

## 高强度硅化石墨复合材料的制备及其摩擦磨损性能

薛 蓉<sup>1</sup>, 黄 睿<sup>2</sup>, 罗龙飞<sup>1</sup>, 严钰轩<sup>1</sup>, 王继平<sup>3</sup>(1.西安航天复合材料研究所, 陕西省航天复合材料重点实验室, 西安 710025; 2.航天军代局驻西安某部, 西安;  
3.西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

**摘 要:**以复合石墨球、纳米炭黑为碳源, PVA 溶液为黏结剂, 通过模压成型和反应熔渗制备出力学和自润滑性能优异的硅化石墨复合材料。研究了复合石墨球的粒径对硅化石墨复合材料的碳含量、力学性能和摩擦磨损的影响, 讨论了高碳含量的硅化石墨复合材料在往复摩擦状况下的成膜机理和润滑机理。结果表明: 纳米炭黑由于其更高的反应活性, 在复合石墨球表面形成连续且致密的碳化硅层, 有效抑制了复合石墨球与硅反应生成  $\beta$ -SiC。随着复合石墨球粒径增加, 硅化石墨复合材料的碳含量从 20.08% 增加至 43.03%, 力学性能从 151 MPa 逐渐降低至 96 MPa, 摩擦系数和磨损率均明显降低(最低为 0.11,  $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 15 N), 展现出优异的自润滑性能。硅化石墨复合材料润滑性能的提高是由表面润滑膜的形成实现的, 致密且连续的润滑膜能够有效避免对磨材料之间的直接接触, 有效降低摩擦系数和磨损率。

**关键词:**硅化石墨复合材料; 反应熔渗; 复合石墨球; 粒径; 摩擦磨损性能

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)09-2687-09

网络出版时间: 2025-08-12



硅化石墨复合材料作为一种陶瓷基固体润滑材料, 兼有碳化硅陶瓷的高强度、高硬度、低密度、化学稳定性等优异性能和石墨材料优异的抗热震性、高温强度以及自润滑性能<sup>[1-3]</sup>。它具有优异的高温强度和抗氧化性, 可作为高温结构材料用于飞机发动机喷管、机翼护罩、导弹喷管、翼尖、尾舵、发动机涡轮和火箭喷管喉衬材料等部件<sup>[4-6]</sup>; 具有耐磨损及抗腐蚀辐照的能力, 可作为水泵、油泵、高速高负荷主泵轴承、航空发动机和原子能电站中的理想自润滑和机械密封材料以及涡轮机轮毂和叶片材料等, 在航空航天、化工、核能等领域具有广泛应用前景<sup>[7-10]</sup>。

目前, 硅化石墨复合材料的主要制备方法有反应熔渗法(RMI)<sup>[11]</sup>、化学气相浸渗法(CVI)<sup>[12]</sup>和热压烧结法(HP)<sup>[13]</sup>。其中, RMI 具有近净尺寸成形、加工周期短、成本低等特点, 是一种高效制备硅化石墨复合材料的方法, 通过 RMI 制备的硅化石墨复合材料开气孔率低, 碳与碳化硅结合强度高, 密封性

能优异<sup>[14-15, 11]</sup>。只有高石墨含量的复合材料才能表现出优异的润滑性能, 但是, 在反应性润湿和毛细力的驱动下, 液态硅向多孔碳坯体的渗透反应极为迅速, 将导致碳的急剧消耗。因此, 控制石墨含量已成为成功开发具有优异润滑性能的硅化石墨复合材料的关键。

碳与硅的反应程度主要取决于碳源的石墨化程度、形貌、尺寸和各向异性、多孔碳坯体的开气孔率、比表面积和孔径以及液硅的熔渗温度和保温时间。Voytovych 等<sup>[16]</sup>发现在相同保温时间下, 石墨衬底与液态硅反应形成的碳化硅层比玻璃炭层更厚, 说明石墨与硅反应更难保留。除此之外, 大尺寸的碳颗粒往往比小尺寸的碳颗粒保留更多的碳相。Calderon 等<sup>[17]</sup>发现石墨化程度更高的碳与液态硅的反应性更强, 并且当多孔碳坯体的开气孔率在 36% 以上才会被液硅完全渗透。在完全浸透的情况下, 仅改变其中一个因素很难达到反应生成的硅化石墨复合材料的高含碳量。

收稿日期: 2024-11-14。 修订日期: 2024-12-24。

第一作者: 薛 蓉(1995—), 女, 博士。

通信作者: 王继平(1978—), 男, 副教授

Received date: 2024-11-14. Revised date: 2024-12-24.

First author: XUE Rong (1995—), female, Ph.D.

E-mail: 2595605748@qq.com.

Correspondent author: WANG Jiping (1978—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jpwang@xjtu.edu.cn.

通过碳源改性制备复合石墨球和复合石墨球表面包覆制备新碳源, 然后经过模压成型和反应熔渗法制备高碳含量的硅化石墨复合材料。采用改变复合石墨球的粒径来调控复合材料的碳含量, 分析和讨论碳含量对硅化石墨复合材料力学和摩擦磨损性能的影响, 揭示高碳含量的硅化石墨复合材料往复摩擦状况下的成膜机理和润滑机理。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

制备石墨/碳化硅复合材料主要用到的原料有球形石墨(青岛富润达石墨有限公司, 粒度  $16\mu\text{m}$ , 纯度 99.95%)、酚醛树脂 2130(西安树脂厂, 纯度 99.9%); 纳米炭黑(天津天一试剂, 规格 N330, 纯度 99%)、硅颗粒(安阳益力实业有限公司, 粒径  $5\text{mm}$ , 纯度工业级)。

