

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 049**

51 Int. Cl.:

B29B 9/12 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

B29C 70/12 (2006.01)

B29C 70/28 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2012** **E 12709159 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015** **EP 2683542**

54 Título: **Método de fabricación de un material compuesto y material compuesto**

30 Prioridad:

11.03.2011 GB 201104130

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

14.08.2015

73 Titular/es:

AIRBUSGROUP LIMITED (100.0%)
Wellington House, 125 Strand
London WC2R 0AP, GB

72 Inventor/es:

FARMER, BENJAMIN LIONEL

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 543 049 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de un material compuesto y material compuesto

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para fabricar un material compuesto, y a un material compuesto.

Antecedentes de la invención

10 Un método de fabricación de un material compuesto se describe en el documento WO 2008/029178. Dos o más capas de nanotubos de carbono (CNT) se hacen crecer in situ; y cada capa se impregna con una matriz antes de hacer crecer la siguiente capa.

15 Otro método de fabricación de un material compuesto se describe en el documento WO 2009/019510. En este caso, los CNT se hacen crecer in situ y se sumergen en una capa líquida de matriz en una capa anteriormente impregnada de los CNT.

20 Un factor limitativo para la utilidad del aparato y las técnicas descritas en los anteriores documentos es el volumen natural de fracción de material de refuerzo, aproximadamente 2 vol %, y la dificultad de crear arquitecturas donde los refuerzos en las capas adyacentes se superponen entre sí con una relación de aspecto suficiente.

25 Un método de formación capilar de CNT se describe en *Diverse 3D Microarchitectures Made by Capillary Forming of Carbon Nanotubes*; por de Volder, Michael; Tawfick, Sameh H.; Park, Sei Jin; Copic, Davor; Zhao, Zhouzhou; Lu, Wei; Hart, A. John; *Advanced Materials*; 2010; volumen 22; páginas 4384-4389.

Sumario de la invención

30 Un primer aspecto de la invención proporciona un método de fabricación de un material compuesto, comprendiendo el método de acuerdo con la reivindicación 1:

35 a. depositar un material catalítico sobre un área de deposición, estando moderado el material catalítico dentro del área de deposición para formar un conjunto de regiones catalíticas que están separadas mediante huecos sustancialmente libres de material catalítico, en el que una proporción del área de deposición ocupada mediante las regiones catalíticas es mayor que una proporción del área de deposición que está sustancialmente libre de material catalítico;

40 b. hacer crecer un primer conjunto de haces de filamentos en las regiones catalíticas, en el que el crecimiento de los filamentos se cataliza mediante el material catalítico, cada filamento tiene una base unida a la región catalítica y una punta libre, cada filamento está separado de los filamentos adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento, cada haz está separado de los haces adyacentes en el conjunto mediante un hueco de inter-haz sustancialmente libre de filamentos, y cada haz tiene una base unida a la región catalítica y una punta libre;

45 c. juntar las puntas libres de los filamentos dentro de cada haz, para que los huecos de interfilamento se vuelvan más pequeños en la punta de cada haz que en la base de cada haz donde los filamentos permanecen unidos a la región catalítica;

50 d. repetir las etapas a y b (y opcionalmente también la etapa c) para proporcionar un segundo conjunto de haces de filamentos;

e. colocar o hacer crecer al menos parte del segundo conjunto en los huecos de inter-haz del primer conjunto; y

55 f. impregnar los huecos de interfilamento y de inter-haz de ambos conjuntos con un material de matriz.

60 En el documento WO 2008/029178 y el documento WO 2009/019510, la proporción del área de deposición ocupada por las regiones catalíticas es relativamente baja, y por tanto la densidad general de los CNT es baja. El método del primer aspecto de la invención permite que se fabrique un material compuesto mejorado con una mayor densidad de filamentos de lo que es posible usando los métodos descritos en el documento WO 2008/029178 y el documento WO 2009/019510.

65 Preferentemente, la proporción del área de deposición ocupada por las regiones catalíticas es mayor que en una proporción del área de deposición ocupada por los huecos entre las regiones catalíticas. Preferentemente, cada región catalítica tiene una forma sólida sin vacíos internos que están sustancialmente libres de material catalítico. Sin embargo, si tales vacíos internos están presentes, entonces la proporción del área de deposición ocupada por las regiones catalíticas es preferentemente mayor que la proporción del área de deposición ocupada por los huecos

y los vacíos sumados entre sí.

Normalmente, el material de matriz forma una estructura continua que rellena completa y sustancialmente el espacio en el material compuesto que no está ocupado por los filamentos, fijando por tanto los filamentos en el espacio en relación unos con otros.

Normalmente, el material de matriz es capaz de transferir carga desde cada conjunto a los conjuntos adyacentes, desde cada haz a los haces adyacentes y desde cada filamento a los filamentos adyacentes.

Normalmente, el material de matriz se forma para un material que es menos fuerte y menos rígido que los filamentos.

El material compuesto puede impregnarse con material de matriz en una única etapa. Sin embargo, más normalmente, el material de matriz se aplica como una serie de capas, aplicándose cada capa en un momento diferente. En este caso, el primer conjunto se impregna con una primera capa de material de matriz en una primera etapa de impregnación, y el segundo conjunto se impregna con una segunda capa de material de matriz en una segunda etapa de impregnación.

Normalmente, el material de matriz se cura como una serie de capas, curándose cada capa en un momento diferente. El beneficio de tal enfoque de curado capa por capa es que cada capa de matriz curada puede tener una forma, tamaño o patrón diferente en sección transversal, permitiendo que se haga crecer una pieza de "forma final" mediante fabricación aditiva. Sin embargo, la invención también se extiende a procesos en los que todo el material de matriz en el compuesto se cura al mismo tiempo. Es decir, cada capa sucesiva de material de matriz permanece sin curar hasta que la pieza está completa, y después la pieza se calienta para curar la matriz por completo en una única etapa de curado.

El material de matriz puede curarse mediante la exposición a radiación electromagnética, tal como un haz de láser de escaneo u otro haz de radiación tal como un haz de electrones. Esto permite que la matriz se cure selectivamente, es decir, con una forma, tamaño o patrón deseado que puede variar capa por capa.

Los haces del segundo conjunto pueden colocarse en una etapa e. separada sumergiendo las puntas libres del segundo conjunto en una capa de material de matriz líquido de los huecos de inter-haz del primer conjunto, tal como se describe en el documento WO 2009/019510. Esto permite que el segundo conjunto (y opcionalmente también el primer conjunto) se hagan crecer ex-situ, es decir, de manera remota respecto al material de matriz líquido, y opcionalmente sobre el mismo sustrato del primer conjunto. Esto permite que los filamentos se hagan crecer a altas temperaturas, hasta 1400 °C, lo que es significativamente mayor que las temperaturas requeridas para curar determinados tipos de material de matriz líquido, tal como resina epoxi líquida. En este caso, el método comprende normalmente además: hacer crecer el primer conjunto en un sustrato; transferir el primer conjunto a una plataforma de construcción con las puntas adyacentes a la plataforma de construcción y las bases lejos de la plataforma de construcción; e impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del primer conjunto con la capa de material de matriz líquido después de que se haya transferido a la plataforma de construcción. El material compuesto puede tener únicamente dos capas, o las etapas a y b (y opcionalmente también la etapa c) pueden repetirse para proporcionar un tercer conjunto de haces de filamento; impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del segundo conjunto con una segunda capa de material de matriz líquido; y sumergir las puntas libres del tercer conjunto en la segunda capa de material de matriz líquido de los huecos de inter-haz del segundo conjunto. Normalmente, la primera capa de material de matriz líquido se cura antes de que la segunda capa de material de matriz líquido impregne los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del segundo conjunto, por ejemplo, mediante el escaneo de un haz de radiación a través de la misma.

Como alternativa, los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del primer conjunto pueden impregnarse con una capa de matriz antes del crecimiento del segundo conjunto; y al menos parte del segundo conjunto crecido en los huecos de inter-haz del primer conjunto depositando un material catalítico sobre la capa de matriz de los huecos de inter-haz del primer conjunto y haciendo crecer el segundo conjunto de haces de filamentos en las regiones catalíticas en los huecos de inter-haz del primer conjunto.

Opcionalmente, solo el primer conjunto puede formarse juntando las puntas libres de los filamentos dentro de cada haz. Sin embargo, más preferentemente, el método comprende adicionalmente juntar las puntas libres de los filamentos del segundo conjunto dentro de cada haz, para que los huecos de interfilamento se vuelvan más pequeños en la punta de cada haz que en la base de cada haz donde los filamentos permanecen unidos a la región catalítica.

Las puntas libres de los filamentos pueden juntarse en la etapa c mediante un método de formación electrostático, o más preferentemente mediante un método de formación capilar que implica impregnar los racimos de filamentos con un líquido de formación capilar y evaporar el líquido de formación capilar.

Preferentemente, el número de regiones catalíticas en el primer conjunto es diferente al número de regiones

catalíticas en el segundo conjunto. Esto permite que una serie de capas de refuerzo se hagan crecer con diferentes formas bajo el control de un modelo informático en tres dimensiones de una pieza, para que se haga crecer una pieza de "forma final" mediante fabricación aditiva.

- 5 Un aspecto adicional de la invención proporciona un compuesto de acuerdo con la reivindicación 12, comprendiendo el material:

un primer conjunto de haces de filamentos,
 en el que cada haz y cada filamento tiene una base, un tronco y una punta;
 10 en el que las bases del primer conjunto de haces están separadas entre sí mediante huecos de interbase, las bases de los haces ocupan un área que es mayor que el área ocupada por los huecos de interbase, y cada tronco está separado de los troncos adyacentes en el primer conjunto mediante un hueco de intertronco; y en el que cada filamento está separado de los filamentos adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento que es más pequeño en la punta del filamento que en la base del filamento;
 15 un segundo conjunto de haces de filamentos,
 en el que al menos parte del segundo conjunto de haces están colocados en los huecos de intertronco entre los troncos del primer conjunto; y
 un material de matriz que ocupa los huecos de interfilamento y los huecos de intertronco.

20 Normalmente, las bases del primer conjunto de haces descansan en un plano, y las bases del primer conjunto de haces se superponen con el segundo conjunto de haces cuando se observan en un ángulo recto respecto a dicho plano.

Los filamentos pueden comprender CNT de una sola pared; CNT de múltiples paredes, nanofibras de carbono; CNT revestidos con una capa de carbono amorfo, o cualquier otro material de filamento adecuado. Normalmente, los
 25 filamentos tienen una relación de aspecto mayor de 100, preferentemente mayor de 1000, y más preferentemente mayor de 10^6 .

Normalmente, el material de matriz forma una estructura continua que rellena completa y sustancialmente el espacio en el material compuesto que no está ocupado por los filamentos, fijando por tanto los filamentos en el espacio en
 30 relación unos con otros.

Normalmente, el material de matriz es capaz de transferir carga desde cada conjunto a los conjuntos adyacentes, desde cada haz a los haces adyacentes y desde cada filamento a los filamentos adyacentes.

35 Normalmente, el material de matriz se forma para un material que es menos fuerte y menos rígido que los filamentos.

Las posibles aplicaciones para el material compuesto incluyen lentes planas, o metamateriales en tres dimensiones con un índice de refracción negativo.

Breve descripción de los dibujos

Las realizaciones de la invención de describirán ahora en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

45 La Figura 1 es una vista esquemática que muestra una cámara ALM y una cámara CVD-CNT;

La Figura 2 muestra la deposición de una primera capa catalizadora;

50 La Figura 3 es una vista en planta de la capa catalizadora;

La Figura 4 es una vista lateral de un conjunto de haces de CNT;

La Figura 5 es una vista en planta esquemática de uno de los haces de CNT;

55 La Figura 6 muestra una primera fase de un proceso de formación capilar;

La Figura 7 muestra los CNT formados de manera capilar suspendidos por encima de una capa de material de matriz sin curar;

60 La Figura 8 muestra los CNT que se han sumergido en la capa de material de matriz sin curar;

La Figura 9 muestra una segunda capa de CNT suspendidos por encima de la primera capa;

65 La Figura 10 muestra la segunda capa de CNT que se ha formado en una capa de material de matriz sin curar;

La Figura 11 muestra el compuesto con la segunda capa de matriz curada;

La Figura 12 muestra una pieza compuesta de tres capas;

5 La Figura 13 es una vista en sección tomada a lo largo de una línea A-A en la Figura 12;

La Figura 14 es una vista alternativa en sección tomada a lo largo de una línea A-A en la Figura 12;

10 La Figura 15 muestra una pieza compuesta de dos capas con un 100 % de superposición;

La Figura 16 muestra una pieza compuesta de dos capas con menos de un 100 % de superposición;

La Figura 17 muestra una pieza compuesta de dos capas con únicamente una capa formada de manera capilar;

15 La Figura 18 es una vista esquemática que muestra una cámara ALM y CVD-CNT combinada;

La Figura 19 muestra una primera fase de un proceso de fabricación in situ;

20 La Figura 20 muestra una segunda fase del proceso de fabricación in situ;

La Figura 21 muestra una tercera fase del proceso de fabricación in situ; y

La Figura 22 muestra una pieza compuesta de tres capas fabricada mediante el proceso de la Figura 19-21.

