

Laminat metal-szkło i sposób jego wytwarzania

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

5 Najbardziej powszechnie znanymi laminatami metalowo-włóknistymi 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, jednak poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne i materiałowe związane z dążeniem do obniżenia kosztów eksploatacji, 10 szczególnie w przemyśle lotniczym i kosmicznym, gdzie paliwo generuje duże koszty. Ponadto dąży się do tego, aby nowe materiały były lżejsze od poprzednich, przy zachowaniu takich samych, a nawet lepszych właściwości wytrzymałościowych i korozyjnych.

Znany jest z europejskiego opisu patentowego nr EP2576212 B1 materiał warstwowy zawierający warstwę włóknistą, włókienkową, cząsteczkową lub piankową przy czym włókna lub 15 włókna ciągłe są względem siebie ułożone równoległe lub prostopadłe.

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.

20 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 kapsulek. 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 25 kompozytowe, które są odporne na działania energii balistycznej oraz są odporne na działanie ognia. Zawierają one w swojej strukturze półkryształiczny termoplast i nanocząsteczki, które potrafią stworzyć samonaprawiającą się warstwę.

W artykule pt. „Recovery of Mode I self-healing interlaminar fracture toughness of fiber metal laminate by modified double cantilever beam test”, L. Shanmugam, M. Naebe, J.K. Russell, 30 J. Varley I J. Yang w Composites Comunciations 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.

Artykuł pt. „The interlaminar resistance of carbon fiber-Al laminate reinforced with hollow and core-shell microcapsules” M.D. Shokrian, K. Shelesh- Nezhad, R. Najjar I E. Bigdeli Theoretical and Applied Fracture Mechanics Volume 110, December 2020, 102778 przedstawia laminaty metalowo-włókniste na bazie aluminium i kompozytu węglowego zawierającego włókna węglowe, gdzie zastosowana jest warstwa mikrokapsulek jako samonaprawiająca się.

W artykule pt. „Low Velocity Impact Behaviour of Sandwich Composite Structures with E-Glass/Epoxy Facesheets and PVC Foam” A. C. Balaban, K. F. Tee i M. E. Toygar opisano struktury warstwowe składające się z dwóch zewnętrznych warstw tkaniny kompozytowej polimerowo- szklanej oraz środkowej warstwy piany PVC.

Z artykułu J. Zhou, M. Z. Hassan, Z. Guan, W. J. Cantwell pt. „The low velocity impact response of foam-based sandwich panels” z czasopisma „Composite Science and Technology” znane są laminaty składające się z wewnętrznej warstwy piany PVC o grubości 20 mm oraz dwóch zewnętrznych warstw tkaniny kompozytowej z włókien szklanych typu E i termoutwardzalnej żywicy.

Natomiast z artykułu P. Jakubczak, M. Drożdziel, P.Podolak, J. Pernas-Sánchez pt. “Experimental Investigation on the Low Velocity Impact Response of Fibre Foam Metal Laminates” opisuje laminaty metalowo-włókniste zawierające w strukturze piankę lub włókninę z zastosowaniem żywicy epoksydowej.

Celem wynalazku jest wytworzenie laminatu metal-szkło odpornego na uderzenia i korozję wykorzystywanego w przemyśle samochodowym i kosmicznym.

Istotą laminatu metal-szkło posiadającego warstwę włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m², jest to, że w części środkowej laminatu znajduje się warstwa włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m² i o grubości od 4 mm do 8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej o grubości od 1 mm do 2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości od 25 µm do 100 µm, z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości od 20 nm do 100 nm połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, które przylegają

adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga nałożona jest na warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm znajdującą się na arkuszu blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm.

Istotą sposobu wytwarzania laminatu metal-szkło, według wynalazku, jest to, że na dwa arkusze blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm nanosi się obustronnie mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, na które nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą o grubości od 1 mm do 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, na które nakłada się warstwę włókniny poliestrowej o gramaturze 339 g/m^2 i o grubości od 4 mm do 8 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, po czym nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu o grubości 0,5 mm do 1 mm, którą laminuje się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się pierwszą o grubości od 1 mm do

2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą nanosi się mikrokapsułki o wielkości od 25 μm do 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoformu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości od 20 nm do 100 nm, przy czym mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleka się ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymuje się warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych o grubości 0,04 mm każda, po czym nakłada się drugi z arkuszy blachy ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną o grubości od 5 μm do 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą o grubości od 0,2 mm do 0,4 mm. Następnie wykonuje się pakiet próżniowy i odsysa się powietrze do podciśnienia -0,08 MPa, po czym poddaje się całość procesowi utwardzania w czasie 24 h w temperaturze 23°C.

Korzystnie jest, gdy nakłada się dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych w kierunku ułożenia 0°/0° albo 0°/90° albo +45°/-45°.

Korzystnie jest, gdy nakłada się warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu w kierunku ułożenia 0° albo 90° albo +45°.

Korzystnym skutkiem wynalazku jest to, że otrzymuje się laminat metal-szkło o wysokich właściwościach odpornościowych i absorpcyjnych na uderzenia o niskiej prędkości oraz antykorozyjnych. Zastosowana warstwa zawierająca włókna szklane wypełnione środkiem samonaprawiającym oraz mikrokapsułki hamują rozwój pęknięć w laminacie, a po 24h uzyskuje się efekt samonaprawy laminatu. Ponadto warstwa włókniny poliestrowej dodatkowo działa jako warstwa absorpcyjna przed uderzeniami. Natomiast dodanie nanorurek do mikrokapsulek działa jako wzmocnienie warstw samonaprawiających się.

