



(51) МПК
C22C 13/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C22C 1/05 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014149920/02, 11.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 11.12.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.12.2014

(45) Опубликовано: 27.05.2016 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2367696 C2, 20.05.2009. RU 2506335
 C1, 10.02.2014. RU 256989 C2, 10.05.2014. US
 2004/0076541 A1, 22.04.2004. CN 86105731 A,
 11.05.1988. WO 2011/078934 A1, 30.06.2011.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр., 49, ИМЕТ РАН

(72) Автор(ы):

Калашников Игорь Евгеньевич (RU),
 Болотова Людмила Константиновна (RU),
 Кобелева Любовь Ивановна (RU),
 Катин Игорь Валентинович (RU),
 Быков Павел Андреевич (RU),
 Колмаков Алексей Георгиевич (RU),
 Михеев Роман Сергеевич (RU),
 Коберник Николай Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
 учреждение науки Институт металлургии и
 материаловедения им. А.А. Байкова
 Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
 (RU)

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sn-Sb-Cu И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области металлургии, а именно к композиционным материалам (КМ) на основе сплавов оловянных баббитов и способам их получения, и может быть использовано для изготовления подшипников скольжения узлов трения в транспорте, турбиностроении, судостроении. Композиционный материал на основе сплава Sn-Sb-Cu содержит армирующие дискретные частицы. В качестве армирующих дискретных частиц он содержит углеродсодержащие компоненты размером <100 нм в количестве 0,1-2 мас. % в виде смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочные керамические частицы порошка SiC размером 14-63 мкм в количестве 5-10 мас. %. Способ получения композиционного

материала на основе сплава Sn-Sb-Cu включает получение смеси армирующих дискретных частиц и порошка матричного сплава Sn-Sb-Cu. Осуществляют смешивание армирующих дискретных частиц в виде углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита, покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочных керамических частиц порошка SiC с порошком матричного сплава высокоэнергетическим перемешиванием в шаровой мельнице в течение 20-30 мин. Полученную смесь подвергают горячему двухстороннему прессованию при температуре 280-320°C и давлении 300-340 МПа и последующему спеканию. Повышается износостойкость материала в условиях ограниченной смазки и сухого трения скольжения. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 1 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 13/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C22C 1/05 (2006.01)
B22F 3/12 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2014149920/02, 11.12.2014**(24) Effective date for property rights:
11.12.2014

Priority:

(22) Date of filing: **11.12.2014**(45) Date of publication: **27.05.2016** Bull. № 15

Mail address:

119991, Moskva, Leninskij pr., 49, IMET RAN

(72) Inventor(s):

**Kalashnikov Igor Evgenevich (RU),
Bolotova Lyudmila Konstantinovna (RU),
Kobeleva Lyubov Ivanovna (RU),
Katin Igor Valentinovich (RU),
Bykov Pavel Andreevich (RU),
Kolmakov Aleksej Georgievich (RU),
Mikheev Roman Sergeevich (RU),
Kobernik Nikolaj Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALLOYS OF Sn-Sb-Cu AND PREPARATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to composite materials (CM) based on tin babbites alloys and synthesis methods thereof, and can be used for making friction bearings of friction units in transport, turbine manufacturing, shipbuilding. Composite material based on Sn-Sb-Cu alloy contains reinforcing discrete particles. As reinforcing discrete particles it contains carbon-containing components with size of <100 nm in amount of 0.1-2 wt. % in form of carbon nanotubes, amorphous carbon, graphite and carbon-coated nano particles of metal particles mixture and high-strength ceramic particles of SiC powder with size of 14-63 mcm in amount of 5-10 wt %. Method for composite material

producing based on Sn-Sb-Cu alloy includes preparing mixture of reinforcing discrete particles and powder of Sn-Sb-Cu matrix alloy. One mixes reinforcing discrete particles in form of carbon nanotubes, amorphous carbon, graphite nano particles, metal particles coated with carbon and high-strength ceramic particles of SiC powder with powder of matrix alloy by high-energy mixing in ball mill for 20-30 minutes. Produced mixture is subjected to hot bilateral pressing at temperature of 280-320 °C and pressure of 300-340 MPa and subsequent sintering.