25 Descripción detallada de realizaciones

La Figura 1 es un diagrama esquemático que muestra una cámara de fabricación de capas aditivas (ALM) en el lado izquierdo de la figura, y una cámara de crecimiento de deposición química de vapor-CNT (CVD-CNT) en el lado derecho. Estas dos cámaras están separadas mediante una puerta 10. La cámara ALM comprende una cuba 1 que contiene una resina 2 de fotocurado de líquido sin curar. Una plataforma de construcción 3 se monta en la cuba 1 y puede moverse hacia arriba y hacia abajo según se necesite. La cámara CVD-CNT contiene un cuerpo 4 de transferencia de silicio que está conectado a un circuito 6 de calentamiento eléctrico. La cámara tiene una entrada de gas 7, una salida de gas 8 y una puerta 9.

30 En referencia a la Figura 2, un sistema 5 de deposición de catalizador deposita el material catalítico 12 sobre el cuerpo 4 de transferencia de silicio con una forma, patrón y densidad predefinidas. El sistema 5 puede comprender una cabeza de impresión que pulveriza un conjunto de gotas coloidales sobre el cuerpo 4 de transferencia, y a medida que se evapora el coloide, se depositan las partículas catalizadoras de metal suspendidas en las gotas coloidales. Las partículas catalizadoras pueden ser, por ejemplo, un metal, preferentemente metales de transición Fe, Ni o Co, o aleaciones de los mismos; y el líquido coloidal puede ser, por ejemplo, alcohol, agua, aceite o una mezcla de los mismos. Como alternativa, el sistema 5 puede depositar el catalizador mediante otro proceso, tal como evaporación de un metal.

45 La Figura 3 es una vista en planta de un conjunto de regiones catalíticas 12 imprimidas sobre un área de deposición en el sustrato 4. El material catalítico se modela dentro del área de deposición para formar un conjunto de regiones catalíticas 12 cuadradas que están separadas mediante huecos 13 sustancialmente libres de material catalítico.

50 Las regiones 12 tienen un diámetro L y los huecos 13 tienen una anchura l . Para las regiones mostradas en la Figura 3, el área A_1 ocupada por las regiones 12 es $25L^2$ y el área A_2 ocupada por los huecos 13 es $16l^2+40Ll$. Para más claridad de la ilustración, el área A_1 solo es ligeramente mayor que el área A_2 en la Figura 3. Sin embargo, en la práctica, la anchura l puede reducirse en relación con L para hacer que A_2 sea mucho menor que A_1 en caso deseado.

55 Después de que el catalizador se deposite, y del posterior condicionamiento del catalizador mediante una combinación de calor y oxidación y reducción usando gases de oxígeno e hidrógeno, se hace crecer una capa de los tubos de carbono (CNT) sobre las regiones catalíticas 12 mediante un proceso de deposición química de vapor. El gas carbonoso se introduce en la cámara CVD-CNT por medio de la entrada de gas 7 y el sustrato 4 se calienta localmente mediante el circuito 6 de calentamiento eléctrico. Más específicamente, el circuito 6 provoca una corriente eléctrica en el cuerpo 4 de transferencia que lo calienta de manera resistiva. El crecimiento de CNT se mejora generando un plasma en la cámara usando un electrodo 20 alimentado mediante un suministro de potencia 21.

65 La Figura 4 es una vista lateral de un conjunto de haces de CNT en el sustrato 4. Cada haz tiene una base 14 unida a una región catalítica 12 en el sustrato y una punta 15 libre. Cada haz comprende una pluralidad de CNT, teniendo además cada CNT una base unida al sustrato y una punta libre. La Figura 5 es una vista en planta esquemática de uno de los haces, que muestra CNT individuales. Debe apreciarse que la Figura 5 es altamente esquemática y el

diámetro de los CNT no está a escala en relación con el diámetro L del haz o la separación entre los CNT. Los CNT 16 en la periferia del haz definen un área ocupada por ese haz (en este caso L^2). Cada CNT está separado de los CNT adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento 17.

5 Después de que los CNT se hayan hecho crecer, estos se forman de manera capilar mediante el proceso mostrado en la Figura 6. En una primera etapa, los CNT se suspenden sobre una bañera de disolvente 18 líquido. El disolvente 18 se calienta para que se evapore y se condense sobre los CNT, sumergiendo los CNT e impregnando los huecos de interfilamento 17. Esto junta las puntas libres de los CNT ligeramente dentro de cada haz para que los haces se deformen ligeramente tal como se muestra en la Figura 6. A continuación, el disolvente líquido de formación capilar sobre los CNT se evapora para que las puntas libres de los filamentos se junten para formar las formas altamente densificadas mostradas en la Figura 7. Los huecos de interfilamento en la punta de cada haz son ahora significativamente menores que en la base 14 de cada haz donde los filamentos permanecen unidos a la región catalítica 12. El diámetro L de las puntas de los haces CNT es ahora ligeramente menor que la anchura l de los huecos entre las regiones catalíticas, y significativamente menor que la anchura L en la base del haz.

15 Después de que la primera capa de CNT se haya hecho crecer y densificado, se abren las puertas 9, 10 entre las cámaras para permitir que el sustrato 4 se desacople del circuito 6 de calentamiento resistivo, rote 180 grados y se mueva dentro de la cámara ALM.

20 En referencia a la Figura 7, el sustrato 4 desciende después de manera que las puntas de los CNT penetran en una fina capa 19 de base de polímero líquido por encima de la plataforma de construcción 3. Una fuerte interacción de superficie consigue un efecto de acción capilar, transportando el polímero líquido dentro de los huecos de interfilamento 17 entre los CNT y los huecos de inter-haz 30 entre los haces. La primera capa de CNT se penetra solo parcialmente para que las bases de las fibras sobresalgan desde la superficie de la capa 19 de polímero tal como se muestra en la Figura 8.

En la siguiente etapa, se retira el sustrato 4. Los CNT permanecen incrustados en la capa 19 de polímero debido a las interacciones de superficie. El sustrato 4 vuelve después a la cámara CVD-CNT y las puertas 9, 10 se cierran.

30 Un láser 11 se activa después y se escanea por la superficie de la capa de los CNT para curar selectivamente áreas de resina, teniendo como resultado una capa 31 de base curada (Figura 9) que comprende una capa de matriz de polímero endurecido y degradado alrededor de la capa CNT. La plataforma de construcción 3 desciende después dentro de la masa de la resina 2 líquida, permitiendo un flujo de resina líquida por la superficie de la capa de base, dentro de los huecos de inter-haz 30 entre los CNT que sobresalen de la capa 31 de matriz curada tal como se muestra en la figura 10.

35 El proceso se repite después para proporcionar un segundo conjunto de CNT en el sustrato 4 con troncos 32 estrechos que se sumergen en una capa de material de matriz líquido 33 de los huecos de inter-haz del primer conjunto tal como se muestra en la Figura 10.

40 Las bases 14 del primer conjunto de haces están separadas entre sí mediante huecos de interbase 36 (uno de los cuales está marcado en la Figura 9) que son lo suficientemente anchos para admitir los troncos 32 del segundo conjunto. Las bases 14 de los haces ocupan un área que es mayor que el área ocupada por los huecos de interbase 36 en el mismo plano (estando sus áreas dictadas por el modelo de las regiones catalíticas a partir de las que se han hecho crecer los haces).

En la siguiente etapa, el sustrato 4 se retira y los CNT 32 permanecen incrustados en la capa 33 de polímero debido a las interacciones de superficie. El sustrato 4 vuelve después a la cámara CVD-CNT y las puertas 9, 10 se cierran.

50 El láser 11 se activa después y se escanea por la superficie de la segunda capa de CNT 32 para curar selectivamente áreas de resina, teniendo como resultado una capa 34 curada (Figura 11) que comprende una capa de matriz de polímero endurecido y degradado alrededor de la capa de CNT. La plataforma de construcción 3 desciende después dentro de la masa de resina 2 líquida, permitiendo un flujo de resina líquida por la superficie de la segunda capa 34, dentro de los huecos de inter-haz 35 entre los CNT que sobresalen de la capa de matriz 34.

55 El proceso puede repetirse después cualquier número de veces. Por ejemplo, la Figura 12 muestra un material compuesto de tres capas en el que el proceso se ha repetido únicamente una vez más.

60 La Figura 12 muestra los conjuntos primero y tercero de los CNT como conjuntos cuadrados 5x5 (con formas exteriores cuadradas) y el segundo conjunto de CNT como un conjunto cuadrado 4x4 (con una forma exterior cuadrada). En general, cada conjunto posterior puede hacerse crecer con la misma forma exterior o más normalmente una forma exterior diferente de otros conjuntos. Construir una serie de capas de refuerzo con formas diferentes bajo el control de un modelo informático en tres dimensiones de una pieza permite que se haga crecer una pieza con una "forma final" mediante fabricación aditiva. De manera similar, cada capa de matriz puede curarse selectivamente con una forma diferente bajo el control de un modelo informático en tres dimensiones para coincidir con la forma del conjunto al que está impregnando.

La Figura 13 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de una línea A-A en la Figura 12. Las bases 14 del primer conjunto de haces descansan en el plano A-A de la sección transversal. Las bases 14a del segundo conjunto de haces descansan en un segundo plano que es paralelo, pero que no comparte plano con el plano A-A. Tal como puede verse en la Figura 13, las bases 14 se superponen con las bases 14a cuando se observan en un ángulo recto respecto al plano A-A. La Figura 13 también muestra que el segundo conjunto está desviado diagonalmente del primer conjunto para que los troncos 32 encajen en el centro de cada cuatro subconjuntos de haces del primer conjunto.

La Figura 14 es una vista en sección transversal tomada a lo largo de una línea A-A en la Figura 12 para un patrón rallado alternativo. En este caso, cada haz de CNT es una ralla que se extiende por toda la anchura del área de deposición, con los troncos 32 del segundo conjunto que encajan en las ranuras entre las bases 14 del primer conjunto.

La Figura 15 es una vista lateral de una película compuesta de dos capas que comprende un primer conjunto de haces de CNT 40 que se han hecho crecer y densificado en el sustrato 4 mediante el proceso descrito anteriormente y se han colocado sobre la plataforma de construcción 3 con sus puntas orientadas hacia arriba. Un segundo conjunto de haces de CNT 41 se ha hecho crecer y densificado en un segundo sustrato 42 y se ha sumergido en una capa líquida de material de matriz 43 de los huecos de inter-haz entre los haces del primer conjunto. El sustrato 42 se retira después y el material de matriz 43 se cura. Los troncos del segundo conjunto de haces 41 se colocan en los huecos de intertronco 44 entre los troncos del primer conjunto de haces 40. Los troncos se orientan generalmente de manera opuesta.

Los conjuntos primero y segundo en la Figura 15 se superponen al 100 %. Debido a la superposición del 100 % entre las capas, el material compuesto de la Figura 15 tiene un espesor total que es igual al espesor individual de cada capa de filamento. La Figura 16 muestra una disposición alternativa en la que existe menos de un 100 % de superposición entre los conjuntos 40, 41. Debido a la superposición parcial entre las capas, el material compuesto de la Figura 16 tiene un espesor total que es mayor que el espesor individual de cada capa de filamento.

Los conjuntos primero y segundo 40, 41 están densificados, y la Figura 17 muestra una disposición alternativa en la que el segundo conjunto 45 no está densificado.

Las Figuras 18-22 muestran un sistema alternativo en el que los CNT se hacen crecer in situ. El aparato mostrado en la Figura 18 se aloja dentro de una cámara de proceso (no se muestra). Un electrodo 52 de fuente de plasma negativa y un electrodo 53 de fuente de plasma positiva se conectan mediante una fuente de potencia 54. Un láser 55 se coloca por encima de la fuente 53 de plasma positiva y se asocia con un mecanismo de escaneo ráster (no se muestra). Un suministro de gas 56 puede activarse y desactivarse para suministrar un gas de proceso precalentado a la cámara, tal como CH_4/H_2 . Un segundo suministro de gas 57 puede activarse y desactivarse para suministrar un gas inerte tal como N_2 a la cámara de proceso. El gas inerte se precalienta a una temperatura en o justo por debajo del punto de fusión del material de matriz. El electrodo 52 también se calienta mediante un elemento de calentamiento (no se muestra) a una temperatura similar.

