

DOI: 10.11973/jxgccl202210004

不同组成硅化石墨复合材料的摩擦磨损性能

王梓璇, 薛 蓉, 朱聪珍, 蔺浩然, 王继平

(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: 以在不同等静压压力(40 MPa 和 70 MPa)下采用反应熔渗制备的 2 种组成硅化石墨复合材料和市购俄罗斯产硅化石墨复合材料为研究对象, 研究 3 种组成硅化石墨复合材料的物相组成和微观结构, 以及水润滑条件下摩擦磨损性能。结果表明: 硅化石墨复合材料的物相均由碳相、碳化硅相和硅相组成, 三相呈三维网络嵌入式分布; 当碳相含量较低, 碳化硅含量较高时, 硅化石墨复合材料的摩擦因数随着载荷的增加而增大, 而当碳相含量较高, 碳化硅含量较低时, 摩擦因数先增大后减小。不同组成硅化石墨复合材料的磨损量均极低, 耐磨性能良好, 磨损机理主要为磨粒磨损。

关键词: 硅化石墨; 水润滑; 反应熔渗; 碳相; 碳化硅; 磨损机制

中图分类号: TB321

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)10-0021-06

Friction and Wear Properties of Different Constituent Siliconized Graphite Composites

WANG Zixuan, XUE Rong, ZHU Congzhen, LIN Haoran, WANG Jiping

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Taking two kinds of constituent siliconized graphite composites prepared by reactive molten infiltration with different isostatic pressures (40 MPa and 70 MPa) and commercially purchased Russian-made siliconized graphite composites as research objects, the phase composition, microstructure and friction and wear properties under water lubrication conditions of three kinds of constituent siliconized graphite composites were studied. The results show that the phases of the siliconized graphite composites were composed of carbon phase, silicon carbide phase and silicon phase, which were distributed as a three-dimensional network embedded. When the carbon phase content was relatively low and the silicon graphite content was relatively high, friction coefficient of siliconized graphite composites increased with the load; when the carbon phase content was relatively high and silicon carbide content was relatively low, the friction coefficient increased first and then decreased with the load. The wear loss of different constituent siliconized graphite composites was extremely low, and the siliconized graphite composites had excellent wear resistance. The wear mechanism was mainly abrasive wear.

Key words: siliconized graphite; water lubrication; reactive molten infiltration; carbon phase; silicon carbide; wear mechanism

0 引 言

随着社会经济的发展, 能源问题和环境污染加剧, 这些使得核电得到了快速发展, 同时人们对核电装置的安全性和运行可靠性提出了更加规范和严格的要求^[1-2]。轴瓦是核电泵结构中主泵止推轴承的关键部件之一, 其材料力学性能对核电泵运转的稳定性

及使用寿命会产生极其重要的影响^[3-4]。轴瓦在水介质工况服役过程中直接与轴接触, 承受载荷并长期与摩擦副材料对磨, 因此要求具有小的摩擦因数、良好的耐磨性、高强度以及良好的化学稳定性等特点。

目前常用的水润滑轴瓦材料有碳石墨、碳化硅和浸渍石墨等, 但都存在强度低、韧性和抗冲击性差等不足^[5-6]。硅化石墨是石墨经硅化处理形成的碳化硅、碳和硅三相在三维空间呈网络嵌入式均匀分布的复合材料, 结合了碳化硅和石墨的优点, 作为水润滑轴瓦材料前景广阔^[8-9]。硅化石墨的制备方法