球形石墨与液态酚醛树脂共混制备复合石墨球。首先, 将液态酚醛树脂和球形石墨按照质量比 8:10 称重混合, 在  $45^\circ\text{C}$  条件下机械搅拌 20~30 min。放置在电热鼓风干燥箱内, 在  $80^\circ\text{C}$  固化 2 h,  $150^\circ\text{C}$  固化 10 h, 得到固化产物。固化后的产物移至管式炉中, 全过程通入氮气防止空气进入导致样品氧化, 以  $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率升至  $1000^\circ\text{C}$ , 保温 2 h 后随炉冷却。最后, 对块状物料进行粉碎和筛选, 得到 5 种不同粒径的复合石墨球。所选复合石墨球的平均粒径分别为 203、153、135、105  $\mu\text{m}$  和 75  $\mu\text{m}$ 。

将复合石墨球和纳米炭黑均匀分散在酒精中, 在恒温  $70^\circ\text{C}$  的水浴锅中磁力搅拌至干燥得到混合粉体(未添加纳米炭黑的石墨/碳化硅复合材料不进行此步骤, 其它步骤无变动)。随后, 在干燥的混合粉体中加入预制的 5%(质量分数)PVA 溶液作为黏结剂, 混合均匀后, 在 10 MPa 保压 30 s 成型得到多孔碳坯体, 多孔碳坯体与液态硅在真空电阻炉中  $1550^\circ\text{C}$  反应 30 min, 制得硅化石墨复合材料。根据复合石墨球粒径从大到小将反应熔渗制备的硅化石墨复合材料分别记为样品 GS-NCB-1、样品 GS-NCB-2、样品 GS-NCB-3、样品 GS-NCB-4 和样品 GS-NCB-5。

### 1.2 样品表征

用 X 射线衍射仪分析抛光的硅化石墨样品物相组成, 测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  靶, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA。用扫描电子显微镜(SU6600)中背散射电子成像(BSE)观察经过抛光处理的硅化石墨复合材料

中各相的分布, 并利用 Image-Pro Plus 软件中的“测量”功能计算材料中各相的体积分数。用 Archimedes 排水法测量硅化石墨复合材料的体积密度和开气孔率。

用微机控制电子万能试验机上测试样品的机械性能, 主要包括弯曲性能(测试条件: 试样尺寸为  $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 30\text{mm}$ ; 跨距 16 mm; 加载速率为  $0.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )和断裂韧性(测试条件: 单边预裂纹梁(SEPB)法, 试样尺寸为  $2\text{mm}\times 4\text{mm}\times 30\text{mm}$ ; 跨距 16 mm; 加载速率为  $0.05\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ )。

用兰州中科凯华科技开发有限公司设计制造的表面综合性能测试仪进行摩擦学性能表征(CFT-I), 测量方式为往复摩擦测试, 采用 5 mm 的轴承钢球作为硅化石墨复合材料的对磨球, 轴承钢球单程滑动距离固定为 5 mm。轴承钢的牌号为 GCr15。所选载荷为 15 N 和 60 N, 频率 5 Hz。在相同的测试条件下, 每组实验重复 5 次, 选取实验开始 10 min 后摩擦系数曲线在稳定状态下的摩擦系数来计算平均值, 得到试样在此次测试中的摩擦系数, 试样的平均摩擦系数为 5 次试验结果的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相

图 1 为硅化石墨复合材料的 XRD 谱以及密度和开气孔率。由图 1a 可见, 在  $35.6^\circ$  附近有很强的  $\beta\text{-SiC}$  特征峰, 另外, 还有小峰对应未反应的碳( $2\theta\sim 26.5^\circ$ , 100%峰)和残余硅( $2\theta\sim 28.4^\circ$ , 100%峰)。根据 XRD 的结果分析, 随着复合石墨球粒径的降低, 碳的衍射峰强度逐渐减弱, 尤其对于样品 GS-NCB-5, 碳峰和硅峰的强度均最弱, 说明复合材料中存在较少的碳和残余硅。由图 1b 可见, 硅化石墨复合材料的密度随着粒径的降低逐渐增加, 从  $2.53\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  增加到  $2.74\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 硅化石墨复合材料的体积密度差异主要是由 SiC、Si 和 C 3 个相的体积分数不同导致的, 反应生成的碳化硅量越多, 复合材料的体积密度越高, 因此推断, 从样品 GS-NCB-1 到样品 GS-NCB-5 试样中 SiC 含量逐渐增加。同时, 通过反应熔渗制备的复合材料的开气孔率很低( $<1\%$ ), 这是由于熔渗过程中剩余的孔隙被液态硅所填充。硅化石墨复合材料具有较高的致密性, 可用于润滑和密封部件。

### 2.2 显微结构分析

图 2 为硅化石墨复合材料的 BSE 照片。由图 2a~图 2e 可见, 随着复合石墨球粒径的减小, 黑色

区域(碳)和白色区域(硅)面积明显降低, 灰色区域(碳化硅)面积明显增加。反应熔渗后复合材料中保留的复合石墨球尺寸也越小, 但分布更加均匀。由图 2f 可见, 随着粒径的减小, 碳化硅含量先从 51.19%(体积分数)逐渐增加到 64.12%, 对于样品 GS-NCB-5, 碳化硅含量高达 78.98%; 碳含量从 43.03%降低至 20.08%; 硅含量从 5.78%降低至 0.94%。从样品 CP-NCB-1 到样品 CP-NCB-5, 多孔碳坯体的开气孔率基本相同, 因此, 随着复合石墨球粒径的减小, 多孔碳坯体的比表面积增加, 在反

应熔渗过程中碳与液硅接触反应的面积增加, 导致碳化硅含量的增加。对于粒径 135  $\mu\text{m}$  和 105  $\mu\text{m}$  的复合石墨球, 无添加纳米炭黑制备的复合材料的碳含量分别为 26.10%和 15.8%, 而对于纳米炭黑包覆的复合石墨球制备的复合材料, 碳含量分别为 35.47%和 34.43%, 分别增加了 36%和 118%。纳米炭黑的加入, 能够显著提高石墨/碳化硅复合材料的碳含量, 在复合石墨球粒径较 5h, 石墨/碳化硅复合材料仍能够保持较高的碳含量, 并且碳相分布更加均匀, 这有利于提高石墨/碳化硅复合材料的整体性能。

