



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00296

(22) Data de depozit: 20/05/2019

(41) Data publicării cererii:
27/11/2020 BOPI nr. 11/2020

(71) Solicitant:
• GRUPUL DE MĂSURĂTORI ȘI
DIAGNOZĂ S.R.L. GALAȚI, STR. ROȘIORI
NR. 41, BL. PIN 1, AP. 28, GALAȚI, GL, RO

(72) Inventatori:
• CÎRCIUMARU ADRIAN, CALEA GIULEȘTI
NR. 22, BL. OD 5, SC. 1, AP. 1, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BUNEA MARINA,
STR. GENERAL EREMIA GRIGORESCU,
NR. 2, BL. L1, AP. 36, GALAȚI, GL, RO;

• BOSOANCĂ IOAN, STR. ROMÂNĂ NR. 5,
BL. D3B, AP. 72, GALAȚI, GL, RO;
• BOSOANCĂ RADU, STR. ROMÂNĂ NR. 5,
BL. D3B, AP. 72, GALAȚI, GL, RO;
• PĂDURARU GRAUR IULIA, STR. TECUCI,
NR. 156C, BL. 13, AP. 5, GALAȚI, GL, RO;
• BODOR MARIUS,
STR. GHEORGHE DOJA, NR. 12, BL. DJ,
AP. 53, GALAȚI, GL, RO;
• MIHALACHE IONUȚ,
STR. CONSTRUCTORILOR NR. 2, BL. H1,
AP. 25, GALAȚI, GL, RO

(54) MATERIAL COMPOZIT HIBRID CU REZISTENȚĂ RIDICATĂ
LA IMPACT DE JOASĂ VITEZĂ

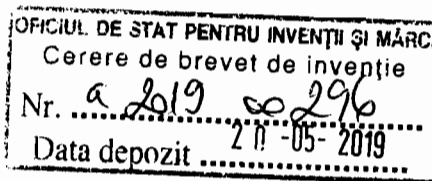
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material compozit cu rezistență ridicată la impact de joasă viteză, format dintr-o matrice polimerică armată cu țesături distribuite într-o anumită succesiune. Materialul conform invenției este constituit dintr-o matrice polimerică care poate fi rășină epoxidică, armată cu trei straturi de țesături (S) din fibre de sticlă, trei straturi din țesături (C) fibre de carbon și două straturi de țesături (K) din fibre aramidice și la mijloc țesătura (H) hibridă formată dintr-un fascicul de fibre de sticlă în care a fost inserat un fir de cupru stanat, după care simetric, două straturi din țesături (K), trei straturi

din țesături (C) și trei straturi din țesături (S), toate țesăturile fiind orientate astfel încât toate fasciculele de fibre din bătăturile și urzeliile țesăturilor să fie paralele, iar în scopul modificării proprietăților matricei polimerice acestea îi sunt adăugate materiale pulverulente cum sunt: amidonul de porumb, negru de fum, pulbere aramidică și ferită barică.

Revendicări: 1
Figuri: 8





Descrierea invenției

Diversitatea materialelor compozite cu matrice polimerice este, practic infinită, proprietățile acestora depinzând nu numai de componentele de bază (matricea și elementele imersate în matrice – numite cel mai adesea, în mod greșit, elemente de armare) ci și de tehnica de formare a materialului compozit. Astfel, orice mică modificare a condițiilor de formare poate conduce la obținerea unui material cu proprietăți diferite.

Prezenta invenție – material testat pentru impact la valori joase ale vitezei – este un material compozit hibrid cu matrice polimerică modificată și armat cu țesături. Matrice polimerică modificată înseamnă că în pre-polimer (amestecul celor două substanțe lichide care, în urma reacțiilor chimice, va conduce la formarea matricei polimerice) au fost dispersate diferite substanțe (cele mai multe dintre ele în formă pulverulentă, cu granulații diferite) cu scopul de a modifica diferite proprietăți fizice ale matricei (conductivitate electrică, permeabilitate magnetică, densitate etc). Țesăturile folosite pentru armare sunt țesături simplu (un fir de bătătură peste un fir de urzeală și apoi pe sub următorul fir de urzeală ș.a.m.d) realizate din fibre de carbon (conductivitate electrică ridicată, coeficient de dilatare liniară pe direcție longitudinală cu valoare negativă, conductivitate termică ridicată), fibre aramidice (rezistență mare la forfecare, stabilitate dimensională ridicată) și fibre de sticlă (rezistență mare la tracțiune axială). Fiecare componentă a compozitului are importanța ei în atingerea scopului final.