收稿日期: 2021-07-29; 修订日期: 2022-07-21

作者简介: 王梓璇(1997—), 女, 吉林四平人, 硕士研究生

通信作者(导师): 王继平副教授

主要包括化学气相渗透法^[10-11]、化学气相反应法^[12-13]、先驱体浸渍裂解法^[14-15]和反应熔渗法^[16-17]等。相比前3种方法,反应熔渗法具有反应温度低、保温时间短、净尺寸成型、成本低等优点^[18-19]。由于具有优异力学性能的整体性硅化石墨复合材料主要依赖进口,并且对其水润滑摩擦磨损性能研究较少,而其组织和水润滑摩擦磨损性能研究对于提高核电泵的安全性具有重大意义。因此,作者采用反应熔渗工艺制备了2种不同组成的硅化石墨复合材料,通过与俄罗斯进口硅化石墨复合材料进行对比,研究了不同组成硅化石墨复合材料的微观结构以及在水润滑条件下的摩擦磨损性能。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验原料包括中间相炭微球(MCMB)(天津市铁成电池材料有限公司提供,粒径20 μm,纯度99.8%)、石油焦(国药集团化学试剂有限公司提供,粒径5~20 μm,纯度99.5%)、石墨粉(郴州恒翔石墨有限公司提供,粒径180 μm,纯度99.5%)、酚醛树脂(西安树脂厂提供,工业级)、聚丙烯酸树脂(武汉远成共创科技有限公司提供,工业级)。按照MCMB、石油焦和石墨粉的质量比为2:1:1,酚醛树脂和聚苯烯酸树脂与总碳源质量比分别为1:10,3:10称取原料,混合获得复合粉体。复合粉体经预压成型(压力10 MPa),等静压成型(压力40,70 MPa),在高温管式炉中进行炭化(炭化温度1 000 ℃,保温时间2 h,氮气保护,升温速率1 ℃·min⁻¹),得到多孔碳坯体;然后在多孔碳坯体中加入粒径3 mm的硅粉进行反应熔渗处理(熔渗温度1 550 ℃,时间30 min),制得硅化石墨复合材料。将40,70 MPa等静压压力下制备的硅化石墨复合材料分别标记为P₁试样和P₂试样;俄罗斯制备的硅化石墨复合材料CT-Π0.5(ENERGOPROM公司提供)标记为P₃试样。

1.2 试验方法

采用X'Pert PRO型X射线衍射仪(XRD)测定试样的物相组成,采用铜靶,K_α射线,扫描范围为10°~80°,扫描速率为10 (°)·min⁻¹。使用自动磨样机对试样进行打磨,然后使用金刚石抛光液在抛光布上进行抛光,抛光好的试样采用VK-9700型3D激光共聚焦显微镜观察显微组织。沿试样的边缘到中心位置选取5个点,采用Image-Pro Plus图像定量分析软件统计试样中各相含量。

按照如图1所示的方法进行水润滑环块摩擦磨损试验。硅化石墨复合材料试样为块状,尺寸为12.32 mm×12.32 mm×19.05 mm,对磨材料为硬度55~60 HRC的W18Cr4V合金钢圆环,尺寸为φ16 mm×40 mm×10 mm。在转速250 r·min⁻¹,载荷40,60,80 N下进行水润滑摩擦磨损试验,试验时间均为30 min。摩擦因数取摩擦稳定阶段(摩擦曲线中15~30 min)的平均值。采用精度为0.1 mg的FA2004B型电子分析天平测试样在摩擦磨损试验前后的质量,并计算磨损量。采用VK-9700型3D激光共聚焦显微镜和S-2700型扫描电镜观察磨痕形貌。

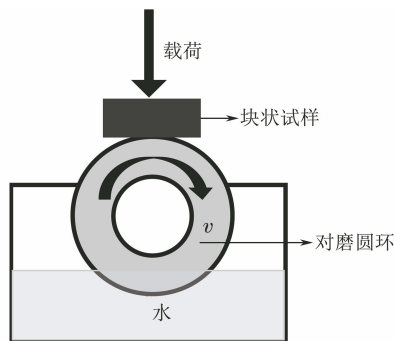


图1 水润滑环块摩擦试验示意

Fig. 1 Diagram of block-on-ring friction and wear test under water lubrication

2 试验结果与讨论

2.1 物相组成与微观结构

由图2可见,3种试样都由碳化硅相、碳相及硅相组成。比较P₁和P₂试样,可以明显地观察到P₁试样的碳峰强度较弱,硅峰较强,即等静压压力越大,碳相含量越多,硅相含量越少。俄罗斯制备的硅化石墨复合材料(P₃试样)中碳相含量较多。

