RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **238496**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **420643**

(22) Data zgłoszenia: **27.02.2017**

(51) Int.Cl.
C01B 32/05 (2017.01)
B60M 1/12 (2006.01)
C04B 35/52 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania nakładek stykowych z kompozytu węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.09.2018 BUP 19/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.08.2021 WUP 22/21

(73) Uprawniony z patentu:
CARBO-GRAF SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Racibórz, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ROMUALD WYCISK, Racibórz, PL
MICHAŁ ŚLIWKA, Raszczyce, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Maciej Czarnik

PL 238496 B1

Opis wynalazku

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania sposób wytwarzania nakładek stykowych z kompozytu węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości na bazie lepiszcza żywicznego podwyższonej porowatości, który znajduje szerokie zastosowanie w produkcji ślizgów do pantografów trakcji trolejbusowej, tramwajowej oraz kolejowej.

Znane są ze stosowania kompozyty węglowo-grafitowe nasycane metalami produkowane w oparciu o lepiszcza pakowo smołowe. Tworzywa te z natury posiadają wysoką porowatość otwartą w granicach 10–20%, co zapewnia możliwość odpowiedniego nasycenia w/w tworzywa odpowiednim metalem.

Znane są również ze stosowania kompozyty węglowo-grafitowe produkowane na bazie lepiszcza żywicznego, jednak takie tworzywa posiadają bardzo niską porowatość 1–5% i dodatkową wadą takich tworzyw jest porowatość zamknięta, która uniemożliwia nasycenie metalem powyżej 20%.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 179184 B1 znany jest sposób wytwarzania węglowych bądź grafitowych materiałów kompozytowych, który polega na wymieszaniu surowców stałych z włóknami węglowymi, karbonizowanymi do temperatury od 500°C do 1000°C, w ilości 40–70% objętościowych. W pierwszej kolejności włókna miesza się z frakcjami ziarnistymi powyżej 0,3 mm, następnie dodaje się frakcję mlewową poniżej 0,3 mm. Po wymieszaniu całość zalewa się w mieszalniku lepiszczem smołowo-pakowym. Kolejny etap to uformowanie wyrobów i poddanie ich obróbce termicznej i następnie mechanicznej.

W polskim opisie patentowym nr PL164275 B1 ujawniono natomiast kompozycję do otrzymywania elektrody Soderberga, zawierającą żywicę fenolowo-formaldehydową oraz agregat węglowy, która zawiera mieszaninę rozdrobnionego agregatu węglowego o wymiarach cząstek od 4,76 mm do 0,074 mm, korzystnie prażonego antracytu, koksu naftowego, materiału węglowego o małej zawartości popiołu, żywicy fenolowej nowolakowej stanowiącej spoiwo, w ilości 5–20% wagowych składników stałych żywicy w stosunku do wagi agregatu węglowego, ewentualnie w postaci agregatu węglowego pokrytego żywicą, zmiękczacza o temperaturze wrzenia przynajmniej około 200°C w ilości 0–50% w stosunku do łącznej wagi składników stałych żywicy i zmiękczacza oraz sześciometylenoczteroaminy w ilości 0–5% w stosunku do składników stałych żywicy fenolowej, przy czym żywica fenolowa nowolakowa ma temperaturę topnienia przynajmniej 100°C i zawartość wolnego fenolu, oznaczaną metodą chromatografii gazowej, wynoszącą nie więcej niż 4% wagowe, a wymieniony agregat węglowy pokryty żywicą jest utworzony z mieszaniny zawierającej nowolakową żywicę fenolową i rozrobiony agregat węglowy.

Z polskiego opisu patentowego nr PL188272 B1 znana jest metoda wytwarzania materiału kompozytowego o małej oporności właściwej i podwyższonych własnościach przeciwzużyciowych do przewodzenia prądu elektrycznego, wykorzystywanego w pantografach i szczotkach silników elektrycznych oraz prądnicach i generatorach prądotwórczych, które charakteryzują się tym, że są spiekane w podwyższonych temperaturach i mają konsystencję twardej wypraski kompozycji miedzi i grafitu, korzystnie z domieszką molibdenu i cynku. Materiały te o małej granulacji, oczyszczone mechanicznie i chemicznie są zagęszczane i wypalane w atmosferze ochronnej przeciwutleniającej. Metoda otrzymywania materiałów miedziowo-grafitowych polega na wymieszaniu i zagęszczaniu kompozycji czystych chemicznie i mechanicznie proszków miedzi i grafitu oraz spiekaniu w atmosferze ochronnej, po utworzeniu wypraski.

