



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **423341**

(22) Data zgłoszenia: **02.11.2017**

(51) Int.Cl.

**C04B 35/10 (2006.01)**

**C04B 35/577 (2006.01)**

**C04B 35/01 (2006.01)**

**C08L 75/04 (2006.01)**

**F41H 1/02 (2006.01)**

(54) **Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramiczno-polimerowego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**06.05.2019 BUP 10/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**10.08.2020 WUP 11/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MAŁGORZATA GŁUSZEK, Warszawa, PL**

**MIKOŁAJ SZAFRAN, Piaseczno, PL**

**GABRIEL ROKICKI, Warszawa, PL**

**RADOSŁAW ŻUROWSKI, Warszawa, PL**

**AGNIESZKA ANTOSIK, Nidzica, PL**

**PAWEŁ FALKOWSKI, Warszawa, PL**

**MARCIN KACZOROWSKI, Warszawa, PL**

**MARCIN LEONOWICZ, Warszawa, PL**

**ŁUKASZ WIERZBICKI, Ciechanów, PL**

**DOMINIKA SWATOWSKA, Kuriany, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Grażyna Padée**

## Opis wynalazku

Przedmiotem zgłoszenia patentowego są materiały kompozytowe oparte na ceramicznych strukturach porowatych wypełnionych cieczą zagęszczaną ścinaniem i sposób wytwarzania takiego kompozytu.

Wiele materiałów ceramicznych znajduje zastosowanie w systemach obronnych m.in. w produkcji paneli przeciwuuderzeniowych, posiadających zdolność do ochrony przed pociskami, odłamkami materiałów wysokoenergetycznych czy też falami uderzeniowymi. Od dziesiątek lat materiały ceramiczne wykorzystywane są do produkcji pancerzy, osłon pojazdów bojowych czy punktów strategicznych. Właściwości ceramiki, w tym duża odporność na wysokie temperatury, a także duża twardość i wytrzymałość mechaniczna powodują, iż jej zastosowanie przynosi znaczne korzyści w porównaniu z tworzywami sztucznymi czy metalami. Dzięki wymienionym parametrom materiały ceramiczne stanowią podstawę najbardziej wytrzymałych pancerzy ochronnych. Obecnie wiele prac badawczych poświęconych jest rozwijaniu technologii pancernych materiałów kompozytowych, opartych na wyspecjalizowanych materiałach ceramicznych, metalowych oraz polimerowych, w celu zwiększenia stopnia ochrony balistycznej.

W 1991 roku grupa Stanlaya Abkowitza [US 4987033] opatentowała opancerzone płyty, których ceramiczny rdzeń był otoczony stopem metali. Rdzeń stanowiły odpowiednio tlenek glinu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), węgiel boru ( $\text{B}_4\text{C}$ ) lub borek tytanu ( $\text{TiB}_2$ ). Zastosowanie takich materiałów było podyktowane ich dużą twardością, przy stosunkowo niewielkiej gęstości. Jednakże istotną wadą ceramiki w zastosowaniach pancernych jest jej kruchość, która powoduje utratę właściwości pancerza po pierwszym uderzeniu. Z tych właśnie powodów naukowcy zastosowali stop aluminium, stop tytanu, glinu oraz wanadu (Ti-6Al-4V) lub tytan pełniący rolę metalicznego płaszcza. Warstwa metalu została utworzona z wykorzystaniem technologii izostatycznego prasowania proszku metalicznego na zimno lub gorąco oraz spiekania próżniowego. Badacze wykazali, że ogromny wpływ na właściwości protekcyjne wytworzonych materiałów kompozytowych ma charakter oddziaływań na złączu metal/ceramika. W przypadku, gdy połączenie to ma jedynie charakter mechaniczny, odporność na uderzenia powstałego kompozytu jest bezpośrednio związana z wytrzymałością i ciągliwością metalu. W przypadku zastosowania kompozytu  $\text{TiB}_2$  ze stopem tytanu lub stopem Ti-6Al-4V zaobserwowano znaczące wiązanie chemiczne na granicy metal-ceramika. Testy balistyczne udowodniły, że te materiały wykazywały najlepsze właściwości protekcyjne. W tych przypadkach wszelkie obciążenia przyłożone do próbki były absorbowane zarówno przez warstwę metalu, jak i ceramiczny rdzeń. Warto też zaznaczyć, iż płyty te wykazywały powtarzalny stopień protekcji przy kilku kolejnych uderzeniach.