由图3可见,硅化石墨复合材料由黑色的碳相、灰色的碳化硅相和白色的硅相组成,三相在空间呈

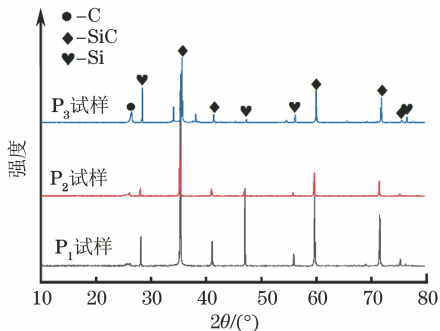


图2 不同硅化石墨复合材料试样的XRD谱

Fig. 2 XRD patterns of different silicified graphite composite samples

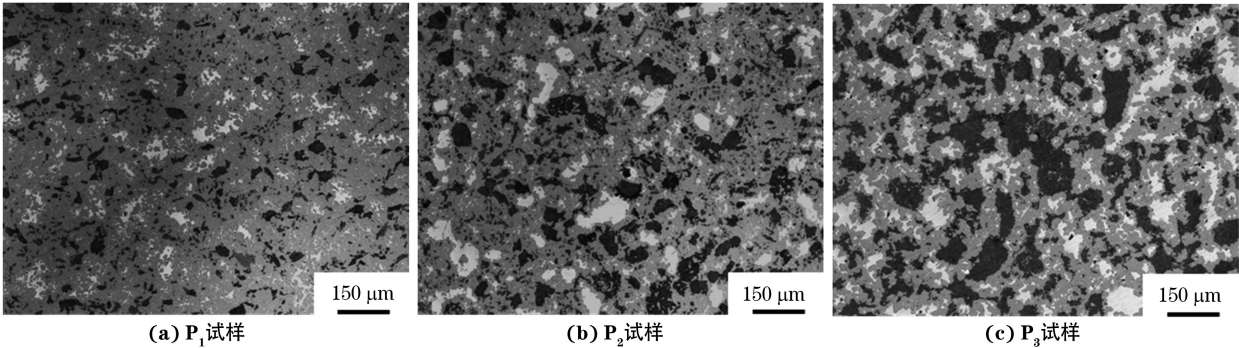


图3 不同硅化石墨复合材料试样的显微组织

Fig.3 Microstructure of different siliconized graphite composite samples: (a) P₁ sample; (b) P₂ sample and (c) P₃ sample

网络嵌入式分布。硬质相碳化硅作为基体骨架,保证材料优异的力学性能;石油焦和 MCMB 的粒径较小,极易与液硅反应生成碳化硅,因此硅化石墨复合材料中保留下来的碳相基本是未反应完全的石墨,石墨具有良好的自润滑作用。由表 1 可知,3 种试样的碳相含量依次增多,碳化硅相含量依次减小,P₂ 和 P₃ 试样的硅含量较多。这个结果与图 2 的 XRD 谱所得结果相符。

表 1 不同硅化石墨复合材料试样的各相含量

Table 1 Each phase content of different siliconized graphite composite samples

编号	体积分数/%		
	碳相	碳化硅相	硅相
P ₁	12.50	74.21	13.29
P ₂	19.39	62.56	18.05
P ₃	39.60	43.70	16.70

2.2 摩擦磨损性能

由图 4 可见,硅化石墨复合材料的摩擦因数随时间变化的曲线存在 2 个阶段:初始阶段和稳态阶段。在初始阶段,合金圆环与试样处于磨合过程,摩擦因数波动较大且较高,进入稳态阶段后,摩擦因数逐渐减小并趋于稳定值。在低载荷 40 N 下,不同硅