Una tolva 58 calentada y una cabeza de impresión 59 de chorro de tinta enfriada se montan en un mecanismo de transporte (no se muestra) que puede mover la tolva 58 y la cabeza de impresión 59 de izquierda a derecha en la Figura 18 (es decir, desde una punta de la fuente 52 de plasma negativa al otro). Se proporciona un mecanismo de transporte (no se muestra) para dirigir la fuente 52 de plasma negativa hacia arriba y hacia abajo.

En una primera etapa del proceso, la tolva 58 se llena con un polvo de polímero tal como poliéter éter cetona (PEEK). La tolva 58 se mueve por la fuente 52 de plasma negativa, y un orificio de distribución (no se muestra) en la tolva 58 se abre para depositar una capa 60 de polvo de polímero. De esta manera, la fuente 52 actúa también como una cama o plataforma para el proceso de fabricación de capa aditiva. Después, el orificio se cierra. El gas inerte evita la oxidación del polímero. El láser 55 se activa y el mecanismo de ráster escanea el haz por la capa 60 para consolidar la capa 60. El efecto de calentamiento del láser provoca que la capa 60 de polímero se funda. Un obturador (no se muestra) en la trayectoria de láser se abre y se cierra selectivamente para modular el haz a medida que se escanea por la capa 60. De esta manera, la capa 60 se consolida solo en las áreas necesarias para formar una forma deseada. Más específicamente, el obturador se abre y se cierra de acuerdo con un modelo de diseño asistido por ordenador (CAD) que define una serie de cortes a través de la forma deseada en tres dimensiones.

En una segunda etapa del proceso, la cabeza de impresión 59 se mueve por la capa 60 para depositar un conjunto modelado de partículas catalizadoras. La cabeza de impresión 59 pulveriza un conjunto de gotas coloidales sobre la capa 60, y a medida que el coloide se evapora en el ambiente de gas inerte de alta temperatura, se depositan las partículas catalizadoras de metal suspendidas en las gotas coloidales. Las partículas catalizadoras pueden ser, por ejemplo, un metal, preferentemente metales de transición Fe, Ni o Co, o aleaciones de los mismos; y el líquido coloidal puede ser, por ejemplo, alcohol, agua, aceite o una mezcla de los mismos. Un sistema de enfriamiento basado en fluido (no se muestra) enfría la cabeza de impresión 59 y un depósito (no se muestra) que contiene el fluido de impresión para evitar que el líquido coloidal hierva antes de que se imprima. El orificio de impresión de la cabeza de impresión 59 (que emite la pulverización de gotitas) se coloca lo suficientemente cerca de la capa 60 para

asegurar que el líquido coloidal no se evapore de manera nociva durante el vuelo, antes de golpear la capa 60.

Opcionalmente, el material catalítico puede estar condicionado como parte de la segunda etapa del proceso, a través de un proceso de esferulización y/u oxidación y/o reducción, dependiendo del tipo de catalizador. Este condicionamiento se realiza mediante la combinación de calentamiento y el suministro de un gas de oxidación y/o reducción, dependiendo del tipo de catalizador.

En una tercera etapa del proceso, una materia prima carbonosa se introduce desde el suministro de gas 56, y la fuente de potencia 54 se activa para generar un plasma entre los electrodos 52, 53. Esto provoca el crecimiento in situ de una capa de nanofibras, alineadas con la dirección del campo electromagnético entre los electrodos 52, 53. El mecanismo de crecimiento es tal como lo describió Baker (Baker, R.T.K., Barber, M.A, Harris, P.S., Feates, F.S & Waire, R.J. J J Catal **26** (1972). Se acepta generalmente que el gas carbonoso se separa en la superficie de la partícula catalizadora de metal y el carbono se adsorbe sobre la superficie donde se transporta después mediante difusión a la cara de precipitación que forma un filamento de carbono con la partícula catalizadora en la punta. El análisis continúa con respecto a si la difusión se realiza a través de la masa del catalizador o a lo largo de sus superficies y si la difusión se acciona mediante una concentración de carbono o gradiente térmico. De esta manera, cuando se completa el proceso de crecimiento, se produce un "bosque" de haces 62 de nanofibras, llevando cada nanofibra una partícula catalizadora en su punta.

Las partículas catalizadoras y el plasma permiten que el crecimiento de nanofibras ocurra a una temperatura relativamente baja, inferior al punto de fusión de la matriz.

Una vez que las nanofibras de una longitud adecuada se han hecho crecer, la fuente de potencia 54 de plasma y el suministro de gas 56 se desactivan, el gas inerte se purga, y en una cuarta etapa del proceso, los haces 62 de CNT se densifican mediante el método de formación capilar antes descrito, reduciendo el diámetro de los haces de CNT tal como se muestra en la Figura 19.

A continuación, la plataforma 52 desciende y la tolva 58 se mueve a lo largo de la capa de nanofibras para depositar una capa 63 adicional de polvo de polímero.

En una quinta etapa del proceso, el láser 55 se activa y el mecanismo de ráster escanea el haz por toda la capa 63 para formar una capa 63' consolidada mostrada en la Figura 19. Durante el escaneo de ráster, el obturador se abre y se cierra según se necesite para formar la capa 63' consolidada con una forma deseada.

El espesor de la capa 63 de polímero sin consolidar se selecciona para que la capa de CNT solo se impregne parcialmente con la matriz a través de una parte inferior de su espesor, dejando una parte superior de la capa de CNT expuesta tal como se muestra en la Figura 19. A modo de ejemplo, el espesor de la capa 63 no consolidada mostrada en la Figura 18 puede estar en el intervalo de 0,2-0,5 mm, y el espesor de la capa 63' consolidada mostrada en la Figura 19 puede estar en el intervalo de 0,1-0,25 mm. Aunque la relación entre la longitud de los haces 62 de CNT y el espesor de la capa 63' consolidada es del orden de 2:1 en la Figura 19, esto tiene solo fines ilustrativos y en la práctica se necesitaría un grado mucho más pequeño de superposición (por ejemplo, una relación de 1,05:1) para aportar un refuerzo significativo de intercapas.

A continuación, una capa modelada de catalizador se deposita sobre la capa 63' de matriz curada en los huecos 65 entre los haces 62, y un segundo conjunto de haces 66 de CNT se hace crecer en las regiones catalíticas tal como se muestra en la Figura 20. A continuación, los haces 66 de CNT se densifican mediante el método de formación capilar antes descrito, reduciendo el diámetro de los haces de CNT tal como se muestra en la Figura 21. Los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz de ambos conjuntos se impregnan entonces con una segunda capa de material de matriz 67 tal como se muestra en la Figura 22, y el proceso puede repetirse indefinidamente para producir un material compuesto voluminoso.

REIVINDICACIONES

1. Un método de fabricación de un material compuesto, comprendiendo el método:

- 5 a. depositar un material catalítico (12) sobre un área de deposición, estando modelado el material catalítico dentro del área de deposición para formar un conjunto de regiones catalíticas que están separadas mediante huecos (13) sustancialmente libres de material catalítico, en donde una proporción del área de deposición ocupada por las regiones catalíticas es mayor que una proporción del área de deposición que está sustancialmente libre de material catalítico;
 - 10 b. hacer crecer un primer conjunto de haces de filamentos en las regiones catalíticas, en donde el crecimiento de los filamentos se cataliza mediante el material catalítico (12), cada filamento tiene una base unida a la región catalítica y una punta libre, cada filamento está separado de los filamentos adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento (17), cada haz está separado de los haces adyacentes en el conjunto mediante un hueco de inter-haz (30) sustancialmente libre de filamentos, y cada haz tiene una base (14) unida a la región catalítica y una punta libre (15);
 - 15 c. juntar las puntas libres de los filamentos dentro de cada haz, para que los huecos de interfilamento se vuelvan más pequeños en la punta de cada haz que en la base de cada haz donde los filamentos permanecen unidos a la región catalítica;
 - 20 d. repetir las etapas a y b para proporcionar un segundo conjunto (32) de haces de filamentos;
 - e. colocar o hacer crecer al menos parte del segundo conjunto en los huecos de inter-haz (30) del primer conjunto; y
 - f. impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz de ambos conjuntos con un material de matriz (33).
- 25 2. El método de la reivindicación 1 en el que la etapa e. comprende sumergir las puntas libres del segundo conjunto en una capa de material de matriz líquido de los huecos de inter-haz (30) del primer conjunto.
3. El método de la reivindicación 2 que comprende además: hacer crecer el primer conjunto en un sustrato (4); transferir el primer conjunto a una plataforma de construcción (3) con las puntas adyacentes a la plataforma de construcción y las bases lejos de la plataforma de construcción; e impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del primer conjunto con la capa de material de matriz líquido después de que se haya transferido a la plataforma de construcción.
- 30 4. El método de las reivindicaciones 2 o 3 que comprende además repetir las etapas a. y b. para proporcionar un tercer conjunto de haces de filamentos; impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del segundo conjunto con una segunda capa de material de matriz líquido; y sumergir las puntas libres del tercer conjunto en la segunda capa de material de matriz líquido de los huecos de inter-haz del segundo conjunto.
- 35 5. El método de la reivindicación 4 en el que la primera capa de material de matriz líquido se cura antes de que la segunda capa de material de matriz líquido impregne los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del segundo conjunto.
- 40 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 que comprende además curar el material de matriz líquido escaneando un haz de radiación (55) a través del mismo.
- 45 7. El método de la reivindicación 1 en el que la etapa f. comprende impregnar los huecos de interfilamento y los huecos de inter-haz del primer conjunto con una capa de matriz antes del crecimiento del segundo conjunto; y en donde al menos parte del segundo conjunto se hace crecer en los huecos de inter-haz del primer conjunto depositando un material catalítico sobre la capa de matriz de los huecos de inter-haz del primer conjunto y haciendo crecer el segundo conjunto de haces de filamentos en las regiones catalíticas en los huecos de inter-haz del primer conjunto.
- 50 8. El método de cualquier reivindicación anterior que comprende además juntar las puntas libres de los filamentos del segundo conjunto dentro de cada haz, para que los huecos de interfilamento se vuelvan más pequeños en la punta de cada haz que en la base de cada haz donde los filamentos permanecen unidos a la región catalítica.
- 55 9. El método de cualquier reivindicación anterior en el que las puntas libres de los filamentos se juntan dentro de cada haz impregnando los racimos de filamentos con un líquido de formación de capilares (18) y evaporando el líquido de formación de capilares.
- 60 10. El método de la reivindicación 1 en el que los troncos del primer conjunto están orientados generalmente en oposición a los troncos del segundo conjunto.
- 65 11. El método de cualquier reivindicación anterior en el que el número de regiones catalíticas en el primer conjunto es diferente del número de regiones catalíticas del segundo conjunto.

12. Un material compuesto que comprende:

a. un primer conjunto (14) de haces de filamentos, en el que cada haz y cada filamento tiene una base, un tronco y una punta;

5 en el que las bases del primer conjunto de haces están separadas entre sí mediante huecos de interbase, las bases de los haces ocupan un área que es mayor que el área ocupada por los huecos de interbase, y cada tronco está separado de los troncos adyacentes del primer conjunto mediante un hueco de intertronco; y en el que cada filamento está separado de los filamentos adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento que es menor en la punta del filamento que en la base del filamento;

10 b. un segundo conjunto de haces de filamentos (32), en el que al menos parte del segundo conjunto de haces se coloca en los huecos de intertronco entre los troncos del primer conjunto; y

c. un material de matriz (34) que ocupa los huecos de interfilamento y los huecos de intertronco.

13. El material de la reivindicación 12 en el que

15 cada haz y cada filamento del segundo conjunto tiene una base, un tronco y una punta; las bases del segundo conjunto de haces están separadas entre sí mediante huecos de interbase, las bases del segundo conjunto de haces ocupan un área que es mayor que el área ocupada por los huecos de interbase, y cada tronco está separado de los troncos adyacentes del segundo conjunto mediante un hueco de intertronco; y

20 cada filamento del segundo conjunto está separado de los filamentos adyacentes en el haz mediante un hueco de interfilamento que es menor en la punta del filamento que en la base del filamento.

14. El material de las reivindicaciones 12 o 13 en el que las bases del primer conjunto de haces descansan en un plano, y las bases del primer conjunto de haces se superponen con el segundo conjunto de haces cuando se observan en un ángulo recto respecto a dicho plano.

25 15. El material de las reivindicaciones 12, 13 o 14 en el que los troncos del primer conjunto están orientados generalmente en oposición a los troncos del segundo conjunto.

