

## **Sposób wytwarzania laminatu magnez- węgiel**

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel.

Dotychczas znane są laminaty na bazie aluminium z warstwami epoksydowymi z włóknami szklanymi, aramidowymi i węglowymi. Obecnie stosowane są w lotnictwie laminaty pod nazwą Glare® na bazie stopu aluminium z warstwą polimerową z włóknami szklanymi. Aktualnie poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe związane z dążeniem do obniżenia kosztów eksploatacji szczególnie w przemyśle lotniczym, gdzie paliwo generuje duże koszty. Ponadto dąży się, aby nowe materiały były lżejsze od poprzednich, przy zachowaniu tych samych, bądź korzystniejszych właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych. Połączenie warstw magnezu i kompozytu epoksydowo-węglowego posiada korzystne właściwości wytrzymałościowe, szczególnie dzięki wysokiej sztywności włókien węglowych, a magnezu dzięki lekkości jako stopu metalu nieżelaznego. Problem w tym przypadku może stanowić występujące zjawisko korozji galwanicznej.

Znane są z polskich opisów patentowych nr PL162006 (B1) i PL183754 (B1) metody wytwarzania laminatów i laminaty, jednakże dotyczą one laminatów polimer-metal-polimer i tytan-ceramika. Ponadto patenty polskie nr PL232952 (B1) i PL232870 (B1) opisują laminat metalowo-polimerowy na bazie stopu tytanu. Polskie

zgłoszenie patentowe nr PL407557 (A1) opisuje sposób wytwarzania i laminat aluminium-węgiel-aluminium.

Znany jest również z europejskiego zgłoszenia patentowego nr EP0312151 (A1) laminat metalowo- włóknisty złożony z naprzemiennie ułożonych i połączonych adhezyjnie cienkich blach metalowych oraz warstw kompozytu wzmacnianego włóknami szklanymi w osnowie polimerowej. Z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US4500589 (A) znany jest laminat metalowo-włóknisty złożony z blach aluminiowych oraz warstw włókien aramidowych połączonych ze sobą za pomocą środka adhezyjnego. Natomiast ze zgłoszenia europejskiego nr EP2143559 (A1) znany jest materiał na bazie stopu magnezu i metoda wytwarzania.

Aktualny stan wiedzy na temat charakterystyki, procesów wytwarzania i zastosowania laminatów zawierających magnez i włókna węglowe został opisany w artykule „Zachowanie przy zginaniu laminatów hybrydowych CFRP / Mg o różnych grubościach warstw” przez M. C. Kuo i J. C. Huang w Key Engineering Materials vol. 274-276 (2004) str. 1153-11, jak również „Wytwarzanie wysokowydajnych kompozytów laminowanych magnezowo-węglowych / PEEK” przez X. Wu, Y. Pan, G. Wu, Z. Huang, R. Tian, S. Sun w Advanced Composites Letters, Vol. 26, Iss. 5, 2017 str. 168-172. Sposób przygotowania warstwy na magnezie i badania wytrzymałości zostały przedstawione w artykule „Wpływ przygotowania powierzchni na wytrzymałość międzywarstwową Mode I i Mode II laminatów CFRP /

Mg” przez Y. Pan, G.Wu, Z. Huang, M. Li, S.Ji, Z. Zhang w *Surface & Coatings Technology* 319 (2017) na str. 309–317.

Niestety takie połączenie niesie za sobą ryzyko powstania korozji galwanicznej pomiędzy warstwą magnezu i kompozytu epoksydowo-węglowego, stąd poszukiwane są warstwy zabezpieczające i izolujące od siebie te warstwy. W ostatnich latach zaczęto rozwijać warstwy samonaprawiające się w odniesieniu do zabezpieczeń antykorozyjnych. Materiały samonaprawiające się należą do grupy materiałów inteligentnych, które zmieniają swoje właściwości w kontrolowany sposób w odpowiedzi na działanie bodźca zewnętrznego.

