。当热解温度升至1400℃时，样品仍以无定形态为主，但出现了少量 β -SiC晶体和石墨碳结构，这一结果

与TEM表征结果一致。以上结果表明，3D打印的SiCN陶瓷内部具有丰富的陶瓷/碳界面，并且存在一定量的高介电损耗相，具有优异的电磁响应潜力。

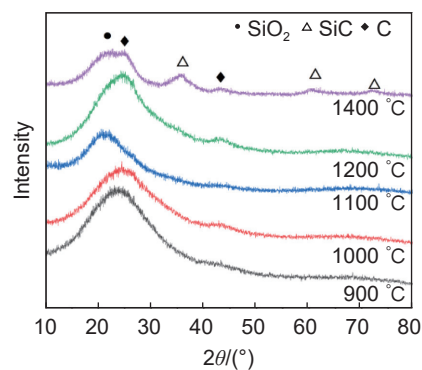


图8 不同温度热解下SiCN陶瓷样品的XRD谱图
Fig. 8 XRD patterns of SiCN ceramic samples pyrolyzed at different temperatures

2.4 3D打印SiCN陶瓷电磁性能表征

将不同热解温度下制备的SiCN陶瓷样品加工成矩形波导(BJ100)测试标准件，采用VNA在室温下测量其相对复介电常数，结果如图9所示。由于SiCN陶瓷为非磁性材料，其相对复磁导率实部和虚部分别恒定为1和0，因此本工作主要讨论其介电性能。从图9(a)~(c)可以看出，随着热解温度的升高，陶瓷样品的介电性能呈现显著变化。具体而言，900、1000、1100℃和1200℃热解样品的介电常数实部分别为6.85~7.59、7.54~8.00、9.89~11.17和12.41~15.91；介电常数虚部分别为1.06~1.79、1.63~2.06、3.63~4.58和9.92~12.41。相应地，损耗角正切值从0.14增至0.77，这主要归因于介电虚部的增幅大于实部。

介电性能的温度依赖性主要源于有序碳结构的形成。随着热解温度从900℃升至1200℃，虽然陶瓷基体主要保持无定形态，但体系中生成的有序碳结构逐渐增多，这些结构能够将电磁波能量转化为热能，从而增强介电损耗。XRD和TEM分析表明，1200℃时样品仍以无定形结构为主，但当温度升至1400℃时，开始生成少量SiC晶体。尽管纳米晶的形成有利于提高介电损耗，但过高的介电常数实部会导致材料表面发生强电磁波反射，从而破坏阻抗匹配。这一发现为调控SiCN陶瓷的电磁性能提供了重要指导。