Podobna koncepcja została opatentowana w 2007 roku [US 715715 B2], Steven Collier i Atakan Peker opracowali kompozytowe, antybalistyczne płyty w oparciu o połączenie gęstego rdzenia ceramicznego ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ ) enkapsulowanego w metalu. W tym przypadku jako metal wykorzystano amorficzne stopy metali o ściśle określonych parametrach: granicy plastyczności co najmniej 1.6 GPa oraz granicy sprężystości co najmniej 1,2%. Były nimi stopy  $(\text{Zr,Ti})_a(\text{Ni,Cu,Fe})_b(\text{Be,Al,Si,B})_c$  gdzie  $30 < a < 75$ ,  $5 < b < 60$ ,  $0 < c < 50$  lub  $(\text{Zr,Ti})_a(\text{Ni,Cu})_b(\text{Be})_c$  gdzie  $40 < a < 75$ ,  $5 < b < 50$ ,  $5 < c < 50$  lub  $(\text{Zr})_a(\text{Nb,Ti})_b(\text{Ni,Cu})_c(\text{Al})_d$  gdzie  $45 < a < 65$ ,  $0 < b < 10$ ,  $20 < c < 40$ ,  $7,5 < d < 15$  lub Zr-Ti. Ponadto rdzeń ceramiczny został enkapsulowany w metalu z wykorzystaniem techniki odlewania pod ciśnieniem. Dzięki temu, że stopy amorficzne zachowują płynność w zakresie temperatur od temperatury topnienia do temperatury zeszklenia, podczas chłodzenia nie powstają naprężenia na tyle znaczne, aby spowodować destrukcję ceramicznego rdzenia. Co więcej, nieznaczne naprężenia ściskające działające na rdzeń ceramiczny wpływają korzystnie na jego właściwości zwiększając jego wytrzymałość na rozciąganie. Dzięki wysokiej elastyczności amorficznego stopu metali, po trafieniu pociskiem, kompozytowa płyta antybalistyczna zachowuje w znacznym stopniu swoje właściwości protekcyjne. Ceramiczny rdzeń, pomimo pęknięć, dalej utrzymywany jest w miejscu, a propagacja zniszczeń w materiale ceramicznym jest ograniczona.

Kolejne rozwiązanie z wykorzystaniem gęstego monolitu ceramicznego, zostało ujęte w opisie patentowym z 2002 roku [US 6389594 B1]. W tym przypadku wynalazcy zaproponowali metodę zamknięcia ceramicznego rdzenia, wykonanego z takich materiałów jak  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , SiC,  $\text{SiN}_4$ ,  $\text{TiB}_2$  czy też WC, osadzonego na antybalistycznym podłożu tekstylnym (np. z włókien aramidowych, włókien szklanych, polietylenu o wysokim ciężarze cząsteczkowym czy Zylonu®) w płaszczu z utwardzonej żywicy epoksydowej, poliestrowej, fenolowej lub poliuretanowej. Podobnie jak rozwiązanie opisane w opisie patentowym US 715715 B2, również tego typu płyty potrafią zachować zdolności protekcyjne w przy-

padku trafić kilku kolejnych pocisków. Wiele podobnych rozwiązań, których główny składnik antybalistyczny stanowi monolityczna płyta wykonana z gęstego materiału ceramicznego, charakteryzującego się bardzo dużą twardością, zostało szczegółowo opisanych przez E. Medvedovskiego [E. Medvedovski, Ballistic performance of armour ceramics: Influence of design and structure. Part 1, *Ceramics International*, 2010, 36, 2103–2115].