Obecnie jako materiał samonaprawiający się stosowane są mikrokapsułki zawierające środek naprawczy, które osadza się w matrycy polimerowej. Gdy w matrycy polimerowej powstają pęknięcia, środek naprawczy jest uwalniany z mikrokapsulek w celu sieciowania i naprawy pęknięć. Mikrokapsułkowanie środka naprawczego w rdzeniu można osiągnąć przez polimeryzację materiału otoczki jak opisują A. Adamus-Włodarczyk, E. Irzmańska, B. Brycki w artykule „Aktualny stan wiedzy o polimerach zdolnych do samonaprawy w aspekcie aplikacji do całogumowych rękawic ochronnych” w *POLIMERY* 2018, 63, nr 7–8 str. 495-502.

Wykazano w artykule „Aplikacje mikrokapsulek jako samonaprawiające się materiały polimerowe” S.N. Gan i N. Shahabudin w rozdziale książki „Mikrokapsułkowanie - procesy, technologie i przemysłowe zastosowania”, że mikrokapsułki wytwarzane przez mikrokapsułkowanie środka naprawczego

w moczniku-formaldehydowym - UF, melaminie-formaldehydowej/melaminie-moczniku-formaldehydowym - MF/MUF i mikrokapsułkach z poliuretanu - PU są w stanie wytrzymać warunki przetwarzania w żywicach termoutwardzalnych oraz w materiałach kompozytowych.

W zabezpieczeniach przed korozją rozwijane są warstwy samonaprawiające się zawierające mikrokapsułki na przykład te opisane w amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US20130196071 (A1) „Mikrokapsułkowanie reaktywnych diizocyjanianów i zastosowanie do samonaprawiających się powłok antykorozyjnych”, który opisuje mikrokapsułkę poliuretanową składającą się z produktu polimeryzacji prepolimeru diizocyjanianu metylenodifenyłu (MDI) z poliolem, przy czym mikrokapsułka poliuretanowa zawiera w środku również ciekły związek izocyjanianowy zamknięty w tej mikrokapsułce. Ujawnienie zapewnia również samonaprawiające się kompozycje powłokowe zawierające takie polimerowe mikrokapsułki i sposoby zapobiegania lub spowalniania korozji przy użyciu takich kompozycji powłokowych.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel z warstwą samonaprawiającą się.

Istotą sposobu wytwarzania laminatu magnez-węgiel, w którym wytwarza się warstwy anodowe na arkuszach blachy magnezowej, według wynalazku, jest to, że wytworzone warstwy anodowe o grubości od 5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$ , korzystnie 8  $\mu\text{m}$  na obu powierzchniach arkuszy blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm,

korzystnie 0,3 mm, powleka się mieszaniną samonaprawiającą się i pozostawia się do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23° C. Po tym czasie otrzymuje się warstwy samonaprawiające się o grubości od 5 µm do 0,25 mm, korzystnie 35 µm i na jedną z powierzchni warstw samonaprawiających się nakłada się cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy kompozytu epoksydowo- węglowego o grubości 0,131 mm każda, po czym na niepołączoną z warstwą samonaprawiającą się powierzchnię sklejonych ze sobą warstw kompozytu epoksydowo-węglowego nakłada się arkusz blachy magnezowej z warstwami anodowymi i warstwami samonaprawiającymi się. Następnie poddaje się nałożone na siebie warstwy procesowi polimeryzacji. Miesza się w temperaturze 23° C w czasie 2 minut mikrokapsułki o wielkości od 5 µm do 100 µm, korzystnie 10 µm, ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i otrzymuje się mieszaninę samonaprawiającą się.

Korzystnie jest, gdy nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia 0°/0°/0°/0°.

Korzystnie jest, gdy nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia +45°/-45°/-45°/+45°.

Korzystnie jest, że nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia  $0^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ .

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat magnez-węgiel o wysokich właściwościach antykorozyjnych oraz wysokich właściwościach wytrzymałościowych, oraz tym, że do anodowanej blachy magnezowej z warstwą samonaprawiającą się dobrze przylega warstwa kompozytu epoksydowo-węglowego. Laminat zawiera warstwę samonaprawiającą się, która odbudowuje mikropęknięcia oraz zapobiega występowaniu zmian korozyjnych, a także stanowi warstwę izolującą anodowany magnez od warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego.

Wynalazek został przedstawiony w przykładzie wykonania na schematycznym rysunku, który przedstawia przekrój poprzeczny laminatu magnez-węgiel z warstwami samonaprawiającymi się.