为了进一步表征陶瓷样品在一定厚度下的吸波性能，样品的反射系数(RC, 单位dB)可以根据VNA测得的相对复介电常数经过MATLAB软件

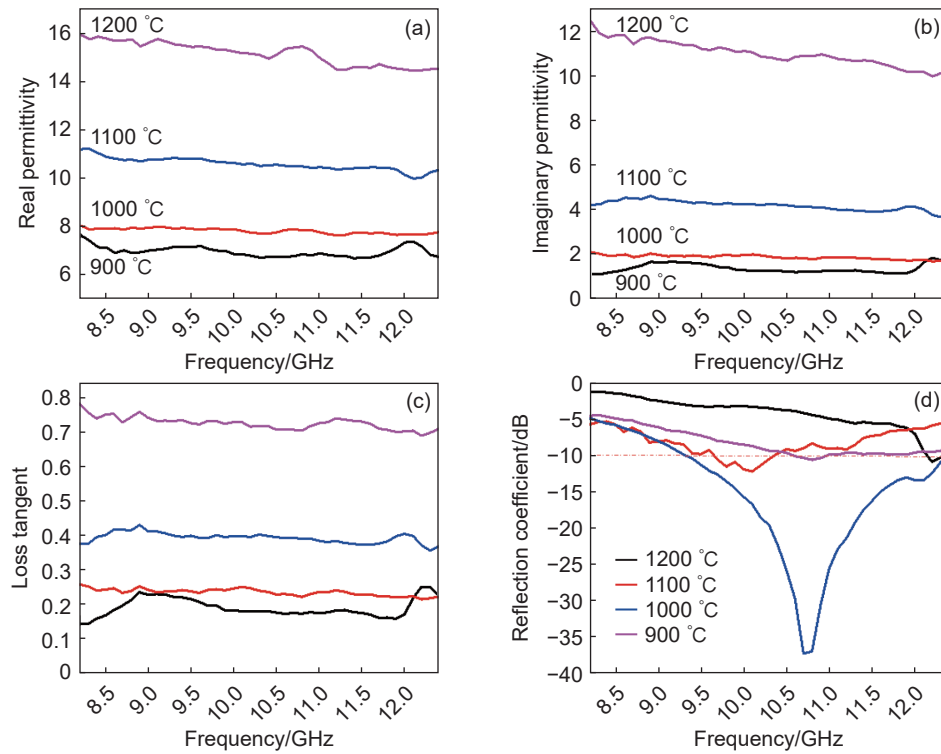


图9 不同热解温度下 SiCN 陶瓷样品电磁性能表征 (a)介电实部; (b)介电虚部; (c)损耗角正切; (d)陶瓷样品的反射系数计算值

Fig. 9 Electromagnetic properties of SiCN ceramic samples pyrolyzed at different temperatures (a) real part of permittivity; (b) imaginary part of permittivity; (c) dielectric loss tangent; (d) calculated reflection coefficient (RC)

计算得到, 如式(2)~(3)所示:

$$RC = 20 \lg \frac{|Z_{in} - 1|}{|Z_{in} + 1|} \quad (2)$$

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

式中: Z_{in} 为材料的相对阻抗; c 为真空中的光速, 即 2.998×10^8 m/s; f 为频率, 单位 Hz; d 为样品厚度, 单位 m; ϵ_r 、 μ_r 为相对介电常数和相对磁导率。 $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu_r = 1$ 。

RC 是评价吸波性能的关键参数, $RC < -10$ dB 表示材料可损耗 90% 以上的电磁波能量, 对应频率范围为有效吸收带宽 (EAB)。图 9(d) 显示, 900 °C 热解样品以无定形态为主, RC 均大于 -10 dB, 吸波性能较弱。1000 °C 时, 样品在 10.21 GHz 处达到最小 RC 值 (即 -12.1 dB), EAB 为 1.1 GHz (9.6~10.7 GHz)。1100 °C 时, 有序碳结构增多, 最小 RC 值降至 -37.47 dB, EAB 扩展至 3.1 GHz (9.3~12.4 GHz), 覆盖 X 波段的 74%, 吸波性能最优, 样品厚度为 2.21 mm。1200 °C 时, 尽管介电常数增大, 但最小 RC 值仅为 -10.78 dB, 吸波性能下降, 这是由于有序碳结构过多导致介电常数实部过大, 破坏了阻抗匹配。结果表明, 优化吸波性能需平衡有

序碳结构生成与阻抗匹配。

2.5 3D 打印 SiCN 陶瓷超结构电磁仿真与性能表征

CST 仿真模拟在材料结构的选择上起着重要的作用, 在本节中对所选结构的单元结构进行了模拟。在 CST 微波工作室中, 创建了由正三角形和正方形面交替围成的空心十二面体作为晶胞单元, 通过单元放大倍数因子 (q) 优化, 得到最优吸波性能 (图 10(a))。在进一步的电磁场分布中 (图 10(b)) 能够看到, 空心十二面体超结构能够有效在结构边缘出诱导电磁场集中, 并且在结构表面及内壁产生高电磁能量损耗。同时, 我们对比了在具有同样晶胞大小、壁厚和厚度的蜂窝结构的性能, 可以看到, 本工作所设计的空心十二面体超结构具有显著的性能优势, 在有效吸收带宽和最小反射损耗两方面均占据优势。

图 11(a)、(b) 为 3D 打印的陶瓷结构前驱体与最终样品。在 1000 °C 热解温度下, 超结构样品的介电实部 (ϵ') 为 6.9~7.4 (图 11(c)), 低于本体材料的 7.5~8.0, 这主要归因于复杂结构中引入的空气改善了阻抗匹配。图 11(d) 表明, 超结构样品的介电虚部 (ϵ'') 为 2.4~3.1, 高于本体材料的 1.6~2.1, 这是由于复杂表面结构改变了电磁波传播路