化石墨试样均表现出较低的摩擦因数(小于 0.1)。随着载荷的增大,不同试样的摩擦因数出现了波动。当载荷达到 80 N 时,P₁ 和 P₂ 试样的摩擦因数随时间延长呈现增大趋势,而 P₃ 试样则先增大后减小。

硅化石墨在水润滑条件下稳态磨损阶段中的摩擦因数与其碳相含量、碳化硅相含量和外加载荷有关^[20-21]。由图 5 可见:不同组成硅化石墨复合材料在不同载荷下的摩擦因数和磨损量均很小;碳相含量相对较低、碳化硅含量较高的试样(P₁ 与 P₂)的摩擦因数随载荷的增加而增大,高碳相含量、低碳化硅含量 P₃ 试样的摩擦因数随载荷的增加先增大后减小。较高载荷下 P₁ 和 P₂ 试样的摩擦因数高于 P₃ 试样,这是因为 P₁ 和 P₂ 试样中碳化硅硬质相含量较高,表面凸起,粗糙度大,当载荷变大,实际摩擦接触面积增大,导致摩擦因数增加,而 P₃ 试样的软质相碳含量较大,硬质相碳化硅较少,摩擦面较光滑,表面粗糙度较小,则摩擦因数较小。同时试样中碳相含量越高,磨损量越大,这是由于软质相碳易损耗所致。但当试样中碳相含量达到一定值时,在大的载荷下,剥落的碳在摩擦表面与水会组成一定厚度的润滑膜,减少与对磨面的直接接触,因而减少了硬质相碳化硅微观凸起结构导致的犁沟效应,从而降

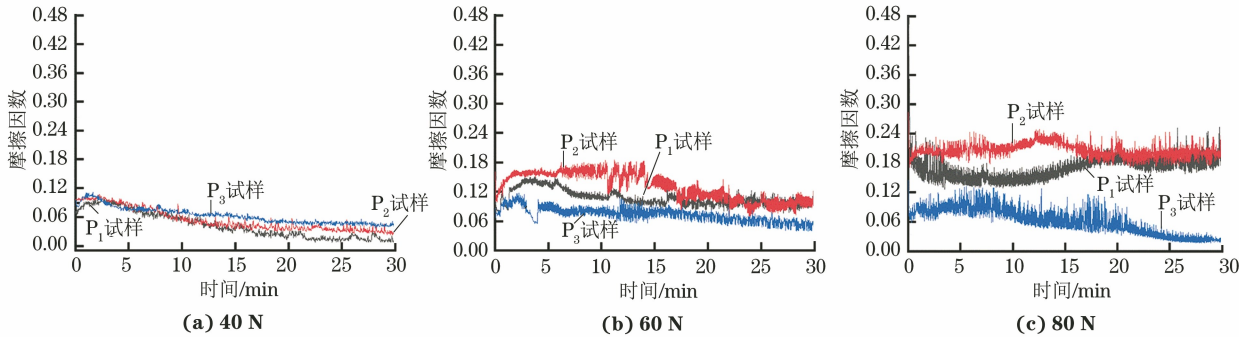


图4 不同硅化石墨复合材料试样在不同载荷下的摩擦因数-时间曲线

Fig.4 Friction coefficient-time curves of different siliconized graphite composite samples under different loads

