

石墨烯含量对墨水直写 SiC 基复合材料微观结构及性能的影响

李保岩¹, 刘洪军^{1,2}, 任 骏¹, 刘一林¹, 李亚敏^{1,2}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 兰州 730050; 2. 兰州理工大学, 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 为克服陶瓷及其复合材料在复杂结构成型与微观孔隙调控方面的困难, 本工作采用墨水直写结合高温热解方法制备了石墨烯/SiC 基复合材料。石墨烯的含量、分布与取向是影响其性能的关键因素, 因此, 本工作系统探究了石墨烯含量对石墨烯/SiC_p/PCS 浆料打印成形性、挤出丝微观结构、点阵结构热解收缩行为、力学性能与导电性的影响, 为实现结构设计、制备工艺和性能的一体化调控提供保障。结果表明: 随着石墨烯含量增加, 素坯打印精度与结构成形性提高; 石墨烯片层在挤出丝中形成从中心至边缘的梯度取向分布, 点阵结构热解收缩率随石墨烯含量提高而逐渐降低; 当石墨烯/SiC_p 复合粉体中石墨烯含量为 25% 时, 所制备的复合材料综合性能最优, 挤出丝抗拉强度、点阵抗压强度和单根丝电导率分别达到 1.855 MPa、8.65 MPa 和 247.1 S/m, 本工作为开发适用于极端工作环境的多功能轻质陶瓷材料提供了新的工艺方案。

关键词: 3D 打印; 墨水直写; 多孔陶瓷; 碳化硅基复合材料; 石墨烯

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2026)09-2961-13

网络出版时间: 2026-08-19



多孔陶瓷因其轻质、高比表面积以及可调控的孔隙结构, 广泛应用于过滤、催化、吸波与储能等领域^[1-3], 但在复杂结构成形与微观孔隙调控方面仍面临挑战。增材制造技术能够实现零件宏观外形定制与微观结构调控的一体化制备, 为高性能多孔陶瓷的设计制造提供了新的解决方案^[4,5]。其中, 墨水直写工艺(DIW)通过精密挤出陶瓷浆料并按预设路径堆积成形, 可用于制造具有复杂结构与分级孔隙的多孔陶瓷。

研究表明, 用 DIW、熔丝沉积成形(FDM, fused deposition modeling)等基于挤出的增材制造工艺制备复合材料时, 挤出头中的剪切流动会诱导第二相(如纤维、片状颗粒)发生定向重排, 在挤出丝中有序分布, 取向结构, 进而实现对材料性能的有效调控^[6]。Alison 等^[7]结合 DIW 与改性乳液/泡沫模板, 制备出具有可调微结构的多孔陶瓷, 研究表明, 纤维、石墨烯等沿打印方向实现了定向排列, 有效提升了材料的电磁屏蔽性能。Compton 等^[8]通过 DIW 技术制备了碳纤维与硅晶须增强的环氧基复合材

料, 得益于纤维沿打印方向的规则排列, 复合材料实现了远超传统 3D 打印聚合物的高模量。类似地, Lu 等^[9]通过 DIW 技术制备了高取向碳纤维增强 SiC 陶瓷复合材料, 并利用数值模拟研究了纤维取向控制, 使复合材料得到高达 274 MPa 的弯曲强度和 5.82 MPa·m^{1/2} 的断裂韧性; 而 Haney 等^[10]在石墨烯-环氧树脂复合材料的 DIW 工艺中发现, 剪切应力可诱导二维石墨烯纳米片沿打印方向排列, 可将电导率提升 10 倍。在 FDM 工艺方面, Ning 等^[11]在研究碳纤维增强热塑性复合材料时发现, 当打印方向与外部载荷方向一致时, 纤维沿打印路径排列, 材料的刚度与强度均得以提升; Hmeidat 等^[12]研究了短碳纤维增强环氧树脂复合材料在 3D 打印中纤维长度分布与取向分布的演变规律, 通过建立 Weibull 分布模型与复合模型, 成功预测了纤维长度、取向对流变性、打印工艺及材料力学性能的影响。此外, Arunothayan 等^[13]在挤出 3D 打印混凝土中研究了钢纤维的取向分布, 发现较小喷嘴尺寸和较高纤维体积分数可促进纤维沿打印方

收稿日期: 2025-12-08。 修订日期: 2026-01-07。

基金项目: 国家自然科学基金(52062029); 甘肃省自然科学基金(25JRRA094)。

第一作者: 李保岩(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 刘洪军(1974—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-12-08. Revised date: 2026-01-07.

First author: LI Baoyan (1999—), Male, Master candidate.

E-mail: 15612967399@163.com

Correspondent author: LIU Hongjun (1974—), Male, Ph. D., Professor.

E-mail: liuhongjun@lut.edu.cn

向定向排列。因此, 基于挤出的增材制造技术具备调控复合材料内部第二相分布与取向的能力, 这为设计开发新一代高性能多功能复合材料提供了可行方案。

石墨烯/碳化硅(SiC)基复合材料, 结合了前者卓越的导电导热性与后者优异的热稳定性和力学性能, 通过增材制造技术将其构建为多孔陶瓷, 能够在保持材料轻质、耐高温等特性的基础上, 进一步催生导电、电化学、电磁波、催化等功能, 满足新兴领域对多功能多孔材料日益增长的需求。Román-Manso 等^[14]采用 Robocasting 技术(机器人材料挤出)成功制备了石墨烯/SiC 多孔支架, 复合材料沿打印方向的电导率最高可达 611 S/m。Xu 等^[15]则通过 DIW 与液相渗硅工艺, 制备了三维氧化石墨烯-碳纳米管(GO-CNT)协同增韧的 SiC 复合材料, 当 GO 与 CNT 比例为 1:2 时, 材料的弯曲强度与断裂韧性较纯 SiC 分别提升了 40.9%和 34.7%。Xiong 等^[16]基于聚碳硅烷(PCS)前驱体进行 DIW 成型, 研究了 SiC 晶须/颗粒对陶瓷结构与性能的影响, 发现提高 SiC_p/PCS 比例可有效将线性收缩率从 18.2%降低至 8.3%, 并获得 21.3 MPa 的抗拉强度。Wang 等^[16]采用 DIW 结合前驱体浸渍裂解工艺, 制备了短碳纤维增强 SiC 陶瓷基复合材料, 其弯曲强度与断裂韧性分别达到了 212.74 MPa、5.84 MPa·m^{1/2}。本研究团队开展了石墨烯/SiC 基复合材料的 DIW 技术研究: 通过调控浆料组分与流变性能, 制备了适用于墨水直写的稳定、高固相含量的石墨烯/SiC 浆料; 研究了打印参数对石墨烯片取向、网络框架精度以及压缩性能的调控规律; 比较了不同热解工艺对材料导电性与力学性能的影响, 发现预热处理可优化材料的承载能力与导电性^[17–19]。

综上所述, 采用 DIW 工艺制备多孔石墨烯/SiC 基复合材料, 可实现结构设计、制备工艺和性能的一体化调控, 而石墨烯的含量、分布与取向是影响其性能的关键因素。前期研究表明, 在石墨烯/SiC_p/PCS 复合浆料的 DIW 成型中, 石墨烯含量对石墨烯/SiC 基复合材料性能具有明显影响, 有必要进一步分析其微观结构特征及其对性能的影响机制^[19]。因此, 本工作研究了石墨烯含量对石墨烯/SiC_p/PCS 浆料的 DIW 打印成形性, 分析了石墨烯在挤出丝中的取向分布行为, 阐明石墨烯/SiC 基复合材料的微观结构演变及其对力学、导电性能的影响, 为 DIW 工艺制备多孔石墨烯/SiC 基复合材料的性能调控提供理论与工艺依据。

1 实验

1.1 石墨烯/SiC_p/PCS 浆料制备

以 SiC 粉末(SiC_p, 平均粒径 3.2 μm, 潍坊华荣陶瓷材料有限公司)和石墨烯粉(平均粒径 8 μm, 堆积密度 0.08~0.13 g/mL, 片层厚度 1~3 层, 厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司)为浆料固相, 以 PCS(摩尔质量约 1500 g/mol, 苏州赛力菲陶纤有限公司)在正己烷和四甲基氢氧化铵(TMAH)混合液中溶解后的溶液作为浆料液相。按照文献[20,21]中的方法制备石墨烯含量分别为 15%(体积分数)、20%、25%的石墨烯/SiC_p 复合粉, 和浆料液相混合制备出 3 种石墨烯/SiC_p/PCS 浆料。浆料成分中, 石墨烯/SiC_p 复合粉、PCS 和 TMAH 的质量分别为 5.00、5.00 g 和 0.15 g。正己烷初始含量为 10 mL, 室温下在空气中磁力搅拌 4 h^[22], 部分正己烷挥发, 获得适于 DIW 打印的浆料。在后文中, 分别将以 15%、20%、25% 的石墨烯/SiC_p 复合粉制备得到的石墨烯/SiC_p/PCS 浆料命名为样品 15G、样品 20G、样品 25G。图 1 分别为石墨烯、SiC_p、石墨烯/SiC_p 复合粉的微观形貌和可打印的石墨烯/SiC_p/PCS 浆料。