Z literatury naukowej znane są też inne rozwiązania pozwalające na otrzymanie kompozytowych elementów antybalistycznych posiadających w swej strukturze wkład wykonany z materiału ceramicznego. Jednym z takich przykładów jest koncepcja opracowana przez naukowców z Chin [W. Liu et al., Influence of different back laminate layers on ballistic performance of ceramic composite armor, *Materials and Design*, 2015, 87, 421–427] [W. Liu et al., Design and ballistic penetration of the ceramic composite armor, *Composites Part B*, 2016, 84, 33–40]. Badacze przedstawili w swych publikacjach sposób otrzymywania wielowarstwowych pancerzy. W każdym z przygotowanych przez nich kompozytów pierwszą warstwę stanowiły cylindry o wymiarach 18 mm średnicy oraz 18 mm wysokości wykonane z tlenku glinu. Ceramiczne cylindry ułożone zostały w wielu sąsiadujących rzędach i kolumnach, połączonych za pomocą silikonowego kauczuku, tworząc w ten sposób prostokątną warstwę o wymiarach 150 x 150 mm. Tylną warstwę pancerza stanowił natomiast dwu lub trzywarstwowy laminat ze stopu tytanu, glinu oraz wanadu (Ti-6Al-4V), polietylenu o wysokim ciężarze cząsteczkowym (UHMWPE), włókna węglowego lub stopu aluminium w odpowiedniej konfiguracji. Przeprowadzone badania numeryczne, a także testy balistyczne udowodniły, iż niektóre z opracowanych materiałów kompozytowych nie uległy całkowitej penetracji przez pocisk 12,7 mm (miedziany płaszcz i stalowy rdzeń) lecącego z szybkością około 818 m/s. Szczególnie wytrzymały okazał się być pancerz posiadający 10 mm trzywarstwowy tylny laminat: Ti-6Al-4V (3 mm) – UHMWPE (5 mm) – Ti-6Al-4V (2 mm). Zastosowanie Ti-6Al-4V jako podłoża zarówno do pierwszej, ceramicznej warstwy kompozytu, jak i do warstwy UHMWPE pozwoliło tym warstwom na zaabsorbowanie bądź rozproszenie większej ilości energii pocisku. Bardzo podobne rozwiązanie przedstawił w swej pracy również Dean Hu i inni. [D. Hu, Y. Zhang, Z. Shen, Q. Cai, Investigation on the ballistic behavior of mosaic SiC/UHMWPE composite armor systems, *Ceramics International*, 2017, 43, 10368–10376]. Różnica polegała na tym, iż pierwsza ceramiczna warstwa o grubości 8 mm była wykonana nie z tlenku glinu, a z bardziej wytrzymałego węgliku krzemu, zaś tylną warstwę stanowił laminat UHMWPE również o grubości 8 mm. Ponadto warstwa ceramiczna była skonstruowana na trzy różne sposoby. Pierwszym z nich było ułożenie cylindrów o średnicy podstawy ok. 13 mm w wielu sąsiadujących rzędach i kolumnach. Drugi i trzeci sposób opierał się na ułożeniu szczelnej płyty wykonanej z elementów sześciokątnych (o krótszej przekątnej wynoszącej 30 mm) oraz kwadratowych (o boku 50 mm). Ostatnie rozwiązanie okazało się być najbardziej efektywnym, bowiem tak przygotowany pancerz był odporny na pocisk 7,62 mm x 51 mm (miedziany płaszcz i stalowy rdzeń) lecący z szybkością 776 m/s. Wszystkie opisane wyżej rozwiązania mają jednak pewną wadę. Głównym elementem antybalistycznym w każdym z opracowanych pancerzy jest ceramiczny monolit o bardzo wysokiej gęstości (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 4 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{SiC} \approx 3,2 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 \approx 3,5 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{TiB}_2 \approx 4,5 \text{ g/cm}^3$ ,  $\text{W} \approx 15,5 \text{ g/cm}^3$ ), co znacznie wpływa na masę tego rodzaju kompozytów. Ponadto wytworzenie tego typu pancerzy jest również bardzo kosztowne.

Bardzo ciekawym rozwiązaniem pozwalającym na otrzymywanie antybalistycznych materiałów kompozytowych, charakteryzujących się niższą gęstością, wydaje się być zastosowanie struktur metalowych o znacznej porowatości – metalowych pianek. Wykorzystanie takiego materiału zostało przedstawione m.in. w publikacji autorstwa Matiasa Garci-Avila i innych [M. Garcia-Avila, M. Portanova, A. Rabiei, Ballistic performance of a composite metal foam-ceramic armor system, *Procedia Materials Science*, 2014, 4, 151–156]. Opracowana dwuwarstwowa struktura o grubości około 25 mm, składająca się z pierwszej ceramicznej warstwy wykonanej z  $\text{B}_4\text{C}$  oraz z tylnej wykonanej z kompozytu stal-stal, wykazywała dużą zdolność do absorbowania/rozpraszania energii pocisku 7,62 x 51 mm M80 oraz 7,62 x 63 mm M2 w przeprowadzonych testach balistycznych zgodnie z amerykańską normą NIJ 0101.06. Tylna warstwa pancerza została wykonana ze stalowych sfer o średnicy 2 mm, osadzonych w matrycy proszkowej ze stali nierdzewnej techniką metalurgii proszków. Jednakże i to rozwiązanie opierało się również o wykorzystanie gęstego monolitu ceramicznego.

