

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 242521 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432777**

(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)

B32B 37/02 (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:

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel

PL 242521 B1

Opis wynalazku

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 PL 162006 (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 wysoko wydajnych 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 izoformu – 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 mikrokapsułkach z poliuretanu – PU są w stanie wytrzymać warunki przetwarzania w żywicach termoutwardzalnych oraz w materiałach kompozytowych.

Mikrokapsułki i mikrocząstki oraz samonaprawiające się powłoki przedstawione są w artykule „Mikrokapsułki 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 mikrokapsułki na przykład te opisane w amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US20130196071 (A1) „Mikrokapsułkowanie reaktywnych diizocyjanianów i zastosowanie do samonaprawiających się powłok antykorozyjnych”, który opisuje mikrokapsułkę poliuretanową składającą się z produktu polimeryzacji prepolimeru diizocyjanianu metylenodifenyłu – MDI z poliolem, przy czym mikrokapsułka poliuretanowa zawiera w środku również ciekły związek izocyjanianowy zamknięty w tej mikrokapsułce. Ujawnienie zapewnia również samonaprawiające się kompozycje powłokowe zawierające takie polimerowe mikrokapsułki i sposoby zapobiegania lub spowalniania korozji przy użyciu takich kompozycji powłokowych.

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.

W artykule „Mikrokapsułkowanie izoformu diizocyjanianu (IPDI) dla klejów jednoskładnikowych: działanie aktywnych mono-komponentów H i NCO” Mahboobeh Attaei, Mónica V. Loureiro, Mário Do Vale, José A. D. Condeço, Isabel Pinho, João C. Bordado i Ana C. Marques w Polymers 2018, 10(8), 825; opisano proces wytwarzania mikrokapsulek i ich skład. Mikrokapsułki zawierają powłokę poliuretanową – PU i zawarty w środku diizocyjanian izoformu, które są przyjazne środowisku i mają zdolności samonaprawiające się w połączeniu z innymi komponentami np. metalem lub gumą.

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 i wykorzystuje się mikrokapsułki, 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 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 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 składającą się z mikrokapsulek o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm i mikrocząstek o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrokapsulek i od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrocząstek na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej 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 5 μm do 0,25 mm, korzystnie 45 μm każda, składające się z mikrokapsulek o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm i mikrocząstek o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy

epoksydowej w ilości wagowej od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrokapsulek i od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrocząstek na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Na jedną z powierzchni warstw samonaprawiających się nakłada się cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda. 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.

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 mikro-pęknięcia 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.

We wszystkich przykładach wykonania wykorzystano mikrokapsułki i mikrocząstki. Każda mikrokapsułka 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, a każda mikrocząstka – z powłoki z porowatych mikrosfer krzemionki w ilości 6,43% wagowo i wypełnienia z wodnego roztworu dietylenotriaminy w ilości 93,57% wagowo.

Przykład 1

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,3 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy 3 blachy magnezowej w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze 3 blachy magnezowej w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z krzemianu sodu w ilości wagowej 5% i wody w ilości wagowej 95% roztworu o pH 10. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm^2 , a napięcie do 400 V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze 3 blachy magnezowej przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C . Wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości $5 \mu\text{m}$ na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się składającą się z mikrokapsulek 4 o wielkości $5 \mu\text{m}$ i mikrocząstek 6 o wielkości $5 \mu\text{m}$ wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 0,5 mg mikrokapsulek 4 i 0,5 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono wyrób do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23°C . Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości 0,25 mm każda składające się z mikrokapsulek 4 o wielkości $5 \mu\text{m}$ i mikrocząstek 6 o wielkości $5 \mu\text{m}$ połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 0,5 mg mikrokapsulek 4 i 0,5 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. 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 $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$. 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 ułożono na formie aluminiowej, następnie za pomocą pakietu próżniowego odessano wewnętrzne powietrze z pakietu próżniowego do podciśnienia 0,08 MPa. Pakiet próżniowy utwardzono w komorze autoklawu w temperaturze 135°C , pod ciśnieniem 0,4 MPa. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 4,5 godziny. Całość schłodzono do temperatury 23°C .

Laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3-punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 675 N. Po 24 h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego znajdujące się w warstwie samonaprawiającej się mikrocząstki i mikrokapsułki uwolniły zawartość substancji samonaprawiającej się. Otrzymany laminat magnez-węgiel charakteryzował się wysokimi właściwościami antykorozyjnymi oraz wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji.

Przykład 2

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,5 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy 3 blachy magnezowej w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze 3 blachy magnezowej w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z krzemianu sodu w ilości wagowej 5% i wody w ilości wagowej 95% roztworu o pH 10. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm², a napięcie do 400 V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze 3 blachy magnezowej przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości 20 μm na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się składającą się z mikrokapsulek 4 o wielkości 100 μm i mikrocząstek 6 o wielkości 100 μm wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 5 mg mikrokapsulek 4 i 5 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono wyrób do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23°C. Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości 0,25 mm każda składające się z mikrokapsulek 4 o wielkości 100 μm i mikrocząstek 6 o wielkości 100 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 5 mg mikrokapsulek 4 i 5 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. 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°/-45°/-45°/+45°. 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 ułożono na formie aluminiowej, następnie za pomocą pakietu próżniowego odessano wewnętrzne powietrze z pakietu próżniowego do podciśnienia 0,08 MPa. Pakiet próżniowy utwardzono w komorze autoklawu w temperaturze 135°C, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 2°C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 4,5 godziny. Całość schłodzono do temperatury 23°C.

Laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3-punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 675 N. Po 24 h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego znajdujące się w warstwie samonaprawiającej się mikrocząstki i mikrokapsułki uwolniły zawartość substancji samonaprawiającej się. Otrzymany laminat magnez-węgiel charakteryzował się wysokimi właściwościami antykorozyjnymi oraz wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji.

Przykład 3

Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel polegał na tym, że wyczyszczono papierem ściernym o gradacji 500 i odtłuszczono w acetonie oba arkusze 3 blachy magnezowej o grubości 0,25 mm. Następnie aktywowano powierzchnię arkuszy 3 blachy magnezowej w 10% roztworze kwasu fluorowodorowym i płukano w wodzie w czasie 5 minut. Potem anodowano arkusze 3 blachy magnezowej w przemysłowym roztworze alkalicznym składającym się z krzemianu sodu w ilości wagowej 5% i wody w ilości wagowej 95% roztworu o pH 10. Czas procesu wynosił 10 minut, gęstość prądu 5 A/dm², a napięcie do 400 V. Po procesie anodowania płukano w wodzie arkusze 3 blachy magnezowej przez 5 minut i pozostawiono do wysuszenia w temperaturze 23°C. Wytworzono warstwy 2 anodowe o grubości 8 μm na obu powierzchniach arkuszy 3 blachy magnezowej, które następnie powleczono mieszaniną samonaprawiającą się składającą się z mikrokapsulek 4 o wielkości 30 μm i mikrocząstek 6

o wielkości 30 μm wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 3 mg mikrokapsulek 4 i 3 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. Po powleczeniu mieszaniną samonaprawiającą się pozostawiono wyrób do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23°C. Po tym czasie otrzymano warstwy 1 samonaprawiające się o grubości 0,25 mm każda składające się z mikrokapsulek 4 o wielkości 30 μm i mikrocząstek 6 o wielkości 30 μm wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej 3 mg mikrokapsulek 4 i 3 mg mikrocząstek 6 na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej. 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 ułożono na formie aluminiowej, następnie za pomocą pakietu próżniowego odessano wewnętrzne powietrze z pakietu próżniowego do podciśnienia 0,08 MPa. Pakiet próżniowy utwardzono w komorze autoklawu w temperaturze 135°C, pod ciśnieniem 0,4 MPa. Wewnątrz komory autoklawu nagrzewano i chłodzono pakiet próżniowy z prędkością 2°C/min. Cały proces utwardzania z nagrzewaniem i chłodzeniem przebiegał w czasie 4,5 godziny. Całość schłodzono do temperatury 23°C.

Laminat poddano badaniom na ścinanie międzywarstwowe w próbie 3-punktowego zginania i siła maksymalna wynosiła 675 N. Po 24 h od wykonanej próby na zginanie, zauważono, że pomiędzy warstwą anodową na magnezie, a warstwą kompozytu epoksydowo-węglowego znajdujące się w warstwie samonaprawiającej się mikrocząstki i mikrokapsułki uwolniły zawartość substancji samonaprawiającej się. Otrzymany laminat magnez-węgiel charakteryzował się wysokimi właściwościami antykorozyjnymi oraz wysokimi właściwościami wytrzymałościowymi. Ponadto warstwa samonaprawiająca się wewnątrz laminatu posiada właściwości nieprzewodzące i tym samym jest warstwą zabezpieczającą przed zjawiskiem korozji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania laminatu magnez-węgiel, w którym wytwarza się warstwy anodowe na arkuszach blachy magnezowej i wykorzystuje się mikrokapsułki, 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 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 wytworzone warstwy (2) anodowe o grubości od 5 μm do 20 μm , korzystnie 8 μm na obu powierzchniach arkuszy (3) blachy magnezowej o grubości od 0,25 mm do 0,5 mm, korzystnie 0,3 mm, powleka się mieszaniną samonaprawiającą się składającą się z mikrokapsulek (4) o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm i mikrocząstek (6) o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm wymieszanych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrokapsulek (4) i od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrocząstek (6) na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i pozostawia się do połączenia adhezyjnego w czasie 24 godzin w temperaturze 23°C, po tym czasie otrzymuje się warstwy (1) samonaprawiające się o grubości od 5 μm do 0,25 mm, korzystnie 45 μm każda, składające się z mikrokapsulek (4) o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm i mikrocząstek (6) o wielkości od 5 μm do 100 μm , korzystnie 30 μm połączonych ze środkiem adhezyjnym na bazie żywicy epoksydowej w ilości wagowej od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrokapsulek (4) i od 0,5 mg do 5 mg, korzystnie 3 mg mikrocząstek (6) na 100 ml środka adhezyjnego na bazie żywicy epoksydowej i na jedną z powierzchni warstw (1) samonaprawiających się nakłada się cztery jednakowe, sklejone ze sobą warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda, po czym na niepołączoną z warstwą (1) samonaprawiającą się powierzchnię sklejonych ze sobą warstw (5) kompozytu epoksydowo-węglowego, nakłada się arkusz (3) blachy magnezowej z warstwami (2) anodowymi i warstwami (1) samonaprawiającymi się, a następnie poddaje się nałożone na siebie warstwy procesowi polimeryzacji.

2. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia $0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}/0^{\circ}$.
3. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia $+45^{\circ}/-45^{\circ}/-45^{\circ}/+45^{\circ}$.
4. Sposób, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nakłada się na siebie cztery jednakowe warstwy (5) kompozytu epoksydowo-węglowego o grubości 0,131 mm każda o kierunku ułożenia $0^{\circ}/0^{\circ}/90^{\circ}/90^{\circ}$.

Rysunek