W amerykańskim opisie patentowym US7048902 B2 ujawniono sposób wytwarzania porowatego wyrobu węglowego obejmujący etap kształtowania elementu obrabianego z porowatością transportową i etap kształtowania nanoporów w tym elemencie obrabianym przez obróbkę termochemiczną. Według wynalazku element obrabiany kształtuje się jako sztywny szkielet węglowy zawierający w swojej strukturze jeden lub więcej węglików wybranych i rozmieszczonych w celu dostarczenia nanoporów o z góry ustalonej wielkości, z góry ustalonej objętości nanoporów i z góry ustalonym rozmieszczeniu nanoporów w objętości wyrobu.

W stanie techniki z amerykańskiego patentu US4592968A znana jest elektrochemiczna płyta separatora komórek stosowana na przykład w ogniwach paliwowych. Kompozycja płyty zawiera około 40% do około 60% karbonizowalnej żywicy i około 60% do około 40% mieszaniny koks-grafit.

Z kolei z chińskie zgłoszenie patentowe CN101656316A ujawnia dwubiegunowy materiał płyty ogniwa paliwowego, który jest przygotowywany przez zmieszanie proszku grafitowego, proszku żywicy fenolowej i zmielonego włókna węglowego. Procent wagowy surowców, zmielonego włókna węglowego, proszku żywicy fenolowej i proszku grafitowego wynosi oddzielnie 1–12%, 12–23% i 65–87%.

W amerykańskim patencie US4643956A ujawniona jest kompozycja elektrochemicznej płyty separatora komórek. Kompozycja ta składa się z podatnych na karbonizację cząstek żywicy i koksu, przy czym płyta jest formowana z cząstek żywicy i koksu, karbonizowana i grafityzowana. Rozkład wielkości cząstek koksu jest tak dobrany, aby ekspansja występująca podczas grafityzacji minimalizowała zrywanie karbonizowanych wiązań w płycie separatora.

Z kolei amerykański patent US3346678A ujawnia proces wytwarzania formowanego wyrobu węglowego obejmujący następujące etapy: przygotowania proszku węglowego o różnej wielkości cząstek; przygotowanie spoiwa składającego się z 60%–80% fenoloformaldehydu i 20%–40% fenolodialkoholu; dokładne zmieszanie tego proszku i spoiwa w proporcji 70%–90% wagowych proszku i 10%–30% wagowych spoiwa, tak aby pokryć wspomniane cząstki wspomnianym środkiem wiążącym. Celem ujawnionego w tym patencie procesu było wytwarzanie wyrób o ulepszonych właściwościach wytrzymałościowych.

Zidentyfikowane w stanie techniki rozwiązania nie dotyczą jednak nakładek stykowych z kompozytu węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości. Celem wynalazku było opracowanie nowego kompozytu węglowo-grafitowego na bazie lepiszcza żywiczego, podwyższonej porowatości. Szereg prób i testów wykazał, że odpowiedni dodatek rozcieńczalnika do lepiszcza żywicznego powoduje możliwość odpowiedniego sterowania problemem porowatości i jednocześnie uzyskiwania porów otwartych po procesie wypalenia kompozytu w temperaturze min. 900°C.

Ponadto postanowiono zapewnić w otrzymanym kompozycie, w którym uzyskano wymaganą porowatość, a następnie nasycono metalem, odporność na działanie systematycznie występujących obciążeń użytkowych, wysoką wytrzymałość na ścieranie oraz zdolność nakładek stykowych do przenoszenia dużych ładunków elektrycznych, a także wysoką odporność na warunki atmosferyczne i działanie niskich temperatur. Starano się otrzymać materiał o oporności elektrycznej właściwej poniżej 10 $\mu\Omega$m, odporności na zginanie powyżej 35 MPa oraz porowatości poniżej 5%.

Istotą wynalazku sposób wytwarzania nakładek stykowych z kompozytu węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości zawierającego koks pakowy, grafit oraz lepiszcze żywicze, przy czym koks pakowy o uziarnieniu poniżej 0,06 mm w ilości 30–90% wag. i sztuczny grafit o uziarnieniu poniżej 0,3 mm w ilości 10–50% wag. miesza się na zimno w czasie 10-60 min, a sposób ten charakteryzuje się tym, że następnie do tak przygotowanej mieszanki dodaje się lepiszcze z żywicy fenolowo formaldehydowej w ilości 15–30% wag. oraz substancję rozcieńczającą w postaci wody, alkoholu etylowego, alkohol metylowego lub melasy w ilości 5–40% wag., w stosunku do lepiszcza żywicy, całość miesza się na zimno przez 30–120 min, a następnie poddaje się sprasowaniu i termicznej obróbce w temperaturze co najmniej 1250°C.