Fig. 1

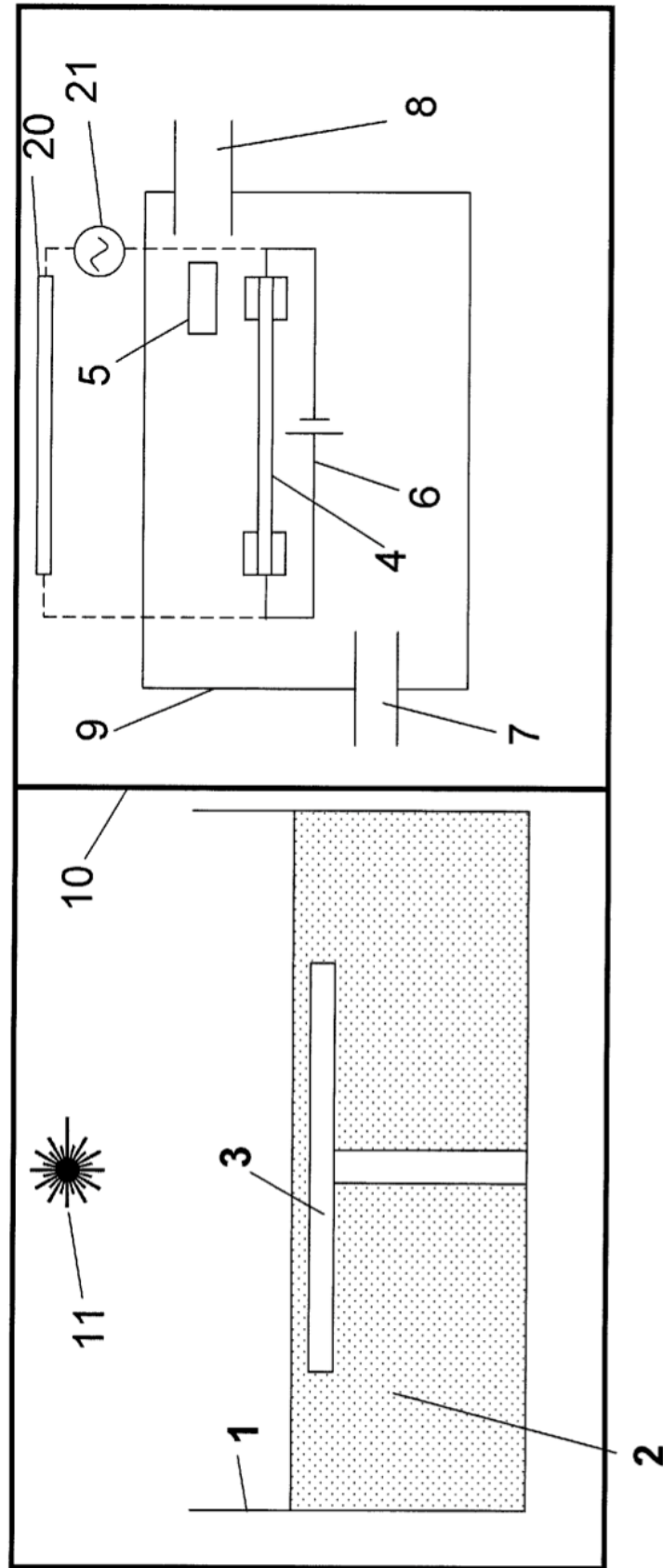
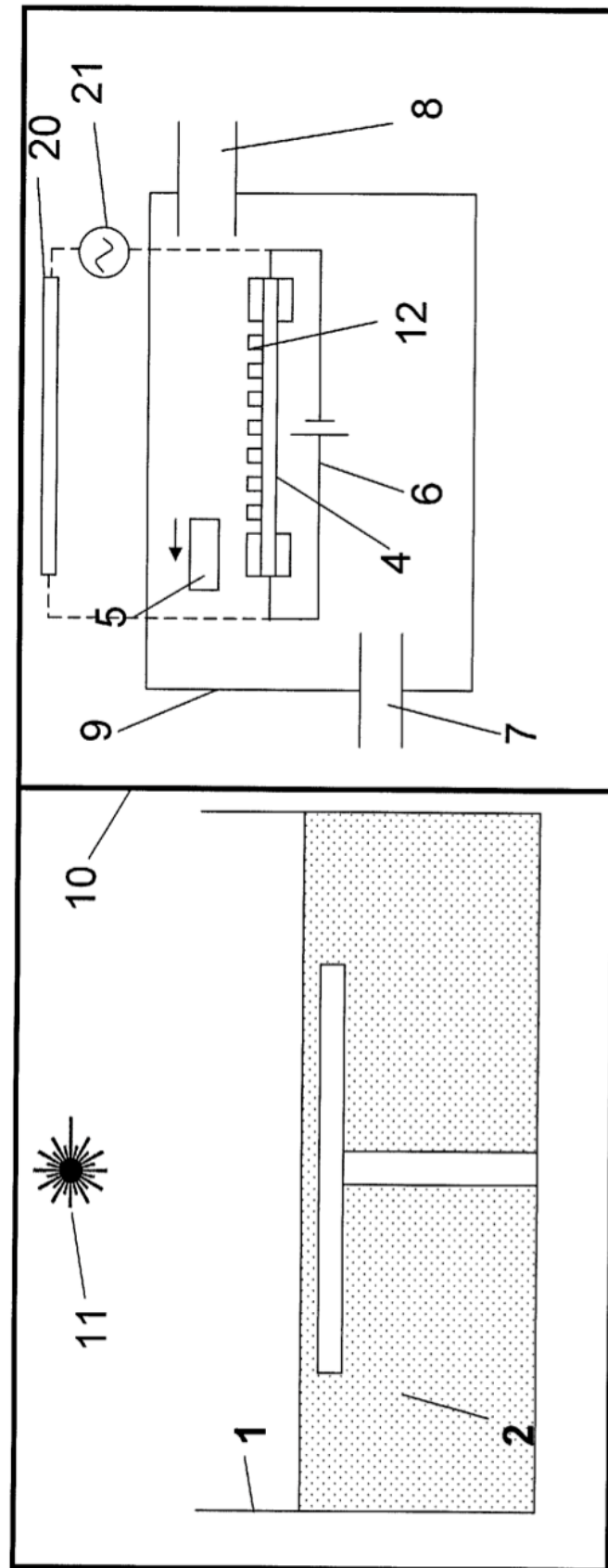