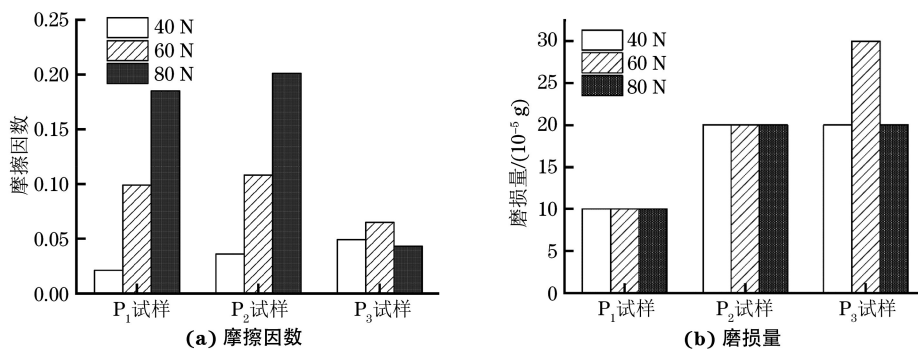


图5 不同硅化石墨复合材料试样在不同载荷下的摩擦因数和磨损量

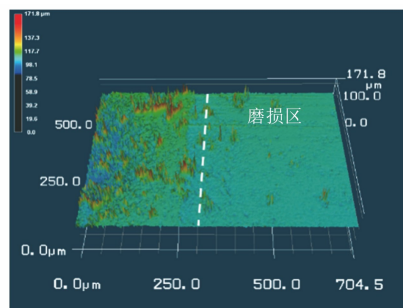
Fig.5 Friction coefficient (a) and mass of wear (b) of different siliconized graphite composite samples under different loads

低了摩擦因数和磨损量。

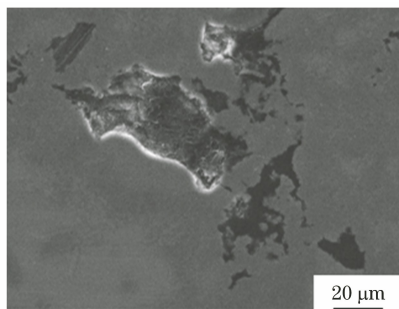
2.3 磨损形貌

由图6可见, P_2 试样的磨损区和非磨损区的表面形貌有显著差异。虽然在磨损之前试样表面已经进行了精磨抛光,但从3D形貌上依然可以看到有尖锐的凸起,而水润滑磨损后的表面较为平整,这是因为水介质在圆环的带动下清除了磨损产生的碎屑,使得磨损表面光滑,并且其冷却作用显著降低了磨屑的

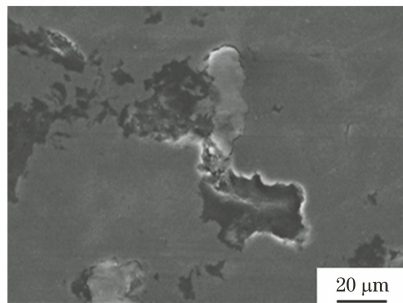
黏着力。在40 N载荷下试样表面的碳相剥落较少;在60 N和80 N载荷下碳相大量剥落。同时,试样表面出现了因摩擦应力导致的裂纹,同时随着载荷的增大,试样表面出现了明显的磨痕。主要原因是随着载荷增大,圆环与试样表面的硬质相凸起物接触数量增多,使得实际磨损面积增大;另一方面,由于试样单位面积上的接触应力增加,使得试样表面因剥落而产生了磨粒磨损,因而试样的磨损程度加剧。



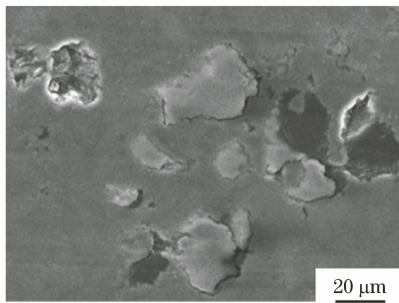
(a) 40 N, 3D形貌



(b) 40 N, SEM形貌



(c) 60 N, SEM形貌



(d) 80 N, SEM形貌

图6 40 N载荷下 P_2 试样磨损表面3D形貌及不同载荷下的磨损表面SEM形貌Fig.6 3D wear surface morphology under 40 N load (a) and SEM morphology of wear surface of P_2 sample under different loads (b—d)