EFFECT: higher wear resistance of material in conditions of limited lubrication and dry sliding friction.

2 cl, 1 dwg, 1 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области металлургии, а именно к композиционным материалам на основе сплавов оловянных баббитов и способам их получения, и может быть использовано для изготовления подшипников скольжения узлов трения в транспорте, турбиностроении, судостроении.

5 Антифрикционные оловосодержащие сплавы системы Sn-Sb-Cu, в частности оловянные баббиты, широко применяют для изготовления подшипников скольжения деталей трибоузлов. Антифрикционные свойства таких сплавов определяются неоднородной структурой, состоящей из мягкой основы (α -твердый раствор сурьмы и меди в олове), обеспечивающей прирабатываемость, с равномерно распределенными
10 в ней твердыми включениями интерметаллидов (SnSb, Cu₃Sn), увеличивающих износостойкость. Благодаря такой структуре в процессе приработки сопряженных деталей на поверхности баббитового слоя формируются борозды трения, удерживающие смазочный материал.

Из уровня техники известно, что основной технологией изготовления подшипников
15 скольжения деталей трибоузлов являются методы литья. Подшипники заливают на воздухе индивидуально стационарным или центробежным способом (Справочник металлста / Под ред. А.Г. Рахштадта и др. М.: Машиностроение, 1976, т. 2, с. 407). К недостаткам данного способа относится образование дефектов в виде литейных раковин в объеме закристаллизовавшегося расплава. Для устранения дефектов необходимо
20 после предварительной механической обработки антифрикционного слоя провести "залечивание" раковин электропаяльником (ГОСТ 7129-83).

Кроме того, литые антифрикционные оловосодержащие сплавы не обеспечивают достаточный уровень усталостной прочности, износостойкости и ресурса работы, о чем свидетельствуют результаты анализа аварийных и внеплановых выходов из строя
25 трибоузлов механизмов и машин.

Общим недостатком способов, осуществляемых методами литья, является склонность расплава к ликвации, выделение токсичного вещества второго класса опасности сурьмы (сурьма вызывает раздражение слизистых дыхательных путей и пищеварительного
30 тракта, кожных покровов, ГОСТ 12.1.007) при расплавлении и образование литейных раковин при кристаллизации.

Решением этой актуальной проблемы являются повышение служебных свойств антифрикционных сплавов созданием на их основе композиционных материалов (КМ) и разработка способов их получения.

Устранить вышеперечисленные недостатки можно применив методы порошковой
35 металлургии. Так известен способ нанесения баббита на подшипник (Патент РФ №2160652 МПК В22D 19/08), включающий лужение углубления в основании подшипника и охлаждение его после нанесения, закладку баббита в подготовленное для него углубление основания подшипника в виде дозированного по весу и соответствующего
40 форме углубления брикета, спрессованного из порошка, и приплавление при нагреве к основанию подшипника, при этом нагрев и охлаждение осуществляют в защитно-восстановительной среде. Структура сформированного баббитового слоя тонковолокнистая с равномерным распределением твердых и мягких составляющих, по свойствам не уступающая структуре, полученной при заливке на воздухе. Однако, исключив образование литейных раковин и сформировав тонковолокнистую с
45 равномерным распределением твердых и мягких составляющих структуру баббитового слоя, по свойствам не уступающую структуре, полученной при заливке на воздухе, способ не содержит технических решений по повышению износостойкости антифрикционного сплава.