Fig.2



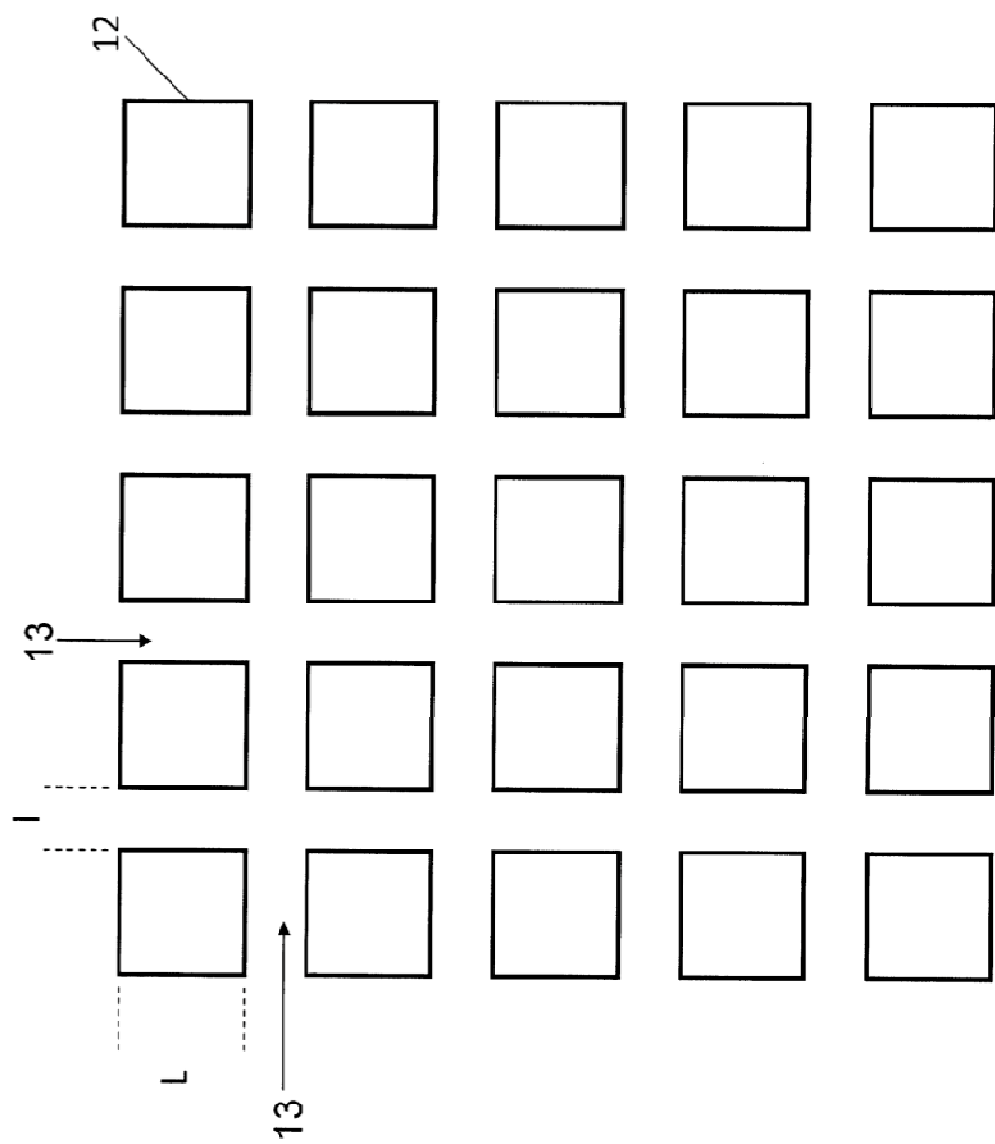


Figura 3

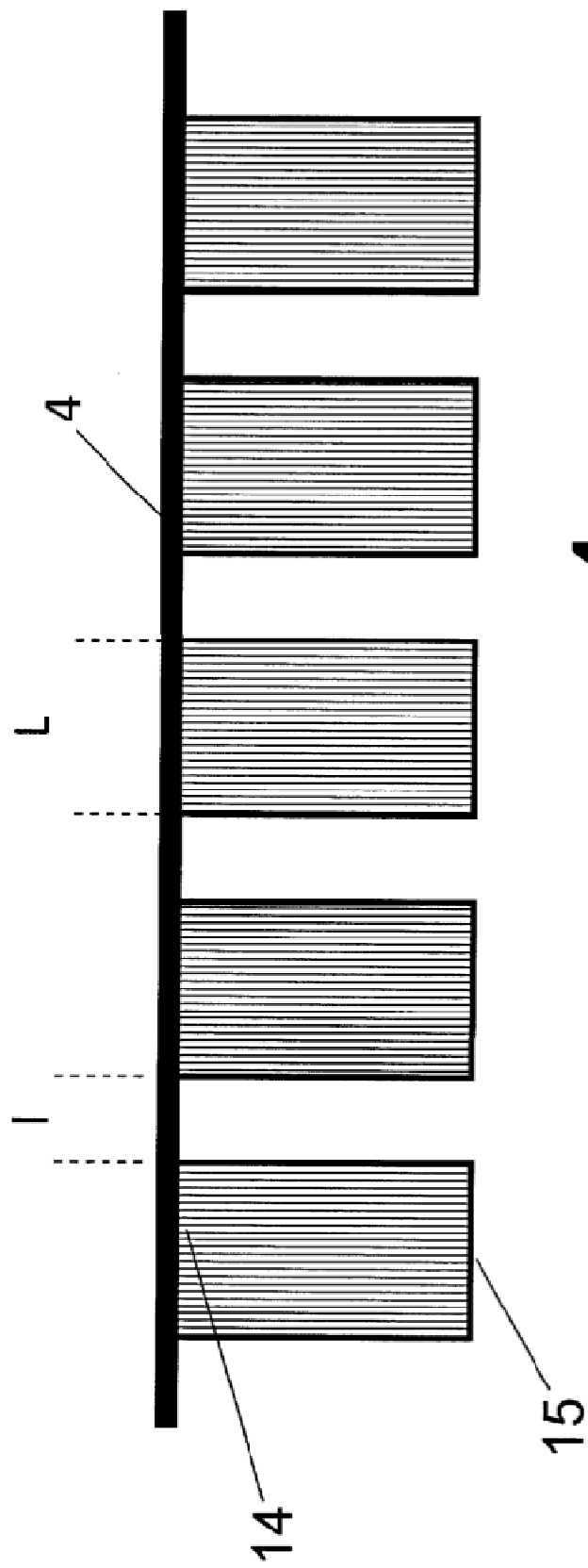


Figura 4

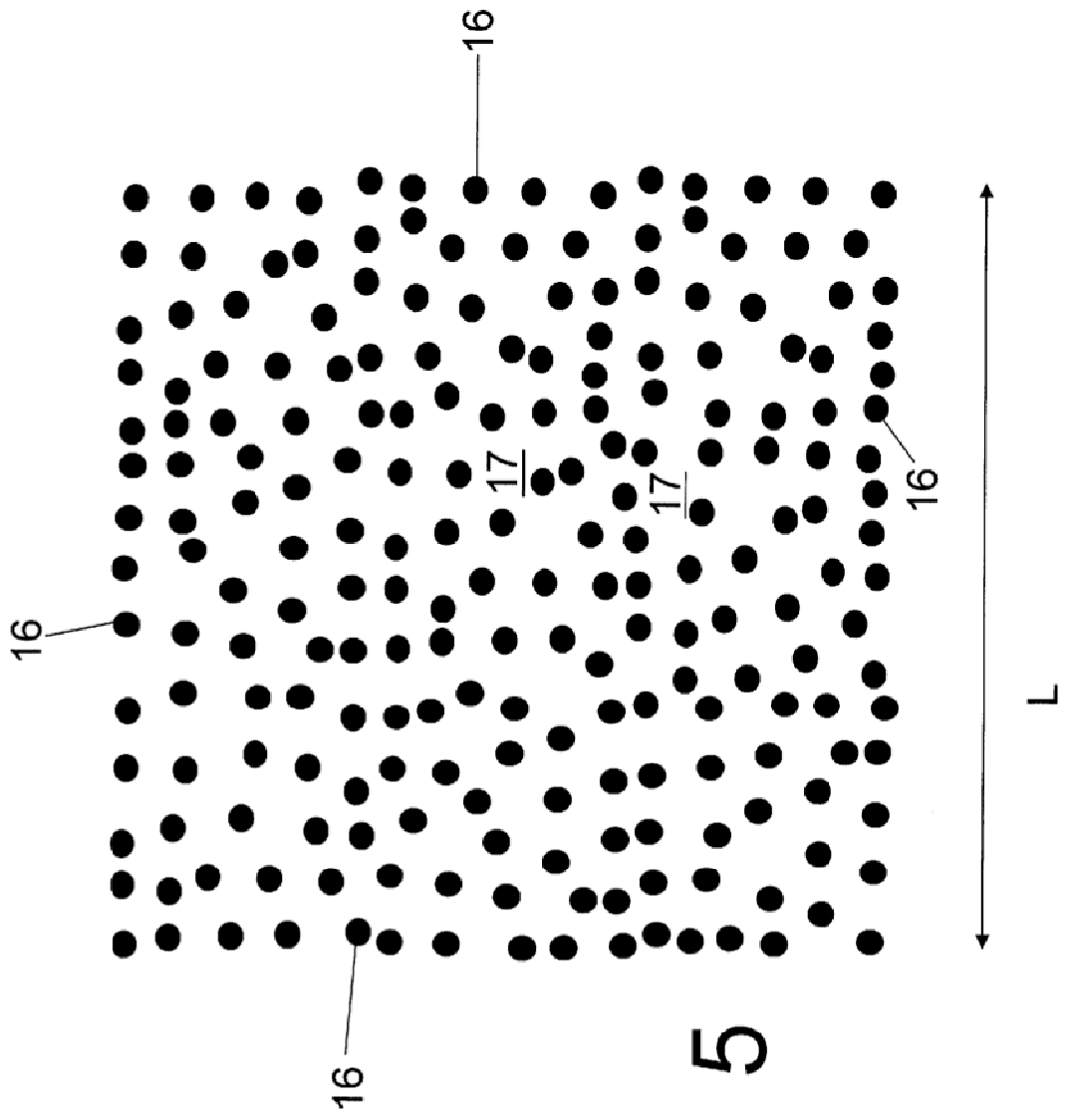


Figura 5

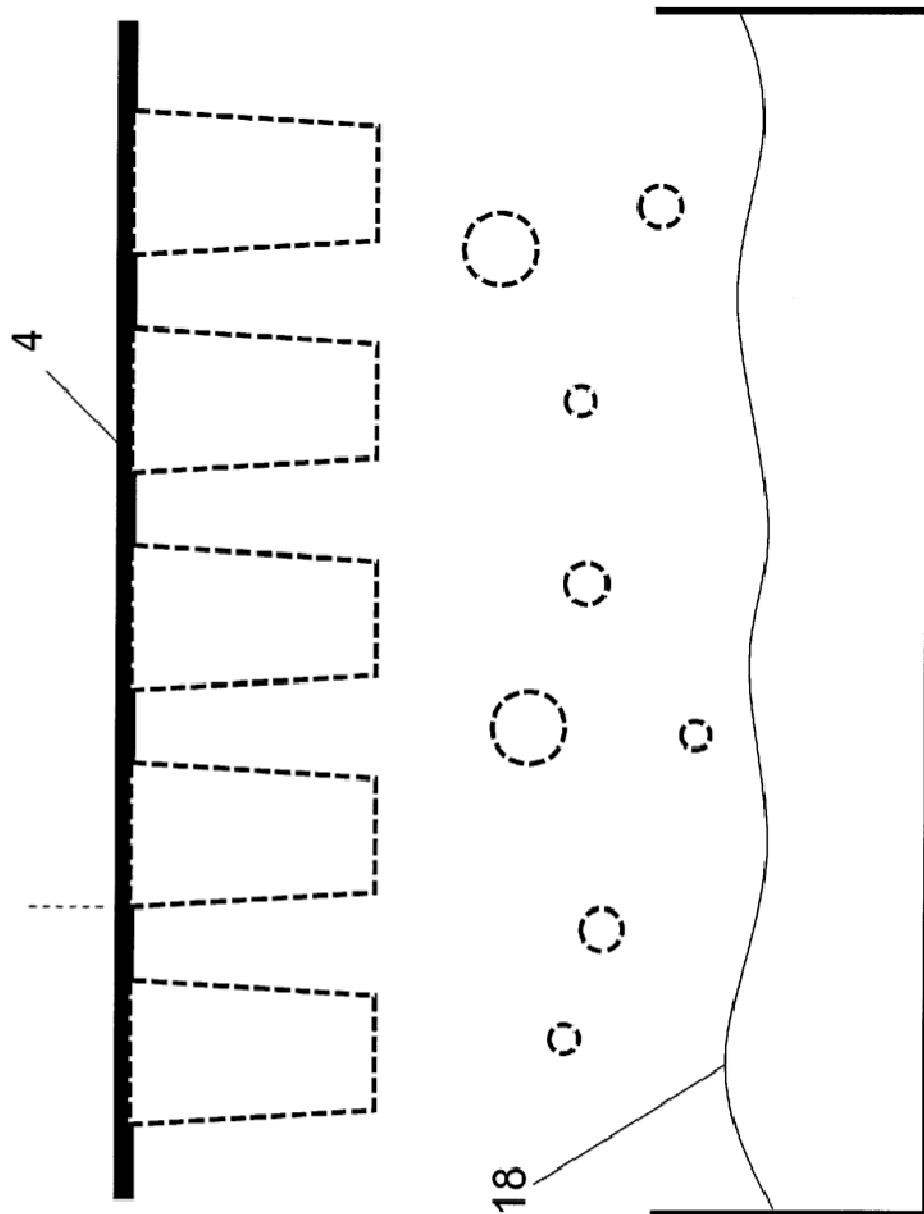


Figura 6