Korzystnie, gdy jako substancję rozcieńczającą dodaje się substancję parującą w temperaturze nie wyższej niż 140°C,

Korzystnie, gdy jako substancję rozcieńczającą dodaje się wodę w ilości 20–40% wag. w stosunku do lepiszcza żywicy, a najkorzystniej wodę w ilości 37% wag. w stosunku do lepiszcza żywicy.

Otrzymany kompozyt węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości po poddaniu go procesowi nasycania metalem, najkorzystniej miedzią lub jej stopami, charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym oraz cieplnym przy jednoczesnej wysokiej odporności na ścieranie, bardzo dobrym własnością trybologicznym, a także wytrzymałości mechanicznej.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach realizacji nie ograniczających jego zakresu.

W przykładzie wykonania przedstawiono dane dotyczące przykładowych kompozytów. Kompozyty podstawowe uzyskano mieszając na zimno 30 kg koksu pakowego o uziarnieniu 0,06 mm (co stanowiło 60% mieszaniny) z 10 kg sztucznego grafitu o uziarnieniu do 0,5 mm (co stanowiło 20%), 10 kg koksu naftowego (co stanowiło 20%) w czasie 30 min, następnie do tak przygotowanej mieszanki dodano lepiszcze w postaci żywicy fenolowo formaldehydowej z dodatkiem trzech substancji rozcieńczających: (a) kompozyt 230 – jako rozcieńczalnika użyto wody w ilości 6,3 kg (co stanowiło 37% w stosunku do lepiszcza żywicy); (b) kompozyt 231 – jako rozcieńczalnika użyto stężonego 97% alkoholu etylowego w ilości 3,1 kg (co stanowiło 18,4% w stosunku do lepiszcza żywicy); (c) kompozyt 232 – jako rozcieńczalnika użyto melasy w postaci melasy buraczanej o zawartości cukru ca. 50% w ilości 3,5 kg (co stanowiło 22% w stosunku do lepiszcza żywicy).

Następnie całość mieszano na zimno przez 60 min, a w kolejnym kroku poddano sprasowaniu i termicznej obróbce w temperaturze 1250°C.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono wyniki stanowiące uzyskane parametry podstawowe kompozytu. Dla zawartości wody 37% wag. uzyskano porowatość ponad 23%. W przypadku melasy dodanej w ilości 22% wag. uzyskano około 16% porowatości. Dla alkoholu etylowego w ilości 18,4% wag. uzyskano porowatość w okolicach 13%. Próby przeprowadzono jednocześnie. Uzyskano nieoczekiwany efekt w postaci równo w całej strukturze kompozytu rozmieszczonej porowatości o kapilarnym charakterze. Wypalone próbki poddano procesowi nasycenia metalem niskotopliwym o bardzo dobrej lejności (stop łożyskowy). Efekt nasycenia przedstawia kolumna D w tabeli 1 i kolumny D i G w tabeli 2. Najważniejszymi parametrami są oporność i wytrzymałość na zginanie. We wszystkich przypadkach uzyskano bardzo dobre rezultaty. Pozostałe dwa kompozyty (z rozcieńczalnikiem w postaci wody i stężonego alkoholu etylowego) nasycono miedzią. Efekty tego nasycenia przedstawia kolumna E w tabeli 1 i kolumna E w tabeli 2. Spośród wielu przeprowadzonych testów, szczególnie korzystny rezultat uzyskano w próbie 230 uzyskując założone parametry: oporność poniżej 5 μΩm i zginanie minimum 65 MPa.

Tabela 1

		zawartość wody 37% [Pr. 230]			nasycany stopem łożyskowym [Pr. 230]	nasycany miedzią [Pr. 230]
A	B	C			D	E
Parametry	Jedn.	1	2	3	1	1
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,51	1,51	15,1	3,07	2,647
Wytrzymałość na zginanie	MPa	16,8	15,3	16,8	46,1	65,9
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	64,6	66,3	67,1	168,8	161,0
Opór el. właściwy	Ωμm	35,8	36,1	35,7	5,6	2,3
Nasiąkliwość	%	16,0	15,2	15,3	0,4	1,3
Porowatość	%	24,2	22,9	23,0	1,1	3,3
Twardość	°Sh	97	92	96	107	105
Moduł Younga	GPa	12,4	12,5	12,5	25,7	29,2

Do badań wycięto 3 próbki z trzech wyprasowanych kształtek – próbka 1, 2, 3. Do nasycania pobrano tylko po jednej próbce: 1 do stopu łożyskowego kol. D i miedzi kol. E.