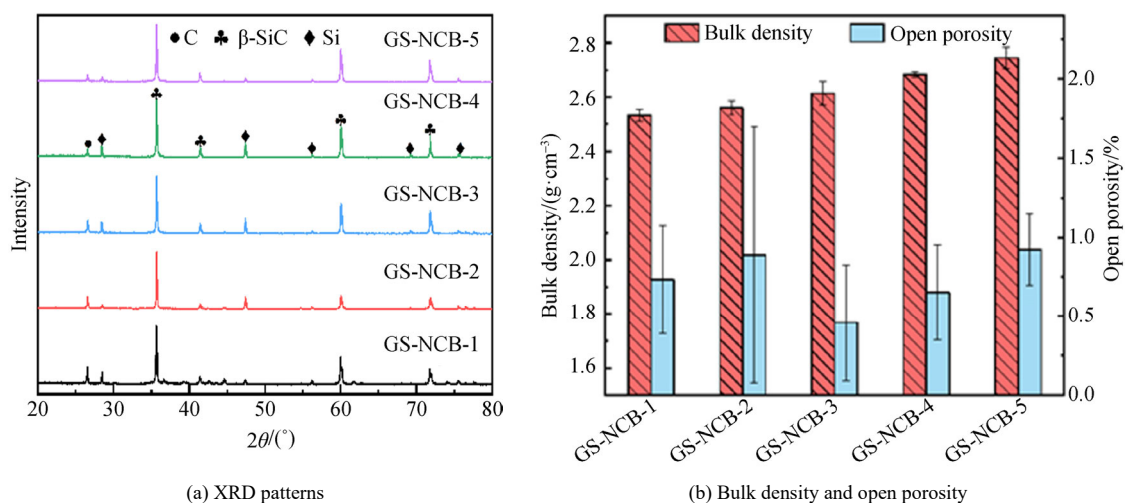


图 1 硅化石墨复合材料的 XRD 谱以及密度和开气孔率

Fig. 1 XRD patterns, density and porosity of silicified graphite composites

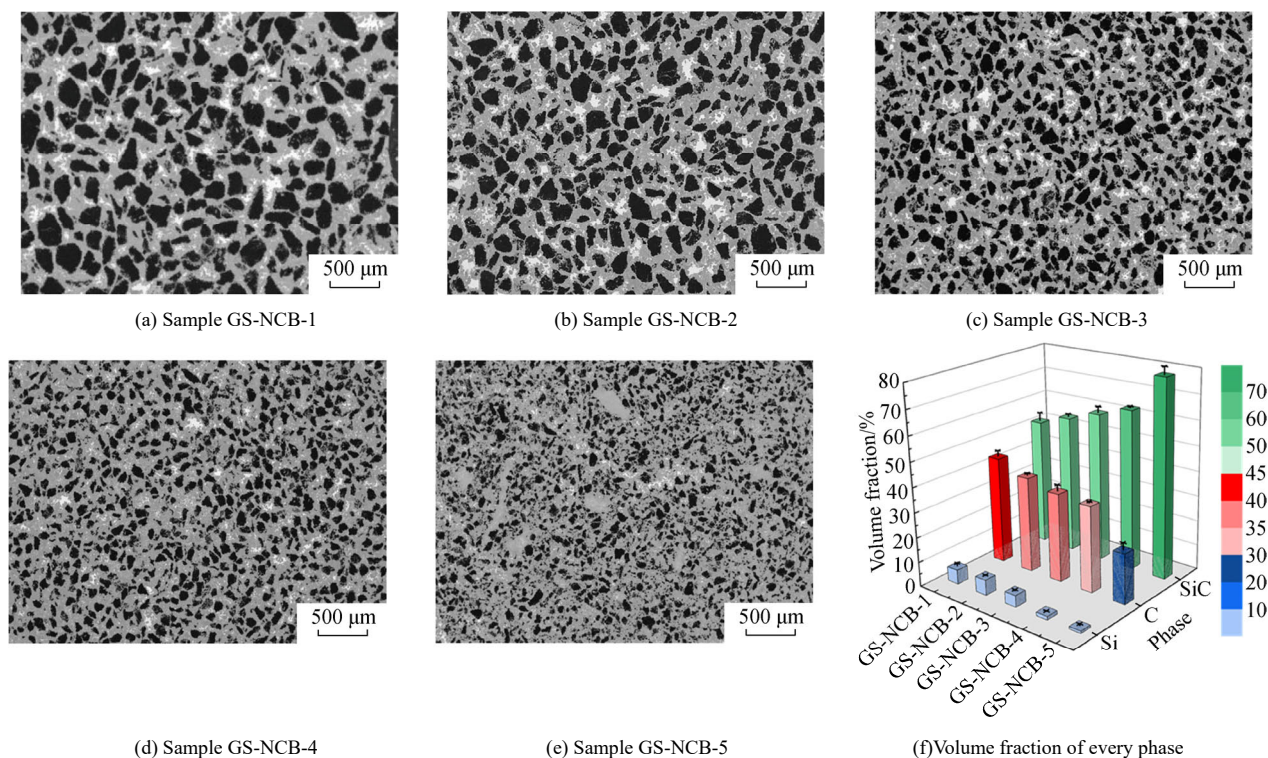


图 2 复合石墨球粒径对硅化石墨复合材料组织的影响

Fig. 2 Effect of particle size of composite graphite particles on microstructure of silicified graphite composites

### 2.3 力学及摩擦性能

图 3 为复合石墨球粒径对复合材料力学性能的影响。由图 3 可见,随着复合石墨球粒径的减小,碳化硅含量增加,复合材料的抗弯强度从 96 MPa(样品 GS-NCB-1)逐渐增加到 151 MPa(样品 GS-NCB-4)后降低至 143 MPa(样品 GS-NCB-5),断裂韧性从  $1.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  逐渐增加到  $3.51 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。

