

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 kompozyt wzmacniany włóknami węglowymi/magnez 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 / polieteroeteroketon” 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 w trybie otwartym i trybie przesuwym laminatów

kompozyt wzmacniany włóknami węglowymi / magnez” 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.

Mikrocząstki zalicza się do lekkiej frakcji glinokrzemianów jak podaje w artykule Lachowski, A. „Hybrydowe mikrocząstki krzemionka- substancja biologicznie czynna otrzymywane metodą zol-żel i suszenia” w *Inżynieria Chemiczna i Procesowa* 2004 Tom 25, zeszyt 3/2 str. 1255-1260. W artykule Suri S., Ruan G., Winter J. I Schmidt C.E. “Rozdział 1.2.19 – Mikrocząstki i Nanocząstki” w *Biomaterials Science* - 3 edycja w *An Introduction to Materials in Medicine* 2013, strony 360-388 przedstawili zakres określający wielkość i charakterystykę mikrocząstek, które są stosowane w naukach inżynierskich i biomedycynie. Ponadto w artykule tym podano, że dzięki kształtowi zbliżonemu do kuli oraz znikomej porowatości otwartej, ziarna mikrocząstek posiadają niewielką powierzchnię właściwą. Natomiast w artykule Dragosavac M.M., Vladisavljević G.T., Holdich R.G., Stillwell M.T., „Wytwarzanie

porowatych mikrocząstek krzemianowych w procesie emulgacji membranowej” w *Langmuir* 2012, 28,1, str. 134-143 przedstawiony został sposób wytwarzania w kontrolowany sposób kształtu, rozmiaru i wielkości mikrocząstek. W artykule “Wytwarzanie wysoce jednorodnych i usieciowanych mikrocząstek polimocznikowych poprzez kopolimeryzację oraz ich właściwości i charakterystyka struktury” J. Xu, H. Han, L. Zhang, X. Zhu, X. Jianga i X. Z. Kong w *RSC Advances* 4, 61: 32134, 2014 przedstawili proces wytwarzania mikrocząstek, czyli polimeryzacji prepolimeru diizocyjanianu izoforonu - IPDI i kopolimeru dietylenotriaminy - DETA.

Znane i stosowane są mikrokapsułki zawierające środek naprawczy 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 mikro kapsułkach z poliuretanu - PU są w stanie wytrzymać warunki przetwarzania w żywicach termoutwardzalnych oraz w materiałach kompozytowych.

Mikro kapsułki i mikrocząstki oraz samonaprawiające się powłoki przedstawione są w artykule „Mikro kapsułki mocznikowo-formaldehydowe – synteza oraz wpływ prędkości mieszania na rozrzut wymiaru” autorów P. Bolimowski, R. Kozera, A. Boczkowska w czasopiśmie Polimery 2018, 63, nr 5 na str. 339-346.

W zabezpieczeniach przed korozją rozwijane są warstwy samonaprawiające się zawierające mikro kapsułki na przykład te opisane w amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US20130196071 (A1) „Mikro kapsułkowanie reaktywnych diizocyjanianów i zastosowanie do samonaprawiających się powłok antykorozyjnych”, który opisuje mikro kapsułkę poliuretanową składającą się z produktu polimeryzacji prepolimeru diizocyjanianu metylenodifenylu - MDI z poliolem, przy czym mikro kapsułka poliuretanowa zawiera w środku również ciekły związek izocyjanianowy zamknięty w tej mikro kapsułce. Ujawnienie zapewnia również samonaprawiające się kompozycje powłokowe zawierające takie polimerowe mikro kapsułki 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 μm do 20 μm , korzystnie 8 μm 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 10 μm do 0,25 mm, korzystnie 45 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 30 μm i mikrocząstki o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm , zawierające inhibitor korozji, ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej i otrzymuje się mieszaninę samonaprawiającą się. Inhibitorem korozji jest dietylenotriamina. Miesza się mikrokapsułki 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. Miesza się

mikrocząstki, zawierające inhibitor korozji, 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.

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

Korzystnie jest, gdy nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia $+45^{\circ}/-45^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}$.

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 μm na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości 0,3 mm, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się, otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze 23°C w czasie 2 minut mikrokapsulek 4 o wielkości 5 μm i w ilości wagowej 0,5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i mikrocząstek 6 o wielkości 5 μm , zawierających inhibitor korozji, którym była dietylenotriamina, i w ilości wagowej 0,5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej ze środkiem adhezyjnym 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 10 μm . 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 650 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 μm na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości 0,5 mm, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze 23° C w czasie 2 minut mikrokapsulek 4 o wielkości 100 μm i w ilości wagowej 5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i mikrocząstek 6 o wielkości 100 μm , zawierających inhibitor korozji, którym była dietylenotriamina, i w ilości wagowej 5 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej ze środkiem adhezyjnym 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 warstwę 1 samonaprawiającą 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 $+45^\circ/-45^\circ/-45^\circ/+45^\circ$. 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 1150 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 3.

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości 8 μm na obu

powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej o grubości 0,25 mm, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się otrzymaną poprzez wymieszanie w temperaturze 23° C w czasie 2 minut mikrokapsulek 4 o wielkości 30 µm i w ilości wagowej 3 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i mikrocząstek 6 o wielkości 30 µm, zawierających inhibitor korozji, którym była dietylenotriamina, i w ilości wagowej 3 mg na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej ze środkiem adhezyjnym 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 45 µm. 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°/90°/90°. 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 850 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. 2796