Известен способ повышения износостойкости антифрикционного сплава 6 мас. % Sn, 6 мас. % Zn, 3 мас. % Pb, Cu - остальное и получения на его основе КМ, дополнительно содержащего 9 мас. % дискретных углеродных волокон диаметром 7-10 мкм и длиной 1-2 мм (Z. Jun et al. Wear performance of the lead free tin bronze matrix composite reinforced by short carbon fibers / Applied Surface Science. - 2009. - 255. - P. 6647-6651). КМ получали методом порошковой металлургии: холодным прессованием при давлении 350 МПа и спеканием при температуре 800°C в защитной среде газа аргона. Полученный КМ показал большую износостойкость по отношению к матричному сплаву вследствие наличия в матрице высокопрочных, износостойких углеродных волокон. Однако данный способ имеет существенный недостаток: при спекании высокая температура плавления медной матрицы и низкая совместимость между углеродными волокнами и матрицей приводит к необходимости нанесения медного покрытия на углеродные волокна, что значительно усложняет способ получения КМ.

Наиболее близким аналогом для композиционного материала и способа его получения является композиционный материал и способ его получения, раскрытые в RU 2367696 C2, C22C 13/006 20.05.2009. Композиционный материал на основе сплавов системы Sn-Sb-Cu содержит армирующие частицы SiC. Способ получения композиционного материала включает получение смеси армирующих дискретных частиц SiC и матричного сплава. Композиционный материал изготавливали следующим способом - баббит Б83 расплавляли в печи сопротивления под слоем древесного угля. После достижения температуры 350-400°C снимали покровный слой древесного угля и затем вводили порошок карбида кремния. Ввод порошка карбида кремния в расплавленный баббит производился механическим замешиванием. Полученный композиционный сплав выливали в металлическую форму. Предлагаемый способ механического замешивания практически трудно осуществить по причине агломерации частиц и резкого повышения вязкости и потери жидкотекучести расплава, и к тому же он не обеспечивает равномерного распределения частиц в матрице и, следовательно, стабильного уровня свойств КМ.

Задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в создании композиционного материала на основе сплавов системы Sn-Sb-Cu с повышенными служебными свойствами и способа его получения.

Техническим результатом изобретения является повышение уровня износостойкости КМ.

Технический результат достигается тем, что композиционный материал на основе сплава Sn-Sb-Cu, содержащий армирующие дискретные частицы, согласно изобретению в качестве армирующих дискретных частиц содержит углеродсодержащие компоненты размером <100 нм в количестве 0,1-2 мас. % в виде смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочные керамические частицы порошка SiC размером 14-63 мкм в количестве 5-10 мас. %.

Способ получения композиционного материала на основе сплава Sn-Sb-Cu, включающий получение смеси армирующих дискретных частиц и порошка матричного сплава Sn-Sb-Cu, согласно изобретению осуществляют смешивание армирующих дискретных частиц в виде углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита, покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочных керамических частиц порошка SiC с порошком матричного сплава высокоэнергетическим перемешиванием в шаровой мельнице в течение 20-30 мин, а полученную смесь подвергают горячему двухстороннему прессованию при температуре 280-320°C и

давлении 300-340 МПа и последующему спеканию.

Сущность предлагаемого изобретения состоит в том, что высокая износостойкость КМ достигнута за счет упрочнения матрицы путем введения микронных высокопрочных наполнителей (SiC), выполняющих роль опор на поверхности трения и осуществления режимов самосмазывания в процессах трения скольжения при содержании в матрице углеродных наноструктур (углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и металлических частиц, покрытых углеродом), обладающих разной степенью графитизации и обеспечивающих эффекты самосмазывания в условиях ограниченной смазки и сухого трения скольжения.

Наноразмерные углеродсодержащие компоненты образуются при производстве углеродных нанотрубок (УНТ) и содержат только 20-40% УНТ, а остальное - наночастицы аморфного углерода, многослойные частицы графита и частицы металлического катализатора, заключенные в многослойную графитовую оболочку, имеющие размер менее 100 нм. Выделять углеродные нанотрубки в чистом виде технически сложно, что и объясняет их высокую стоимость, однако наличие УНТ, обладающих уникальными прочностными и механическими характеристиками в составе смеси, малая концентрация углеродсодержащих компонентов в КМ, доступность и дешевизна частиц карбида кремния определяют экономическую целесообразность способа получения конечного материала.