Zupełnie inne podejście, odrzucające wykorzystanie gęstych materiałów ceramicznych, zaprezentowali w swej publikacji naukowcy z Francji i Niemiec [A. Jung, E. Lach, S. Diebels, New hybrid foam materials for impact protection, *International Journal of Impact Engineering*, 2014, 64, 30–38]. Stworzyli oni pancerz oparty wyłącznie o spienioną formę materiału hybrydowego aluminium-nikiel oraz cienkie

aluminiowe płytki. W swoich badaniach wykorzystali dwa rodzaje aluminiowych pianek z otwartymi porami: pierwsza z nich charakteryzowała się porowatością równą 10 porów na cal, druga 30 porów na cal. Aluminium zostało pokryte 50  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$  lub 150  $\mu\text{m}$  powłoką nanokrystalicznego niklu w celu wzmocnienia jego struktury, wykorzystując w tym celu elektrochemiczne metody osadzenia niklu z jego elektrolitu opisane w publikacji Anne Jung et al. [A. Jung, M. R. Koblischka, E. Lach, S. Diebels, H. Natter, Hybrid Metal Foams. Mechanical Testing and Determination of Mass Flow Limitations During Electroplating, International Journal of Material Science, 2012, 2, 97–107]. Przygotowane pancerze składały się z 3 warstw aluminowo-niklowych pianek o grubości 10 mm każda, przełożonych i pokrytych aluminiowymi arkuszami o grubości 1 mm lub z 1 warstwy aluminowo-niklowej pianki o grubości 30 mm pokrytej z obu stron aluminiowymi arkuszami o grubości 1 mm. Takie pancerze zostały poddane dynamicznym próbom ściskania przy użyciu rozdzielacza ciśnienia Hopkinsona, a także testom balistycznym na pociski kalibru 15 mm lecących z szybkością 300 m/s. Przeprowadzone badania wykazały, że przygotowane materiały odznaczały się dużą zdolnością do rozpraszania energii. Wykorzystanie pianek metalowych jako pochłaniaczy energii (zbroi, osłon pojazdów bojowych i kosmicznych) jest możliwe dzięki ich unikalnym właściwościom m.in. dużego odkształcenia takiego materiału przy prawie stałym naprężeniu. Jednakże, zgodnie z przeprowadzonymi przez naukowców badaniami, znaczna poprawa stopnia protekcji, pozwalająca na zatrzymanie pocisku, następuje w przypadku wypełnienia pustych przestrzeni pianek elastomerem – w tym przypadku silikonem. To oznacza, że gęstość całego kompozytu rośnie prawie trzykrotnie – przykładowo dla pancerza skonstruowanego z 3 warstw pianek i 4 płyt aluminiowych o łącznej grubości ok. 34 mm gęstość wynosi 1,06 g/cm<sup>3</sup>, zaś wypełnienie wolnych przestrzeni silikonem powoduje wzrost gęstości kompozytu do 2,73 g/cm<sup>3</sup> a zatem i wzrost jego masy. Ponadto warto też zaznaczyć, że niewątpliwą wadą tego typu pancerzy jest ich znaczna grubość.

