Laminat magnez-szkło i sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest laminat magnez-szkło i sposób wytwarzania laminatu magnez-szkło.

Znany i stosowany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20130209764 A1 laminat kompozytowy z warstwą samonaprawiającą się, gdzie struktura kompozytowa zawiera wiele warstw materiału kompozytowego i co najmniej jedną warstwę materiału samonaprawiającego się

Ponadto znany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20090191402 A1 laminat, który zawiera pierwszą warstwę składającą się z żywicy elastomerowej i połączoną z nią warstwę samonaprawiającą się na bazie kapsułek. Laminat wykazuje samonaprawę, kiedy zastosuje się działanie siły o niskiej energii działające na warstwy samonaprawiające się.

Znane są z amerykańskiego opisu patentowego nr US9127915 B1 lekkie materiały kompozytowe, które są odporne na działania energii balistycznej oraz są odporne na działanie ognia. Zawierają one w swojej strukturze półkrystaliczny termoplast i nanocząsteczki, które potrafią stworzyć samonaprawiającą się warstwę.

W europejskim zgłoszeniu patentowym nr EP2763849 A1 został opisany laminat metalowo-włóknisty składający się z naprzemiennie ułożonych warstw metalu, np. stopów stali, stopów aluminium, stopów magnezu, bądź stopów tytanu, oraz warstw kompozytu polimerowego wzmacnianego włóknami szklanymi, węglowymi, aramidowymi, albo ich kombinacją. Laminaty poddaje się procesowi utwardzania pod działaniem temperatury i ciśnienia w celu uzyskania stałej struktury.

Z artykułu "Self-healing composites: A state-of-the-art review" autorstwa N. J. Kanu, E. Gupta, U. K. Vates I G.K. Singh w czasopiśmie Composite Part A:Applied Science and Manufacturing Volume 121, June 2019, Pages 474-486 znany jest proces zniszczenia i samonaprawy w kompozytach poddanych różnym

testom mechanicznym. Jako warstwy samonaprawiające się zastosowane były nanorurki węglowe.

W artykule "Interlaminar shear strength study of Mg and carbon fiber-based hybrid laminates with self-healing microcapsules" M.Ostapiuk, M. V. Loureiro, J. Bieniaś i A.C. Marques w Composite Structures Volume 255, 1 January 2021, 113042 przedstawiono badania na trzy punktowe zginanie laminatów metalowo-włóknistych na bazie warstw magnezowych i warstw z kompozytem polimerowym zawierającym włókna węglowe oraz zawierających mikrokapsułki jako warstwę samonaprawiającą się.

Celem wynalazku jest wytworzenie laminatu magnez-szkło odpornego na uderzenia i zginanie wykorzystywanego na skrzydła samolotu.

Istotą laminatu magnez-szkło posiadającego od zewnętrznej strony arkusz blachy ze stopu magnezu, który na obu powierzchniach posiada warstwę ceramiczną z nałożoną warstwą żywicy polimerowej, według wynalazku, jest to, że w części środkowej laminatu znajdują się dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, które ułożone są naprzemiennie z dwiema jednakowymi warstwami samonaprawiającymi się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składającymi się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm, która nałożona jest na warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm znajdującą się na arkuszu blachy ze stopu magnezu o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm. Arkusz blachy ze stopu magnezu na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm.

Istotą sposobu wytwarzania laminatu magnez-szkło, według wynalazku, jest to, że na dwa arkusze blachy ze stopu magnezu o grubości od 0,3 mm do 0,5

mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm nakłada się obustronnie warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm, po czym pozostawia się na czas 3 h w temperaturze 23°C. Następnie na jeden z arkuszy blachy ze stopu magnezu o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm i warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm nakłada się naprzemiennie dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości od 0,25 mm do 1 mm każda i dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo o grubości od 0,25 mm do 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminuje się ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymuje się ułożone naprzemiennie dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową i dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się o grubości od 1,5 mm do 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nakłada się drugi z arkuszy blachy ze stopu magnezu o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm i warstwę żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm. Następnie wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 3 h w temperaturze 23°C.

Korzystnie jest, gdy nakłada się naprzemiennie dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90%

wagowo w kierunku ułożenia 0°/0°/0°/0° albo 0°/90°/90°/0° albo +45°/–45°/–45°/+45°.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat magnez-szkło o wysokich właściwościach odpornościowych i absorpcyjnych na uderzenia o niskiej prędkości oraz na zginanie trzy-punktowe. Zastosowana warstwa zawierająca włókna szklane wypełnione środkiem samonaprawiającym się hamuje rozwój pęknięć w laminacie i uzyskuje się po 24h efekt samonaprawy laminatu. Właściwości laminatu wytworzonego sposobem według wynalazku umożliwiają wykorzystanie go w przemyśle lotniczym.

Wynalazek został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, który przedstawia przekrój poprzeczny laminatu.