1.2 石墨烯/SiC 基复合材料制备

图 2 为石墨烯/SiC 基复合材料制备过程。由图 2a 和图 2b 可见, 石墨烯/SiC_p/PCS 浆料装入料筒, 在挤出力作用下从挤出头流出。挤出头根据 G 代码沿预设轨迹运动, 逐层堆积形成素坯。工艺参数: 挤出头直径 0.55 mm, 打印层厚为 0.48 mm, 打印速率为 6 mm/s。由图 2c 可见, 每层 13 根丝, 共 12 层。素坯示例见图 2d。素坯热解工艺分为 2 阶段: 第 1 阶段将素坯在空气气氛中 400 °C 保温 2 h, 炉冷得到预热处理试样(图 2e); 第 2 阶段将预热处理试样在 N₂ 气氛中 1200 °C 保温 2 h, 炉冷得到石墨烯/SiC 基复合材料试样(图 2f)。

1.3 样品表征

将单根挤出丝与点阵结构试样在素坯及热解样品分别用环氧树脂镶嵌后打磨, 测量尺寸并计算收缩率。对石墨烯/SiC 基复合材料挤出丝进行拉伸强度测试, 将热解后的 5 根挤出丝用环氧树脂固定在自制的拉伸模具中(图 3a), 保证 5 根丝在同一竖直面内, 在电子万能试验机(INSTRON 5982)上以 0.1 mm/min 的位移速率进行拉伸实验(图 3b), 根据挤出丝的实际总截面积计算其拉伸强度。针对图 2f 所示试样, 用电子万能试验机(UTM4304, 深圳三思纵横科技股份有限公司)在 0.2 mm/min 的位移

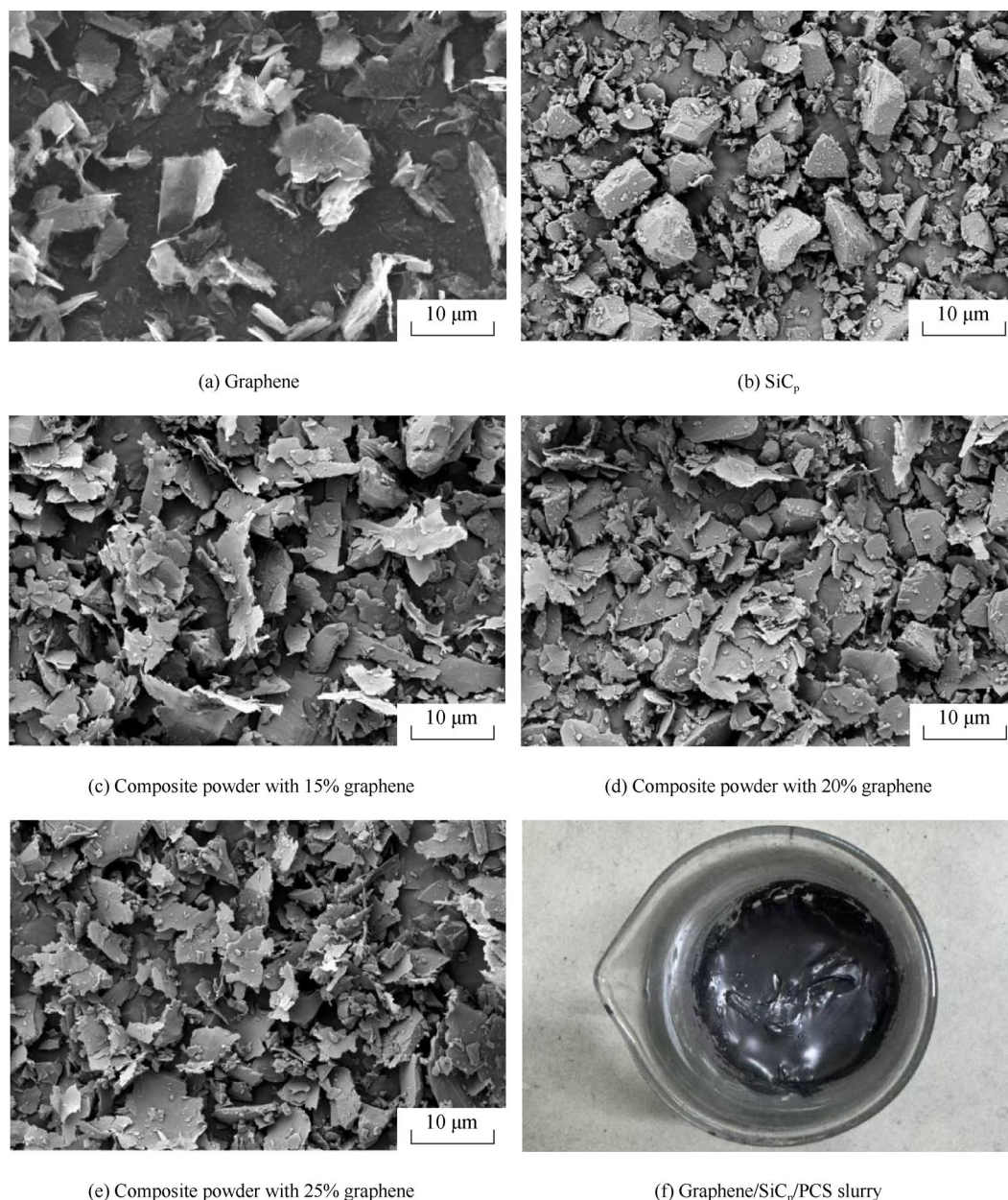


图 1 石墨烯、SiC_p、石墨烯/SiC_p 复合粉的微观形貌和石墨烯/SiC_p/PCS 浆料
Fig. 1 Morphology of graphene, SiC_p, graphene/SiC_p composite powder and graphene/SiC_p/PCS slurry

速率下进行石墨烯/SiC 基复合材料点阵结构的压缩实验, 根据试样最大轮廓面积计算其压缩强度。挤出丝拉伸强度和点阵结构压缩强度的结果均取 3 次测试平均值。采用图像分析法测量试样热解前后 X、Z 两个方向的尺寸变化, 根据式(1)计算收缩率。

$$\text{Shrinkage}(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \quad (1)$$

式中: L_1 为素坯长度; L_2 为热解之后长度。

采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta FEG-450, 美国) 观察挤出丝断面微观结构。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruker D8 Advance) 分析石墨烯

/SiC 基复合材料的物相, 发射靶为 Cu K α 射线(λ), 扫描速率为 10°/min, 扫描角度(2θ)为 20°~80°。采用拉曼光谱仪 (Horiba LabRAM HR Evolution) 对石墨烯/SiC 基复合材料进行拉曼光谱分析, 扫描范围 100~3000 cm⁻¹, 功率 10 mW, 激光器波长 532 nm。用 LCR 测试仪 (HIOKI IM3533, 日本) 测量复合材料挤出丝电阻值, 根据式(2)计算电导率 σ 。

