



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101511570 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200780032906. X

(22) 申请日 2007. 08. 29

(30) 优先权数据

0617460. 1 2006. 09. 05 GB

60/824, 565 2006. 09. 05 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 05

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/050510 2007. 08. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02008/029179 EN 2008. 03. 13

(73) 专利权人 空中客车英国运营有限责任公司

地址 英国布里斯托尔

(72) 发明人 本杰明·莱昂内尔·法默

丹尼尔·马克·约翰斯

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

B29C 70/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20050167647 A1, 2005. 08. 04, 说明书
28-30 段, 图 1-4.

US 4560603 A, 1985. 12. 24, 说明书第 5 栏
19-65 行.

US 20050167647 A1, 2005. 08. 04, 说明书
28-30 段, 图 1-4.

审查员 王扬

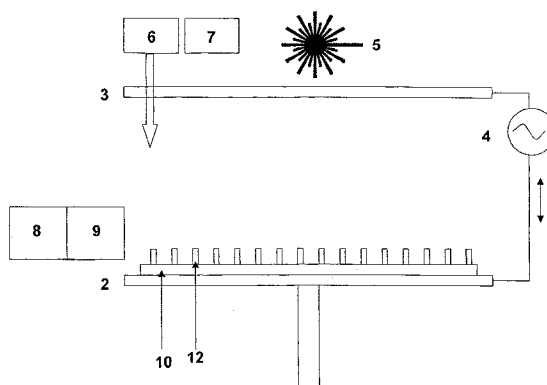
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 20 页

(54) 发明名称

通过生长加强层制备复合材料的方法及相关设备

(57) 摘要

本发明提供一种制造复合材料的方法, 所述方法包括: 生长加强层; 和用基质浸渍所述层。所述加强层可以通过化学气相沉积过程形成。该方法可用作附加层制造技术以形成具有所需形状和物理特征的部件, 或用于形成薄片材。



1. 一种制造复合材料的方法,所述方法包括:
生长加强层 ;和
用基质浸渍所述层 ;和
通过在生长所述加强层的过程中以锐角向所述加强层施加电磁场来使所述加强层排列整齐。
2. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括在生长所述层的过程中形成等离子体。
3. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括形成催化剂颗粒层以催化所述加强层的生长。
4. 如权利要求 3 所述的方法,所述方法还包括形成所述催化剂颗粒层,所述催化剂颗粒层的催化剂颗粒填充密度在所述层内变化。
5. 如权利要求 3 或 4 所述的方法,所述方法包括通过在表面上喷洒液体滴来形成所述催化剂颗粒层从而催化所述加强层的生长,所述液体以悬浮液或溶液的形式包含所述催化剂颗粒。
6. 如权利要求 5 所述的方法,其中,所述液体以胶体悬浮液的形式包含所述催化剂颗粒。
7. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括生长所述加强层,所述加强层的填充密度在所述层内变化。
8. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法包括:
利用前述权利要求中任一项所述的方法制造两片或多于两片的复合材料片材;
将所述片材放置在一起以形成层积结构 ;和
模制所述层积结构。
9. 如前述权利要求中任一项所述的方法,所述方法还包括在浸渍过程中加热所述基质。
10. 如权利要求 9 所述的方法,其中,所述基质通过激光束加热。
11. 如权利要求 9 或 10 所述的方法,其中,通过在所述加强层上沉积基质材料层并加热所述基质材料层的至少一部分来浸渍所述加强层。
12. 如权利要求 11 所述的方法,其中,所述基质材料层是粉末。
13. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加强层通过毛细管作用被浸渍。
14. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述基质是聚合物。
15. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述基质是热塑性的。
16. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述基质是热固性的。
17. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加强层包含纵横比大于 100 的加强单元。
18. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加强层包含直径小于 100nm 的加强单元。
19. 如前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述加强层包含碳纤维。
20. 一种复合材料,所述材料通过前述权利要求中任一项所述的方法制造。
21. 用于制造复合材料的设备,所述设备包括:

用于生长加强层的系统；

用于在所述加强层的生长过程中以锐角向所述层施加电磁场的电极；和

用于将基质材料施用于所述层从而用所述基质材料浸渍各层的浸渍系统。

22. 如权利要求 21 所述的设备,所述设备还包括：

用于通过从印刷喷孔将液体滴喷洒到表面上来形成催化剂颗粒层从而催化所述加强层的生长的印刷头,其中所述液体中包含所述催化剂颗粒。

通过生长加强层制备复合材料的方法及相关设备

技术领域

[0001] 本发明涉及制造复合材料的方法。

背景技术

[0002] 在 E. T. Thostenson 和 T-W. Chou 的 “Aligned Multi-Walled CarbonNanotube-Reinforced Composites;Processing and MechanicalCharacterization,”Journal of Physics D:Applied Physics,35(16)L77-L80(2002) 中记载了基于碳纳米管的纳米复合物。根据该文章,对于改善纳米复合物的性质的最重要的挑战之一是在聚合物基质中获得均匀分散的碳纳米管。在该文章中提到的解决方案是微型双螺杆挤出机。

发明内容

[0003] 本发明的第一方案提供了一种制造复合材料的方法,该方法包括:

[0004] 生长加强层;

[0005] 用基质浸渍所述层;和

[0006] 通过在生长所述加强层的过程中施加电磁场来使所述加强层排列整齐。

[0007] 通常,所述场以某一角度向加强层施加,所述角度是直角或者锐角。

[0008] 加强层的生长可以通过在生长该层的过程中形成等离子体来增强。这使得生长能够在较低的温度进行,通常在 25℃~500℃ 的范围内进行。

[0009] 本发明的另一方案提供了一种制造复合材料的方法,该方法包括:

[0010] 生长加强层;

[0011] 用基质浸渍所述层;和

[0012] 形成催化剂颗粒层以催化所述加强层的生长,所述催化剂颗粒层的催化剂颗粒填充密度在所述层内变化。

[0013] 本发明的另一方案提供了一种制造复合材料的方法,该方法包括:

[0014] 生长加强层;

[0015] 用基质浸渍所述层;和

[0016] 通过在表面上喷洒液体滴来形成催化剂颗粒层,从而催化所述加强层的生长,所述液体以悬浮液或溶液的形式包含所述催化剂颗粒。

[0017] 本发明的另一方案提供了一种制造复合材料的方法,该方法包括:

[0018] 生长加强层,其填充密度在所述层内变化;和

[0019] 用基质浸渍所述层。

[0020] 本发明的另一方案提供了一种制造复合材料的方法,该方法包括:

[0021] 制造两片或多于两片的复合材料片材,各片材均通过生长加强层并用基质浸渍所述层而制得;

[0022] 将所述片材放置在一起以形成层积结构;和

[0023] 模制所述层积结构。

[0024] 本发明的该方案可用于形成以与传统的“预浸料”类似的方式处理的片材（单层或多层），也就是通过将所述片材放置在一起以形成层积结构；并模制所述层积结构从而形成复合元件。