Obecnie opracowywane są również rozwiązania z wykorzystaniem cieczy zagęszczanych ścinaniem (ang. shear thickening fluid, STF). Zawiesiny te należą do grupy płynów nienewtonowskich czyli takich, których wartość tarcia wewnętrznego silnie zależna jest od przyłożonych sił ścinających. Naprężenia będące źródłem zmian zachodzących wewnątrz struktury skutkują częściowym zablokowaniem możliwości płynięcia, co powoduje gwałtowny wzrost lepkości tego rodzaju płynów. Proces ten jest odwracalny – wraz z zanikiem sił ścinających lepkość płynu maleje aż do osiągnięcia wartości początkowej. Z tych powodów płyny zagęszczane ścinaniem pod wpływem przyłożonej siły zewnętrznej wykazują chwilowo cechy typowe dla ciała stałego (sztywność, twardość). Z tego względu zawiesiny zagęszczane ścinaniem, jak również materiały kompozytowe z ich udziałem, mają ogromny potencjał w produkcji systemów przeznaczonych do rozpraszania drgań, wstrząsów i energii uderzeń. Do preparatyki STF wykorzystuje się głównie krzemionkę – SiO<sub>2</sub> (lub inny nieorganiczny tlenek np. TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>), która zdyspergowana jest w organicznej cieczy np. poliglikolach o prostym lub rozgałęzionym łańcuchu i o różnym ciężarze cząsteczkowym. Unikalne parametry reologiczne cieczy zagęszczanych ścinaniem o zwiększonym potencjale rozpraszania energii w połączeniu ze zwiększonym modułem sprężystości wykorzystali amerykańscy naukowcy w badaniach nad opracowaniem tzw. ciekłych pancerzy [US 7226878 B2,] [Y.S. Lee, E.D. Wetzel, N.J. Wagner, The ballistic impact characteristics of Kevlar® woven fabrics impregnated with a colloidal shear thickening fluid, Journal of Materials Science, 2003, 38, 2825–2833] [E.D. Wetzel, Y.S. Lee, R.G. Egres, K.M. Kirkwood, J.E. Kirkwood, N.J. Wagner, The Effect of Rheological Parameters on the Ballistic Properties of Shear Thickening Fluid (STF) – Kevlar Composites. NUMIFORM 2004] [M. J Decker, C. J. Halbach, C.H. Nama, N.J. Wagner, E.D. Wetzel, Stab resistance of shear thickening fluid (STF)-treated fabrics, Composites Science and Technology, 2007, 67, 565–578]. Głównym celem badaczy była optymalizacja parametrów kamizelek kuloodpornych. Do ich produkcji stosuje się najczęściej tkaniny o dużej odporności na rozciąganie – maty wykonane z włókien aramidowych (np. Kevlar) czy też UHMWPE. Jednak pojedyncze warstwy tych materiałów nie są w stanie zatrzymać pocisku wystrzelonego z broni palnej. Z tego powodu, aby pancerz spełniał swoje zadanie musi być wykonany z wielu takich powłok (nawet kilkudziesięciu). To sprawia, że tradycyjne kamizelki kuloodporne są ciężkie i sztywne, co skutkuje ograniczeniem swobody ruchu użytkownika oraz niepełną ochroną ciała. Ponadto Kevlar i podobne materiały nie wykazują odporności na ciosy klute i cięte, zatem stosunkowo łatwo jest je przebić nożem czy bagnetem. Naukowcy stworzyli więc lżejszy pancerz, cechujący się większą elastycznością oraz skuteczniejszą ochroną, zarówno przed bronią palną i ostrą bronią białą. Istotą tej koncepcji jest impregnacja kevlarowych mat zawiesinami wykazującymi efekt zagęszczania ścinaniem. W tym przypadku zawiesiny zawierały nanometryczną krzemionkę zdyspergowaną w glikolu etylenowym lub polietylenowym. Z przeprowadzonych

testów balistycznych wynika, że cztery warstwy impregnowanej tkaniny keklarowej z użyciem STF odznaczają się porównywalnym stopniem protekcji, jak w przypadku zastosowania dziesięciu nieimpregnowanych mat keklarowych. Stwarza to zatem możliwość wykonania kamizelki kuloodpornej z wykorzystaniem mniejszej liczby warstw tkaniny, co korzystnie wpływa na masę oraz elastyczność produktu. Na podstawie przeprowadzonych przez naukowców badań odporności na przebicie ostrzem wynika, że dodatek zawiesziny zagęszczanej ścinaniem pozytywnie wpływa na ochronę ciała również przed ciosami tego typu.

Wykorzystanie cieczy zagęszczanych ścinaniem w celu zwiększenia stopnia protekcji różnego rodzaju materiałów kompozytowych nadal jest obiektem zainteresowań naukowców z całego świata. Grupa Liang-Liang Sun skupiła swoje badania na impregnacji za pomocą STF (opartej o krzemionkę i glikol etylenowy) tkanin UHMWPE [S. Liang-Liang, X. Dang-Sheng, X. Cai-Yun, Application of Shear Thickening Fluid in Ultra High Molecular Weight, Polyethylene Fabric, Journal of Applied Polymer Science, 2013, 1922–1928.]. W tym przypadku wyniki przeprowadzonych testów wytrzymałościowych również wykazały korzystny wpływ impregnowania UHMWPE za pomocą cieczy zagęszczanych ścinaniem na zdolność do rozpraszania energii uderzenia.

Nigdy dotąd jednak cieczy zagęszczane ścinaniem nie były łączone z materiałami ceramicznymi w celu wytworzenia osłon militarnych.

Kompozyt ceramiczno-polimerowy według wynalazku zawiera fazę ciągłą i fazę rozproszoną. Fazę ciągłą stanowi porowaty materiał ceramiczny  $Al_2O_3$  lub  $ZrO_2$  lub SiC o porowatości otwartej w zakresie 10–95%, a fazę rozproszoną stanowi zawieszina zagęszczana ścinaniem zawierająca krzemionkę w medium dyspergującym, którym jest glikol i/albo poliglikol.

Korzystnie medium dyspergującym jest glikol, poliglikol dwufunkcyjny: poli(oksyetylenowy), poli(oksypropylenowy) albo trójfunkcyjny na rdzeniu z trimetylolopropanu, najkorzystniej glikol poli(oksypropylenowy).