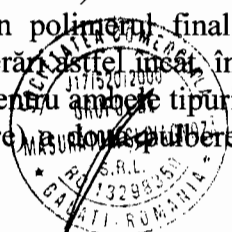
Metoda de formare a materialului armat este metoda wet lay-up în care fiecare strat de armătură (țesătură) al viitorului material este îmbibată cu amestecul pre-polimeric și așezată într-o matriță de sticlă. După așezarea tuturor straturilor matrița este închisă și materialul este lăsat un interval de timp suficient de lung pentru a asigura polimerizarea (fig 1 și fig. 2).

În ceea ce privește modificarea polimerului trebuie menționat faptul că agenții de modificare utilizați au fost dispersați în componenta de bază a polimerului (numită, cel mai adesea, rășină; cea de-a doua componentă este numită, întotdeauna, întăritor).

Materialul pentru care este solicitată cererea de brevetare este un material armat cu 17 straturi de armătură (straturi de țesături) realizate din patru tipuri de țesături ale căror caracteristici sunt prezentate în tabelele 1-4. Trebuie menționat faptul că armătura materialului este simetrică față de stratul median, singurul realizat dintr-un tip special de țesătură obținut prin intervenția autorilor asupra țesăturii prezentate în tabelul 4 (M). În cazul acestei țesături, fiecare al doilea fascicul de fibre aramidice a fost înlocuit cu un fascicul de fibre de sticlă în care a fost inserat un fir de cupru stanat – această țesătură hibridă va fi menționată H în cele ce urmează. În mod asemănător, țesătura din fibră de carbon va fi notată C, țesătura din fibră aramidică va fi notată K iar țesătura din fibre de sticlă va fi notată S.

Secvența de armare este $[0_{3S}/0_{3C}/0_{2K}/90H]_s$, adică trei straturi din țesătură de fibre de sticlă (S), trei straturi din țesătură din fibre de carbon (C), două straturi din țesătură de fibră aramidică (K) și, în final, țesătura hibridă (H) după care (s la dreapta parantezei) simetric, două straturi K, 3 straturi C și 3 straturi S. Toate țesăturile sunt orientate astfel încât toate fasciculele de fibre din urzelile țesăturilor sunt paralele (0), în mod evident și toate fasciculele de fibre din bătăturile tuturor țesăturilor sunt paralele (fig. 1).

În ceea ce privește modificarea matricei, au fost folosiți aditivii prezentați în tabelele 5-8. În fapt matricea compozitului format este alcătuită din două variante modificate ale polimerului *EpiphenRE4020-DE4020*, pentru straturile exterioare ale armăturii (de la 1 la 5 și de la 13 la 17) au fost folosiți ca agenți de modificare amidonul de cartof (tabel 5) și negrul de fum (tabel 6) și pulberea aramidică, iar pentru straturile interioare (straturile de la 6 la 12) de armătură au fost folosiți ca agenți de modificare amidon de cartof, negru de fum și ferita barică (tabel 7). Fiecare dintre agenții de modificare este adăugat în componenta de bază a polimerului (RE4020) astfel încât să fie asigurată o concentrație volumică de 10% pentru fiecare dintre ei în polimerul final. Amidonul asigură dispersia altor agenți pulverulenți care tind să formeze aglomerări astfel încât, în prima etapă, cantitatea necesară de amidon de cartof a fost dispersată în rășină (pentru ambele tipuri de matrice modificată). În cazul primei matrice (cea pentru straturile exterioare) a două tipuri