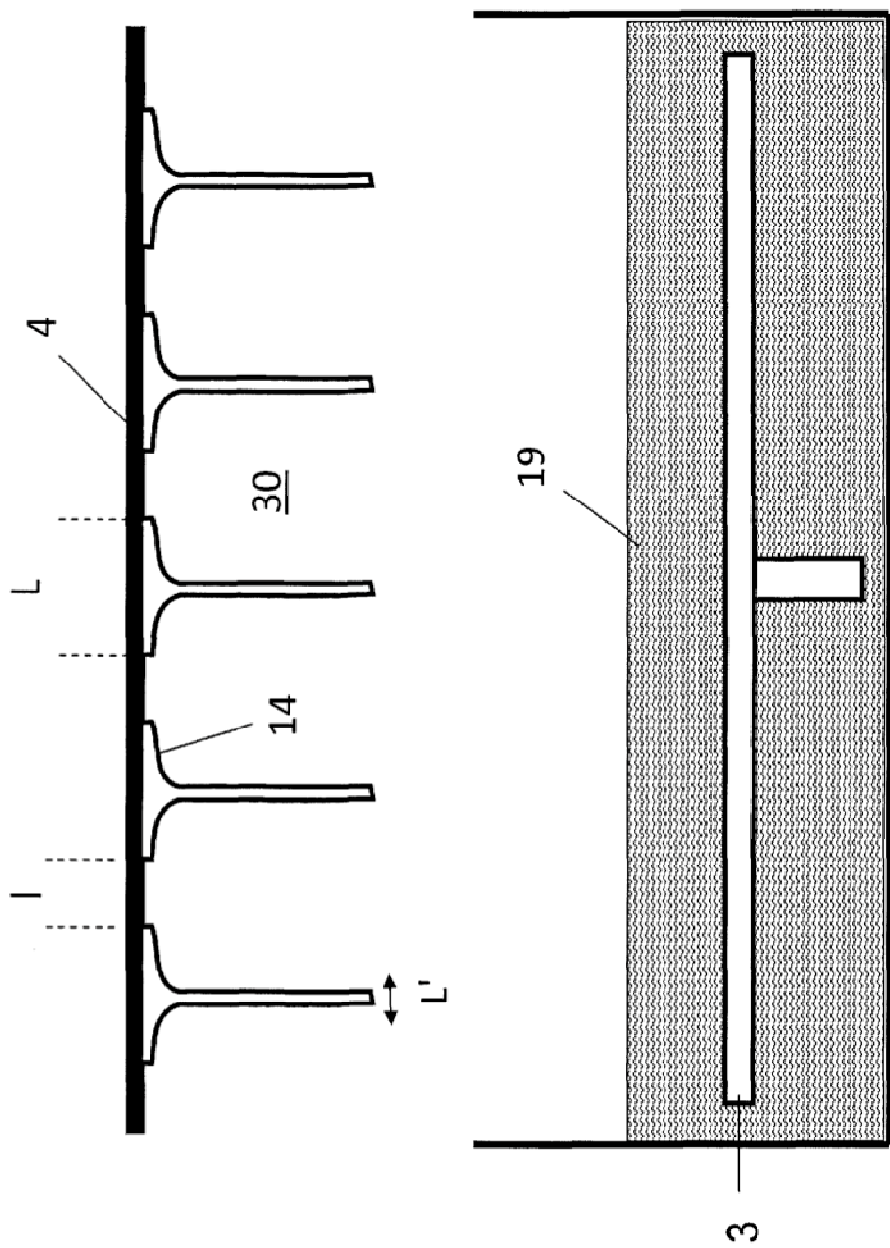


Figura 7

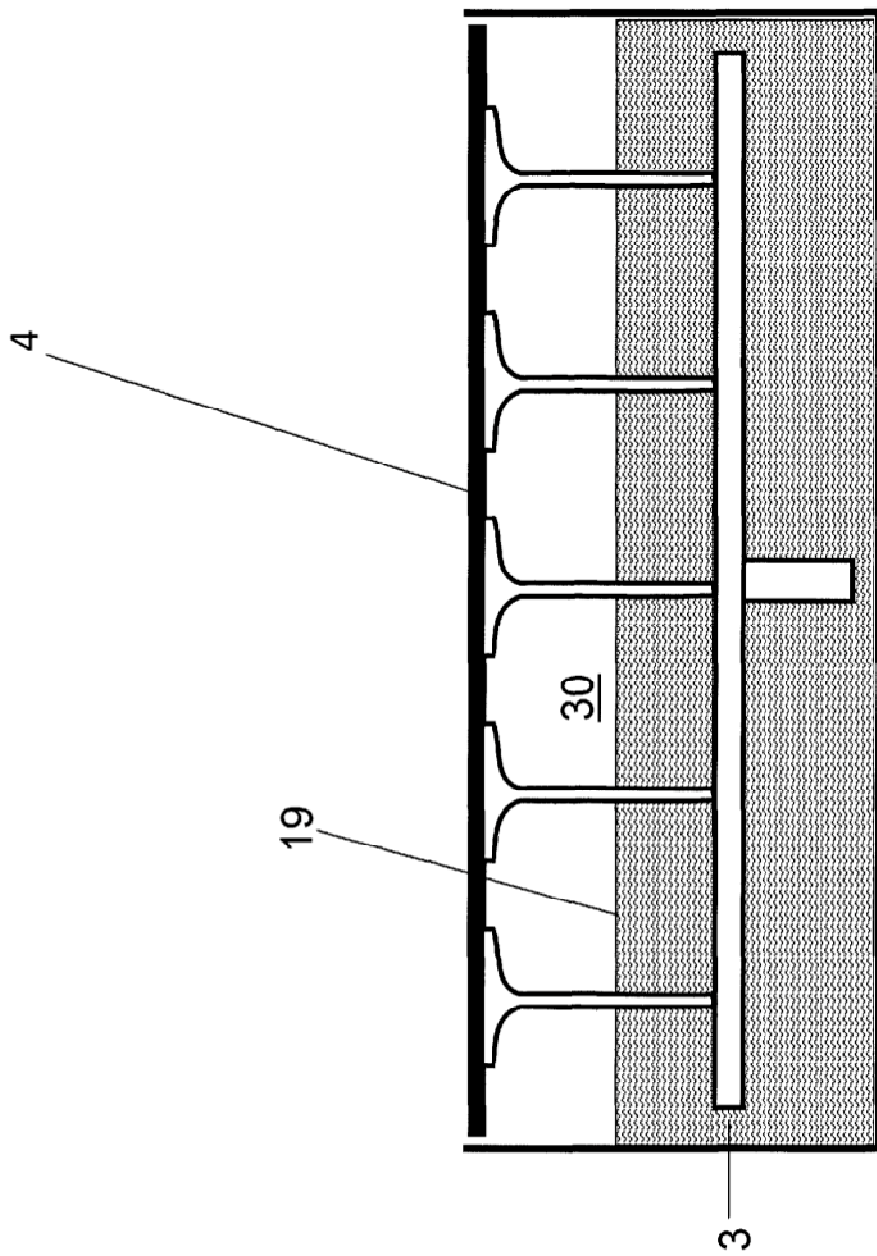


Figura 8

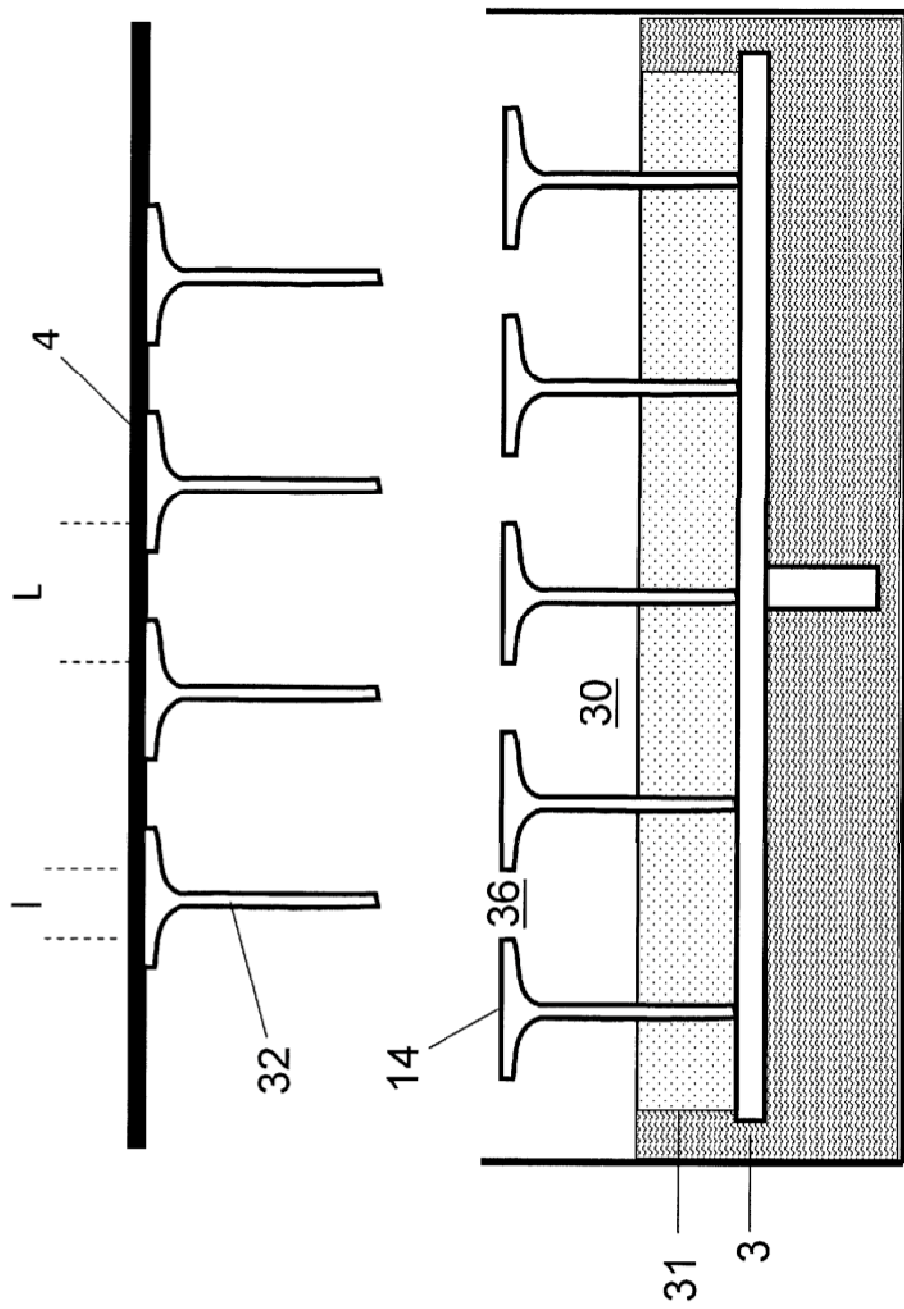


Figura 9

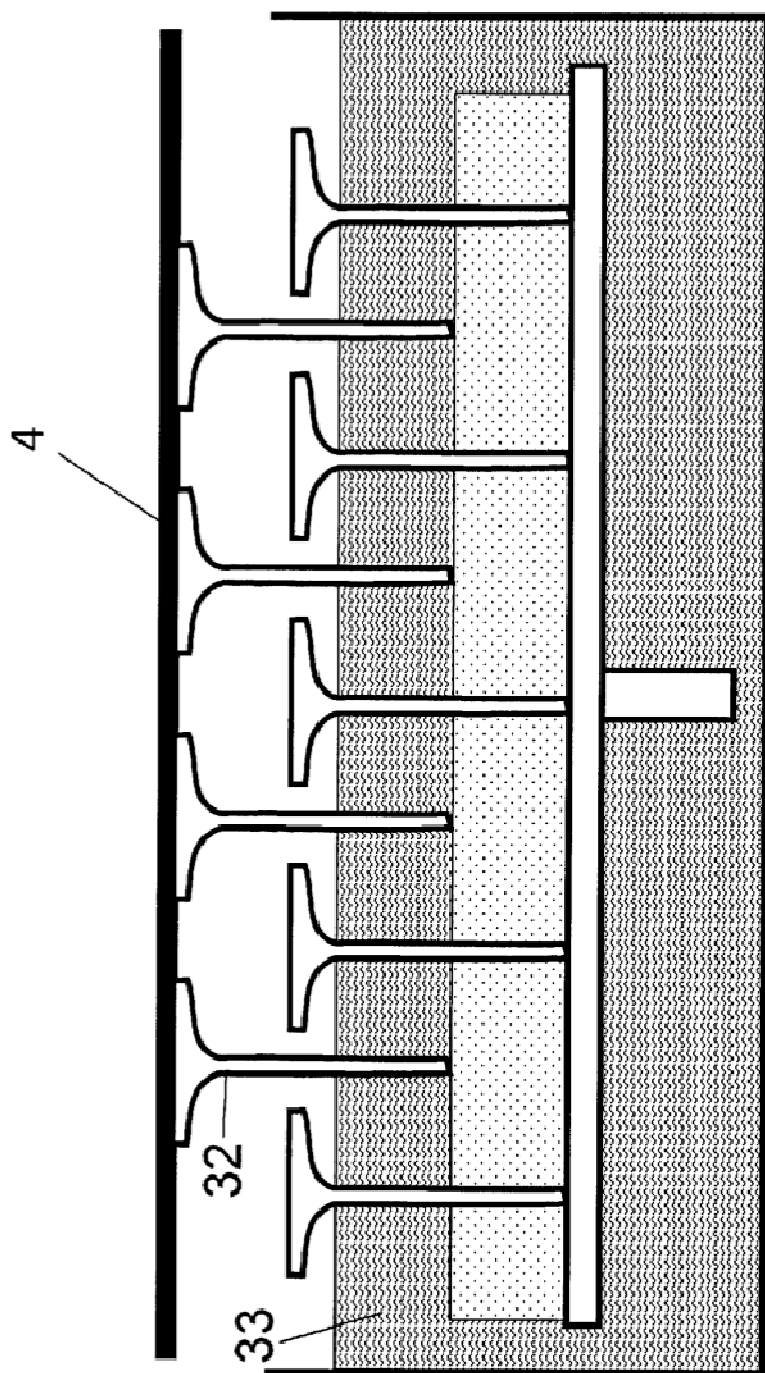


Figura 10

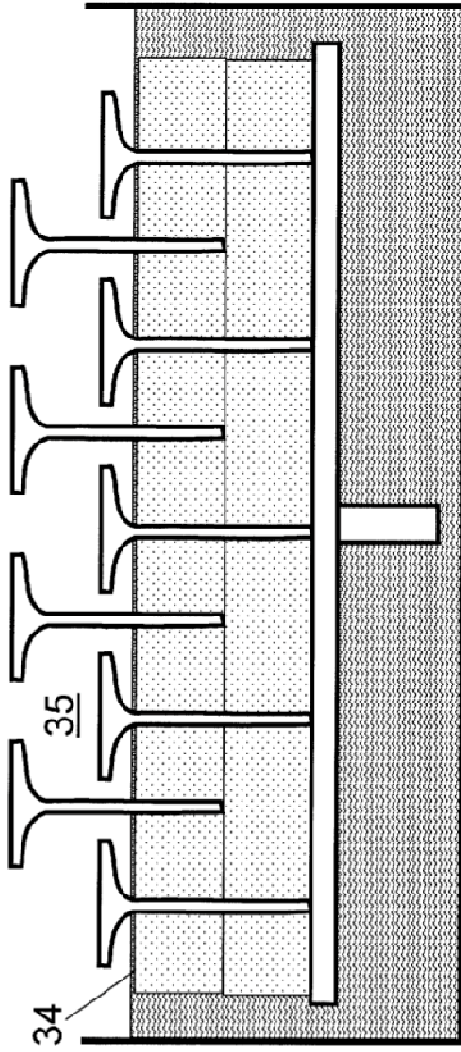