Предлагаемый способ получения КМ состоит в высокоэнергетическом перемешивании в шаровой мельнице порошка сплава баббита, высокопрочных керамических и наноразмерных углеродсодержащих частиц в течение 20-30 мин. За это время происходит перемешивание и внедрение в него упрочняющих частиц керамической и наноразмерной фаз. Если уменьшить длительность перемешивания, то не обеспечивается равномерности перемешивания смеси порошков, внедрения и закрепления наноразмерных углеродсодержащих компонентов в матричном порошке. Увеличение длительности перемешивания не оправдано из-за энергетических затрат. Полученную смесь помещают в пресс-форму и подвергают спеканию при горячем двухстороннем, позволяющим исключить различие в плотности материала по высоте, прессовании при температуре начала плавления баббитового сплава 280-320°C и давлении 300-340 МПа, обеспечивающем получение плотности материала, близкой к расчетному значению плотности при данном соотношении компонентов. Нагрев смеси в интервале температур 280-320°C позволяет в присутствии жидкой фазы расплава получить КМ, не содержащий пустот и пор. Уменьшение температуры ниже 280°C не позволяет проводить прессование в присутствии жидкой фазы из-за отсутствия расплавленного металла. Повышение температуры выше 320°C приводит к вытеканию расплава при приложении давления через зазор между пуансоном и пресс-формой. Также повышение температуры приводит к ликвации расплава и выделению токсичного вещества второго класса опасности сурьмы. Содержание частиц карбида кремния менее 5 массового процента и углеродсодержащих наноразмерных частиц менее 0,1 массового процента не приводит к увеличению износостойкости КМ. Увеличение содержания частиц карбида кремния более 10 массовых процентов и углеродсодержащих наноразмерных частиц более 2 массовых процентов не приводит к дальнейшему росту износостойкости. Причиной этому является рост пористости, неоднородности распределения армирующих наполнителей из-за их склонности к агломерации при повышенном содержании.

Осуществление изобретения может быть проиллюстрировано следующим образом. В размольный стакан планетарной шаровой мельницы РМ100 засыпали матричный

порошок баббита Б83 (94,5 мас. %), армирующие дискретные частицы в количестве 0,5 мас. % в виде смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и покрытых углеродом металлических частиц и керамические частицы порошка SiC в количестве 5 мас. %. Высокоэнергетическим перемешиванием в течение 25 минут осуществляли перемешивание смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и покрытых углеродом металлических частиц и смешивание высокопрочных керамических частиц порошка SiC с порошком матричного сплава. Полученную смесь помещали в пресс-форму и подвергали спеканию при горячем двухстороннем прессовании при температуре 300°C и давлении 320 МПа. По вышеизложенной технологии на основе порошка сплава баббита ПР-Б83 были изготовлены образцы КМ, состав и триботехнические свойства которых приведены и сравнены со свойствами литого сплава Б83 в таблице 1.

Трибологические испытания образцов КМ и баббита Б83 проводили в условиях сухого трения скольжения на установке CETR UMT Multi-Specimen Test System по схеме осевого нагружения: втулка (КМ, неподвижна) против диска (контртело, вращается) из стали (HRC≥63). Внешний диаметр втулки - 16,2 мм, внутренний - 11,5 мм. Средний радиус испытания - 6,925 мм, скорость скольжения - 0,37 м/с. Испытания каждого образца проводили в непрерывном режиме при нагрузках 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350 Н. Время испытаний при каждой нагрузке составляло 10 мин. При нагрузке 200 Н проходил этап приработки материалов. Полный путь трения составил 1554 м. Потерю массы образцов фиксировали после полного цикла испытания взвешиванием с точностью $\pm 0,5 \times 10^{-3}$ г. Об износостойкости материала судили по величине интенсивности изнашивания.