dispersată a fost pulberea aramidică și, în final negrul de fum. În cazul celei de-a doua matrice modificate al doilea agent a fost negrul de fum și, în final ferita barică. După omogenizarea amestecurilor au fost adăugate cantitățile necesare de întăritor (DE4020) și pre-polimerul modificat a fost folosit pentru îmbibarea țesăturilor înainte de matrițare. Efectul modificării matricei este imediat vizibil în momentul debitării materialelor când, în secțiune, se poate observa o mai mare stabilitate a fibrelor aramidice (foarte rezistente la forfecare – deci la tăiere) fig. 3.

Testele de impact de mică viteză au fost realizate pentru două valori ale energiei de impact 45J și 90J și au arătat că materialul propus a rezistat cel mai bine (fig. 4 – 7) – comparațiile au fost făcute cu un material cu aceeași armătură dar a cărui matrice este realizată din rășina epoxidică nemodificată. Aceste materiale au fost analizate și tomografic iar rezultatele sunt prezentate în fig. 8-11.



Tabele**Tabelul 1. Proprietăți ale țesăturii cu fibre de carbon C.**

Tipul țesăturii	Plană simplă
Structură	100 % carbon
Tipul fibrei	Carbon 3K – 200tex
Fibre urzeală/cm ²	4
Fibre bătaie/cm ²	4
Densitate specifică [g/m ²]	160
Grosime [μm]	260

Tabelul 2. Proprietăți ale țesăturii din fibre de sticlă S.

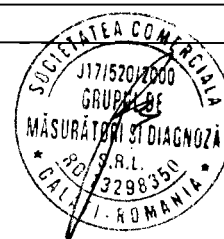
Tipul țesăturii	AEROGLASS simplă
Structură	100% sticlă
Tipul fibrei	Sticlă EC - 330 tex
Fibre urzeală/cm ²	6
Fibre bătaie/cm ²	6
Densitate specifică [g/m ²]	390
Grosime [μm]	190
Rezistența la tracțiune în direcția urzelii, 50N*200mm	≥ 2500
Rezistența la tracțiune în direcția bătaii, 50N*200mm	≥ 2200

Tabelul 3. Proprietăți ale țesăturii din fibre aramidice K.

Tipul țesăturii	Plană simplă
Structură	100 % aramide
Tipul fibrei	Aramide 2200 -1210dtx
Fibre urzeală/cm ²	6,7
Fibre bătaie/cm ²	6,7
Densitate specifică [g/m ²]	173
Grosime [μm]	280

Tabelul 4. Proprietăți ale țesăturii mixte M

Tipul țesăturii	Simplă
Structură	50% carbon; 50% kevlar
Fascicule pe cm-urzeală	5,0
Fascicule pe cm-bătaie	4,1
Densitate specifică [g/m ²]	165
Grosime [μm]	230
Proprietățile fibrei de carbon	Toray 3K C 200 tex
Proprietățile fibrei aramidice	Kevlar ® 49 1580 dtex
Rezistența la tracțiune a fibrelor de carbon, [MPa]	3530
Rezistența la tracțiune a fibrelor aramide, [MPa]	3620
Modulul de elasticitate al fibrelor de carbon, [GPa]	230
Modulul de elasticitate al fibrelor aramide, [GPa]	124
Alungirea fibrelor de carbon, [%]	1,5
Alungirea fibrelor aramide, [%]	2,5
Densitatea fibrelor de carbon	1,76
Densitatea fibrelor aramide	1,44



Tabelul 5. Proprietăți ale amidonului de cartof.