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (2)$$

式中: L 为挤出丝上测量长度(m); R 为电阻值(Ω); S 为挤出丝截面积(m²)。

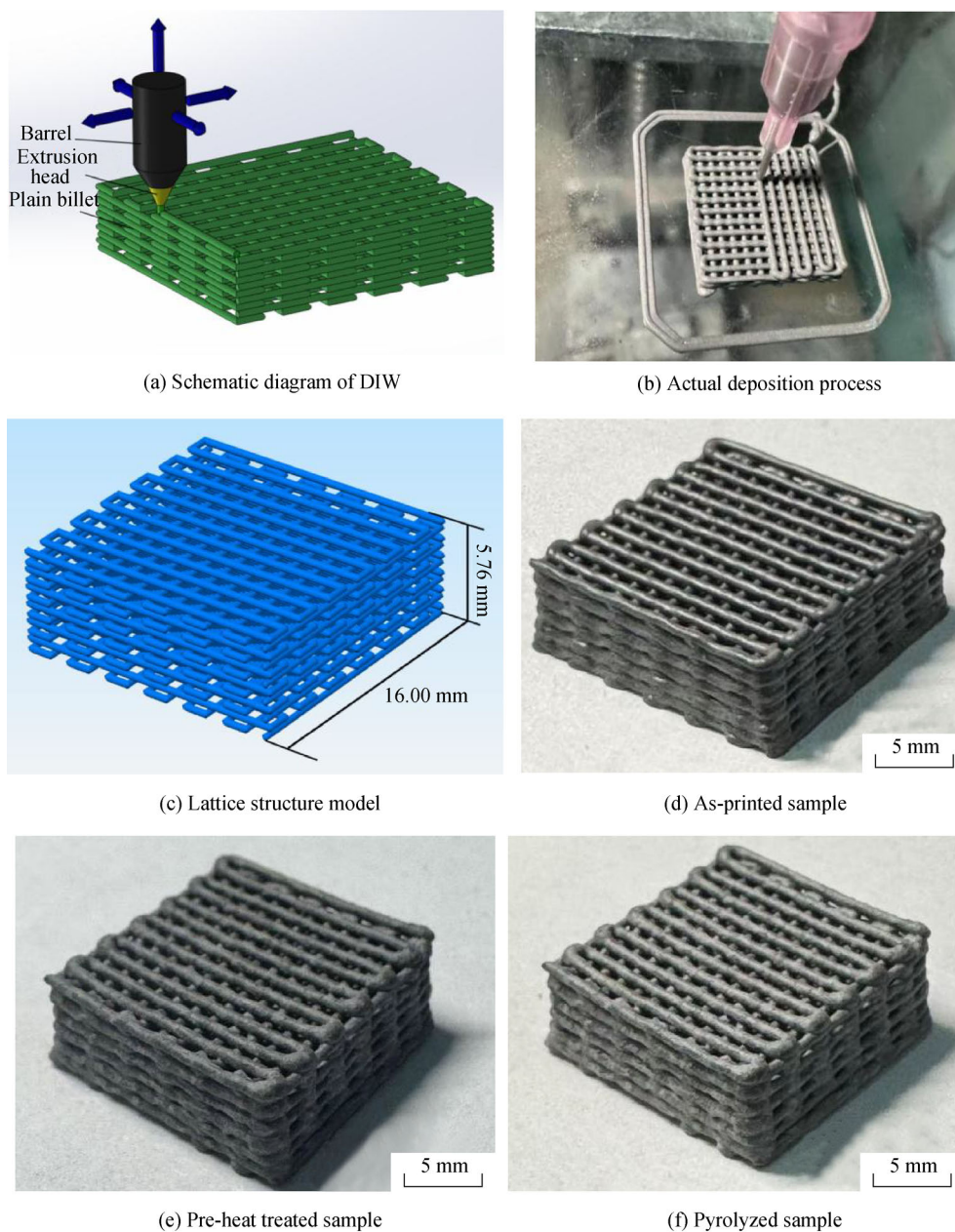


图2 石墨烯/SiC 基复合材料制备过程

Fig. 2 Preparation process of graphene/SiC-based composite

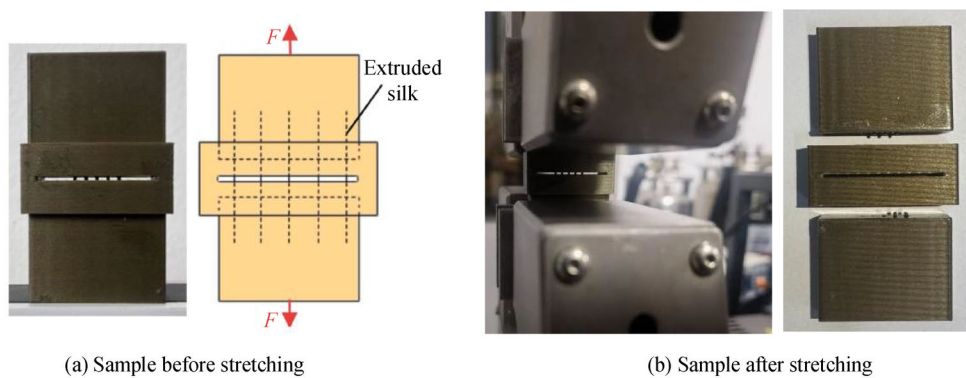


图3 挤出丝的拉伸强度测试方法

Fig. 3 Testing method for tensile strength of filaments

2 结果与讨论

2.1 浆料的 DIW 打印成形性

单丝挤出实验中的挤出丝取样于浆料刚离开挤出口但尚未沉积于基板前的阶段。为评估浆料用于 DIW 打印所必需的成形能力, 通过单丝挤出、单层打印与点阵结构打印实验, 对 3 种石墨烯/SiC_p/PCS 复合浆料进行了评估, 结果见图 4。由图 4a~图 4c 可见, 3 种浆料均表现出良好的挤出成形能力。在

沉积到基板上后, 挤出丝连续、均匀, 表面轮廓清晰, 无断丝或堆积情况, 且与基板结合牢固无拖行。由图 4d 可见, 沉积在基板上的挤出丝俯视线宽均大于单丝直径。样品 15G、样品 20G、样品 25G 的挤出丝线宽增幅分别为 0.101、0.061 mm 与 0.022 mm, 呈现出明显的石墨烯含量相关性。挤出丝在沉积过程中会受到来自上方挤出头及后续浆料的持续挤压。此挤压力与重力共同促使挤出丝横向铺展, 导致线宽增加。随着石墨烯含量增加, 挤出丝抵抗挤

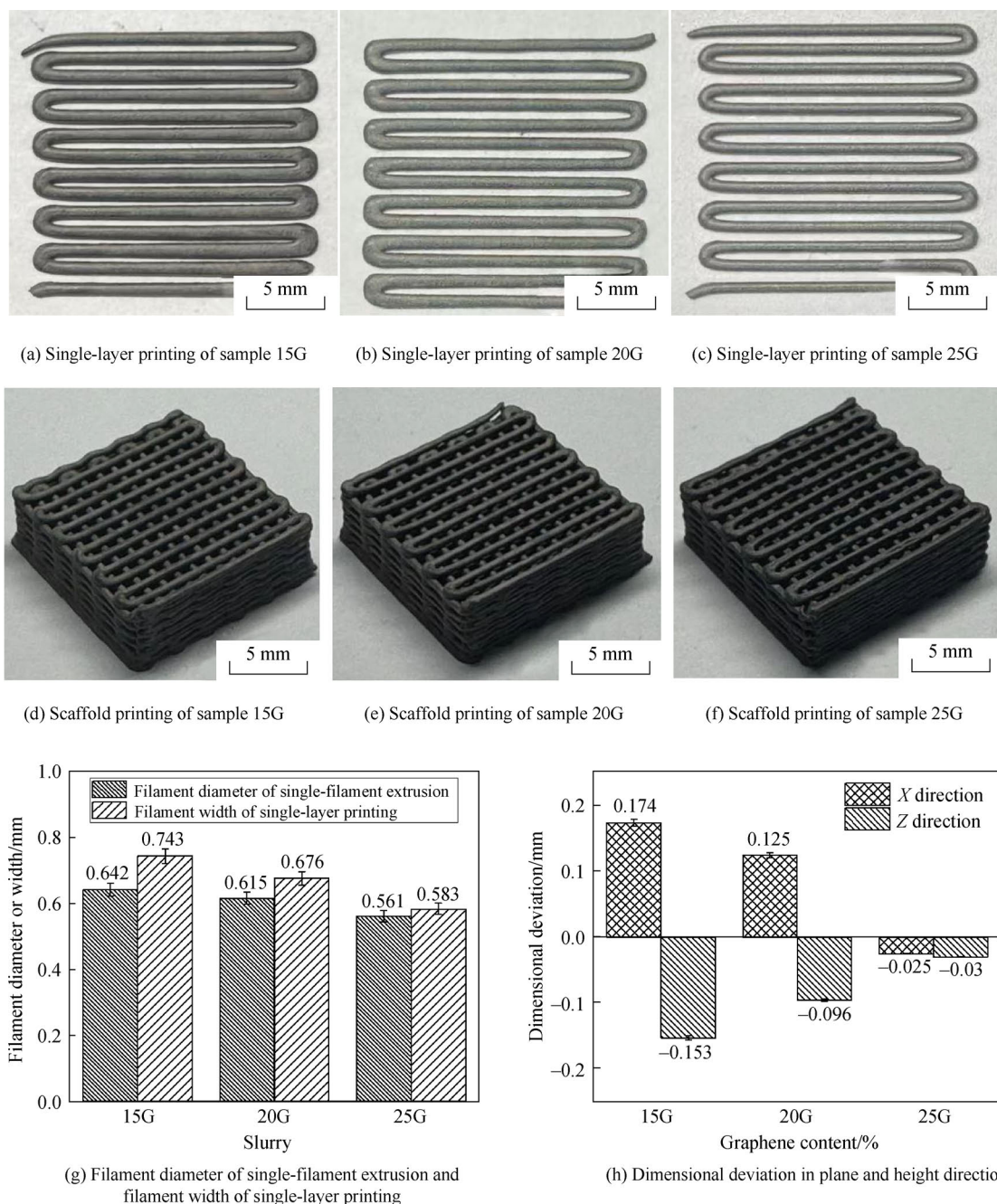


图 4 不同浆料的单丝挤出、单层打印和点阵结构打印实验

Fig. 4 Single-filament extrusion, single-layer printing and scaffold printing experiments with different slurries