图 4 为复合材料抗弯强度测试后裂纹。在其断裂路径上碳化硅相占据的区域越多,其抗弯强度越强,复合石墨球粒径越小,在基体中的分布越均匀,越有利于强度的提高。由图 4 可见,对于样品 GS-NCB-5 试样,由于大量的碳与液硅反应生成碳化硅导致复合材料体积剧烈膨胀,在复合材料中引起裂纹,随后被液硅填充出现硅岛,断裂时趋向在强度降低的硅岛处断裂(见图 4d),因此,样品 GS-NCB-5 的抗弯强度较低,且强度和断裂韧性的波动性较大。

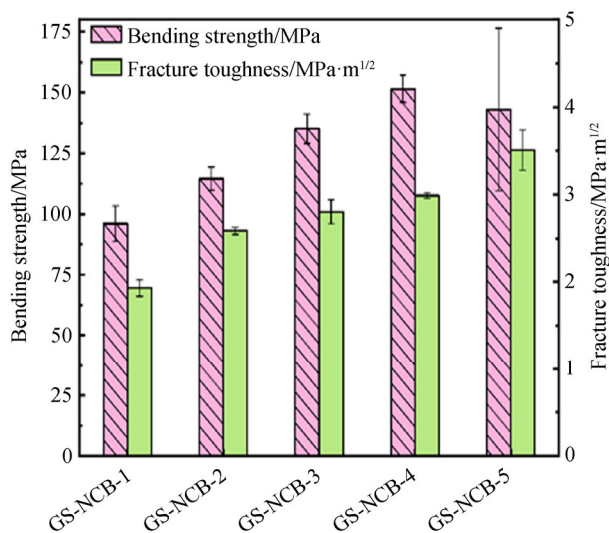


图 3 复合石墨球粒径对复合材料力学性能的影响  
Fig. 3 Effect of particle size of composite graphite particles on mechanical properties of composites

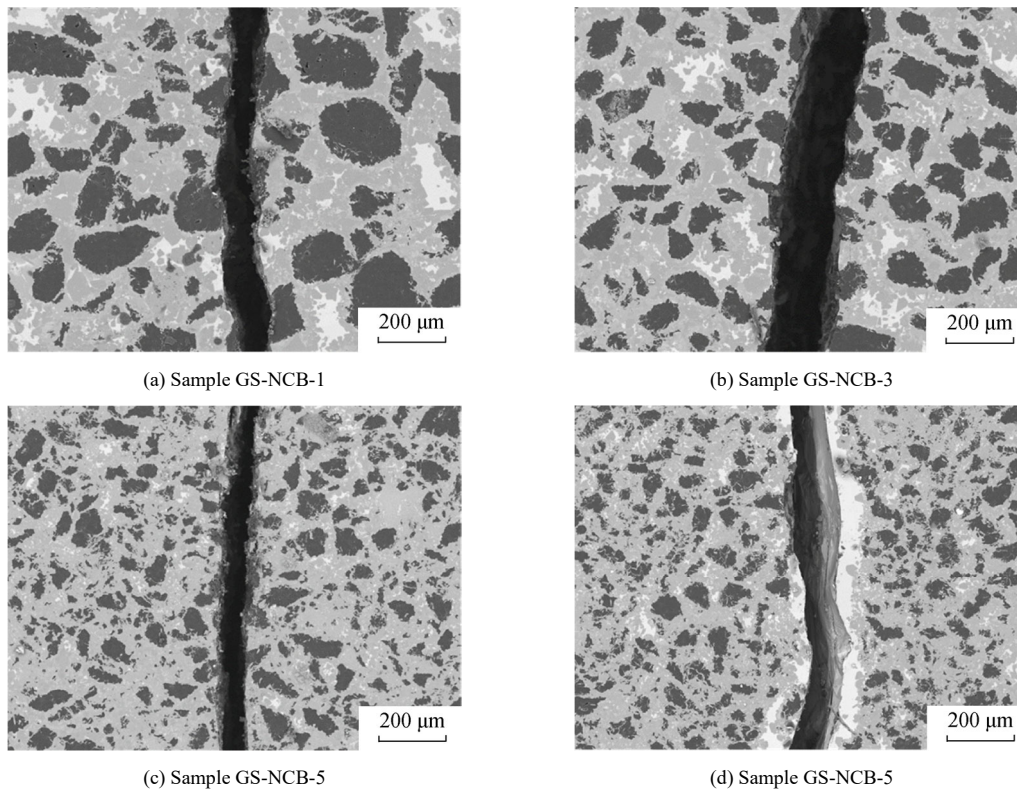


图 4 复合材料抗弯强度测试后裂纹  
Fig. 4 Cracks of composites after flexural strength test

图 5 为复合石墨球粒径对复合材料自润滑性能的影响。由图 5a~图 5b 可见,在低载荷下,从样品 GS-NCB-1 到样品 GS-NCB-5 摩擦材料,随着复合材料中碳化硅含量的增加,复合材料的摩擦系数逐渐上升;在高载荷下,摩擦曲线的波动性较小,和低载荷下的变化规律相似。由图 5c 可见,从样

品 GS-NCB-1 到样品 GS-NCB-5,低载荷和高载荷下,复合材料的摩擦系数均逐渐增加,从 0.11 到 0.29 和 0.14 到 0.47,这是由于复合材料中碳化硅含量增加,硬质碳化硅凸起和磨屑加重了材料的磨粒磨损,使得摩擦系数增加。并且高载荷下的摩擦系数高于低载荷的摩擦系数,这是因为载荷较高

时, 复合材料受对磨球的压入深度加深, 使得更多的碳化硅硬凸起与对磨钢球形成机械啮合作用, 造成严重的磨粒磨损, 导致摩擦系数的增加。由图 5d 可见, 低载荷下, 复合材料的磨损率随着碳化硅含量的增加而增加, 这是由于摩擦膜的存在导致