Proprietăți	Valori
Aspect	Pulbere albă
Miros	Inodor
Umeditatea, [%]	17 – 20
Dimensiunea particulelor, [μm]	2 – 150
Conținut de cenușă raportat la substanța uscată max, [%]	0,35
Cantitatea de cenușă, insolubilă în acid clorhidric de 10% max, [%]	0,05
Aciditatea maximă	10
Numărul de particule pe suprafața de 1 dm^2 de amidon, max.	280
Conținutul de SO_2 max, [%]	0,005
Prezența altor tipuri de amidon	-
Prezența impurităților metallomagnetice	-
Densitate, [g/cm^3]	1,5
Densitate în vrac, [kg/m^3]	550 – 700
Masa molară, [g/mol]	$162,141 \times n$
Solubilitate în apă rece	Insolubil
Solubilitate în apă la 90°C, [g/l]	50
Temperatura de topire, [°C]	256 – 258
Temperatura de autoinflamare, [°C]	400

Tabelul 6. Proprietăți ale pulberii de carbon N-330 (negru de fum).

Proprietăți	Valori
Conținutul de carbon, [%]	89 – 99
Conținutul de hidrogen, [%]	0,3 – 0,5
Conținutul de oxigen, [%]	0,1 – 10
Conținutul de sulf, [%]	0,1 – 1,1
Conținutul de minerale, [%]	0,5
Densitate, [kg/m^3]	1800 – 2200
Densitate în vrac, [kg/m^3]	100 – 400
Dimensiunea particulelor, [μm]	9 – 320
Suprafață specifică, [m^2/g]	250 – 12
Rezistență termică, [°C]	300
Absorbție de ulei, [$\text{g}/100\text{g}$]	50 – 135
Suprafața exterioară specifică, [m^2/g]	94 – 102
Suprafața specifică de adsorbție, [m^2/g]	104 – 114
Absorbția de iod, [g/kg]	99 – 111
Adsorbția de dibutil ftalat, [$\text{cm}^3/100 \text{ g}$]	97 – 105
pH-ul suspensiei apoase	6 – 8
Pierdere prin încălzire la 105 °C, [%]	0,9
Conținut de cenușă, [%]	0,45
Reziduuri de sită N45, [%]	0,08
Reziduuri de sită N500, [%]	0,001
Transmisia luminii a extractului de toluen, [%]	90



Tabelul 7. Proprietăți ale pulberii de ferită moale MZ-3.

Proprietăți	Valori
Permeabilitate inițială la $T=25^{\circ}\text{C}$ și $f=16\text{ kHz}$	$1200\pm 20\%$
Inducția de saturație la $T=25^{\circ}\text{C}$ și $H=3000\text{ A/m}$, [mT]	≥ 330
Domeniul de frecvență, [MHz]	$0,004 \div 0,1$
Factor relativ de pierderi la $T=25^{\circ}\text{C}$ și $B=0,1\text{ mT}$	≤ 10
Factor relativ de pierderi prin hysterezis la $T=25^{\circ}\text{C}$ și $f=100\text{ kHz}$, [cm/A]	-
Temperatura Curie, [$^{\circ}\text{C}$]	≥ 130
Factor de temperatură al permeabilității, [$1/^{\circ}\text{C}$]	$\leq 4,5$
Factor de descompunere la $T=25^{\circ}\text{C}$	-
Câmp coercitiv, [A/m]	-
Rezistivitate electrică, [$\Omega\cdot\text{m}$]	0,1
Densitate, [kg/m^3]	4600



Revendicări depuse conform
art. 14 alin. 7 din legea nr. 64 / 1991
la data de 12-07-2019

00296

20/05/2019

Revendicări

Solicitarea se referă la un **Material compozit hibrid cu rezistență ridicată la impact de joasă viteză** caracterizat printr-o rezistență ridicată la impact de joasă viteză. Materialul este un compozit cu matrice polimerică (rășină epoxidică) armat cu țesături (țesături din fibre de carbon, fibre aramidice, fibre de sticlă) distribuite într-o anumită succesiune. Matricea polimerică este modificată prin adăugarea unor materiale pulverulente în matrice cu scopul modificării proprietăților acesteia (amidon de porumb, negru de fum, pulbere aramidică și ferită barică). Materialul este obținut prin metoda wet lay-up iar țesăturile utilizate pentru armare sunt țesături simple utilizate în formarea materialelor compozite.