Figura 11

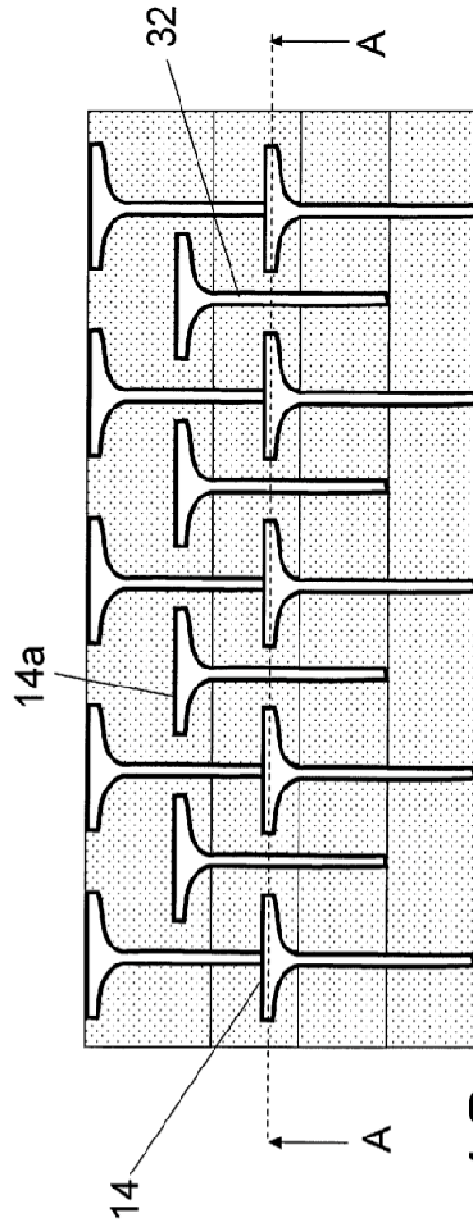


Figura 12

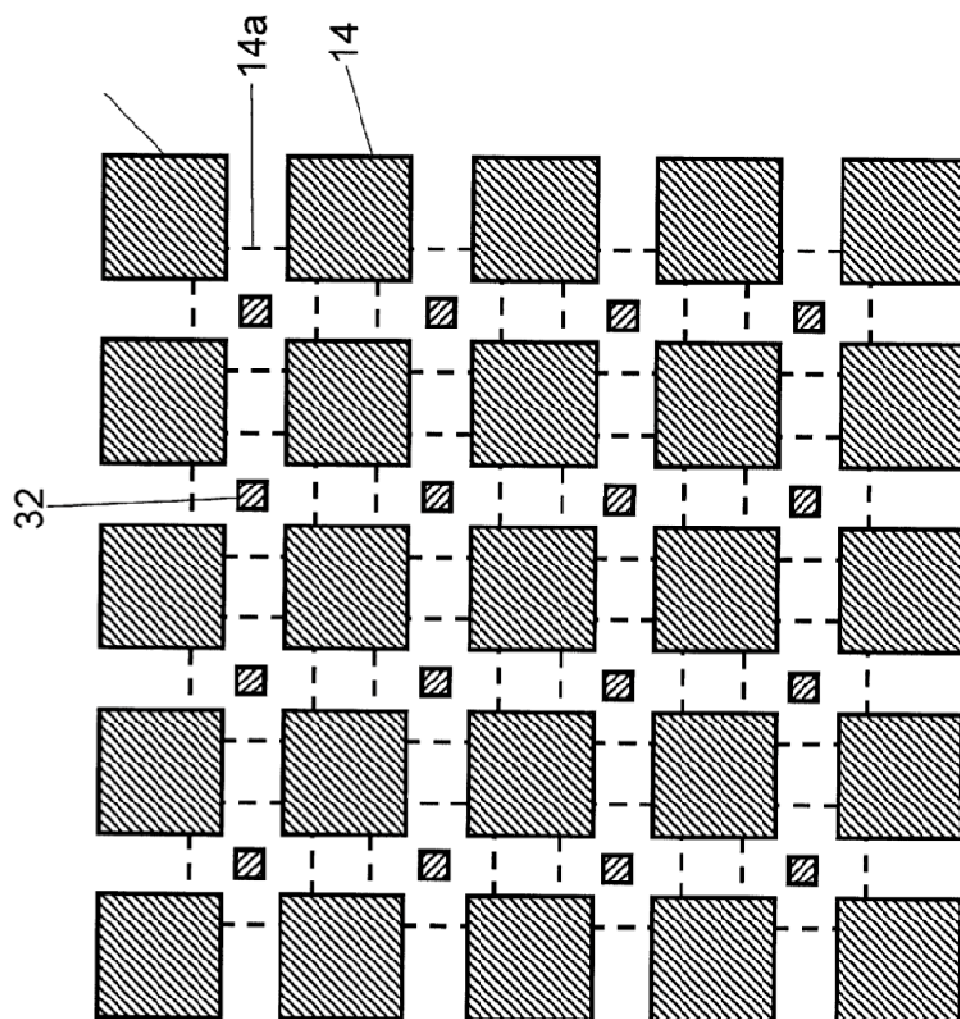


Figura 13

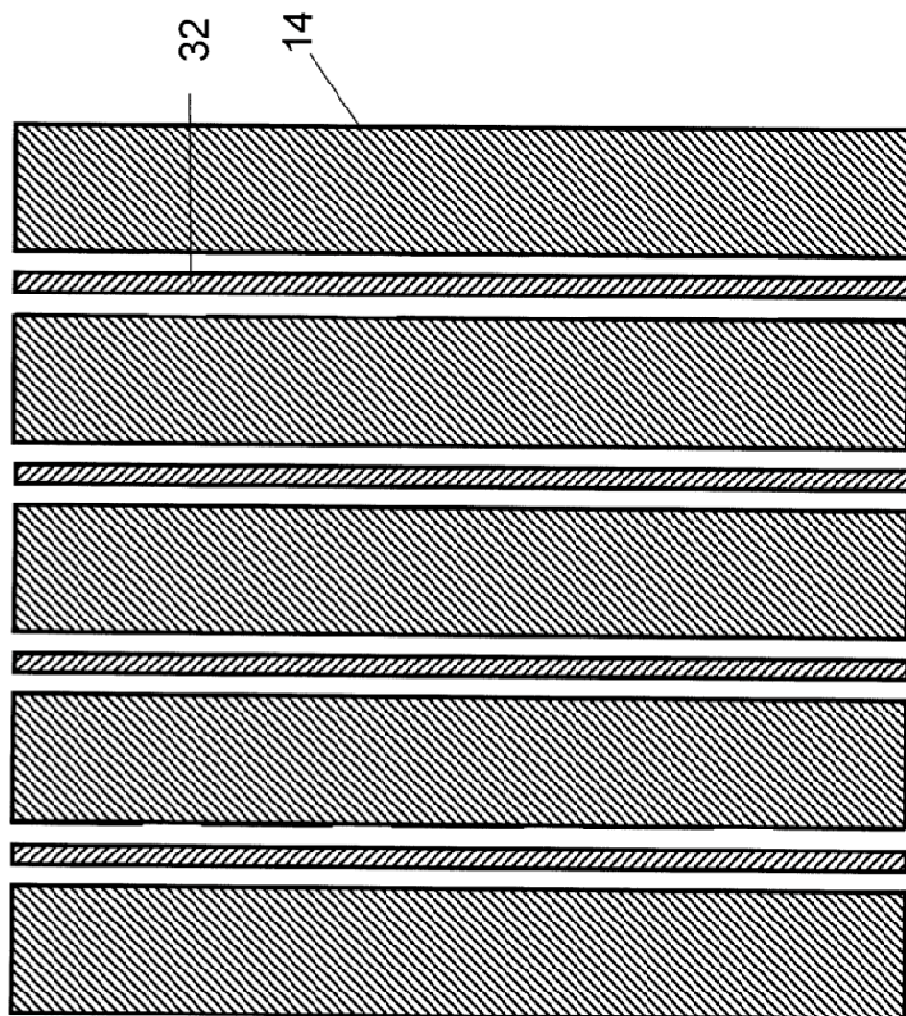
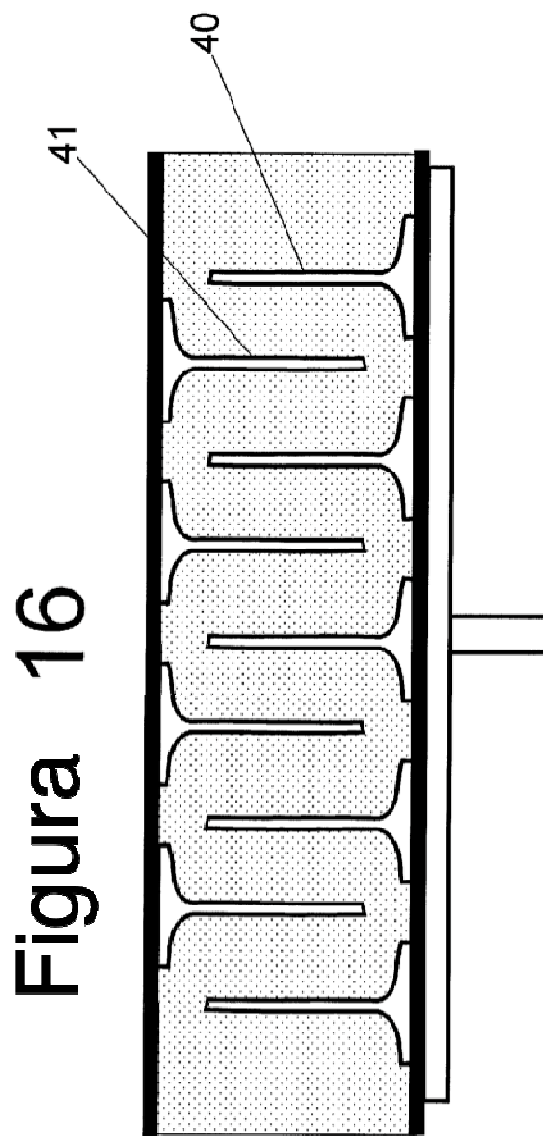
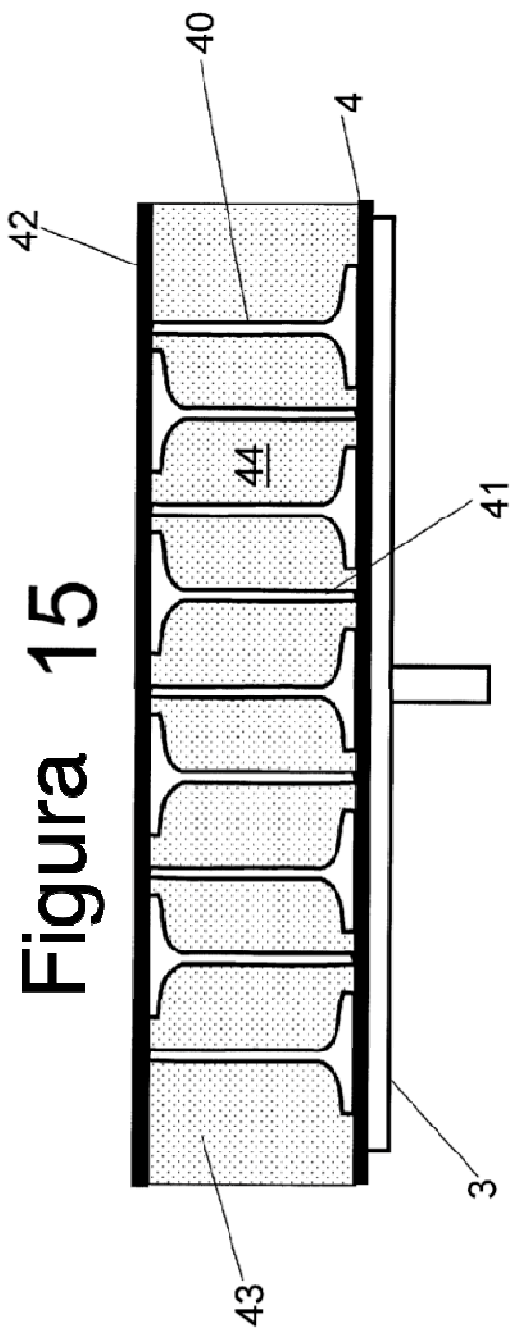


