Laminat tytan-szkło i sposób jego wytwarzania

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

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 "Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test" Autorstwa L. Shanmugam, M. Naebe, J.K. Russell, J. Varley I J. Yang w Composites Comunnications Volume 16, December 2019, Pages 25-29 przedstawiony został laminat metalowo-włóknisty składający się z cienkich blach

metalowych oraz warstwy polimerowej samonaprawiającej się i warstwy polimerowej zawierającej włókna węglowe.

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

Istotą laminatu tytan-szkło posiadającego od zewnętrznej strony arkusz blachy ze stopu tytanu, który na obu powierzchniach posiada warstwę ceramiczną z nałożoną warstwą żywicy polimerowej, według wynalazku, jest to, że w części środkowej laminatu znajdują się cztery 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. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się przylega adhezyjnie warstwa żywicy polimerowej o grubości od 10 μm do 30 μm. Warstwa żywicy polimerowej nałożona jest na warstwę ceramiczną o grubości od 8 μm do 15 μm znajdującą się na arkuszu blachy ze stopu tytanu o grubości od 0,3 mm do 0,5 mm, który 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 tytan-szkło, według wynalazku, jest to, że na dwa arkusze blachy ze stopu tytanu 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 tytanu 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 kolejno cztery 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 cztery 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 tytanu 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 kolejno cztery 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 tytan-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 tytan-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu tytanu GRADE 2 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm oczyszczono poprzez piaskowanie z zastosowaniem ziaren tlenku glinu Al_2O_3 o grubości 180 μm. Następnie nałożono warstwę ceramiczną o udziale masowym 3-glicydoksy propylotrimetoksy silanu 1% i tetra-n-propoksy cyrkonu 99%. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 10 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1

pozostawiono do wyschnięcia na czas 60 minut 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 kolejno cztery 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° o grubości 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 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 tytan-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 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. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 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 tytanu GRADE 2 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 tytan-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu tytanu GRADE 2 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,3 mm oczyszczono poprzez piaskowanie z zastosowaniem ziaren tlenku glinu Al_2O_3 o grubości 180 μm. Następnie nałożono warstwę ceramiczną o udziale masowym 3-glicydoksy propylotrimetoksy silanu 1% i tetra-n-propoksy cyrkonu 99%. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 pozostawiono do wyschnięcia na czas 60 minut 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 kolejno cztery 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°/**90**°/**90**°/**0**° o grubości 0,25 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 o grubości 1,5 mm każda, składające się z włókien szklanych wypełnionych wodnym 10% wagowo roztworem dietylenotriaminy 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 tytan-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 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. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 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 tytanu GRADE 2 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 tytan-szkło polegał na tym, że dwa arkusze blachy 1 ze stopu tytanu GRADE 2 o wymiarach 300 x 400 mm i grubości 0,5 mm oczyszczono poprzez piaskowanie z zastosowaniem ziaren tlenku glinu Al_2O_3 o grubości 180 μm. Następnie nałożono warstwę ceramiczną o udziale masowym 3-glicydoksy propylotrimetoksy silanu 1% i tetra-n-propoksy cyrkonu 99%. Każdą warstwę ceramiczną 2 o grubości 8 μm wytworzoną na arkuszach blachy 1 pozostawiono do wyschnięcia na czas 60 minut 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 kolejno cztery jednakowe warstwy włókien szklanych wypełnionych roztworem dietylenotriaminy składającym się z wody w ilości 10% wagowo i dietylenotriaminy w ilości 90% wagowo w kierunku ułożenia +45°/–45°/–45°/+45° o grubości 1 mm każda, przy czym każdą warstwę włókien szklanych laminowano ręcznie żywicą epoksydową. Otrzymano cztery jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 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 tytan-szkło w części środkowej znajdują się cztery, jednakowe warstwy samonaprawiające się 4 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. Do zewnętrznych powierzchni skrajnych warstw samonaprawiających się 4 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 tytanu GRADE 2 o grubości 0,5mm. 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
Pater
mgr Paulina Pater
Nr ew. 3571