Korzystnie stosuje się glikole poli(oksypropylenowe) o ciężarze cząsteczkowym z zakresu 400–3000.

Korzystnie zawieszina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę otrzymaną metodą zol-żel lub metodą płomieniową.

Korzystnie zawieszina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę o sferycznym kształcie cząstek.

Korzystnie stosuje się krzemionkę o nominalnym rozmiarze cząstek od kilku do kilkuset nanometrów, korzystnie 5–900 nm.

Korzystnie zawieszina zagęszczana ścinaniem zawiera 25–60% objętościowych fazy stałej.

Korzystnie materiał ceramiczny jest otrzymany metodą osadzania ceramicznej masy leejnej na gąbce polimerowej.

Sposób wytwarzania kompozytu-ceramiczno-polimerowego polega według wynalazku na tym, że ceramiczną masą leejną zawierającą proszek  $Al_2O_3$  i/albo SiC i/albo  $ZrO_2$  w ilości 35–55% obj., rozpuszczalnik organiczny i/albo wodę w ilości 65–35% obj., spoiwo w ilości 0,5–10% wag. w stosunku do fazy stałej oraz ewentualnie dodatki upłynniające w ilości 0,01–5% wag. w stosunku do fazy stałej, pokrywa się powierzchnię porów gąbki polimerowej, po czym tak przygotowaną strukturę poddaje się obróbce termicznej w temperaturze od 1200 do 2200°C, a następnie pory wypełnia się zawiesziną zagęszczaną ścinaniem zawierającą krzemionkę w medium dyspergującym, którym jest glikol lub poliglikol.

Korzystnie jako spoiwo stosuje się 5–10% roztwór polialkoholu winylowego), metylocelulozy lub innych wodorozcieńczalnych spoiw polimerowych, takich jak spoiwa akrylowo-styrenowe, allilowo-styrenowe, poliuretanowe itp. Korzystnie stosuje się 10%-owy roztwór poli(alkoholu winylowego).

Korzystnie jako dodatek upłynniający stosuje się wodorocytrynian diamonu, polimetakrylan sodu, Dispex A40, Darvan C, Duramax D-3005.

Korzystnie medium dyspergującym jest glikol, poliglikol dwufunkcyjny: poli(oksyetylenowy), poli(oksypropylenowy) albo trójfunkcyjny na rdzeniu z trimetylolopropanu, najkorzystniej glikol poli(oksypropylenowy).

Korzystnie stosuje się glikole poli(oksypropylenowe) o ciężarze cząsteczkowym z zakresu 400–3000.

Korzystnie jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się alkohol alifatyczny C1-C6, najkorzystniej etanol lub izopropanol.

Korzystnie zawieszina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę otrzymaną metodą zol-żel lub metodą płomieniową.

Korzystnie zawieszona zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę o sferycznym kształcie cząstek.

Korzystnie stosuje się krzemionkę o nominalnym rozmiarze cząstek od kilku do kilkuset nanometrów, korzystnie 5–900 nm.

Korzystnie zawieszona zagęszczana ścinaniem zawiera 25–60% objętościowych fazy stałej.

W wyniku realizacji sposobu według wynalazku otrzymuje się materiały kompozytowe oparte na ceramicznych strukturach porowatych wypełnionych cieczą zagęszczaną ścinaniem. Jako cieczy zagęszczane ścinaniem można stosować te, które są znane z polskich opisów patentowych PL223803, PL226615, PL226564, PL227009 i polskich zgłoszeń patentowych P.405332, P.411435, P.420524. Obecność cieczy zagęszczanych ścinaniem w strukturach ceramicznych zwiększa ich zdolność do absorpcji energii w porównaniu do ceramicznego tworzywa porowatego oraz obniża masę w porównaniu do kształtek wykonanych tylko z ceramiki gęstej. Połączenie porowatej struktury ceramicznej i płynu zagęszczanego ścinaniem odznaczającego się zdolnością do rozpraszania energii przy niewielkiej jego gęstości ( $\rho \approx 1,4 \text{ g/cm}^3$ ) w ten sposób, że wypełnia on pory struktury, jest doskonałym rozwiązaniem na stworzenie pancerza ochronnego lżejszego niż dotychczas znane. Energia uderzenia jest rozpraszana zarówno przez materiał ceramiczny, jak i płyn wypełniający jego pory. Ponadto obecność płynu zagęszczanego ścinaniem skutkuje tym, że energia nie jest kumulowana jedynie w miejscu uderzenia – drgania cząsteczek cieczy dyspergującej pozwalają na rozproszenie jej w całej objętości układu.