[0025] 本发明的另一方案提供用于制造复合材料的设备，所述设备包括：

[0026] 用于生长加强层的系统；

[0027] 用于对所述层施加电磁场的电极；和

[0028] 用于将基质材料施用于所述层从而以所述基质材料浸渍各层的浸渍系统。

[0029] 本发明的另一方案提供制造复合材料的设备，所述设备包括：

[0030] 用于原位生长加强层的系统；

[0031] 用于形成催化剂颗粒层以催化所述加强层的生长的机构，其中所述催化剂颗粒层具有的催化剂颗粒的填充密度在该催化剂颗粒层内变化；和

[0032] 用于将基质材料施用于所述层从而以所述基质材料浸渍各层的浸渍系统。

[0033] 本发明的另一方案提供制造复合材料的设备，所述设备包括：

[0034] 用于生长加强层的系统，所述加强层的填充密度在该层内变化；和

[0035] 用于将基质材料施用于所述层从而以所述基质材料浸渍所述层的浸渍系统。

[0036] 本发明的另一方案提供制造复合材料的设备，所述设备包括：

[0037] 用于原位生长加强层的系统；

[0038] 用于通过从印刷喷孔将液体滴喷洒到表面上以形成催化剂颗粒层从而催化所述加强层的生长的印刷头，所述液体以悬浮液或溶液的形式包含所述催化剂材料；和

[0039] 用于将基质材料施用于所述层从而以所述基质材料浸渍所述层的浸渍系统。

[0040] 下列的论述适用于本发明的所有方案。

[0041] 加强层可以通过电弧放电过程原位生长，其中负极中容纳的原料由于放电导致的高温而升华。作为选择，加强层也可以通过激光烧蚀过程原位生长，其中在使惰性气体流入处理室的同时脉冲激光在高温反应器中使靶材蒸发。随着蒸发材料冷凝，加强层在反应器的较冷表面上逐渐形成。在电弧放电或激光烧蚀的情况中，构成加强层的单元（例如碳纳米管）以气态形成，该层的原位生长通过所述单元在基材上的冷凝而发生。不过，此类电弧放电和激光烧蚀过程的问题在于它们不适合于大量生产，并且往往需要高温。因此，优选的是所述方法还包括形成催化剂颗粒层以催化加强物的生长，例如作为化学气相沉积过程的一部分。这使得生长能够在较低的温度进行，典型的为 25℃～500℃。在该情况中，通过构成加强层的单元的原位生长来生长该层，而不是通过预成型单元的累积来生长该层。

[0042] 催化剂颗粒可以直接沉积，通过在水、油或醇中的溶液中保持的金属盐的沉淀作用而沉积，也可以作为例如来自印刷头的胶体悬浮液而沉积。

[0043] 典型地，该方法还包括使用激光或其他热源在浸渍的过程中加热基质。所述基质材料通常沉积为层，例如被原位加热以浸渍所述加强物的粉末层。

[0044] 浸渍通常通过毛细管作用过程发生。

[0045] 所述基质可以是诸如钛等金属，或是诸如热固性树脂或热塑性材料（如聚醚醚酮（PEEK））等聚合物。

[0046] 加强层通常包含具有伸长结构的加强单元，如管、纤维或板。所述加强单元可以是实心的或管状的。例如，加强单元可以是单壁碳纳米管；多壁碳纳米管；或被覆有无定形碳

层的碳纳米管。

[0047] 优选的是加强层包含纵横比大于 100 的加强单元。

[0048] 优选的是加强层包含直径小于 100nm 的加强单元。

[0049] 加强层可以由碳化硅或氧化铝等任何材料形成,不过优选的是加强层包含碳纤维。这之所以优选是由于碳-碳键的强度和刚度。

[0050] 所述方法可用于形成其中形成有连续的两层以上的层的工程结构,也可以用于形成仅具有单个加强层的片材或膜。

附图说明

[0051] 下面参考附图描述本发明的示例性实施方式,其中:

[0052] 图 1 ~ 10 显示了制造多层热塑性基质复合材料的各种步骤;

[0053] 图 11 ~ 13 显示了制造薄膜热塑性基质复合材料的各种步骤;和

[0054] 图 14 ~ 20 显示了制造热固性基质复合材料的各种步骤。

具体实施方式

[0055] 图 1 中所示的设备 1 装在处理室(未示出)中。负等离子体源电极 2 和正等离子体源电极 3 通过电源 4 连接。激光器 5 配置在正等离子体源 3 的上方,并与光栅扫描机构(未示出)相联系。气体供应体 6 可以被打开和关闭以将预热过的处理气(如 CH_4/H_2) 供应至室中。第二气体供应体 7 可以被打开和关闭以将 N_2 等惰性气体供应至处理室中。将惰性气体预热至等于或略低于基质材料的熔点的温度。也通过加热元件(未示出)将电极 2 加热至同样的温度。

[0056] 加热料斗 8 和冷却喷墨印刷头 9 安装在传送机构(未示出)上,该机构能够沿图 1 中从左至右(也就是,从负等离子体源 2 的一端至另一端)的方向移动料斗 8 和印刷头 9。设置传送机构(未示出)以上下地驱动负等离子体源 2。

[0057] 图 1 ~ 10 是所述设备的侧面图,因此未显示这些附图的平面之外的第三(宽度)维度。不过,电极 2、3,激光器 5,料斗 8 和印刷头 9 将沿着设备的宽度伸展。

[0058] 在图 2 所示的第一处理步骤中,料斗 8 中充有聚醚醚酮(PEEK)等聚合物粉末。料斗 8 在负等离子体源 2 上移动,打开料斗 8 中的分配孔(未示出)以沉积聚合物粉末的层 10。因此,源 2 也用作用于附加层制造过程的床或平台。然后关闭所述孔。惰性气体可以防止聚合物的氧化。开启激光器 5,光栅机构在层 10 上扫描光束以加固层 10。激光束的加热效应使聚合物层 10 熔融。在层 10 上扫描光束时,激光束通路中的光闸(未示出)选择性地打开和关闭以调节光束。因此,层 10 仅仅在需要形成所需形状的区域被加固。更具体而言,光闸根据计算机辅助设计(CAD)模型而打开和关闭,CAD 通过所需的三维形状限定了一系列的片。