压与重力形变的能力增强;另外,挤出丝模口胀大效应受到抑制且挤出流量有所降低。因此,提升浆料中石墨烯含量能够抑制挤出丝铺展形变,减小线宽,使其更接近挤出口直径,有助于高精度打印。

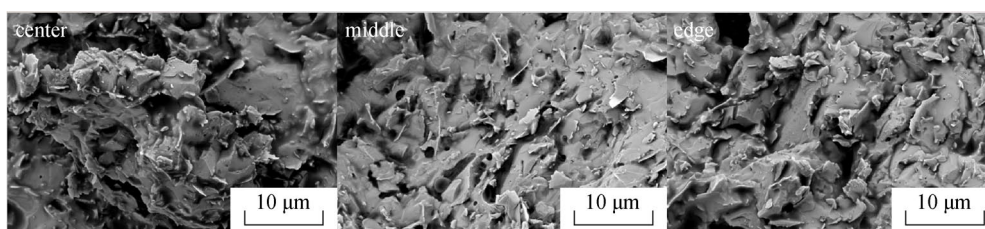
点阵结构打印可反映出浆料在构建立体框架结构时的成形能力,结果见图 4d~图 4f。结果表明,3 种浆料均能成功构建多层堆叠的直线框架素坯,无整体性坍塌或失稳。由图 4g 可见,样品 15G、样品 20G、样品 25G 浆料的挤出丝直径逐渐减小。在挤出过程中,石墨烯含量高的浆料能够更有效地抵抗剪切变形,浆料通过挤出头时的表观黏度更高,导致实际挤出的体积流量略有降低。一般黏弹性流体离开挤出口后,会因法向应力差而产生模口胀大现象。3 种浆料均发生了胀大现象,其丝径均大于挤出口直径(0.55 mm)。然而,在石墨烯/SiCp/PCS 复合浆料体系中,石墨烯提供了类似骨架支撑的作用,抑制了这种胀大现象。浆料中石墨烯越多,网络结构越强,模口胀大程度越小。因此,挤出丝直径随石墨烯含量增加而减小,是挤出流量减少和模口胀大被抑制的综合结果。

打印平面和高度方向的尺寸精度计算结果见图

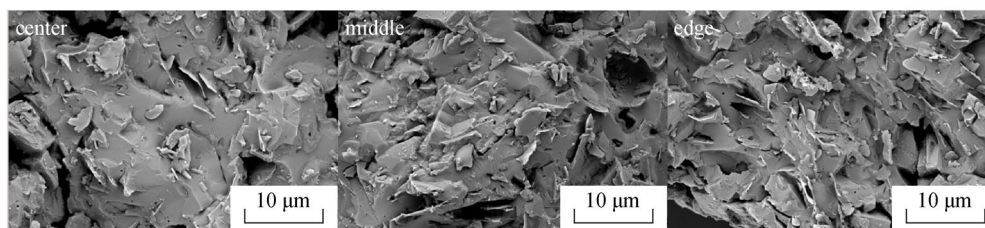
4h。由图 4h 可见,3 种浆料所打印的挤出丝间距与试样高度,与设计值吻合度较高,3 种浆料的屈服应力足以抵抗自重压缩或蠕变引发的结构变形,石墨烯含量对点阵框架结构尺寸精度影响不大。不过在结构最外层尤其是 U 形弯区域,可观察到因浆料屈服强度差异导致的形貌区别,其中,点阵结构打印可反映出浆料在构建立体框架结构时的成形能力,实验结果见图 4d~图 4f。结果表明,3 种浆料均能成功构建多层堆叠的直线框架素坯,无整体性坍塌或失稳。样品 15G 浆料在 U 形弯区域的堆积现象比较明显。综合来看,石墨烯对点阵结构的宏观尺寸影响甚微,但适量提高石墨烯含量,可提升挤出丝在悬跨段的抗挠曲能力,保证点阵结构的打印保真度。然而,当采用体积分数超过 25% 的复合粉体时,浆料在搅拌分散过程中阻力剧增,难以获得组分均一、挤出流畅的稳定浆料。

2.2 石墨烯/SiCp/PCS 素坯的微观结构

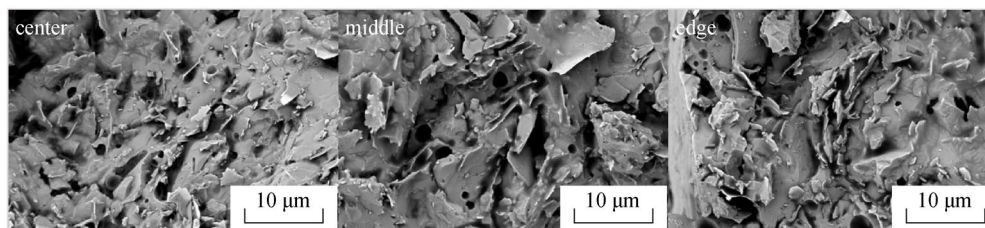
对石墨烯/SiCp/PCS 素坯中的挤出丝断面进行 SEM 分析,结果见图 5。由图 5 可见,浆料经过挤出沉积后,石墨烯片层均在 SiCp/PCS 基体中形成了一定取向性,这一现象与剪切流场诱导片状填料取



(a) Distribution of graphene sheets in different regions of sample 15G



(b) Distribution of graphene sheets in different regions of sample 20G



(c) Distribution of graphene sheets in different regions of sample 25G

图 5 石墨烯/SiCp/PCS 素坯中挤出丝断面不同区域的微观结构

Fig. 5 Microstructure of different regions on the cross-section of filaments in graphene/SiCp/PCS green bodies

向排列的典型行为一致^[23-24], 且在高固含量浆料的挤出增材制造过程中尤为显著。在中心区域, 石墨烯片层取向多与断面垂直, 呈现相对随机、无序的排列状态。在中间区域, 石墨烯片层沿挤出方向的排列有序度较中心区域提升, 仍有少量部分倾斜和随机分布的片层。边缘区域的石墨烯片取向性最为明显, 片层呈高度有序排列, 其平面几乎都平行于挤出方向, 片层之间形成近乎平行的层状结构。随着石墨烯含量的增加, 浆料中石墨烯片密度相应提高, 使得片层在流场中更易相互牵制与协同运动, 促进了石墨烯片在挤出丝中的协同取向排列。在样品 20G 和样品 25G 的挤出丝中, 由中心随机分布向边缘高度有序排列的取向梯度特征, 比样品 15G 的挤出丝更明显。然而, 当石墨烯含量较高(25G)时, 过高的片层密度易造成局部片层团簇, 挤出丝微观结构的均匀性受到一定影响。

这种石墨烯片层的取向梯度分布主要源于浆料在挤出口内经历的非均匀剪切流场, 其机制见图 6。由图 6 可见, 挤出口内浆料挤出类似管流, 其剪切速率从中心到边缘呈抛物线分布。在中心轴线附近, 剪切速率很小, 作用于石墨烯片上的取向力矩很弱, 石墨烯片层基本保持其随机分布的初始状态。在靠近挤出口壁的边缘区域, 剪切速率极高, 迫使石墨烯片层沿着流线方向进行偏转和重排, 形成高度有序的层状结构。中间区域是上述 2 种状态的过渡区, 其微观结构也呈现出从随机到高度取向的中间状态。石墨烯含量对浆料屈服强度和挤出流变性都有一定的影响, 从而影响其随流场发生取向变化的

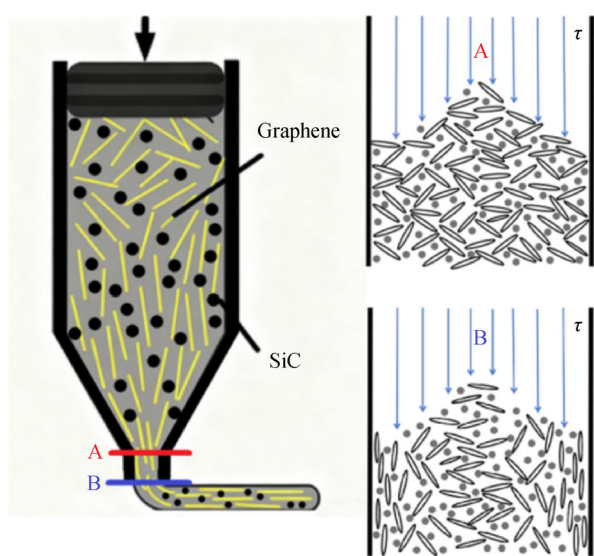


图 6 石墨烯/SiC_p/PCS 浆料挤出过程石墨烯取向示意图
Fig. 6 Schematic diagram of graphene orientation during extrusion of draphene/SiC_p/PCS

过程。当石墨烯含量较低时, 稀疏的片层间相互作用较弱, 取向结构程度较低。随着含量增加, 片层间相互作用增强, 使其在流场中更易相互牵动, 使得挤出丝中取向梯度变得明显。