Tabela 2

		Alkohol etylowy 18% [Pr. 231]			nasycany stopem łożyskowym [Pr. 231]	nasycany miedzią [Pr. 231]	Melasa 22% [Pr. 232]			nasycany stopem łożyskowym [Pr. 232]
A	B	C			D	E	F			G
Parametry	Jedn.	1	2	3	1	1	1	2	3	1
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,59	1,60	1,59	2,39	2,210	1,62	1,62	1,62	2,42
Wytrzymałość na zginanie	MPa	21,4	21,1	22,0	48,1	47,1	12,0	21,0	19,9	40,8
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	-	-	-	169,0	109	68,5	-	-	160,0
Opór el. właściwy	Ωμm	30,2	30,6	27,1	9,3	6,7	32,1	31,3	30,7	9,7
Nasiąkliwość	%	8,1	8,3	8,0	0,2	0,8	10,5	10,3	10,0	0,6
Porowatość	%	12,9	13,3	12,7	0,5	1,7	16,9	16,6	16,1	1,5
Twardość	°Sh	98	101	103	102	106	87	93	95	95
Moduł Younga	GPa	15,1	15,0	15,3	23,1	28,8	14,8	15,7	15,7	24,0

W tabeli 3 i 4 przedstawiono kompozyt, w którym zastosowano identyczną ilość wagową rozcieńczalnika do żywicy w postaci 23% wag. wody i 23% wag. alkoholu. Uzyskano dobre rezultaty w zakresie porowatości kompozytu. Porowatość jest proporcjonalna do ilości rozcieńczalnika lecz różna dla wody i alkoholu. Przyczyna leży w różnicy temperatury parowania tych substancji. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że na ilość porów ma wpływ nie tylko zawartość rozcieńczalnika ale również jego typ.

Dla potwierdzenia uzyskanych wyników pobrano 7 i 8 próbek kolejno oznakowanych literami, dla których wyniki przedstawiono w tabeli 3 i 4.

Tabela 3

		woda 23% [Pr. 243]						
Parametry	**Jedn.**	**i**	**j**	**k**	**l**	**m**	**n**	**o**
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,624	1,620	1,627	1,618	1,630	1,625	1,636
Wytrzymałość na zginanie	MPa	19,5	19,2	18,4	17,8	19,7	18,5	18,1
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	61,5	57,5	46,7	66,0	55,6	39,4	51,1
Opór el. właściwy	Ωμm	29,0	29,9	29,5	29,5	29,1	30,5	29,4
Nasiąkliwość	%	10,3	10,1	10,4	10,0	9,8	10,4	10,0
Porowatość	%	16,7	16,4	16,9	16,2	15,9	16,9	16,3
Twardość	°Sh	102	106	102	99	102	99	100
Modul Younga	GPa	10,5	10,4	10,4	10,8	10,3	10,4	10,4

Tabela 4

		stężony alkohol etylowy 23% [Pr. 246]							
Parametry	**Jedn.**	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**	**f**	**g**	**h**
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,634	1,651	1,648	1,646	1,644	1,634	1,647	1,640
Wytrzymałość na zginanie	MPa	17,8	19,9	19,3	19,8	20,2	20,3	20,3	20,2
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	74,2	63,1	51,5	66,2	62,5	64,0	68,1	71,0
Opór el. właściwy	Ωμm	29,0	28,7	28,3	28,4	28,5	28,7	28,2	28,4
Nasiąkliwość	%	7,9	7,8	7,7	7,7	7,3	7,5	7,5	7,7
Porowatość	%	12,8	12,9	12,6	12,7	12,1	12,2	12,4	12,7
Twardość	°Sh	96	103	98	94	103	102	103	102
Moduł Younga	GPa	10,9	10,9	10,6	10,5	11,3	11,2	11,3	11,2

W tabeli 5 pokazano przykłady kilku kompozytów o różnej zawartości rozcieńczalnika (wody). Widać wyraźnie, że ilość wody w poszczególnych próbkach kompozytów jest różna i proporcjonalna do ilości użytej substancji rozcieńczającej bez względu na budowę ziarnową i typ zastosowanego surowca.

