

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 242520 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432776**

(22) Data zgłoszenia: **2020.01.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2020.08.10 BUP 17/2020**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.03.06 WUP 10/2023**

(51) MKP:

**B32B 15/092** (2006.01)

**B32B 27/38** (2006.01)

**C23F 11/08** (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA LUBELSKA, Lublin, PL**  
**Instituto Superior Técnico, Lizbona, PT**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MONIKA OSTAPIUK, Lublin, PL**  
**ANA CLARA LOPES MARQUES,**  
**Moscavide-Portela, PT**  
**BARBARA SUROWSKA, Lublin, PL**  
**JAROSŁAW BIENIAŚ, Dąbrowica, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Tomasz Milczek, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

**Laminat magnez-węgiel**

**PL 242520 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest laminat 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 PL 162006 (B1) i PL 183754 (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 / polieteroetero-ke-ton” 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 otrzymane 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.

W artykule „Mikrosfery na bazie krzemionki o wzajemnie połączonej makroporowatości przez rozdział faz” Mário Vale, Mónica V. Loureiro, M. João Ferreira i Ana C. Marques w Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020 opisano nowatorską metodę tworzenia mikrosfer lub mikrocząstek na bazie krzemionki z dietylenotriaminą. Te nowe materiały mają zastosowanie w wielu dziedzinach, jako materiały pomocnicze lub mikrokomórki do fotokatalizy, materiały biomedyczne lub antykorozyjne zabezpieczenie.

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

Istotą laminatu magnez-węgiel posiadającego arkusze blachy magnezowej z warstwami anodowymi, warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego i mikrocząstki, z których każda składa się z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo, według wynalazku, jest to, że składa się z arkuszy blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm każdy. Arkusze blachy magnezowej posiadają na obu powierzchniach warstwy anodowe o grubości od 5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$  każda. Warstwy anodowe przylegają adhezyjnie do warstw samonaprawiających się o grubości od 5  $\mu\text{m}$  do 0,25 mm każda składających się z mikrocząstek o wielkości od 5  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ , które połączone są ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej. Pomędzy warstwami samonaprawiającymi się nałożone są cztery jednakowe warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego połączone ze sobą za pomocą klejenia. Każda z czterech warstw kompozytu epoksydowo-węglowego posiada grubość 0,131 mm.

Korzystnie jest, gdy każda z warstw samonaprawiających się posiada grubość 35  $\mu\text{m}$ .

Korzystnie jest, gdy każda z warstw anodowych posiada grubość 8  $\mu\text{m}$ .

Korzystnie jest, gdy każdy z arkuszy blachy magnezowej posiada grubość 0,3 mm.

Korzystnie jest, gdy mikrocząsteczki w warstwach samonaprawiających się mają wielkość 30  $\mu\text{m}$ .

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

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączone ze sobą za pomocą klejenia. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 5  $\mu\text{m}$  składająca się z mikrocząstek 4 o wielkości 5  $\mu\text{m}$ , połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej. Przy czym każda mikrocząstka 4 składa się z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,3 mm posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 5  $\mu\text{m}$  przylegające adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

#### Przykład 2

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączone ze sobą za pomocą klejenia. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 0,25 mm składająca się z mikrocząstek 4 o wielkości 100  $\mu\text{m}$  połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej. Przy czym każda mikrocząstka 4 składa się z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,5 mm posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 20  $\mu\text{m}$  przylegające adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

### Przykład 3

Laminat magnez-węgiel składa się z czterech jednakowych warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, które połączono ze sobą za pomocą klejeniu. Po obu stronach warstw 5 kompozytu epoksydowo-węglowego znajduje się warstwa 1 samonaprawiająca się o grubości 35  $\mu\text{m}$  składająca się z mikrocząstek 4 o wielkości 30  $\mu\text{m}$  połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej. Przy czym każda mikrocząstka składa się z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo. Arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,25 mm posiadają na obu powierzchniach warstwy 2 anodowe o grubości 8  $\mu\text{m}$  przelegujące adhezyjnie do warstw 1 samonaprawiających się.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Laminat magnez-węgiel posiadający arkusze blachy magnezowej z warstwami anodowymi, warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego i mikrocząstki, z których każda składa się z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo **znamienny tym**, że składa się z arkuszy (3) blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm każdy, które posiadają na obu powierzchniach warstwy (2) anodowe o grubości od 5  $\mu\text{m}$  do 20  $\mu\text{m}$  każda, przy czym warstwy (2) anodowe przylegają adhezyjnie do warstw (1) samonaprawiających się o grubości od 5  $\mu\text{m}$  do 0,25 mm każda składających się z mikrocząstek (4) o wielkości od 5  $\mu\text{m}$  do 100  $\mu\text{m}$ , które połączone są ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej, zaś pomiędzy warstwami (1) samonaprawiającymi się nałożone są cztery jednakowe warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego połączone ze sobą za pomocą klejenia, przy czym każda z czterech warstw (5) kompozytu epoksydowo-węglowego posiada grubość 0,131 mm.
2. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każda z warstw (1) samonaprawiających się posiada grubość 35  $\mu\text{m}$ .
3. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każda z warstw (2) anodowych posiada grubość 8  $\mu\text{m}$ .
4. Laminat, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każdy z arkuszy (3) blachy magnezowej posiada grubość 0,3 mm.
5. Laminat według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikrocząsteczki (4) w warstwach (1) samonaprawiających się mają wielkość 30  $\mu\text{m}$ .

Rysunek