2.3 石墨烯/SiC 基复合材料的热解收缩和微观结构

石墨烯/SiC_p/PCS 素坯经热解后获得点阵结构石墨烯/SiC 基复合材料, 在这一过程中 PCS 陶瓷化, 材料经历宏观收缩与微观结构演变^[21]。图 7 呈现了石墨烯含量对热解后点阵结构收缩率的影响。由图 7 可见, 多孔复合材料的收缩率随石墨烯含量的增加而逐步减小, 打印平面方向与高度方向的收缩率存在各向异性。PCS 在高温下发生裂解反应, 有机组分的分解与小分子气体的释放导致质量损失与体积收缩, 这是聚合物先驱体转化法制备陶瓷材料的典型特征^[25]。同时, 在高温下, SiC 颗粒表面活化, 与 PCS 热解产物以及其他 SiC 颗粒发生键联与熔接, 这一过程也促使材料体积收缩。石墨烯作为增强相, 对复合材料的热解收缩具有一定的抑制作用。当石墨烯含量较低(15G)时, 石墨烯片的网络结构对微观结构的支撑作用有限, 复合材料收缩阻力较小, 收缩率较高。当石墨烯含量增加, 石墨烯片层的支撑网络对基体收缩的限制作用也随之增强, 使收缩率逐渐降低。收缩率各向异性主要源于 DIW 工艺自身的微观结构取向。热解过程中, 沿挤出丝轴线的收缩受到更多约束, 而径向的收缩较大, 但是径向尺寸远远小于轴向长度, 因此主要体现为轴向收缩。打印高度方向的收缩叠加了层间结合界面与挤出丝的堆积效应。层间界面区域往往存在较多孔隙与未充分结合的薄弱区, 在热解过程中易产生较大收缩, 这种层间效应对各向异性收缩有重要贡献^[26]。

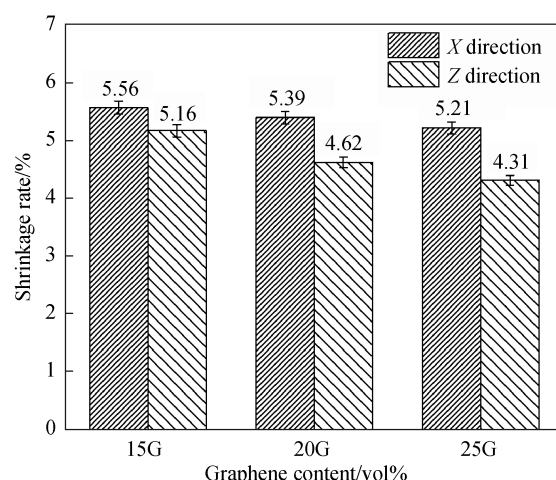


图 7 石墨烯含量对热解后点阵结构收缩率的影响
Fig. 7 Effect of graphene content on the shrinkage rate of the scaffolds after pyrolysis

图 8 为石墨烯/SiC 基复合材料的微观结构。由图 8a~图 8c 可见,热解后基体主要由添加的 SiC_p 和 PCS 转化得到的包含 β -SiC、游离 C 及少量 SiO₂ 的 SiC_xO_y 复合陶瓷相构成^[21],后者作为关键的黏结相将石墨烯和 SiC_p 熔接成具有一定强度的整体复合材料。对比图 5 可以看出,热解过程中,挤出丝内部形成多孔结构,石墨烯片层得到很好保留,热解前的径向取向梯度特征也几乎未发生变化,但片层间由 PCS 热解产物填充,形成机械嵌

合或弱化学结合界面结合。孔隙分布与素坯中取向梯度特征有关,在中心区域形成不规则孔隙,而在石墨烯高度取向的边缘区域,孔隙沿石墨烯片层方向分布,呈现一定的取向性。提高石墨烯含量,能部分限制 PCS 热解气体的快速逸出与体积的剧烈收缩,有助于形成数量较多但尺寸均匀的中等孔隙,取向度更高的石墨烯片层引导孔隙沿挤出方向定向排列,在边缘区域的层状孔隙范围更大。

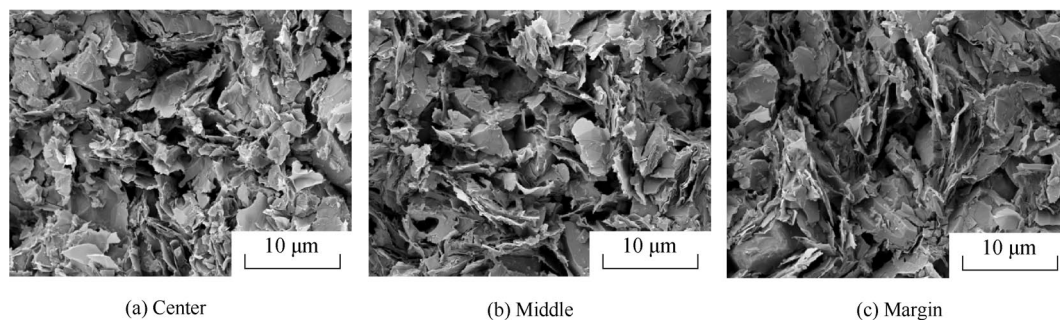


图 8 石墨烯/SiC 基复合材料的微观结构
Fig. 8 Microstructure of graphene/SiC-based composites

图 9 为石墨烯/SiC 基复合材料的 XRD 和拉曼光谱分析结果。由图 9a 可见,石墨烯/SiC 基复合材料由多种晶相构成,主要来源于石墨烯、SiC_p 以及 PCS 热解产物。在 35.6°、38.1°、60.0°等处的衍射峰对应于 α -SiC 相,来源于浆料中的 SiC_p。计算表明,3 种复合材料中 α -SiC 的结晶度分别为 89.1%、88.67%和 91.14%,因此石墨烯含量对 SiC_p 自身的结晶度几乎无影响,其波动可能源于颗粒分布的微观均匀性差异。在 35.6°、60.0°、71.8°等处的衍射峰对应于 β -SiC 相,其为 PCS 热解生成的主要产物。3 种复合材料的 β -SiC 结晶度分别达到 99.14%、98.94%和 99.06%,表明 PCS 在热解过程中已充分

转化为结晶良好的 SiC,且石墨烯含量对其晶化过程几乎无影响。随着石墨烯含量的增加,在 26.5°附近的特征衍射峰强度逐渐增强,其主要原因在于石墨烯总量的增加。该峰位的强度变化常被用于半定量分析石墨烯基复合材料中石墨烯的相对含量^[27]。因此,从 XRD 分析可知,PCS 转化成高结晶度 β -SiC 并与 α -SiC 颗粒共同构成复合材料基体。由图 9b 可见,3 种材料均在~1350 cm⁻¹ 和~1580 cm⁻¹ 观测到清晰的特征峰,分别对应于石墨烯的 D 峰和 G 峰,证实石墨烯结构基本完好保留。15G、20G 和 25G 的 I_D/I_G 值分别为 1.33、1.25 和 1.22,反映出浆料中石墨烯含量越高,复合材料中石墨烯的平均

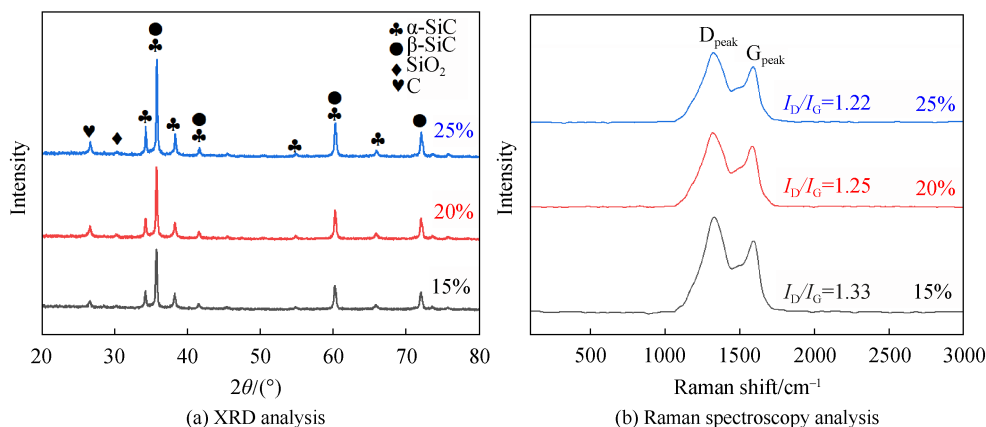


图 9 石墨烯/SiC 基复合材料的 XRD 和拉曼光谱分析结果
Fig. 9 XRD and Raman spectroscopy analysis of graphene/SiC-based composites