摩擦材料与对磨球之间不会直接接触, 减少磨损; 但高载荷条件下, 当碳含量较低时, 形成的摩擦膜较薄, 容易被破坏, 被破坏后摩擦材料的磨损率主要受碳化硅含量的影响, 碳化硅含量越高, 其磨损率越低。

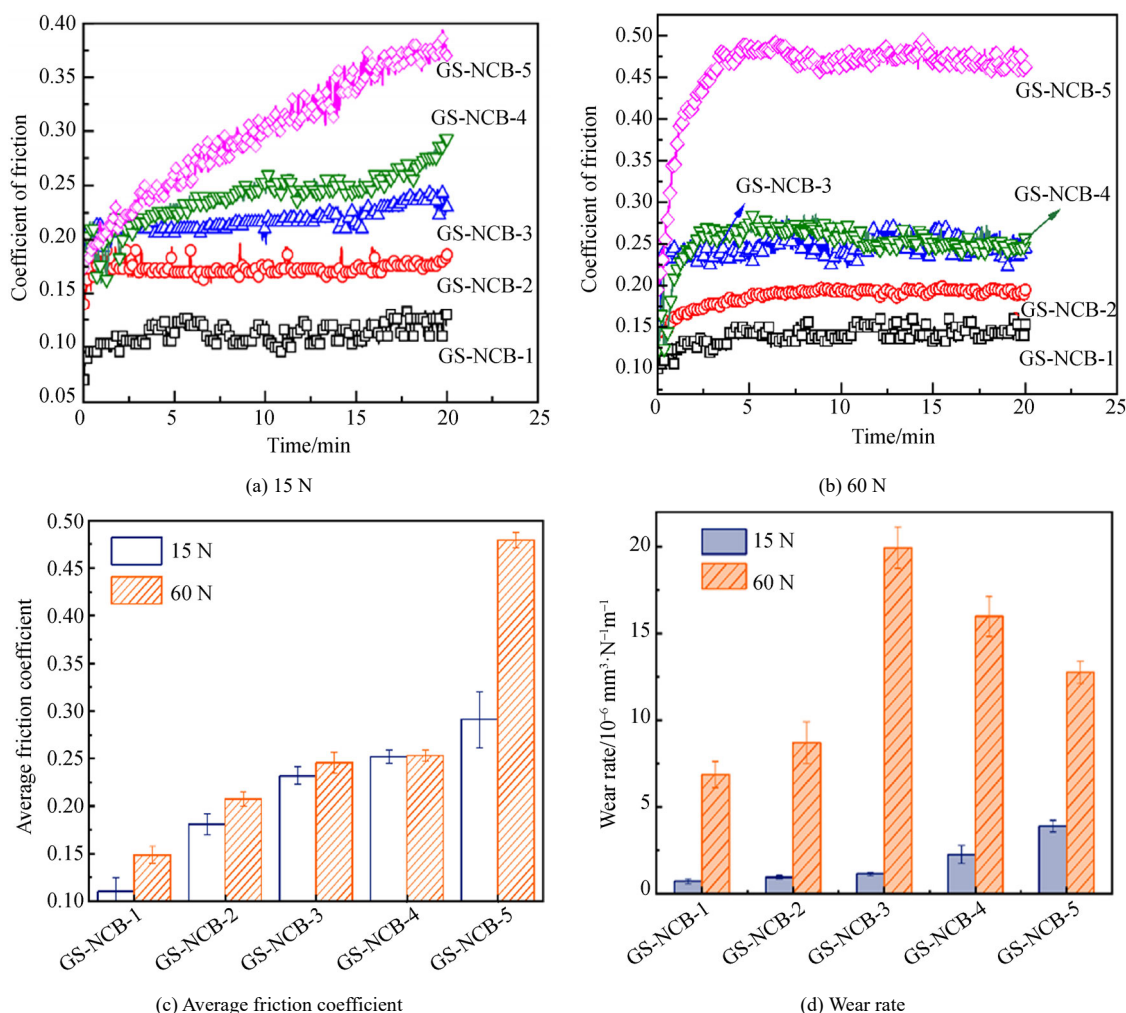


图 5 复合石墨球粒径对复合材料自润滑性能的影响

Fig. 5 Effect of particle size of composite graphite particles on self-lubricating properties of composites

图 6 为硅化石墨复合材料在 15 N 和 60 N 载荷作用下的磨损表面 SEM 照片。由图 6 可以看出, 在高载荷和低载荷作用下, 所有复合材料的磨损表面都保持相对平整。对于碳含量为 43.03% 的样品 GS-NCB-1, 在 15 N 和 60 N 载荷条件下, 磨损表面几乎完全被致密的摩擦膜所覆盖, 从而减轻碳化硅磨粒以及硬质微凸体的磨粒磨损, 减少对对磨材料的直接接触, 降低复合材料的摩擦系数和磨损率。对于碳含量最低的样品 GS-NCB-5, 摩擦表面出现明显的凹坑, 这是由复合石墨球的质地较软, 在摩擦力作用下从碳化硅基体剥落而致的, 并且没有摩

擦膜形成(见图 6b 和图 6d)。在摩擦试验的初始阶段, 少量的软质石墨相将从碳化硅基体中剥落而分散在摩擦表面, 由于石墨优异的润滑性能导致复合材料在摩擦开始阶段显现出较低的摩擦系数。但随着摩擦时间的进一步增加, 从复合材料中剥离出较多的软质石墨相, 如果复合材料中的碳含量较低, 剥落的石墨量不足以形成连续的摩擦膜, 并且石墨相的剥落产生凹坑, 导致复合材料的摩擦系数增加(见图 5a)。在高载荷下, 具有大量软相的样品 GS-NCB-1 的磨损率反而较低, 这是因为摩擦过程中复合材料的摩擦表面形成具有润滑的摩擦膜。摩擦膜可以有效减