Completare cereră A00296/20.05.2019 - Revendicări



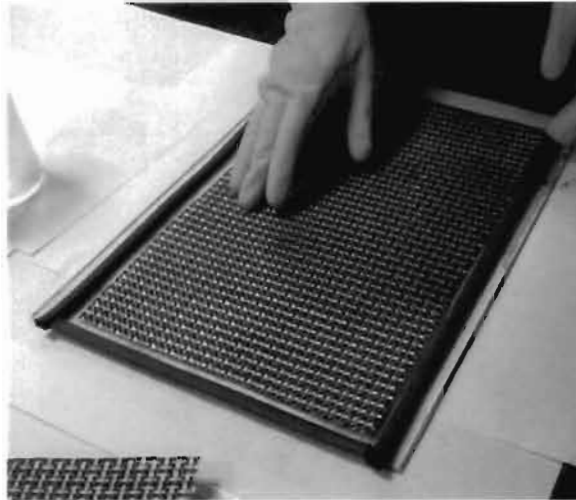
Figuri

Fig. 1. Modul de matrițare. În imagine se observă stratul median al armăturii.

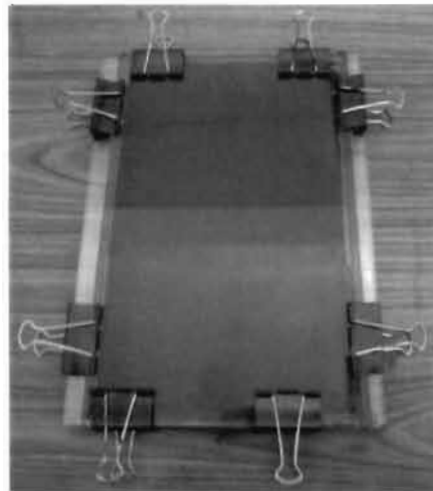


Fig. 2. Matrița închisă

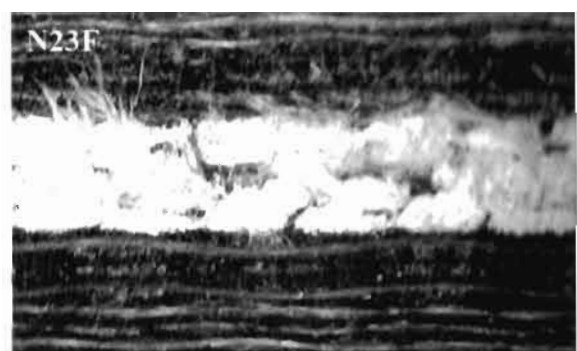
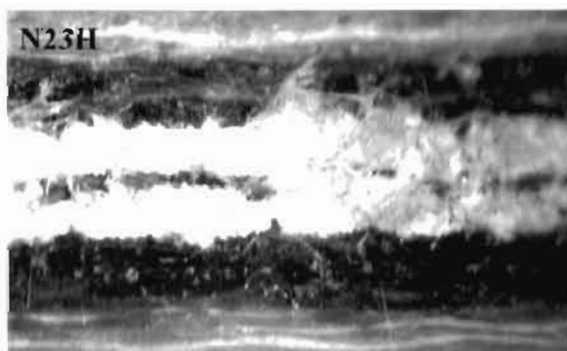


Fig. 3. Imagini microscopice în secțiune ale materialului tăiat – stânga matrice epoxidică, dreapta matrice epoxidică modificată.