缺陷密度越小。热解过程中, PCS 分解产生气体并发生收缩, 对嵌入的石墨烯片层产生复杂的应力作用。石墨烯含量降低时, 石墨烯片层之间的支撑网络结构较弱, 更易在不均匀收缩应力作用下发生弯曲和褶皱, 从而引入大量晶格缺陷, 导致高 I_D/I_G 值。反之, 石墨烯含量高的样品, 片层数量多且高度取向的石墨烯网络结构能够协同承载并分散收缩应力, 具有更高的结构完整度和更低的 I_D/I_G 值。

2.4 石墨烯/SiC 基复合材料的力学性能

石墨烯/SiC 基复合材料挤出丝的拉伸实验结果见图 10。由图 10a 可见, 典型载荷-位移曲线特征为载荷达到峰值后迅速下降, 且无明显屈服平台, 表明断裂行为属于脆性断裂。施加载荷后, 微观结构中高度取向的石墨烯片层与陶瓷基体协同弹性变形。随着载荷增加到承载极限, 局部应力集中位置

(如片层末端、界面结合薄弱处)的基体开裂, 同时石墨烯片会从基体中拔出或断裂, 导致微小的局部应力松弛, 随后载荷由周围材料重新承担, 在宏观曲线上便表现为峰值附近的波动。在拉伸载荷下, 石墨烯片在应力的分担和传递中起到了重要作用, 能够有效桥接裂纹, 阻碍其快速扩展。尤其是取向分布的石墨烯片垂直于拉伸方向, 迫使裂纹偏转或分岔, 消耗大量断裂能, 这一增强机制与纤维增强陶瓷基复合材料中的裂纹偏转与桥联行为类似^[28]。相较于陶瓷基体, 石墨烯片的拔出或断裂过程耗能显著, 因此, 石墨烯含量越高, 挤出丝在断裂过程中吸收的能量就越多, 其拉伸强度也相应提高(图 10b)。研究表明, 石墨烯的增强效果与其在基体中的分散状态、界面结合强度及取向结构密切相关^[29]。

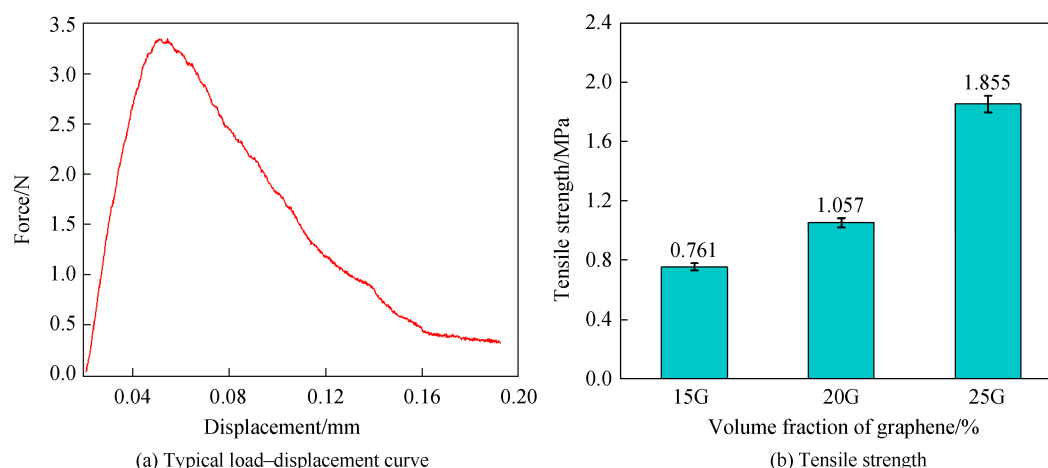


图 10 石墨烯/SiC 基复合材料挤出丝的拉伸实验结果

Fig. 10 Tensile test results of filaments of graphene/SiC-based composites

挤出丝拉伸断口形貌见图 11。由图 11 可见, 挤出丝边缘区域最能体现石墨烯取向在拉伸断裂中的作用, 随着石墨烯含量的增加, 断口上石墨烯片层数量明显增多。断口均呈现典型的陶瓷基体脆性解理断裂特征, 断口上可清晰可见大量垂直于断裂面的石墨烯片层, 这些片层被包裹在陶瓷基体中, 但大部分片层与陶瓷基体的断裂面并不重合。这一现象说明, 在断裂过程中, 石墨烯片层主要发生了从基体中拔出与自身断裂。部分区域的狭长孔洞或沟槽即为石墨烯拔出后留下的痕迹。因此, 嵌入陶瓷基体中的石墨烯片, 尤其是垂直于断口方向的片层, 在陶瓷基体的裂纹扩展中, 可以阻碍裂纹前进, 额外消耗断裂能。跨越断裂面两侧的石墨烯片能够产生桥联作用, 最终通过拔出或断裂的方式失效。因此, 复合材料的拉伸断裂是陶瓷基体的脆性解理

与石墨烯的拔出/断裂共同构成的混合失效模式。

点阵结构试样的压缩实验结果见图 12。图 12a 的典型载荷-位移曲线呈现出渐进式上升到峰值后迅速下降的特征。在初始线弹性阶段后, 最薄弱的节点或挤出丝首先发生局部开裂(图 13a)。但局部单元的破坏并不会立即导致整体失稳, 载荷得以传递至邻近单元, 使曲线继续攀升^[18]。每次局部断裂都会引起一次微小的载荷释放与再分配, 表现为曲线上升段中反复出现的锯齿状波动。当累积损伤达到临界点, 主裂纹沿加载方向贯通(图 13b), 曲线在达到峰值后急剧下降。点阵结构的压缩强度随石墨烯含量增加而提高, 说明石墨烯在宏观框架的压缩承载中具有重要作用。石墨烯片层通过拔出、断裂等方式耗散能量, 使整体结构在失效前吸收更多能量。石墨烯的取向结构和其赋予挤出丝的更高抗拉强

度,可以反映在挤出丝自身的抗压/抗弯刚度和相邻层节点连接强度上,因此,石墨烯含量更高的材料在整体上能承受更高的压缩载荷。石墨烯含量较高(25G)时,复合材料中石墨烯片出现团聚现象,将产生更多的应力集中和承力薄弱区域,因此石墨烯对

抗压度的提升作用有所削弱: 25G 比 20G 的提高幅度为 14%, 而 20G 比 15G 的提高幅度为 58%, 这与纳米填料增强复合材料中普遍存在的团聚效应一致: 当填料含量超过最佳值时, 因分散性下降和应力集中加剧, 力学性能提升效率往往降低^[30]。