Figura 14



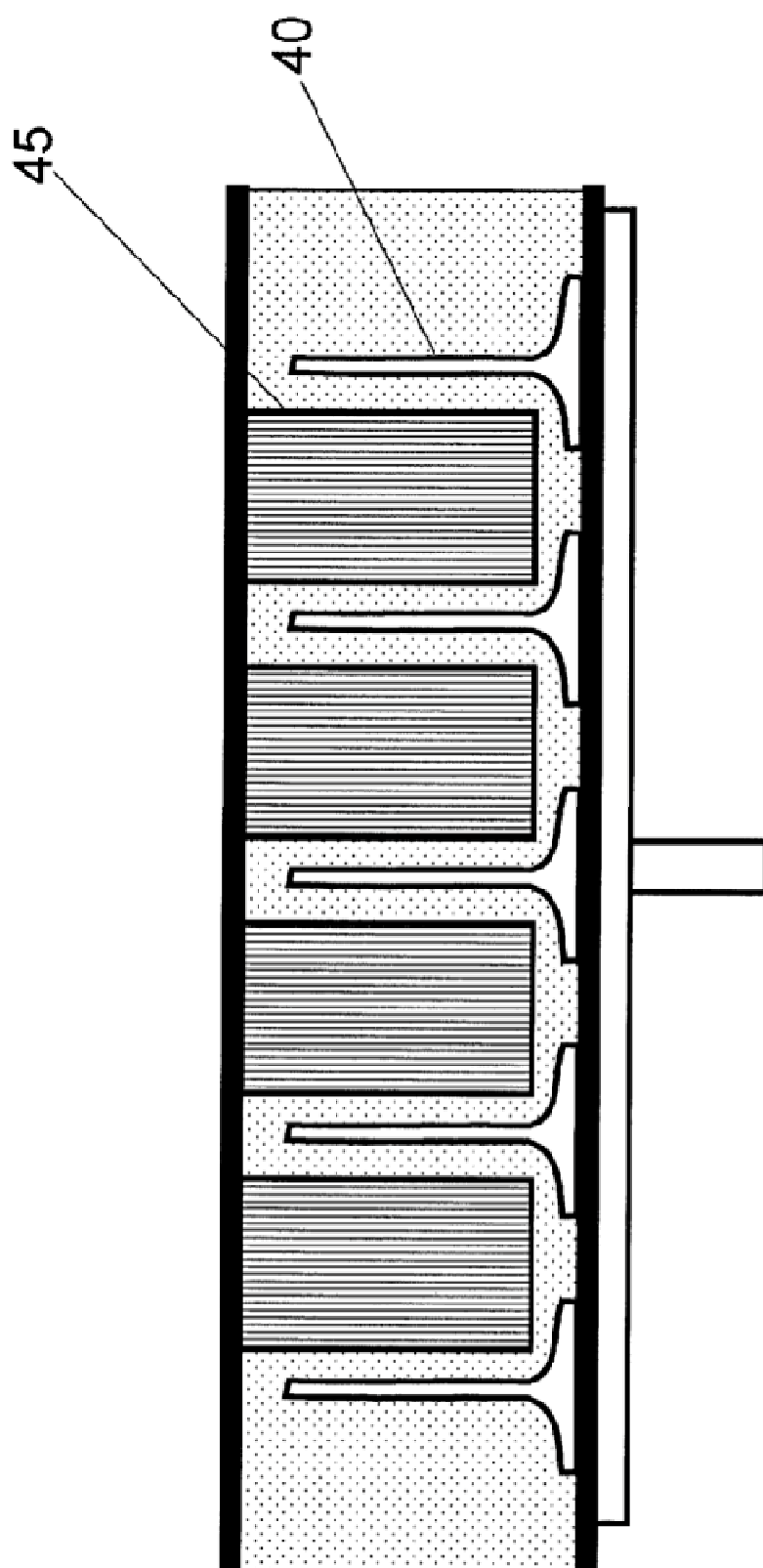
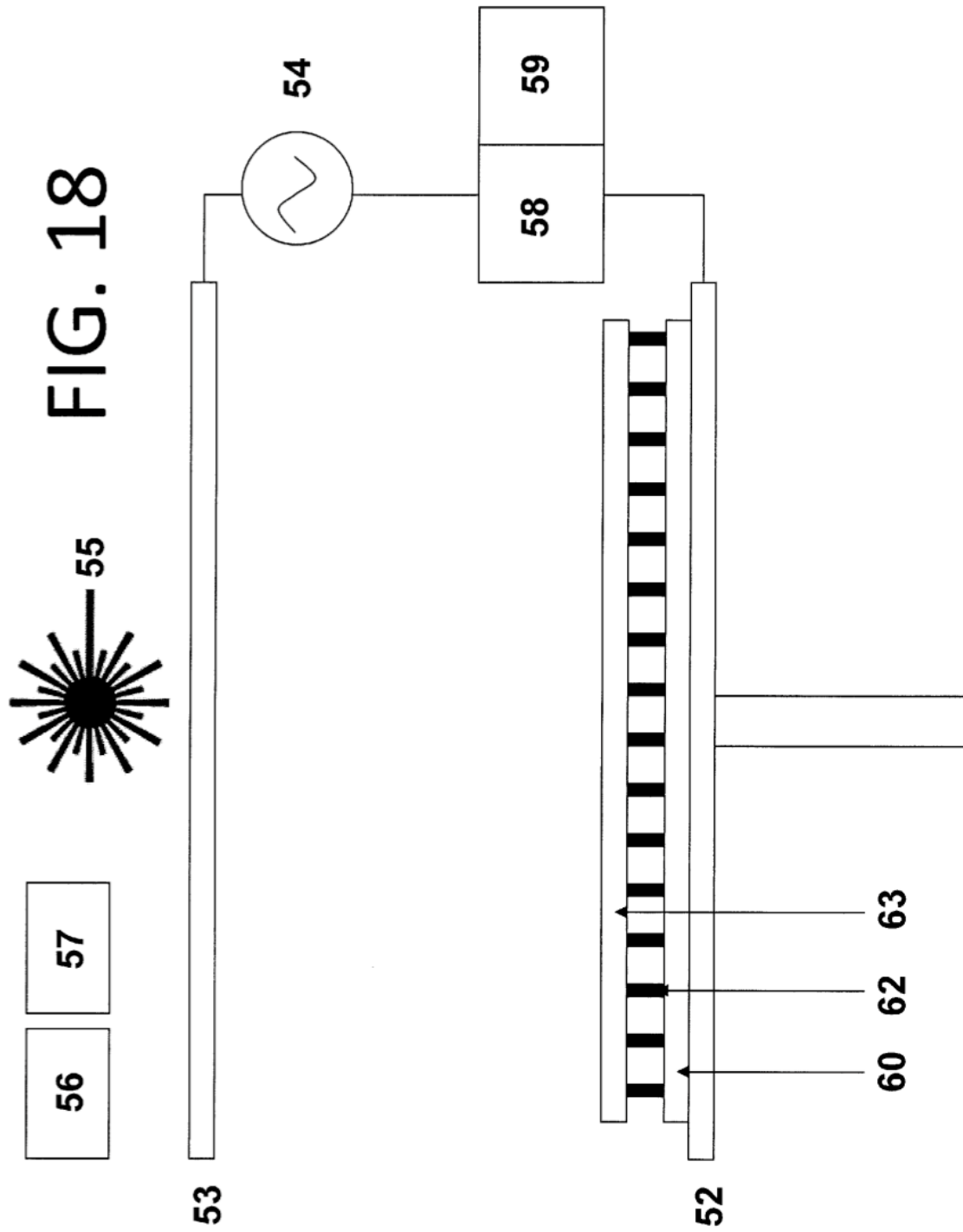


Figura 17



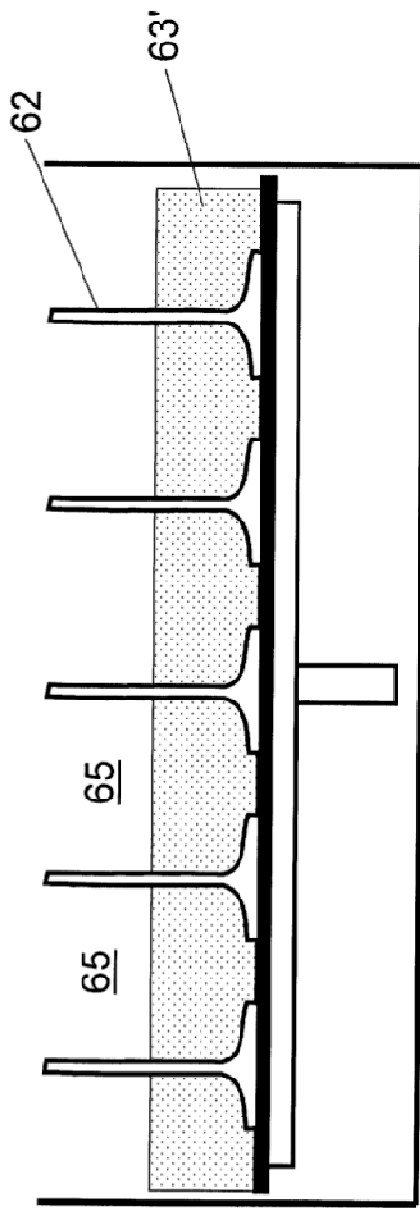


Figura 19

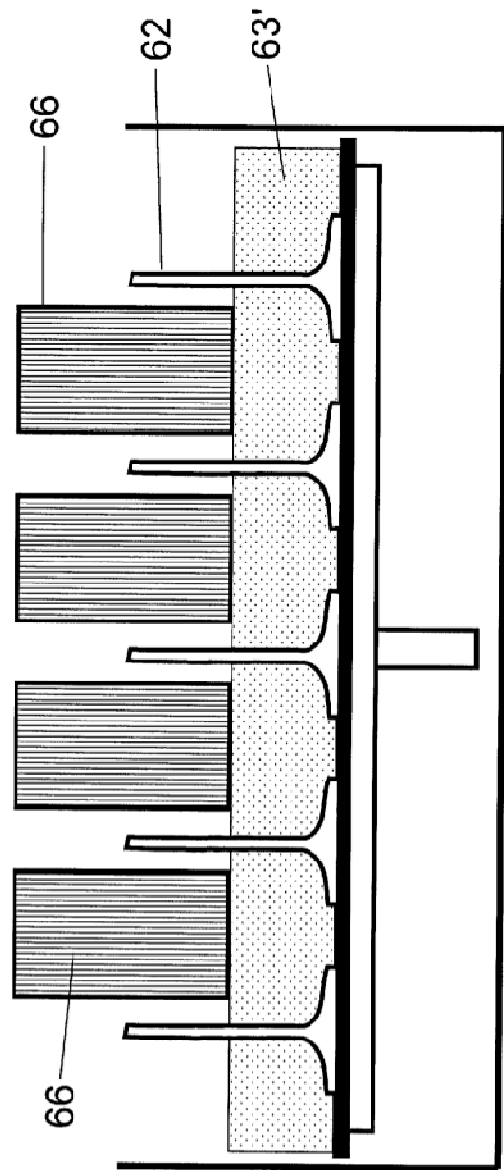


Figura 20

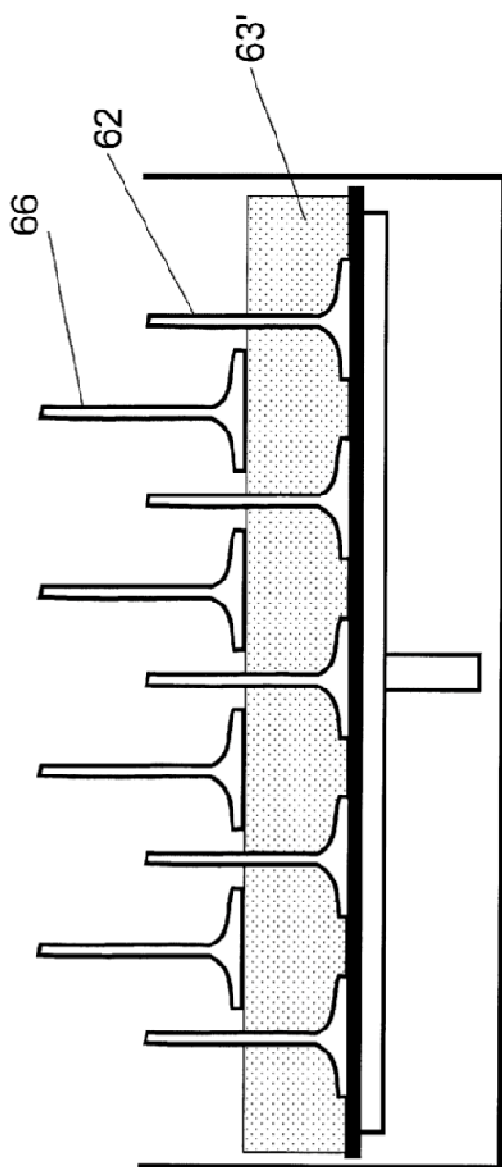


Figura 21

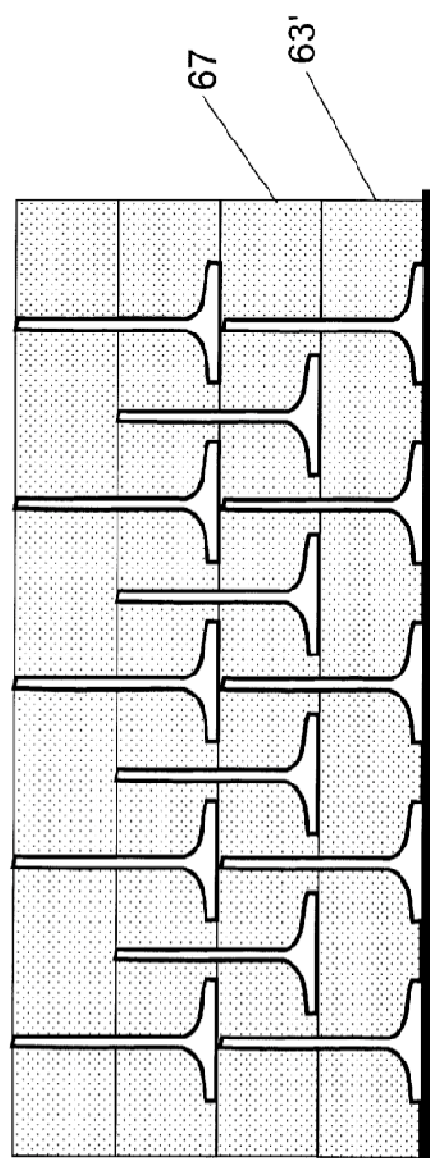


Figura 22