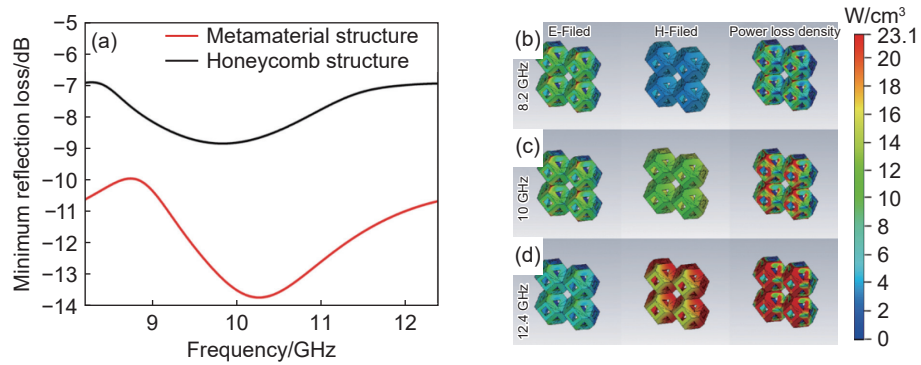


图 10 SiCN 超结构与蜂窝结构的电磁波吸收性能(a), 8.2 GHz 的电场、磁场与能流密度分布(b), 10 GHz 的电场、磁场与能流密度分布(c)和 12.4 GHz 的电场、磁场与能流密度分布(d)

Fig. 10 Properties of SiCN metastructure and honeycomb structure (a) EMW absorption; (b) electric field, magnetic field, and energy flow density distributions at 8.2 GHz; (c) electric field, magnetic field, and energy flow density distributions at 10 GHz; (d) electric field, magnetic field, and energy flow density distributions at 12.4 GHz