Kompozyt według wynalazku pełni funkcję osłony kompozytowej obiektów narażonych na wstrząsy, pociski, odłamki materiałów wysokoenergetycznych. Przewaga kompozytów w ochronie przed uderzeniami została potwierdzona testami absorpcji energii.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

#### Przykład 1

Ceramiczny materiał porowaty otrzymano metodą odwzorowania struktury gąbek poliuretanowych. Zawartość fazy stałej (tlenku glinu) w ceramicznej masie leej wynosiła 53%. Dodatek środka upłynniającego (wodorocytrnian diamonu) wynosił 0,2% wagowych, a spoiwa (10%-owy roztwór polialkoholu winylowego) wynosił 0,5% wagowych w stosunku do fazy stałej. Ceramiczną masę leej zhomogenizowano w młynie planetarno-kulowym z prędkością 300 obr/min w czasie 45 minut. Następnie gąbki poliuretanowe o gęstości  $25 \text{ kg/m}^3$  i wielkości oczek 10 PPI o wymiarach 1,7 cm x 4,7 cm x 4,7 cm zanurzano w jednorodnej ceramicznej masie leej i jej nadmiar odciśnięto. Wyszuszone struktury ceramiczno-polimerowe poddano procesowi spiekania w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza. Po procesie spiekania ceramiczne struktury porowate wypełniono cieczą zagęszczaną ścinaniem na bazie glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425 i krzemionki sferycznej o wielkości cząstek 100–200 nm o zawartości fazy stałej równej 50% objętościowych. Wypełnione gąbki wykazały w testach absorpcji energii średnią zdolność pochłaniania energii po pierwszym uderzeniu równą 95%, a po drugim uderzeniu 89%. Dla porównania gąbki z pustymi porami wykazały odpowiednio 79% i 57% absorpcji energii. Testy absorpcji energii wykonano z użyciem rejestratora z tensometrycznym czujnikiem siły CL18. Na próbki swobodnie opuszczano walec z energią potencjalną 15J.

#### Przykład 2

Ceramiczny materiał porowaty otrzymano w sposób opisany w przykładzie 1 z tą różnicą że zawartość fazy stałej (tlenku glinu) wynosiła 55%. Po procesie spiekania ceramiczne struktury porowate wypełniono cieczą zagęszczaną ścinaniem na bazie glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425 i krzemionki sferycznej o wielkości cząstek 100–200 nm o zawartości fazy stałej równej 50% objętościowych. Wypełnione gąbki wykazały w testach absorpcji energii średnią zdolność pochłaniania energii po pierwszym uderzeniu równą 95% a po drugim uderzeniu 90%. Dla porównania gąbki z pustymi porami wykazały odpowiednio 85% i 66% absorpcji energii.

#### Przykład 3

Ceramiczny materiał porowaty otrzymano w sposób opisany w przykładzie 1 z tą różnicą, że fazę stałą stanowił tlenek cyrkonu, a jego zawartość wynosiła 38% objętościowych. Dodatek środka upłynniającego (wodorocytrnian diamonu) wynosił 0,3% wagowych, a spoiwa (10%-owy roztwór polialkoholu winylowego) wynosił 5% wagowych w stosunku do fazy stałej. Wyszuszone struktury ceramiczno-polimerowe poddano procesowi spiekania w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza. Po procesie spiekania ceramiczne struktury gąbczaste wypełniono cieczą zagęszczaną ścinaniem na bazie glikolu polipropylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425 i krzemionki sferycznej o wielkości cząstek 100–200 nm o zawartości fazy stałej równej 50% objętościowych. Wypełnione gąbki wykazały w testach absorpcji

energii średnią zdolność pochłaniania energii po pierwszym uderzeniu równą 95% a po drugim uderzeniu 90%. Dla porównania gąbki z pustymi porami wykazały odpowiednio 88% i 65% absorpcji energii.