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

Przykład 1

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 53% wagowych i tytanu w ilości 47% wagowych – Nitinolu o wymiarach 300 x 400 mm i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a

napięcie do 450V \pm 46 V i częstotliwość 30Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopy niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m. Na arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 25 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μ m i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 25 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0° o grubości 0,5 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 4 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/0° o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia 0° o grubości 0,5 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono

mikrokapsułki o wielkości 25 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 20 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/0^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm. Następnie 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 w czasie 24h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m^2 i o grubości 4 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 1 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3 przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,2 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości 25 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 20 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,2 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μm znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 53% wagowych i tytanu w ilości 47% wagowych – Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości 5 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,2 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 5 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

Przykład 2

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 57% wagowych i tytanu w ilości 43% wagowych – Nitinolu o wymiarach 300 x 400 mm i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a napięcie do 450V \pm 46 V i częstotliwość 30Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μ m. Na arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μ m naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 100 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μ m i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia 0°/90° o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 100 μ m, z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4

o grubości 0,4 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu w kierunku ułożenia 90° o grubości 1 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 8 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu w kierunku ułożenia 90° o grubości 1 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 2 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono mikrokapsułki o wielkości 100 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocyanatu diizocyjanianu izoformu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 100 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $0^\circ/90^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm. Następnie 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 w czasie 24h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 8 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 2 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoformu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3

przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,4 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości 100 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 100 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,4 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μm znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 57% wagowych i tytanu w ilości 43% wagowych – Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości 12 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,4 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 10 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu metal-szkło polegał na tym, że powierzchnie arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 55% wagowych i tytanu w ilości 45% wagowych – Nitinolu o wymiarach 300 x 400 mm i o grubości 1 mm aktywowano w 10% roztworze kwasu fosforowego i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Następnie anodowano arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z azotanu miedzi 300g w 1000 ml kwasu fosforowego 5%. Czas procesu wynosił 3 minuty, a napięcie do 450V \pm 46 V i częstotliwość 30Hz. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Otrzymano na obu powierzchniach arkusza blachy 6 ze stopu niklu z tytanem warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm . Na arkusze blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadające na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm naniesiono obustronnie mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu

diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie na jeden z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem o grubości 1 mm posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które naniesiono mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie na warstwę samonaprawiającą się drugą 4 nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^\circ$ o grubości 0,75 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1,5 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, na które nałożono warstwę włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m² i o grubości 6 mm. Następnie na warstwę włókniny poliestrowej 1 nałożono dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^\circ/-45^\circ$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono warstwę włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu w kierunku ułożenia $+45^\circ$ o grubości 0,75 mm, którą laminowano ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 o grubości 1,5 mm, składającą się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Następnie na warstwę samonaprawiającą się pierwszą 3 naniesiono mikrokapsułki o wielkości 50 μm , z których każda składała się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurki węglowe o wielkości 50 nm, przy czym mikrokapsułki były wymieszane z nanorurkami w stosunku 1:25. Następnie mikrokapsułki i nanorurki węglowe powleczono ręcznie żywicą termoplastyczną i otrzymano warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie nałożono dwie warstwy kompozytu

termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 w kierunku ułożenia $+45^{\circ}/-45^{\circ}$ o grubości 0,04 mm każda, po czym nałożono drugi z arkuszy blachy 6 ze stopu niklu z tytanem posiadający na obu powierzchniach warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm i warstwę samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm. Następnie 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 w czasie 24h. Jednocześnie w sposobie wytwarzania laminatu metal-szkło wykorzystano żywicę termoplastyczną o nazwie handlowej Elium® 351 EOT marki Arkema.

W wytworzonym laminacie metal-szkło w części środkowej znajduje się warstwa włókniny poliestrowej 1 o gramaturze 339 g/m^2 i o grubości 6 mm, do której obu powierzchni przylegają adhezyjnie dwie warstwy kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się pierwszej 3 o grubości 1,5 mm, składającej się z włókien szklanych wypełnionych diizocyjanianem izoforonu i połączonych żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się pierwsza 3 przylega adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,3 mm, składającej się z mikrokapsulek o wielkości 50 μm , z których każda składa się z powłoki poliuretanowej z poliizocyjanuranu diizocyjanianu toluenu w octanie etylu w ilości 48,8% wagowo i wypełnienia z izocjanatu diizocyjanianu izoforonu w ilości 51,2% wagowo i nanorurek węglowych o wielkości 50 nm wymieszanych ze sobą w stosunku 1:25 i połączonych z żywicą termoplastyczną. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 przylega adhezyjnie do dwóch warstw kompozytu termoplastycznego na bazie włókien szklanych 2 o grubości 0,04 mm każda, które przylegają adhezyjnie do warstwy samonaprawiającej się drugiej 4 o grubości 0,3 mm. Warstwa samonaprawiająca się druga 4 nałożona jest na warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm znajdującą się na arkuszu blachy 6 ze stopu niklu z tytanem składającego się z niklu w ilości 55% wagowych i tytanu w ilości 45% wagowych – Nitinolu o grubości 1 mm, który na zewnętrznej powierzchni posiada warstwę ceramiczną 5 o grubości 10 μm z nałożoną warstwą samonaprawiającą się drugą 4 o grubości 0,3 mm.

Otrzymany laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości, gdzie po upływie 24h uzyskano właściwości samonaprawiające, polegające na przywróceniu integralności struktury. Laminat poddano badaniom na uderzenia o niskiej prędkości poniżej 5 m/s o energii 2 J. Laminat charakteryzował się tym, że warstwa z włóknami szklanymi po uderzeniu została zniszczona, natomiast warstwa włókniny zatrzymała rozwój pęknięć do spodniej części laminatu. Ponadto laminat wykazuje zwiększenie odporności na działania środowiska, szczególnie na korozję w roztworze NaCl.