少配对钢球表面与硅化石墨复合材料的直接接触,从而降低摩擦系数和磨损率。高载荷状态下,样品 GS-NCB-3 和样品 GS-NCB-4 的平均摩擦系数相差不大,但磨损率有着较大差异,与样品 GS-NCB-4 相

比,样品 GS-NCB-3 的碳含量虽高,但不足以形成完整的润滑膜,摩擦过程中碳相剥离较多。除此之外,碳化硅相骨架的连接强度较弱,碳化硅颗粒易被磨损导致磨粒磨损,因此磨损率较高。

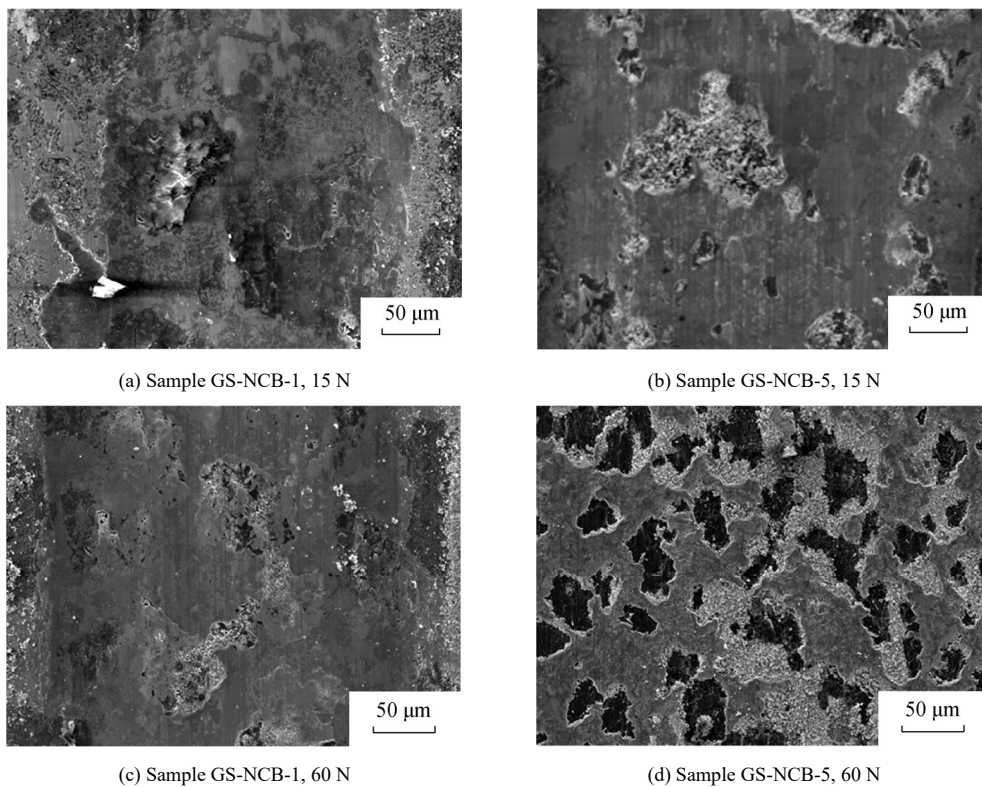


图 6 硅化石墨复合材料在 15 N 和 60 N 载荷作用下的磨损表面 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of wear surface of silicified graphite composites under 15 N and 60 N loads

## 2.4 硅化石墨复合材料润滑机理

图 7 为硅化石墨复合材料润滑机理示意图。由图 7 可见,在润滑膜形成之前,将硅化石墨复合材料与钢球的滑动过程视为复合材料与钢球接触面上微凸体的塑性变形。2 个接触面在摩擦应力作用下粘在一起,粘着点发生剪切,后续产生滑动。同时,表面的硬质微凸体穿透软质表面,产生沟槽状磨损痕迹,属于磨粒磨损。因此,复合材料的摩擦力  $F$  由式(1)确定:

$$F = A\tau_b + S\sigma_s \quad (1)$$

式中:  $A$  为表观接触面积,  $\text{mm}^2$ ;  $\tau_b$  为黏着点抗剪切强度,  $\text{MPa}$ ;  $\sigma_s$  为硅化石墨复合材料的抗压屈服强度,  $\text{MPa}$ ;  $S$  为沟槽磨损量,  $\text{mm}^3$ 。由于硅化石墨复合材料具有各向同性的塑性屈服特性,在法向力 ( $F_N = A\sigma_s$ ) 作用下,摩擦系数  $\mu$  由式(2)决定:

$$\mu = \frac{A\tau_b + S\sigma_s}{A\sigma_s} = \frac{\tau_b}{\sigma_s} + \frac{2}{\pi}\theta \quad (2)$$

其中:  $\theta$  为复合材料的粗糙度角, ( $^\circ$ ), 如图 7 所示。

随着摩擦的增加,磨损表面形成润滑膜,粗糙度角增加  $\left(\theta \rightarrow \frac{2}{\pi}\right)$ 。具有润滑的摩擦副必须满足以下条件才能开始滑动:

$$\sigma^2 + \alpha\tau_f^2 = \sigma_s^2 \quad (3)$$

式中:  $\alpha$  为与材料无关的常数 ( $\alpha > 1$ );  $\sigma$  为法向载荷引起的压应力,  $\text{MPa}$ ;  $\tau_f$  为润滑膜的临界剪切强度,  $\text{MPa}$ ,  $\tau_f = c\tau_c$  ( $c < 1$ );  $\sigma_s$  为复合材料的屈服极限,  $\text{MPa}$ 。根据修正的附着摩擦理论,可得式(4):

$$\sigma_s^2 = \alpha\tau_c^2 \quad (4)$$

对式(2)~式(4)进行积分,  $\mu$  可由式(5)计算得到:

$$\mu = \frac{\tau_f}{\sigma} = \frac{c}{\sqrt{\alpha(1-c^2)}} \quad (5)$$

由于形成润滑膜,  $c$  值较小。然后公式化简为:

$$\mu = c\alpha^{-1/2} \quad (6)$$

将式(4)代入式(6)得:

$$\mu = \frac{c\tau_c}{\sigma_s} = \frac{\tau_f}{\sigma_s} \quad (7)$$

对于高碳含量的硅化石墨复合材料, 从图 6a 和图 6b 可以看出, 在摩擦过程中, 复合材料的磨擦表面形成致密且连续的润滑膜, 石墨层间容易滑动并平行于相对运动方向定向(如图 7 所示), 具有良好的润滑效果。因此, 由大量石墨相组成的润滑膜的临界抗剪强度( $\tau_f$ )非常小, 根据式(7)可知硅化石墨复合材料的摩擦系数较低。