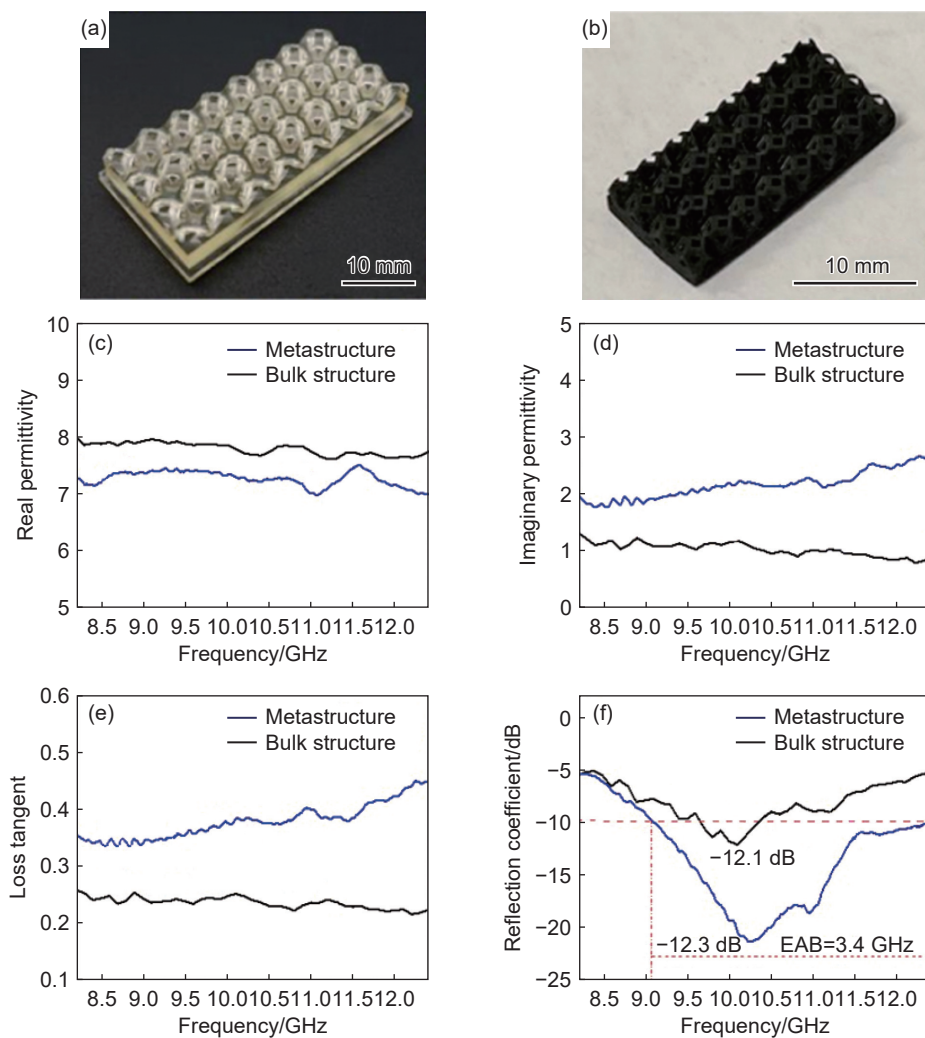


图 11 3D 打印 SiCN 陶瓷超结构样品的电磁性能表征 (a)样品热解前;(b)样品热解后;(c)介电实部;(d)介电虚部;(e)损耗角正切;(f)RC 计算值

Fig. 11 Electromagnetic performance characterization of 3D-printed SiCN ceramic architected samples (a) sample before pyrolysis; (b) sample after pyrolysis; (c) real part of dielectric constant; (d) imaginary part of dielectric constant; (e) loss tangent; (f) calculated RC values

径,增加了多重反射、折射和衍射,从而提升了损耗能力,这一结果与损耗角正切的提高一致(图11(e))。图11(f)显示,超结构样品在10.2 GHz处的最小反射系数(RC_{\min})为-21.3 dB,优于本体样品的-12.1 dB,其EAB达到3.3 GHz(9.1~12.4 GHz),覆盖X波段的79%。由此可见,3D打印的SiCN超结构展现出双重优势:首先,其烧结温度较本体材料降低约100 °C(1000 °C vs. 1100 °C),显著降低了能耗;其次,独特的结构设计有效解决了本体材料因内部损耗不足导致的阻抗失配问题,通过优化阻抗匹配和增强多重反射机制,显著扩展了吸收带宽。通过与近期文献^[32-38]对比(图12),3D打印SiCN陶瓷超结构具有良好的电磁波吸收性能。通过设计超结构可以使材料整体质量较实心结构减轻79.6%,这些优势拓展了3D打印陶瓷超结构在功能材料领域的应用前景。

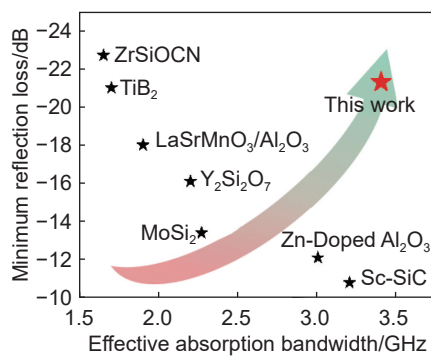


图12 与已报道的陶瓷电磁波吸收材料性能^[32-38]对比
Fig. 12 Performance comparison with reported ceramic electromagnetic wave absorbing materials^[32-38]

3 结论

(1)设计合成了一种可紫外光固化3D打印的聚硅氮烷陶瓷前驱体(UV-PSN),前驱体表现出优异的光固化活性,在15 mW/cm²紫外光下曝光8 s即可实现269 μm的单层固化厚度。同时,硅乙炔基键的引入使陶瓷坯体在热解过程中发生二次交联,显著提高了交联网络密度和热解产率。未交联前驱体的陶瓷产率为36%,而交联后产率提升至47%,陶瓷线性收缩率为35%。

(2)DLP-3D打印制备的SiCN陶瓷超结构展现出优异的吸波性能。在1000 °C热解条件下,与相同厚度的样品相比,超结构样品在X波段的最小反射系数(RC_{\min})达到-21.3 dB,有效吸收带宽(EAB)为3.4 GHz,覆盖整个X波段的85%,对比相同热解条件下的块体陶瓷提升209%,表现出显