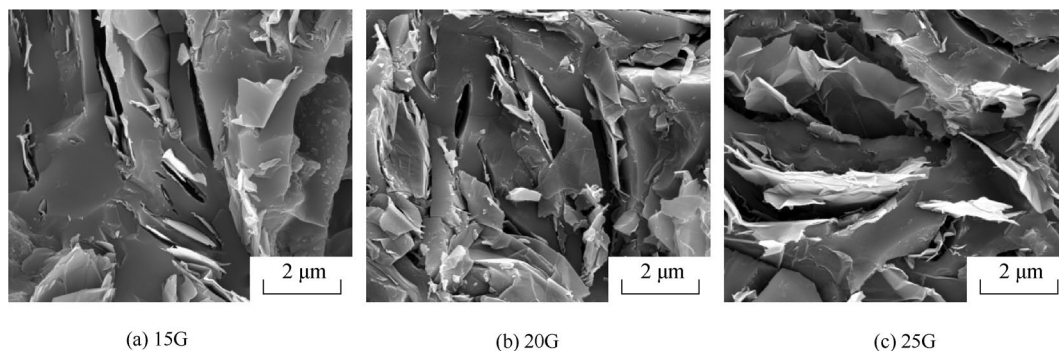


图 11 挤出丝拉伸断口形貌
Fig. 11 Tensile fracture morphology of filaments

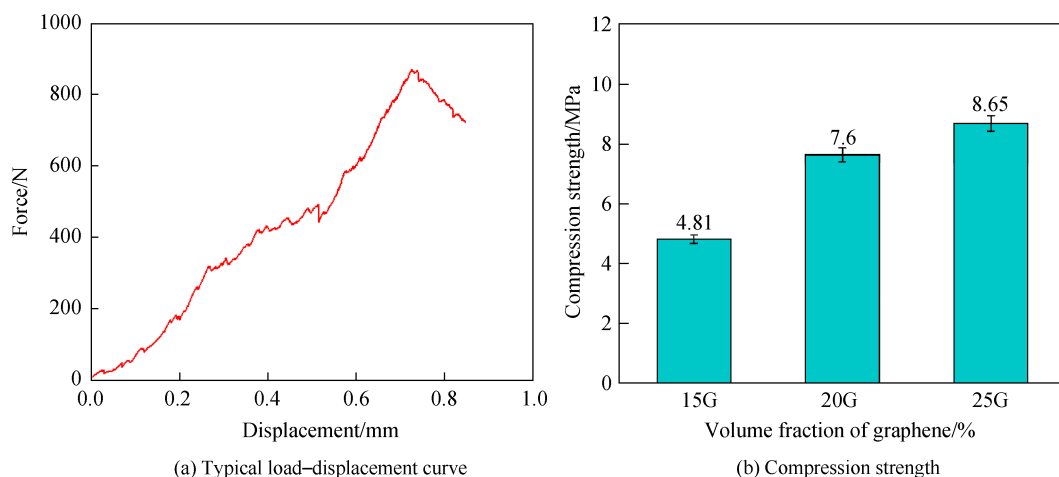
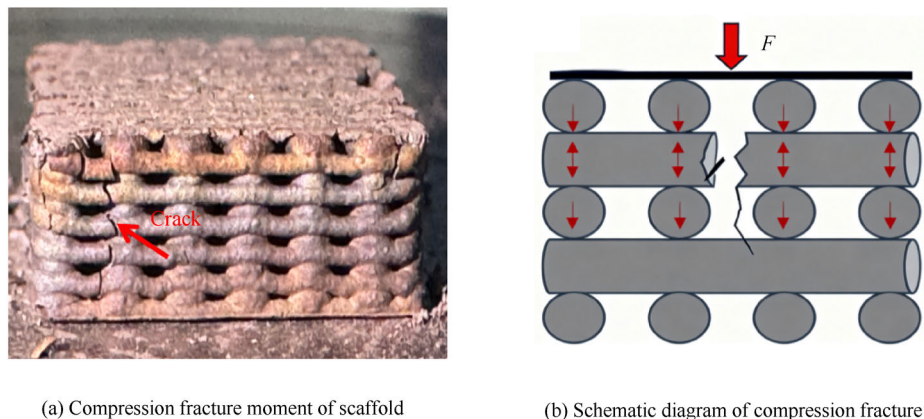


图 12 石墨烯/SiC 基复合材料点阵结构的压缩实验结果
Fig. 12 Compression test results of scaffolds of graphene/SiC-based composites



(a) Compression fracture moment of scaffold (b) Schematic diagram of compression fracture

图 13 石墨烯/SiC 基复合材料点阵结构的压缩失效过程
Fig. 13 Compression failure process of scaffolds of graphene/SiC-based composites

2.5 石墨烯/SiC 基复合材料的电导率

石墨烯/SiC 基复合材料单根丝试样的电导率测试结果见图 14, 由图 14 可见, 复合材料的电导率对石墨烯含量有着极强的依赖性。采用样品 15G 浆料时, 电导率仅为 7.9 S/m; 采用样品 20G 浆料时, 电导率跃升至 57.6 S/m, 提升近 1 个数量级; 当采用样品 25G 浆料时, 电导率进一步剧增至 247.1 S/m。这组数据显示出 SiC 基复合材料从近绝缘态向导电态的转变行为以及石墨烯在构建导电通路中的决定性作用。

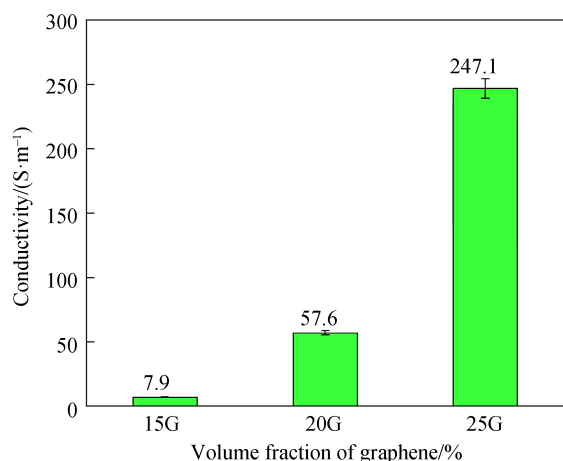


图 14 石墨烯/SiC 基复合材料单根丝的电导率

Fig. 14 Conductivity of scaffolds of graphene/SiC-based composites

XRD 分析证实 PCS 热解主要生成 β -SiC。 β -SiC 的带隙(约 2.4 eV)低于 α -SiC(约 3.0 eV), 其电子迁移率更高[约 $800 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$], 禁带宽度更窄, 本征电阻率相对更低, 因而具有更优的导电特性。更重要的是, 热解过程中生成的游离无定形碳团簇, 与 β -SiC、石墨烯三者共同构建了混合导电通道, 降低了复合材料的整体电阻。石墨烯含量较低(15G)时, 石墨烯片层分散于 SiC 陶瓷基体中, 数量有限且片层间隔较大, 此时电导率较低, 导电行为主要受 SiC 基体及界面控制。当石墨烯含量超过某个临界阈值时, 石墨烯片层在空间上相互接近并部分接触, 开始形成局部连通的导电网络, 电导率出现跨越式提升。石墨烯含量进一步提升(25G), 石墨烯数量显著增多, 片层间距进一步减小, 大量石墨烯片层在基体中接触, 形成较为充分的导电网络, 电导率大大提高。此外, DIW 挤出过程诱导的石墨烯片层沿挤出方向取向排列的微观结构, 进一步促进了导电通路的构建, 因为取向排列有助于减少片层间的接触电阻并形成沿特定方向的优先导电路径^[31]。因此,

在样品 25G 浆料制备的复合材料中, 高度取向、低缺陷的石墨烯形成了良好的导电骨架, 并与 β -SiC 及游离碳共同构成混合导电体系, 从而获得了 247.1 S/m 的优异电导率, 较样品 15G 浆料制备的复合材料试样提升超过 30 倍。

3 结论

1) 利用 DIW 工艺可以实现石墨烯/SiC_p/PCS 复合浆料的点阵网络结构素坯的制备。随着石墨烯含量的增加, 挤出丝的胀大行为与悬跨段的挠曲变形均得到抑制, 浆料的打印成型能力逐渐提高, 素坯的打印精度与结构保真度得到提升。

2) 在 DIW 打印过程中, 石墨烯片层在挤出丝中会沿挤出方向取向排列, 形成从中心到边缘的取向梯度结构, 且含量越高取向分布特征越显著。在热解过程中石墨烯及其特定的分布形态可以有效约束点阵网络结构的收缩, 点阵结构收缩率随石墨烯含量增加而逐渐降低。

3) 石墨烯通过构建梯度取向分布、增强界面结合以及发挥裂纹桥联作用, 提高了复合材料强度; 同时, 其与 PCS 热解产物(β -SiC、游离碳等)共同构成导电通路, 大幅提高了多孔 SiC 基复合材料的导电性。当石墨烯/SiC_p 复合粉体中石墨烯含量为 25% 时, 挤出丝的拉伸强度和点阵结构的压缩强度均为最高分别为 1.855 MPa 和 8.65 MPa, 并且单根丝的电导率达 247.1 S/m。

4) 基于 DIW 技术和高温热解工艺, 可成功制备出多孔导电石墨烯/SiC 基复合材料。石墨烯能够有效调控多孔结构成形性、力学性能与导电功能, 为适用于极端环境应用的多功能轻质陶瓷材料开发提供了可行的材料体系与技术路径。

参考文献:

- [1] AKHTAR F, ANDERSSON L, OGUNWUMI S, et al. Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(7): 1643–1666.
- [2] COMPTON O C, KIM S, PIERRE C, et al. Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers[J]. Adv Mater, 2010, 22(42): 4759–4763.
- [3] HWA L C, RAJOO S, NOOR A M, et al. Recent advances in 3D printing of porous ceramics: A review[J]. Curr Opin Solid State Mater Sci, 2017, 21(6): 323–347.
- [4] PENG E, ZHANG D W, DING J. Ceramic robocasting: Recent achievements, potential, and future developments[J]. Adv Mater, 2018, 30(47): 1802404.
- [5] LAKHDAR Y, TUCK C, BINNER J, et al. Additive manufacturing of advanced ceramic materials[J]. Prog Mater Sci, 2021, 116: 100736.
- [6] ŠUPOVÁ M, MARTYNKOVÁ G S, BARABASZOVÁ K. Effect of