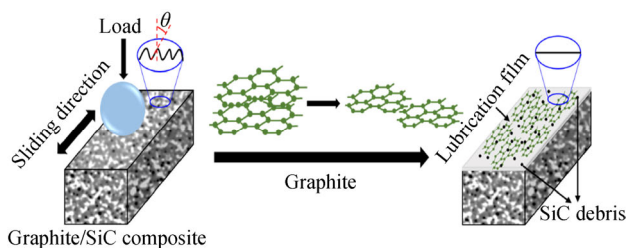


图 7 硅化石墨复合材料润滑机理示意图

Fig. 7 Schematic drawing of lubrication mechanism of the silicified graphite composites

### 3 结论

1) 复合石墨球表面的纳米炭黑层在反应熔渗过程中率先接触到液硅快速反应形成碳化硅层, 一定程度上阻止液硅向复合石墨球的进一步渗入和反应, 对复合石墨球起到保护作用, 导致硅化石墨复合材料的碳含量进一步提高。

2) 复合石墨球粒径的增加能够有效提高硅化石墨复合材料的碳含量, 这是由于不同粒径的复合石墨球反应后碳化硅层厚度基本相同, 增加粒径会减少多孔碳坯体的比表面积, 从而减少与液硅的反应接触面积, 因此, 碳化硅含量降低, 碳含量增加。

3) 硅化石墨复合材料润滑性能的提高是由表面润滑膜的形成实现的。致密且连续的润滑膜能够避免对磨材料之间的直接接触, 有效降低摩擦系数和磨损率。

#### 参考文献:

- [1] 项启贤, 孙琼, 杨晓恩. 碳化硅-石墨复合材料[J]. 炭素, 1996(2): 34-37.  
XIANG Qixian, SUN Qiong, YANG Xiaoen. Carbon, 1996(2): 34-37.
- [2] 陈建. 硅化石墨材料综述[J]. 电碳, 1996(4): 1-6.  
XIANG Qixian, SUN Qiong, YANG Xiaoen. Carbon, 1996(2): 34-37.

- [3] XIA H Y, QIAO G J, ZHOU S L, et al. Reciprocating friction and wear behavior of reaction-formed SiC ceramic against bearing steel ball[J]. Wear, 2013 303(1/2): 276-285.
- [4] YIN C F, LI X C, CHEN P G, et al. Oxidation resistance and wettability of graphite/SiC composite[J]. Int J Mater Res, 2018, 109(7): 629-637.
- [5] 翟文杰, 古乐, 齐毓霖, 等. 硅化石墨材料的性能与应用[J]. 机械工程师, 2000(11): 5-7.  
ZHAI Wenjie, GU Le, QI Yulin, LI Jianguo, et al. Mech Eng, 2000(11): 5-7.
- [6] 谢龙滨. 硅化石墨材料的分析应用[J]. 汽车研究与开发, 1996(5): 35-37.  
XIE Longbin. Chin J Automot Eng, 1996(5): 35-37.
- [6] 谢龙滨. 硅化石墨材料的分析应用[J]. 汽车研究与开发, 1996(5): 35-37.  
XIE Longbin. Automob Res Dev, 1996(5): 35-37.
- [7] JAYASHREE P, TURANI S, STRAFFELINI G. Effect of temperature and sliding speed on the dry sliding behavior of a SiC-graphite composite against martensitic steel[J]. Wear, 2020, 450: 203242.
- [8] ZHOU Y, HIRAO K, YAMAUCHI Y, et al. Tribological properties of silicon carbide and silicon carbide-graphite composite ceramics in sliding contact[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(6): 991-1002.
- [9] 文虎. 硅化石墨在机械密封中的应用[J]. 流体机械, 1988(7): 11.  
Wen Hu. Fluid Mech, 1988(7): 11.
- [10] 余克勋. 硅化石墨耐腐蚀耐磨损滑动轴承[J]. 磷肥与复肥, 1994, 9(2): 96-97.  
Yu Kexun. Phosphate & Compound Fertilizer, 1994, 9(2): 96-97.
- [11] SHEN Y Z, SUN W, XU Y L, et al. Structural characteristics and ablative behavior of YF<sub>3</sub> modified C/C-ZrC-SiC composites and their preparation by molten salt assisted reactive melt infiltration[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(4): 1303-1314.
- [12] LIU R J, WANG F, ZHANG J P, et al. Effects of CVI SiC amount and deposition rates on properties of SiC<sub>f</sub>/SiC composites fabricated by hybrid chemical vapor infiltration (CVI) and precursor infiltration and pyrolysis (PIP) routes[J]. Ceram Int, 2021, 47(19): 26971-26977.
- [13] AN Y M, WAN K, YANG Y, et al. Fabrication method and mechanical properties of biomimetic C<sub>f</sub>/ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic composites with bouligand structures[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(2): 283-290.
- [14] LI S, ZHANG Y M, HAN J C, et al. Fabrication and characterization of SiC whisker reinforced reaction bonded SiC composite[J]. Ceram Int, 2013, 39(1): 449-455.
- [15] 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]. J Eur Ceram Soc, 2013, 33(4): 887-896.
- [16] VOYTOVYCH R, ISRAEL R, CALDERON N, et al. Reactivity between liquid Si or Si alloys and graphite[J]. J Eur Ceram Soc, 2012, 32(14): 3825-3835.
- [17] CALDERON N R, MARTÍNEZ-ESCANDELL M, NARCISO J, et al. The combined effect of porosity and reactivity of the carbon preforms on the properties of SiC produced by reactive infiltration with liquid Si[J]. Carbon, 2009, 47(9): 2200-2210.