Интенсивность изнашивания определяли по формуле: $I_v = \frac{\Delta m}{\gamma \cdot L}$, где γ - плотность исследуемого материала, L - путь трения.

На рисунке 1 представлены диаграммы значений коэффициента трения в зависимости от нагрузки образцов литого сплава Б83(а) и образцов КМ двух составов: содержащих только наноразмерные углеродсодержащие частицы - ПР-Б83+0,5 мас. % наноразмерных углеродсодержащих частиц (б) и упрочненных наноразмерными углеродсодержащими частицами и микронными порошками карбида кремния - ПР-Б83+0,5 мас. % наноразмерных углеродсодержащих частиц +5 мас. % SiC (в).

Видно, что КМ, содержащий только наноразмерные углеродсодержащие частицы, характеризуется более низким коэффициентом трения по сравнению с литым сплавом Б83 (0,309 и 0,416 соответственно). Результаты испытаний подтверждают целесообразность введения в матрицу наноразмерных углеродсодержащих частиц, обладающих разной степенью графитизации и обеспечивающих эффекты самосмазывания в условиях ограниченной смазки и сухого трения скольжения. Однако потеря массы образца при испытаниях и значение интенсивности изнашивания значительно увеличиваются (0,156 г и 0,099 г, и $8,63 \times 10^{-3}$ мм³/м и $13,75 \times 10^{-3}$ мм³/м соответственно). Повышение износостойкости КМ достигнуто дополнительным армированием высокопрочными частицами карбида кремния микронного размера (образец №3, см. таблицу). Коэффициент трения у данного КМ ниже, а износостойкость увеличена более чем в два раза по отношению к литому сплаву Б83.

Таким образом, комбинация в оловянной матрице сплава Б83 равномерно распределенных упрочняющих высокопрочных керамических частиц карбида кремния и наноразмерных углеродсодержащих компонент, позволяющих сформировать на

рабочих поверхностях трибосопряжений слои, обеспечивающие режим безызносного трения, позволяет повысить ресурс работы КМ в условиях сухого трения скольжения, увеличив его износостойкость.

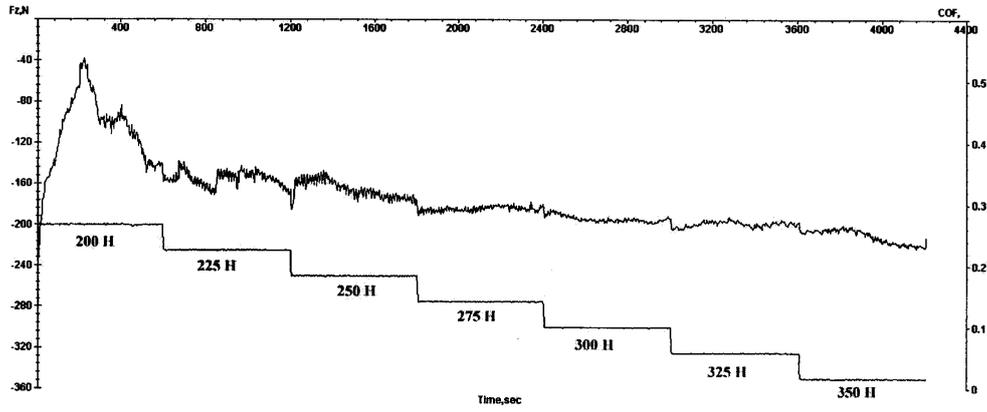
Таблица 1

№	Состав	γ , г/см ³	f_{mp} (ср)	Δm , г	I_v , $\times 10^{-3}$ мм ³ /м
1	Б83 литой	7,38	0,416	0,099	8,63
2	ПР-Б83+0,5 мас.% наноразмерных углеродсодержащих частиц	7,30	0,309	0,156	13,75
3	ПР-Б83+0,5 мас.% наноразмерных углеродсодержащих частиц +5 мас.% SiC	7,09	0,389	0,044	3,90