- nanofillers dispersion in polymer matrices: A review[J]. *Sci Adv Mat*, 2011, 3(1): 1–25.
- [7] ALISON L, MENASCE S, BOUVILLE F, et al. 3D printing of sacrificial templates into hierarchical porous materials[J]. *Sci Rep*, 2019, 9: 409.
- [8] COMPTON B G, LEWIS J A. 3D-printing of lightweight cellular composites[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(34): 5930–5935.
- [9] LU Z L, XIA Y L, MIAO K, et al. Microstructure control of highly oriented short carbon fibres in SiC matrix composites fabricated by direct ink writing[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(14): 17262–17267.
- [10] HANEY R, TRAN P, TRIGG E B, et al. Printability and performance of 3D conductive graphite structures[J]. *Addit Manuf*, 2021, 37: 101618.
- [11] NING F D, CONG W L, HU Y B, et al. Additive manufacturing of carbon fiber-reinforced plastic composites using fused deposition modeling: Effects of process parameters on tensile properties[J]. *J Compos Mater*, 2017, 51(4): 451–462.
- [12] HMEIDAT N S, ELKINS D S, PETER H R, et al. Processing and mechanical characterization of short carbon fiber-reinforced epoxy composites for material extrusion additive manufacturing[J]. *Compos Part B Eng*, 2021, 223: 109122.
- [13] ARUNOTHAYAN A R, NEMATOLLAHI B, RANADE R, et al. Fiber orientation effects on ultra-high performance concrete formed by 3D printing[J]. *Cem Concr Res*, 2021, 143: 106384.
- [14] ROMÁN-MANSO B, FIGUEIREDO F M, ACHIAGA B, et al. Electrically functional 3D-architected graphene/SiC composites[J]. *Carbon*, 2016, 100: 318–328.
- [15] XU H C, LIU Y, WANG K. Preparation high-performance SiC ceramic reinforced with 3D hybrid graphene oxide-carbon nanotube by direct ink writing and liquid silicon infiltration[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(10): 5612–5622.
- [16] WANG W Q, GAO X, LI Z C, et al. High performance Csf/SiC ceramic matrix composites fabricated by material extrusion 3D printing and precursor infiltration and pyrolysis[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(21): 44511–44520.
- [17] 李丹. 面向挤出 3D 打印工艺的石墨烯/SiC 浆料研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2022.
- LI Dan. Research on graphene/SiC slurry for extrusion 3D printing process [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2022.
- [18] 王文禹. 3D 打印网络结构石墨烯/SiC 的成形性和力学性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023.
- WANG Wenyu. Study of formability and mechanical properties of 3D printed network structured graphene/SiC[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2023.
- [19] 唐润. 直写 3D 打印石墨烯/SiC_p/SiC 复合材料的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2024.
- TANG Run. Preparation and properties of graphene/SiC_p/SiC composite for direct-writing 3D printing[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2024.
- [20] 唐润, 刘洪军, 李亚军, 等. 多孔石墨烯/SiC 基复合材料的直写 3D 打印制备[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2024, 29(6): 505–513.
- TANG Run, LIU Hongjun, LI Yajun, et al. *Mater Sci Eng Powder Metall*, 2024, 29(6): 505–513.
- [21] 唐润, 刘洪军, 李亚敏. 热解温度对直写 3D 打印石墨烯/SiC_p/SiC 复合材料性能的影响[J]. *陶瓷学报*, 2024, 45(5): 959–967.
- TANG Run, LIU Hongjun, LI Yamin. *J Ceram*, 2024, 45(5): 959–967.
- [22] LIU H J, LI Y J, TANG R, et al. 3D printing of polymer-derived graphene/SiC_p/SiC composite by direct ink writing[J]. *Crystals*, 2025, 15(1): 11.
- [23] LEWIS J A. Direct ink writing of 3D functional materials[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16(17): 2193–2204.
- [24] MALEK S, RANEY J R, LEWIS J A, et al. Lightweight 3D cellular composites inspired by balsa[J]. *Bioinspir Biomim*, 2017, 12(2): 026014.
- [25] COLOMBO P, MERA G, RIEDEL R, et al. Polymer-derived ceramics: 40 years of research and innovation in advanced ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(7): 1805–1837.
- [26] LIU Z W, MA C B, CHANG Z X, et al. Advances in crack formation mechanism and inhibition strategy for ceramic additive manufacturing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(12): 5078–5098.
- [27] IBRAHIM A, KLOPOCINSKA A, HORVAT K, et al. Graphene-based nanocomposites: Synthesis, mechanical properties, and characterizations[J]. *Polymers*, 2021, 13(17): 2869.
- [28] YAN P, SI M M, LIU Y P, et al. Hard, strong, and tough cold-sintered α -quartz composites as high-performance structural ceramics[J]. *J Materiomics*, 2025, 11(6): 101076.
- [29] AN Y M, XU X H, GUI K X. Effect of SiC whiskers and graphene nanosheets on the mechanical properties of ZrB₂-SiC_w-graphene ceramic composites[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(12): 14066–14070.
- [30] JAHROMI F T, NIKZAD M, PRASAD K, et al. Additive manufacturing of polypropylene micro and nano composites through fused filament fabrication for automotive repair applications[J]. *Polym Adv Technol*, 2023, 34(3): 1059–1074.
- [31] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(35): 3906–3924.

作者贡献声明:

李保岩: 设计研究方法和实验方案, 调查研究, 撰写初稿, 分析/综合数据并推导结论

刘洪军: 论文构思, 提供资源, 获取资助, 监督指导, 审阅与修订

任 骏: 数据管理, 软件使用

刘一林: 调查研究, 验证

李亚敏: 项目管理, 审阅与修订

Graphene Content-Dependent Microstructure and Properties in Direct-Ink-Writing of SiC Composites

LI Baoyan¹, LIU Hongjun^{1,2}, REN Jun¹, LIU Yilin¹, LI Yamin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. State Key Laboratory for Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Extended Abstract

Introduction Graphene/SiC composites are widely used in the fields of filtration, biomedicine, catalysis, microwave absorption, energy storage and chemical sensing. 3D printing technology can realize the design of fine feature change and integrated molding complex geometric structure in the preparation of porous ceramic materials, especially the slurry direct writing process (DIW). The physical properties and other functions of composites strongly depend on the microstructure obtained during processing, so these phenomena must be systematically investigated to design and produce reliable materials, especially for 3D printing applications. In this paper, graphene/SiC matrix composites were prepared by DIW technology, and their printing accuracy, microstructure, pyrolysis behavior, mechanical properties and electrical properties were investigated.

Methods SiC powder with an average particle size of 3.2 μm was used as a matrix of the composite. A graphene powder with average particle size of 8 μm , bulk density of 0.08–0.13 g/mL, thickness of 1–3 layers and purity of 99% was a reinforced phase. Polycarbosilane (PCS) with a molar mass of about 1500 g/mol was used as a precursor to prepare ceramic slurry. The diameter of extrusion nozzle was 0.55 mm, the layer thickness was 0.48 mm, and the printing speed was 6 mm/s, which was used for DIW. The morphology and distribution characteristics of graphene in the cross section of graphene/SiC_p composite extruded wire were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The phase composition of graphene/SiC matrix composites after pyrolysis was determined by X-ray diffraction (XRD) with Cu K α - ray (λ), the scanning rate of 10 °/min, and the scanning angle (2θ) of 20°–80°. The Raman spectra of graphene/SiC matrix composite samples were analyzed by Raman spectroscopy in a scanning range of 1000–2000 cm^{-1} , power of 10 MW, and laser wavelength of 532 nm. The resistance of single wire after pyrolysis was measured by inductance capacitance meter (LCR) and the conductivity was calculated. The tensile test was carried out in an electronic universal testing machine, the tensile rate was 0.1 mm/min, and the tensile strength was calculated. A universal testing machine was used to carry out compression test on the pyrolytic frame samples, and the displacement speed was 0.2 mm/min. The compressive strength was calculated.

Results and discussion The experimental results of single-layer printing and dot matrix structure printing show that all three slurries exhibit a good extrusion forming ability. In addition, increasing the graphene content in the slurry can suppress the spreading deformation of extruded filaments, reduce the line width, and make it closer to the extrusion diameter, which is helpful for high-precision printing. The SEM images of the extruded filament cross-section show that the graphene layers form a certain degree of orientation in the matrix. In the central region, there is a relatively random and irregular arrangement, and the orientation of graphene sheets is most pronounced in the edge region. At the central axis, the shear rate is rather low, the orientation torque is weak, and the graphene layers are randomly distributed mainly due to the non-uniform shear flow field experienced by the slurry in the extrusion port. In the edge region, the shear rate is extremely high, forcing the graphene layers to deflect and arrange along the streamline direction. The pyrolysis process forms a porous structure, and the graphene layers are well preserved. In the Raman spectra, the I_D/I_G value of 25G is the smallest, and the higher the graphene content, the lower the average defect density of graphene. The higher the graphene content, the higher the tensile strength of the extruded filament and the compressive strength of the lattice structure.

Conclusions The DIW process using graphene/SiC_p/PCS composite slurry could achieve the preparation of lattice grid structure green bodies. The printing ability of the slurry improved with the increase of graphene content. In the DIW printing process, graphene layers were oriented and arranged along the extrusion direction in the extrusion filament, forming an orientation gradient structure from the center to the edge, and the higher the content, the more significant the orientation characteristics and gradient. Graphene improved the strength of composite materials *via* constructing gradient orientation distribution, enhancing interfacial bonding, and exerting crack bridging effect. Also, it significantly improved the conductivity of porous SiC based composite materials. At the graphene content of 25%, the tensile strength of the extruded filament and the compressive strength of the lattice structure could be the maximum values, and the electrical conductivity of a single filament reached 247.1 S/m, providing a feasible material system and technical path for the development of multifunctional lightweight ceramic materials for extreme environmental applications.

Keywords 3D printing; slurry direct writing; porous ceramics; silicon carbide-based composites; graphene