## Fabrication and Tribological Properties of High Strength Silicified Graphite Composites

XUE Rong<sup>1</sup>, HUANG Rui<sup>2</sup>, LUO Longfei<sup>1</sup>, YAN Yuxuan<sup>1</sup>, WANG Jiping<sup>3</sup>

(1. Xi'an Aerospace Composite Research Institute, Shaanxi Key Laboratory of Aerospace Composites, Xi'an 710025, China;  
2. A Certain Unit of The Military Space Force Stationed Xi'an, Xian; 3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials,  
Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Silicified graphite composites, as a type of ceramic-based solid lubrication material, possess the superior properties of silicon carbide ceramics, such as high strength and high hardness, along with high-temperature strength, and self-lubricating performance of graphite materials. It has extensive application prospects in aerospace, chemical engineering, and nuclear energy. The reactive melting infiltration (RMI) method features near-net shape forming, a short processing cycle, and low cost, as an efficient approach for fabricating silicified graphite composites. Nevertheless, the infiltration reaction of liquid silicon into the porous carbon preform is extremely rapid after driven by reactive wetting and capillary forces, resulting in a sharp consumption of carbon. Hence, controlling the graphite content emerges as a crucial issue for the development of silicified graphite composites with superior lubrication properties. In this paper, a carbon source was fabricated through carbon source modification to prepare composite graphite spheres and coat on the surface of the composite graphite spheres with nano-carbon black. Subsequently, silicified graphite composites were prepared *via* compression molding and reaction melt infiltration. The carbon content of the composites was regulated *via* altering the particle size of the composite graphite spheres. The influence of the carbon content on the mechanical and tribological properties of the silicified graphite composites was discussed, and the film formation and lubrication mechanisms of the silicified graphite composites with a high carbon content under reciprocating friction conditions were analyzed.

**Methods** Composite graphite spheres were prepared by mixing spherical graphite with liquid phenolic resin. First, the liquid phenolic resin and spherical graphite were weighed and mixed according to a mass ratio of 8:10, and mechanically stirred at 45 °C for 20–30 min. It was cured at 80 °C for 2 h and 150 °C for 10 h to obtain the cured product in a drying oven. The cured product was carbonized in a tubular furnace with nitrogen atmosphere. The temperature increased to 1000 °C at 1 °C·min<sup>-1</sup>, and the heat kept for 2 h. Finally, the bulk materials were crushed and screened, and five kinds of composite graphite particles with different particle sizes were obtained. The average particle sizes of the selected composite graphite spheres were 203 μm, 153 μm, 135 μm, 105 μm and 75 μm, respectively.

The composite graphite particles and nano carbon black were evenly dispersed in alcohol, and the mixed particles were obtained under magnetic stirring in a water bath at a constant temperature of 70 °C until dry. Subsequently, prefabricated 5% PVA solution was added to the dry mixed particles as a binder, and after being mixed evenly, the porous carbon preform was formed at 10 MPa for 30 s. The porous carbon preforms reacted with liquid silicon at 1550 °C for 30 min to obtain the silicified graphite composites. According to the size of the composite graphite spheres from large to small, the silicified graphite composites were labeled as samples GS-NCB-1, GS-NCB-2, GS-NCB-3, GS-NCB-4 and GS-NCB-5, respectively.

**Results and discussion** The introduction of nano-sized carbon black facilitates to the protection of carbon phase. The carbon content of the composites fabricated with the composite graphite particles coated by nano-sized carbon black obviously increases, compared with the composites without nano-sized carbon black. This is because that nano-sized carbon black with a higher reactivity forms a continuous and dense silicon carbide layer on the surface of the composite graphite powders, which effectively inhibits the reaction between the composite graphite powders and silicon to form β-SiC. In addition, the increase of particle size of the composite graphite particles has a positive effect on the carbon content of the silicified graphite composites. The carbon content of silicified graphite composites increases from 20.08% to 43.03%, the mechanical properties gradually decreases from 151 MPa to 96 MPa and the friction coefficient and wear rate reduce (the minimum: 0.11,  $5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , 15 N) as the particle size of composite graphite powders increases, indicating superior self-lubricating properties. The results show that the improvement in the lubricating properties of silicified graphite composites is achieved due to the formation of lubricating films. The dense and continuous lubrication film avoids a direct contact with the abrasive material and reduces the coefficient of friction and wear rate. The decrease of the mechanical properties of the silicified graphite composites is due to the increase of the soft carbon content.

**Conclusions** Nano-sized carbon black layer on the surface of the composite graphite particle first contacted with liquid silicon to form a silicon carbide layer during the reactive melting process, preventing the further infiltration and reaction of liquid silicon to the composite graphite particle, playing a protective role in the composite graphite particle, and leading to the high carbon content of the silicified graphite composites.

The increase in the particle size of the composite graphite particle could improve the carbon content of the silicified graphite composites because the thickness of the silicon carbide layer after the reaction of the composite graphite particle of different particle sizes was the same, and the increase in the particle size could reduce the specific surface area of the porous carbon preform, thereby reducing the reaction contact area with liquid silicon. The silicon carbide content reduced and the carbon content increased.

The improvement of lubrication performance of silicified graphite composites was achieved due to the formation of surface lubrication film. The dense and continuous lubrication film could avoid a direct contact between grinding materials, effectively reducing the coefficient of friction and wear rate.

**Keywords** silicified graphite composites; reactive melting infiltration; composite graphite powder; particle size; tribological properties