在环块摩擦试验过程中,水润滑条件也是影响摩擦因数的重要因素之一^[22-24]。在水润滑条件下,硅化石墨复合材料的划痕、裂纹和碳剥落现象大大减少^[25]。由图7可见, P_1 试样和 P_2 试样在高载荷作用下出现了大量碳剥落,导致硬质相碳化硅凸起结构出现,由于碳化硅相为主要基体,在磨损表面上呈连续分布状态,所以磨痕数量较少。 P_3 试样的磨

损表面上有大量明显的犁沟,试样的磨损机理主要为磨粒磨损。这是因为 P_3 试样在初始磨损阶段,软质碳相从基体脱离,此阶段水不能形成边界润滑膜^[26],又因为 P_3 试样中的碳化硅量较少,碳化硅颗粒间彼此的结合强度较弱,当载荷增加到高于碳化硅颗粒的断裂强度后,硬质颗粒脱落成为磨粒,加剧了硅化石墨的磨损。随着载荷的进一步增加,磨屑

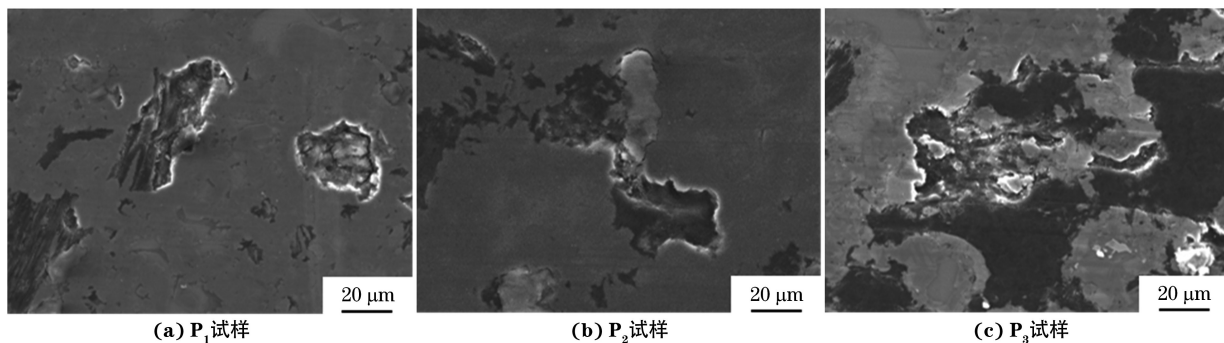


图7 不同硅化石墨复合材料试样在60 N载荷下磨损表面SEM形貌

Fig.7 Wear surface SEM morphology of different siliconized graphite composite samples under 60 N load: (a) P_1 sample; (b) P_2 sample and (c) P_3 sample

越来越多,而大量的脱落碳在磨损表面形成了较为稳定的润滑薄膜。可知,在脱落碳相和水润滑作用下,硅化石墨复合材料的摩擦因数保持在较低水平,而硬质碳化硅相的存在使硅化石墨复合材料具有极低的磨损量,硅化石墨复合材料具有良好的耐磨性能。

3 结 论

- (1) 不同组成的硅化石墨复合材料均由碳相、碳化硅相和硅相组成,三相在空间呈网络嵌入分布。
- (2) 在水润滑摩擦环境下,当碳相含量较低、碳化硅含量较高时,硅化石墨复合材料的摩擦因数随着载荷的增加而增大;而对于高碳相含量和低碳化硅含量的硅化石墨复合材料,摩擦因数随着载荷的增加先增大后减小。在脱落碳相和水的润滑作用下,硅化石墨复合材料的摩擦因数均保持在较低水平;由于硬质碳化硅相的存在,硅化石墨复合材料具有极低的磨损量,耐磨性能良好。
- (3) 在水润滑条件下,不同组成硅化石墨复合材料与 W18Cr4V 合金钢对磨的磨损机理主要为磨粒磨损。

参考文献:

[1] 苏波.水火核:铸国之重器,谋深度转型[J]. 新能源科技,2021(2):28-30.
SU B. Water and fire core: Made in China, seeking deep transformation [J]. New Energy Technology, 2021(2): 28-30.