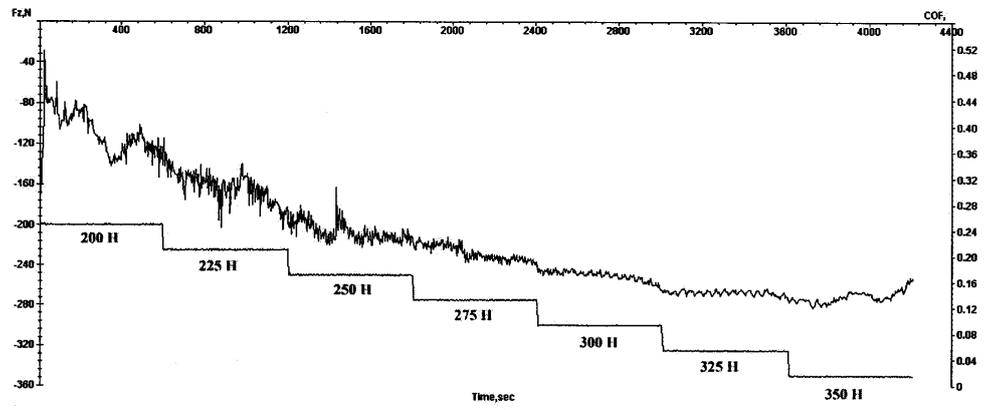
Формула изобретения

1. Композиционный материал на основе сплава Sn-Sb-Cu, содержащий армирующие дискретные частицы, отличающийся тем, что в качестве армирующих дискретных частиц он содержит углеродсодержащие компоненты размером <100 нм в количестве 0,1-2 мас. % в виде смеси углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита и покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочные керамические частицы порошка SiC размером 14-63 мкм в количестве 5-10 мас. %.

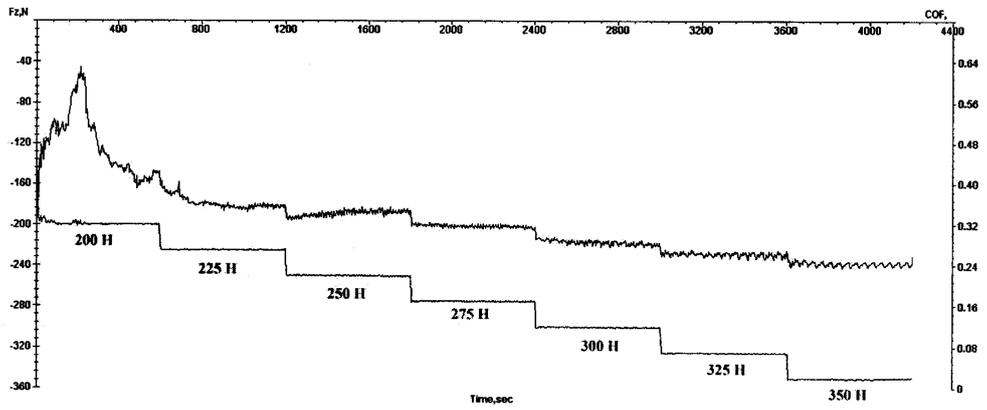
2. Способ получения композиционного материала на основе сплава Sn-Sb-Cu, включающий получение смеси армирующих дискретных частиц и порошка матричного сплава Sn-Sb-Cu, отличающийся тем, что осуществляют смешивание армирующих дискретных частиц в виде углеродных нанотрубок, аморфного углерода, наночастиц графита, покрытых углеродом металлических частиц и высокопрочных керамических частиц порошка SiC с порошком матричного сплава высокоэнергетическим перемешиванием в шаровой мельнице в течение 20-30 мин, а полученную смесь подвергают горячему двухстороннему прессованию при температуре 280-320°C и давлении 300-340 МПа и последующему спеканию.



а



б



в

Рисунок 1