Przykład 1

Sposób wytwarzania laminatu magnez-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze blachy 1 o grubości 0,5 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy blachy 1 w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze blachy 1 w przemysłowym roztworze alkalicznym 5% wag. krzemianu sodu o pH 13.1. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm^2, a napięcie do 400V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 1 przez okres 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy - Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksypropan-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehydowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksysililo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm. Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po

wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono naprzemiennie dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 1 mm każda i dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo o grubości 1 mm każda w kierunku ułożenia 0°/0°/0°/0°, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano ułożone naprzemiennie dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową i dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4b o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. Całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23˚C. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1˚C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie magnez-szkło w części środkowej znajdują się dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, które ułożone są naprzemiennie z dwiema jednakowymi warstwami samonaprawiającymi się 4b o grubości 2,3 mm każda, składającymi się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4a i 4b przylega adhezyjnie warstwa

żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm. Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o grubości 0,5 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 20 μm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzy-punktowe zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s w zakresie energii 5 J i 10 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

Przykład 2

Sposób wytwarzania laminatu magnez-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,3 mm wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze blachy 1 o grubości 0,5 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy blachy 1 w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze blachy 1 w przemysłowym roztworze alkalicznym 5% wag. krzemianu sodu o pH 13.1. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm^2, a napięcie do 400V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 1 przez okres 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy - Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksypropan-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehydowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksysililo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm. Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po

wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono naprzemiennie dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 0,25 mm każda i dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo o grubości 0,25 mm każda w kierunku ułożenia 0°/90°/90°/0°, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano ułożone naprzemiennie dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową i dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4b o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. Całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23˚C. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1˚C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie magnezu-szkło w części środkowej znajdują się dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, które ułożone są naprzemiennie z dwiema jednakowymi warstwami samonaprawiającymi się 4b o grubości 1,5 mm każda, składającymi się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4a i 4b przylega adhezyjnie warstwa

żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm. Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o grubości 0,3 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 10 μm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzy-punktowe zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 1 m/s w zakresie energii 5J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu magnez-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze blachy 1 o grubości 0,5 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy blachy 1 w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze blachy 1 w przemysłowym roztworze alkalicznym 5% wag. krzemianu sodu o pH 13.1. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm^2, a napięcie do 400V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 1 przez okres 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 powleczono warstwą środka uaktywniającego powierzchnię na bazie syntetycznej żywicy polimerowej o udziale masowym alkohol diacetonowy 35%, chromian strontu (VI) 1%, alkohol metylowy 1%, keton metylowo-etylowy - Butanon 25%, tetrahydrofuran 20%, 1-metoksypropan-2-ol 5%, żywica fenolowo-formaldehydowa 1%, eter glicydowy polimeru fenolowo-formaldehydowego 1%, żywica epoksydowa 5%, woda 5%, eter 3-(trimetoksysililo) propyloglicydylowy 1%, tworząc warstwę żywicy polimerowej 3 o grubości 30 μm. Następnie pozostawiono na czas 3 h w temperaturze 23°C. Po

wysuszeniu na jeden z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3 nałożono naprzemiennie dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 1 mm każda i dwie jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo o grubości 1 mm każda w kierunku ułożenia +45°/–45°/–45°/+45°, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano ułożone naprzemiennie dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową i dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4b o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Następnie nałożono drugi z arkuszy blachy 1 posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 2 i warstwę żywicy polimerowej 3. Całość ułożono na formie aluminiowej i za pomocą pakietu próżniowego odessano powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddano całość procesowi utwardzania w temperaturze 23˚C. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 1˚C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 3 h.

W wytworzonym laminacie magnez-szkło w części środkowej znajdują się dwie jednakowe warstwy samonaprawiające się 4a o grubości 2,3 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą epoksydową, które ułożone są naprzemiennie z dwiema jednakowymi warstwami samonaprawiającymi się 4b o grubości 2,3 mm każda, składającymi się z włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo i połączonych żywicą epoksydową. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4a i 4b przylega adhezyjnie warstwa

żywicy polimerowej 3 o grubości 30 μm. Warstwa żywicy polimerowej 3 nałożona jest na warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 μm znajdującą się na arkuszu blachy 1 ze stopu magnezu AZ31-H24 o grubości 0,5 mm. Arkusz blachy 1 na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 2 o grubości 12 μm z nałożoną warstwą żywicy polimerowej 3 o grubości 30 μm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na trzy-punktowe zginanie, w którym po 24 h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 2 m/s w zakresie energii 5J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast po 24h pojawił się efekt samonaprawy struktury.

POLITECHNIKA LUBELSKA
Zespół rzeczników patentowych
ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin
tel. 81 538 46 29

RZECZNIK PATENTOWY
mgr Paulina Pater
Nr ew. 3571