著的性能优势。

参考文献:

- [1] LIU Y, GENG W, WANG L, et al. Designing MXene hydrogels for flexible and high-efficiency electromagnetic wave absorption using digital light processing 3D printing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 505: 159489.
- [2] [J] 苏茹月, 王文清, 陈婧祎, 等. 聚合物先驱体转化陶瓷材料3D打印及其电磁波吸收性能[J]. *复合材料学报*, 2025, 42(7): 3552-3570.
SU R Y, WANG W Q, CHEN J Y, et al. 3D printing of precursor derived ceramics and their electromagnetic wave absorption properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2025, 42(7): 3552-3570.
- [3] HANNAN S, ISLAM M T, ALMUTAIRI A F, et al. Wide bandwidth angle- and polarization-insensitive symmetric metamaterial absorber for X and Ku band applications[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 10338.
- [4] HE C, MA C, LI X, et al. Polymer-derived SiOC ceramic lattice with thick struts prepared by digital light processing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101366.
- [5] YANG M, LI J, ZHANG J, et al. DLP-printed SiBOC ceramic components from preceramic polymers based on boric acid[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(15): 116747.
- [6] YANG D, LI H, YANG W, et al. Controllable reduction of absorbance and two-step reaction for 3D-printed SiC ceramics with micron-level periodic structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477: 146915.
- [7] WANG L, WANG N, SHI S, et al. Polysilazane-derived SiCN ceramics-based layerless printing[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55: 102845.
- [8] LU J, SHENG M, GONG H, et al. Lightweight, ultra-broadband SiOC-based triply periodic minimal surface meta-structures for electromagnetic absorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 151056.
- [9] CHEN S, WAN X, LI J, et al. Fabrication of electrical semi-conductive SiCN ceramics by vat photopolymerization[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 165: 123-131.
- [10] YANG X, YAO L, SUN X, et al. Low-temperature DLP 3D printing of low-concentration collagen methacryloyl for the fabrication of durable and bioactive personalized scaffolds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 155650.
- [11] YU S, ZENG T, ZHAO J, et al. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of PDC-SiC/Si₃N₄ composites using selective laser sintering and infiltration