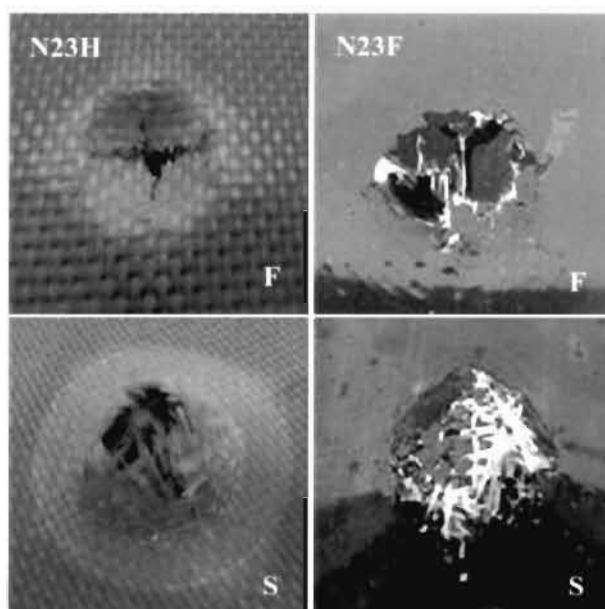


Fig. 4. Imagini ale plăcilor testate la impact cu energia de impact 90J.
F – fața expusă direct impactului, S – spatele probei.

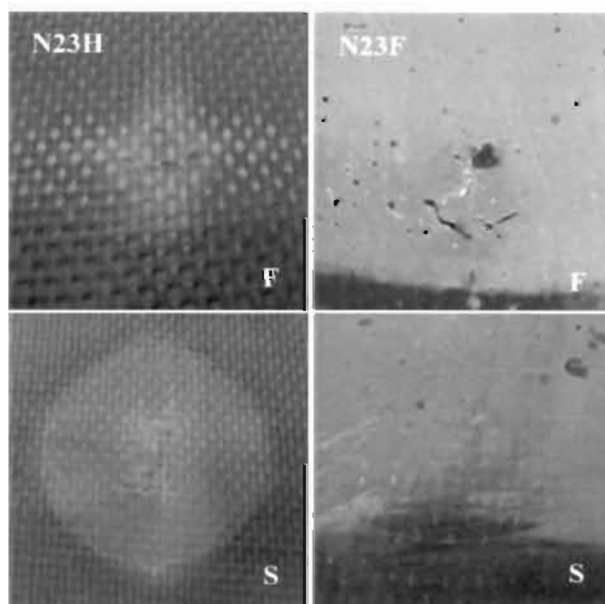


Fig. 4. Imagini ale plăcilor testate la impact cu energia de impact 45J.
F – fața expusă direct impactului, S – spatele probei.

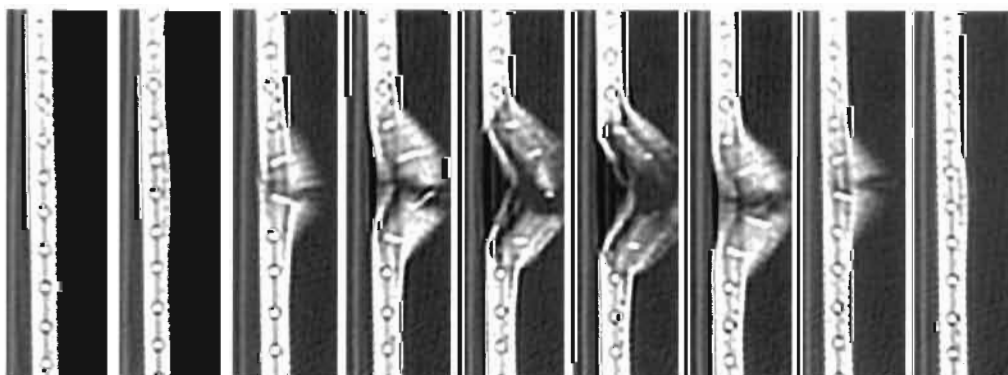


Fig. 5. Analiza tomografică a zonei afectate de impact la energia de 90J (din 5 în 5 mm) pentru materialul cu matrice omogenă (aceeași armătură)