Przykład 1.

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości 5  $\mu\text{m}$  na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości 0,3 mm, które następnie powleczone mieszaniną samonaprawiającą się otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze  $23^{\circ}\text{C}$  w czasie 2 minut mikrokapsulek 4 o wielkości 5  $\mu\text{m}$  ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 0,5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono laminat do połączenia

adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23° C. Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości 5  $\mu\text{m}$ . Na jedną z powierzchni warstw 1 samonaprawiających się nałożono cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda. Włókna węglowe w czterech warstwach 5 kompozytu epoksydowo-węglowego ułożono w kierunku 0°/0°/0°/0°. Następnie na niepołączoną z warstwą 1 samonaprawiającą się powierzchnię sklejonych ze sobą warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego nałożono arkusz 3 blachy magnezowej z warstwami 2 anodowymi i warstwami 1 samonaprawiającymi się. Nałożone na siebie warstwy poddano procesowi polimeryzacji.

Otrzymany laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3- punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 740 N. Po 24h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego powstała warstwa samonaprawiająca, ponieważ mikrokapsułki uwolniły zawartość substancji samonaprawiającej się. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji. Otrzymano laminat magnez-węgiel o wysokich właściwościach antykorozyjnych oraz wysokich właściwościach wytrzymałościowych.

#### Przykład 2.

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości 20 $\mu\text{m}$  na obu

powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości 0,5mm, które następnie powleczone mieszaniną samonaprawiającą się otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze 23° C w czasie 2 minut mikro kapsulek 4 o wielkości 100 µm ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono laminat do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23° C. Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości 0,25 mm. Na jedną z powierzchni warstw 1 samonaprawiających się nałożono cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda. Włókna węglowe w czterech warstwach 5 kompozytu epoksydowo-węglowego ułożono w kierunku  $\pm 45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ$ . Następnie na niepołączoną z warstwą 1 samonaprawiającą się powierzchnię sklejonych ze sobą warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego nałożono arkusz 3 blachy magnezowej z warstwami 2 anodowymi i warstwami 1 samonaprawiającymi się. Nałożone na siebie warstwy poddano procesowi polimeryzacji.

Otrzymany laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3- punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 900 N. Po 24h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego powstała warstwa samonaprawiająca, ponieważ mikro kapsułki uwolniły zawartość substancji



samonaprawiającej się. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji. Otrzymano laminat magnez-węgiel o wysokich właściwościach antykorozyjnych oraz wysokich właściwościach wytrzymałościowych.

### Przykład 3.

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości  $8\mu\text{m}$  na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości  $0,25\text{ mm}$ , które następnie powleczone mieszaniną samonaprawiającą się otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze  $23^{\circ}\text{ C}$  w czasie 2 minut mikrokapsulek 4 o wielkości  $10\mu\text{m}$  ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej  $3\text{ mg}$  na  $100\text{ ml}$  środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono laminat do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze  $23^{\circ}\text{ C}$ . Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości  $35\mu\text{m}$ . Na jedną z powierzchni warstw 1 samonaprawiających się nałożono cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości  $0,131\text{ mm}$  każda. Włókna węglowe w czterech warstwach 5 kompozytu epoksydowo-węglowego ułożono w kierunku  $0^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$ . Następnie na niepołączoną z warstwą 1 samonaprawiającą się powierzchnię sklejonych ze sobą warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego nałożono arkusz 3 blachy magnezowej z warstwami 2 anodowymi i warstwami 1

samonaprawiającymi się. Nałożone na siebie warstwy poddano procesowi polimeryzacji.

Otrzymany laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3- punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 550 N. Po 24h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego powstała warstwa samonaprawiająca, ponieważ mikrokapsułki uwolniły zawartość substancji samonaprawiającej się. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji. Otrzymano laminat magnez-węgiel o wysokich właściwościach antykorozyjnych oraz wysokich właściwościach wytrzymałościowych.

POLITECHNIKA LUBELSKA  
Biuro Rzecznika Patentowego  
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin  
tel. +48 81 538 46 29, fax +48 81 538 41 70

RZECZNIK PATENTOWY

  
mgr inż. Tomasz Milczek  
Nr ew. 2798