- technology[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 23: 2888-2899.
- [12] XING R, XU G, QU N, et al. 3D printing of liquid-metal-in-ceramic metamaterials for high-efficient microwave absorption[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(31): 2307499.
- [13] GHANEM A F, WILLIAMS R L, ABDEL R M H, et al. Tuning a hydrophilic nanobelt's crystal lattice for interface-tailored nanocompositing with a hydrophobic polymer[J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(21): 7382-7390.
- [14] REN Z, MUJIB S B, SINGH G. High-temperature properties and applications of Si-based polymer-derived ceramics: a review [J] *Materials*, 2021, 14(3): 614.
- [15] QU N, SUN H, SUN Y, et al. 2D/2D coupled MOF/Fe composite metamaterials enable robust ultra-broadband microwave absorption[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 5642.
- [16] HANON M M, GHALY A, ZSIDAI L, et al. Tribological characteristics of digital light processing (DLP) 3D printed graphene/resin composite: influence of graphene presence and process settings[J]. *Materials & Design*, 2022, 218: 110718.
- [17] FENG P, WEI H, XUE J, et al. High-efficiency electromagnetic wave absorption of TiB_2 - SiC_{nws} - $SiOC$ synthesised using PDCs[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43(12): 5207-5213.
- [18] ZHOU R, WANG Y, LIU Z, et al. Digital light processing 3D-printed ceramic metamaterials for electromagnetic wave absorption[J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 122.
- [19] CUI T J. Microwave metamaterials[J]. *National Science Review*, 2018, 5(2): 134-136.
- [20] SARVESTANI H Y, LACELLE T, SOHRABIKASHANI A, et al. 3D-printed polymer-derived ceramics with tunable cellular architectures[J]. *Applied Materials Today*, 2024, 39: 102327.
- [21] SONG Y, LIU P, ZHOU R, et al. $SiBNC_x$ ceramics derived from single source polymeric precursor with controllable carbon structures for highly efficient electromagnetic wave absorption at high temperature[J]. *Carbon*, 2022, 188: 12-24.
- [22] CAI P, GUO L, WANG H, et al. Effects of slurry mixing methods and solid loading on 3D printed silica glass parts based on DLP stereolithography[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 16833-16841.
- [23] HUANG B, LI C, ZHANG Y, et al. Advances in fabrication of ceramic corundum abrasives based on sol-gel process[J]. *Chinese Journal of Aeronautics*, 2021, 34(6): 1-17.
- [24] TIAN C, WU J M, WU Y R, et al. Effect of polystyrene addition on properties of porous Si_3N_4 ceramics fabricated by digital light processing[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(16): 27040-27049.
- [25] CHEN J, WANG Y, PEI X, et al. Preparation and stereolithography of SiC ceramic precursor with high photosensitivity and ceramic yield[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(9): 13066-13072.
- [26] ZHU R, JIN S, XING R, et al. Nanoparticles-doped polymer-derived SiCN ceramic with enhanced mechanical properties and electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2024, 107(6): 4155-4169.
- [27] YU B, ZHENG J, WU J, et al. Preparation of isotropic tensile photosensitive resins for digital light processing 3D printing using orthogonal thiol-ene and thiol-epoxy dual-cured strategies[J]. *Polymer Testing*, 2022, 116: 107767.
- [28] LI Y, MAO Q, LI X, et al. High-fidelity and high-efficiency additive manufacturing using tunable pre-curing digital light processing[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100889.
- [29] XU G, HU K, ZHOU R, et al. DLP-printable hyperbranched polyborosilazane for microwave absorbing $SiBCN(O)$ ceramic metastructure[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 781-790.
- [30] ALAZZAWI M K, BEYOGLU B, HABER R A. A study in a tape casting based stereolithography apparatus: role of layer thickness and casting shear rate[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 64: 1196-1203.
- [31] TONG Y, GUO X, LIU C, et al. Shellular SiCN ceramics with integrated structure and function realizing full electromagnetic wave absorption in the X-band[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44(8): 5055-5067.
- [32] WANG Y, LUO F, WEI P, et al. Enhanced dielectric properties and high-temperature microwave absorption performance of Zn-doped Al_2O_3 ceramic[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2015, 44(7): 2353-2358.
- [33] YANG Z, LUO F, HU Y, et al. Dielectric and microwave absorption properties of $TiAlCo$ ceramic fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8525-8530.
- [34] WANG C, CHEN L, HE H, et al. Nano-SiC-decorated $Y_2Si_2O_7$ ceramic for enhancing electromagnetic waves absorption performance[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(14): 20168-20175.
- [35] TANG S, FAN X, JIA Z, et al. Effect of annealing temperature on the microstructure, dielectric, and microwave absorption performance of precursor blends derived

- ZrSiOCN ceramics[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(1): 2211-2220.
- [36] SONG Z, SUN M, WU L, et al. Dielectric loss behavior and microwaves absorption properties of TiB_2 ceramic[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(4): 046301.
- [37] CHEN D, LIU Y, LUO F, et al. NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramics with frequency dispersion effect and microwave absorption properties in 8.2-12.4 GHz[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(16): 13724-13729.
- [38] WEI H, ZHOU C, FENG P, et al. Rear earth (Re: Sc, Y, and Ce) modified PDCs-SiC ceramics for efficient microwave absorption[J]. *Materials Characterization*,

2022, 190: 112048.

收稿日期: 2025-03-11; 录用日期: 2025-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(52025034, 52473082, 22205182); 中央高校基本科研业务费新进教师启动经费项目(D5000240060)

通讯作者: 邢瑞哲(1993—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为电磁超材料设计与增材制造, 联系地址: 陕西省西安市碑林区友谊西路127号(710072), E-mail: rxing@nwpu.edu.cn; 孔杰(1976—), 男, 博士, 教授, 研究方向为电磁功能材料设计与应用, 联系地址: 陕西省西安市碑林区友谊西路127号(710072), E-mail: kongjie@nwpu.edu.cn

(本文责编: 张琴)