#### Przykład 4

Ceramiczny materiał porowaty otrzymano w sposób opisany w przykładzie 1 z tą różnicą, że fazę stałą stanowił węgiel krzemu, a jego zawartość wynosiła 35% objętościowych. Dodatek środka upłynniającego (polimetakrylan sodu) wynosił 5% wagowych, a spoiwa (10%-owy roztwór polialkoholu winylowego) wynosił 5% wagowych w stosunku do fazy stałej. Wysuszone struktury ceramiczno-polimerowe poddano procesowi spiekania w temperaturze 2200°C w atmosferze powietrza. Po procesie spiekania ceramiczne struktury gąbczaste wypełniono cieczą zagęszczaną ścinaniem na bazie glikolu poli-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 425 i krzemionki sferycznej o wielkości cząstek 100–200 nm o zawartości fazy stałej równej 50% objętościowych. Wypełnione gąbki wykazały w testach absorpcji energii średnią zdolność pochłaniania energii po pierwszym uderzeniu równą 89% a po drugim uderzeniu 85%. Dla porównania gąbki z pustymi porami wykazały odpowiednio 84% i 67% absorpcji energii.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozyt ceramiczno-polimerowy, zawierający fazę ciągłą i fazę rozproszoną, w którym fazę ciągłą stanowi porowaty materiał ceramiczny  $Al_2O_3$  lub  $ZrO_2$  lub SiC o porowatości otwartej w zakresie 10–95%, **znamienny tym**, że fazę rozproszoną stanowi zawiesina zagęszczana ścinaniem zawierająca krzemionkę w medium dyspergującym, którym jest glikol i/albo poliglikol.
2. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że medium dyspergującym jest poliglikol dwufunkcyjny: poli(oksyetylenowy), poli(oksypropylenowy) albo poliglikol trójfunkcyjny na rdzeniu z trimetyloopropanu, najkorzystniej glikol poli(oksypropylenowy).
3. Kompozyt według zastr. 2, **znamienny tym**, że medium dyspergującym jest glikol poli(oksypropylenowy) o ciężarze cząsteczkowym z zakresu 400–3000.
4. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiesina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę otrzymaną metodą zol-żel lub metodą płomieniową.
5. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiesina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę o sferycznym kształcie cząstek.
6. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiesina zagęszczana ścinaniem zawiera krzemionkę o nominalnym rozmiarze cząstek od 5 do 900 nm.
7. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że zawiesina zagęszczana ścinaniem zawiera 25–60% objętościowych fazy stałej.
8. Kompozyt według zastr. 1, **znamienny tym**, że materiał ceramiczny jest otrzymany metodą osadzania ceramicznej masy leejnej na gąbce polimerowej.
9. Sposób wytwarzania kompozytu-ceramiczno-polimerowego, w którym ceramiczną masą leejną zawierającą proszek  $Al_2O_3$  i/albo SiC i/albo  $ZrO_2$  w ilości 35–55% objętościowych, rozpuszczalnik organiczny lub wodę w ilości 65–35%, spoiwo w ilości od 0,5 do 10% wagowych w stosunku do fazy stałej oraz ewentualnie dodatki upłynniające w ilości od 0,01 do 5% wagowych w stosunku do fazy stałej pokrywa się powierzchnię porów gąbki polimerowej, po czym tak przygotowaną strukturę poddaje się obróbce termicznej w temperaturze od 1200 do 2200°C, **znamienny tym**, że pory materiału ceramicznego otrzymanego w wyniku obróbki termicznej wypełnia się zawiesiną zagęszczaną ścinaniem zawierającą krzemionkę w medium dyspergującym, którym jest glikol lub poliglikol.
10. Sposób według zastr. 9, **znamienny tym**, że jako spoiwo stosuje się 5–10% roztwór poli(alkoholu winylowego), metylocelulozy lub innych wodorozcieńczalnych spoiw polimerowych takich jak spoiwa akrylowo-styrenowe, allilowo-styrenowe, poliuretanowe.
11. Sposób według zastr. 9, **znamienny tym**, że jako dodatek upłynniający stosuje się wodorocytrynian diamonu, poli(metakrylan sodu).
12. Sposób według zastr. 9, **znamienny tym**, że jako medium dyspergujące stosuje się poliglikol dwufunkcyjny: poli(oksyetylenowy), poli(oksypropylenowy) albo trójfunkcyjny na rdzeniu z trimetyloopropanu.
13. Sposób według zastr. 12, **znamienny tym**, że stosuje się glikole poli(oksypropylenowe) o ciężarze cząsteczkowym z zakresu 400–3000.

14. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się alkohol alifatyczny C1-C6.
15. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się zawiesinę zagęszczaną ścinaniem zawierającą krzemionkę otrzymaną metodą zol-żel lub metodą płomieniową.
16. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się zawiesinę zagęszczaną ścinaniem zawierającą krzemionkę o sferycznym kształcie cząstek.
17. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się krzemionkę o nominalnym rozmiarze cząstek od 5 do 900 nm.
18. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się zawiesinę zagęszczaną ścinaniem zawierającą 25–60% objętościowych fazy stałej.