[2] 余少祥.我国核电发展的现状、问题与对策建议[J]. 华北电力大学学报(社会科学版),2020(5):1-9.
YU S X. Present situation, problems and countermeasures of nuclear power development in China [J]. Journal of North China Electric Power University (Social Sciences), 2020(5): 1-9.

[3] 任志明.屏蔽泵水润滑轴承特性及其对泵影响的研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2016.

REN Z M. Study on the characteristics of water lubricated bearing of canned motor pump and its influence on the pump [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2016.

[4] 徐峰,邢峥嵘,刘晨光,等.屏蔽泵轴承磨损破碎故障分析[J]. 河南化工,2012,29(12):44-45.
XU F, XING Z R, LIU C G, et al. Analysis of wear and broken fault of canned pump bearing [J]. Henan Chemical Industry, 2012, 29(12): 44-45.

[5] 朱庆高,张志勤,张翠萍.屏蔽泵滑动轴承的材料选择[J]. 水泵技术,2000(6):22-25.
ZHU Q G, ZHANG Z Q, ZHANG C P. Material selection on canned pump sliding bearing [J]. Pump Technology, 2000(6): 22-25.

[6] 李丽.屏蔽电机轴承选择浅析[J]. 防爆电机,2009,44(6):58-60.
LI L. Brief analysis on selection of canned motor bearing [J]. Explosion-Proof Electric Machine, 2009, 44(6): 58-60.

[7] 李岩.硅化石墨的显微结构分析[J]. 炭素技术,1992,11(4):44-46.
LI Y. Analysis on the microstructure of siliconized graphite [J]. Carbon Techniques, 1992, 11(4): 44-46.

[8] 陈健.硅化石墨材料综述[J]. 电碳,1996(4):1-6.
CHEN J. A summary of the silicified graphite materials [J]. electrical carbon, 1996(4): 1-6.

[9] 罗松,罗宏,李新跃,等.高性能硅化石墨复合材料的制备及性能研究[J]. 炭素技术,2018,37(3):27-29.
LUO S, LUO H, LI X Y, et al. Preparation and properties of high performance silicified graphite [J]. Carbon Techniques, 2018, 37(3): 27-29.

[10] LIU F H, YI M Z, RAN L P, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of 2.5D-C_f/BN/pyrocarbon composites by chemical vapor infiltration [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 23: 100951.

[11] NAGARAJA A, GURURAJA S. Effect of chemical vapor infiltration induced matrix porosity on the mechanical behavior of ceramic matrix minicomposites [J]. ASCE-ASME Journal of Risk and Uncertainty in Engineering Systems, Part B: Mechanical Engineering, 2020, 6(4): 041005.