Tabela 5

		Grafen brak wody [Pr. 22]			Woda 15% + 4 kg KP [Pr. 24]			Woda 30% [Pr. 25]			Woda 30% + 2 kg sadzy [Pr. 26]		
Parametry	**Jedn.**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**	**1**	**2**	**3**
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,677	1,688	1,687	1,661	1,665	1,666	1,556	1,578	1,566	1,563	1,557	1,564
Wytrzymałość na zginanie	MPa	26,9	33,6	31,1	30,2	29,9	30,2	10,4	11,9	12,2	10,8	11,4	11,5
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	142,6	145,6	118,5	93,6	92,9	89,3	42,0	47,1	46,6	39,4	41,0	46,5
Opór el. właściwy	Ωμm	29,0	27,8	28,0	31,4	31,3	31,4	34,0	33,4	33,7	34,9	35,7	34,5
Nasiąkliwość	%	2,2	1,6	1,7	7,6	7,6	7,5	13,8	13,7	13,4	13,6	13,9	13,6
Porowatość	%	3,6	2,7	3,3	12,6	12,6	12,5	21,5	21,6	20,9	21,3	21,7	21,3
Twardość	°Sh	105	114	114	118	119	115	74	78	74	75	79	76
Moduł Younga	GPa	19,2	19,4	19,2	16,0	15,9	16,0	11,6	12,0	11,9	11,7	11,3	11,6

W tabeli 5 podano referencyjne wyniki dla grafenu bez dodatku rozcieńczalnika uzyskano wyniki porowatości na poziomie 2,7 do 3,6, a taki wynik nie pozwala na skuteczne nasycenie metalem.

Przeprowadzono także dodatkowe badania porównawcze kompozytu według wynalazku z dodatkiem 33% wag. rozcieńczalnika w postaci stężonego alkoholu etylowego w stosunku do próbki referencyjnej kompozytu ślizgu węglowego dostępnego na rynku. Rezultaty uzyskanych w badaniach porównawczych parametrów funkcjonalnych zawiera tabela nr 6. Jak wynika z przedstawionych danych, otrzymano niemal dwukrotny zwrot wytrzymałości na zginanie, ponad dwukrotny wzrost wytrzymałości na ściskanie oraz porowatość po nasyceniu w produkcie uzyskanym według wynalazku wynosiła korzystnie tylko 0,5%, a w produkcie referencyjnym była aż o 30 razy większa. Opór elektryczny właściwy w uzyskanym materiale po nasyceniu był niemal 5 razy mniejszy niż w produkcie referencyjnym.

Tabela 6

		Próbka referencyjna	Alkohol etylowy 33% [Pr. 132]
Parametry	**Jedn**	**1**	**2**
Gęstość pozorna	g/cm^3	1,72	2,49
Wytrzymałość na zginanie	MPa	21,0	40,0
Wytrzymałość na ściskanie	MPa	72,2	169,0
Opór el. właściwy	Ωμm	37,2	8,3
Nasiąkliwość	%	6,3	0,2
Porowatość po nasyceniu	%	15,6	0,5
Twardość	°Sh	79	102

Kompozyt będący przedmiotem wynalazku znajduje szczególne zastosowanie do produkcji nakładek stykowych (ślizgów) o wysokich parametrach fizyko-mechanicznych dla trakcji tramwajowej oraz trolejbusowej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania nakładek stykowych z kompozytu węglowo-grafitowego o podwyższonej porowatości zawierającego koks pakowy, grafit oraz lepiszcze żywicze, przy czym koks pakowy o uziarnieniu poniżej 0,06 mm w ilości 30–90% wag. i sztuczny grafit o uziarnieniu poniżej 0,3 mm w ilości 10–50% wag. miesza się na zimno w czasie 10–60 min, **znamienny tym**, że następnie do tak przygotowanej mieszanki dodaje się lepiszcze z żywicy fenolowo formaldehydowej w ilości 15–30% wag. oraz substancję rozcieńczającą w postaci wody, alkoholu etylowego, alkohol metylowego lub melasy w ilości 5–40% wag. w stosunku do lepiszcza żywicy, całość miesza się na zimno przez 30–120 min, a następnie poddaje się sprasowaniu i termicznej obróbce w temperaturze co najmniej 1250°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję rozcieńczającą dodaje się substancję parującą w temperaturze nie wyższej niż 140°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako substancję rozcieńczającą dodaje się wodę w ilości 20-40% wag. w stosunku do lepiszcza żywicy.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako substancję rozcieńczającą dodaje się wodę w ilości 37% wag. w stosunku do lepiszcza żywicy.