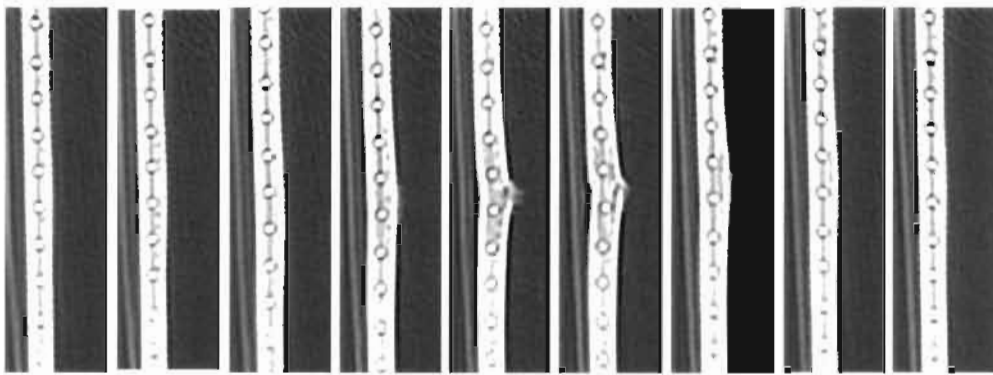


Fig. 6. Analiza tomografică a zonei afectate de impact la energia de 45J (din 5 în 5 mm) pentru materialul cu matrice omogenă (aceeași armătură)

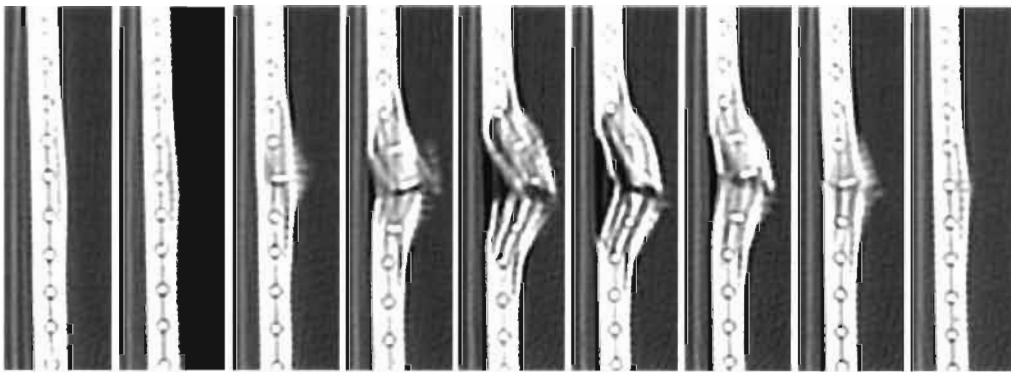


Fig. 7. Analiza tomografică a zonei afectate de impact la energia de 90J (din 5 în 5 mm) pentru materialul cu matrice modificată (aceeași armătură)

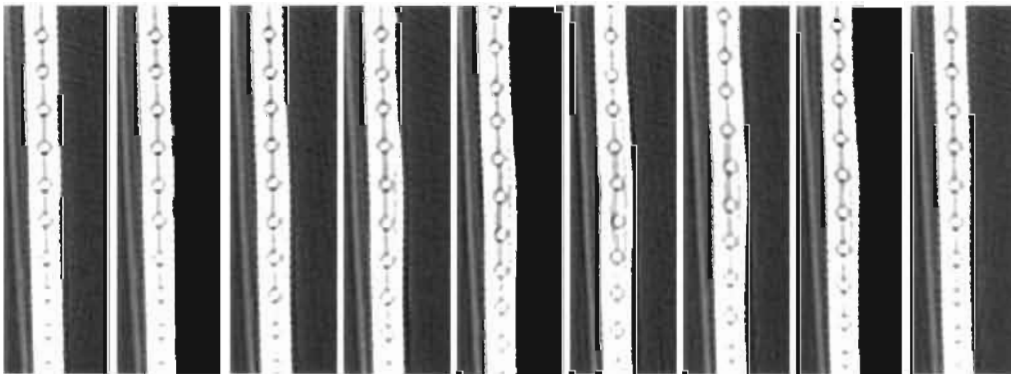


Fig. 8. Analiza tomografică a zonei afectate de impact la energia de 45J (din 5 în 5 mm) pentru materialul cu matrice modificată (aceeași armătură)