- [12] ZHANG J F, ZHOU X N, ZHI Q, et al. Microstructure and mechanical properties of porous SiC ceramics by carbothermal reduction and subsequent recrystallization sintering[J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2020, 8(2): 255-264.
- [13] 江东亮. 高性能碳化硅工程材料[J]. 机械工程材料, 1985, 9(2): 25-29.
- JIANG D L. High performance silicon carbide engineering ceramic[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1985, 9(2): 25-29.
- [14] FANG C Q, YANG X, HE K J, et al. Microstructure and ablation properties of La_2O_3 modified C/C-SiC composites prepared via precursor infiltration pyrolysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(4): 762-772.
- [15] 刘瑞瑞, 杨鑫, 黄启忠, 等. C/C-SiC 复合材料的低成本制备及其耐烧蚀性能[J]. 炭素技术, 2019, 38(5): 33-38.
- LIU R R, YANG X, HUANG Q Z, et al. Low cost preparation and ablation properties of C/C-SiC composites[J]. Carbon Techniques, 2019, 38(5): 33-38.
- [16] GUO W J, BAI S X, YE Y C. Controllable fabrication and mechanical properties of C/C-SiC composites based on an electromagnetic induction heating reactive melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(4): 2347-2355.
- [17] JIANG Y L, NI D W, CHEN B W, et al. Fabrication and optimization of 3D- $\text{C}_f/\text{HfC-SiC}$ -based composites via Sol-gel processing and reactive melt infiltration[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(3): 1788-1794.
- [18] FAN X M, YIN X W, CAO X Y, et al. Improvement of the mechanical and thermophysical properties of C/SiC composites fabricated by liquid silicon infiltration[J]. Composites Science and Technology, 2015, 115: 21-27.
- [19] 姜广鹏, 徐永东, 张军战, 等. 反应熔体浸渗法制备 C/SiC 复合材料的显微结构与摩擦性能[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(1): 25-28.
- JIANG G P, XU Y D, ZHANG J Z, et al. Microstructure and friction property of c/sic composite made by reactive melt in filtration[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite, 2005(1): 25-28.
- [20] 高雯, 龙冲生, 陈洪生. 轴瓦用 C/C-SiC 复合材料的摩擦磨损性能研究[J]. 化学工程与装备, 2017(12): 38-41.
- GAO W, LONG C S, CHEN H S. Study of friction and wear properties of C/SiC composites[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2017(12): 38-41.
- [21] ZHANG Y H, XIAO Z C, WANG J P, et al. Effect of pyrocarbon content on thermal and frictional properties in C/C preforms of C/C-SiC composites[J]. Wear, 2010, 269(1/2): 132-138.
- [22] FAN S W, MA X, NING Y F, et al. Tribological performance of B_4C modified C/C-SiC brake materials under dry air and wet conditions[J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 12870-12879.
- [23] GER M D, HOU K H, WANG L M, et al. The friction and wear of Ni-P-PTFE composite deposits under water lubrication[J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 77(3): 755-764.
- [24] BIAN G Y, WU H Z. Friction performance of carbon/silicon carbide ceramic composite brakes in ambient air and water spray environment[J]. Tribology International, 2015, 92: 1-11.
- [25] JIA J H, CHEN J M, ZHOU H D, et al. Comparative investigation on the wear and transfer behaviors of carbon fiber reinforced polymer composites under dry sliding and water lubrication[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(7/8): 1139-1147.
- [26] SHI Q L, XIAO P. Effect of pyrolytic carbon content on microstructure and tribological properties of C/C-SiC brake composites fabricated by isothermal chemical vapor infiltration[J]. Solid State Sciences, 2012, 14(1): 26-34.

(上接第 20 页)

- [14] 魏鑫. 电子束精炼镍基 718 合金的抗氧化性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
- WEI X. Research on oxidation resistance of electron beam smelting of nickel-based 718 alloy [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017.
- [15] 游小刚. 电子束精炼制备 Inconel 718 合金及其性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- YOU X G. Preparation of inconel 718 alloy by electron beam smelting and its properties[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [16] ZHAO L H, TAN Y, SHI S, et al. High temperature oxidation behavior of electron beam smelted K417 superalloy[J]. Vacuum, 2019, 170: 108979.
- [17] YOU X G, TAN Y, ZHANG H X, et al. Intermediate temperature creep and deformation behavior of a nickel-based superalloy prepared by electron beam layer solidification[J]. Scripta Materialia, 2020, 187: 395-401.
- [18] 尤启凡. 电子束精炼制备高纯 FGH4096 母合金及其净化行为研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2019.
- YOU Q F. Study on preparation of high purity FGH4096 master alloy by electron beam smelting and its purification behavior[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019.
- [19] IVANCHENKO V G, IVASISHIN O M, SEMIATIN S L. Evaluation of evaporation losses during electron-beam melting of Ti-Al-V alloys [J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003, 34(6): 911-915.