[0059] 在图 3 所示的第二处理步骤中,印刷头 9 在层 10 上移动以沉积催化剂颗粒 11 的阵列。印刷头 9 在层 10 上喷洒胶体滴的阵列,当胶体在高温惰性气体的环境中蒸发时,悬浮在胶体滴中的金属催化剂颗粒 11 得以沉积。催化剂颗粒 11 例如可以是金属,优选是过渡金属 Fe、Ni 或 Co,或其合金;胶体液例如可以是醇、水、油或它们的混合物。流体类冷却系统(未示出)冷却印刷头 9 和装有印刷液的贮液器(未示出),以防止胶体液在被印刷前

沸腾。印刷头 9 的印刷喷孔（其喷射液滴喷雾）布置在足够接近层 10 的位置以确保胶体液不会在击中层 10 之前在飞行中有害地蒸发。

[0060] 尽管在图 3 中显示的用于描述目的的催化剂颗粒 11 具有沿层 10 的长度的规则间距，不过所述颗粒间的间距在长度和宽度维度基本上均是随机的。

[0061] 各催化剂颗粒的直径通常为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ ，催化剂颗粒可以是紧密填充的，也可以是分散的。

[0062] 在图 4 所示的第三处理步骤中，碳质原料由气体供应体 6 导入，打开电源 4，从而在电极 2、3 之间产生等离子体。这引起了纳米纤维 12 的层的原位生长，所述纳米纤维沿电极 2、3 之间的电磁场的方向排列整齐。生长机制如 Baker (Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S. & Waire, R. J. JJ Catal 26(1972)) 所述。通常接受的是，含碳气体在金属催化剂颗粒的表面上离解，碳吸附在所述表面上，然后通过扩散传送到沉淀面，在顶端与催化剂颗粒形成炭丝。关于该扩散是通过催化剂的主体还是沿其表面，以及该扩散是由碳浓度驱动还是由热梯度驱动的讨论正在进行。因此，当生长过程完成时，制得纳米纤维 12 的“森林”，各纳米纤维 12 在其顶端载有催化剂颗粒 11。

[0063] 催化剂颗粒和等离子体使得纳米纤维能够在相对较低的温度（低于基质的熔点）生长。

[0064] 纳米纤维的直径通常为 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 。因此，虽然被描述为“纳米纤维”，但必要时纤维 12 的直径仍可以超过 100nm 。

[0065] 一旦生长出长度合适的纳米纤维 12，就关闭等离子体源 4 和气体供应体 6，清除惰性气体，并在图 5 所示的第四处理步骤中，降低平台 2，沿纳米纤维 12 的层移动料斗 8 以沉积聚合物粉末的另一层 13。聚合物粉末的尺寸通常比纳米纤维 12 的直径大三个数量级，并明显大于纳米纤维 12 之间的空隙。结果，如图 5 所示，聚合物粉末层 13 位于纳米纤维 12 的层之上。层 13 的厚度是聚合物粉末的尺寸 ($20\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$) 的若干倍，通常约为 $0.2\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ 。

[0066] 在图 6 所示的第五处理步骤中，打开激光器 5，光栅机构在层 13 上扫描光束以形成加固层 13'。在光栅扫描的过程中，光闸根据需要打开和关闭，从而以所需形状形成加固层 13'。

[0067] 选择未加固的聚合物层 13 的厚度以使纳米纤维 12 的层通过其厚度的下部仅仅部分被基质浸渍，而纳米纤维 12 的层的上部仍然露出，如图 6 所示。作为一个实例，图 5 所示的未加固层 13 的厚度可以为 $0.2\text{mm} \sim 0.5\text{mm}$ ，图 6 所示的加固层 13' 的厚度可以为 $0.1\text{mm} \sim 0.25\text{mm}$ 。因此，在该情况中，纳米纤维 12 稍稍长于加固的基质 13' 的层，其长度超过 0.1mm ，纵横比超过 100。尽管图 6 中纤维 12 的长度与加固层 13' 的厚度的比例约为 2 : 1，不过这只是为了描述的目的，实际上，将会需要更小程度的重叠（例如比例为 1.05 : 1）以提供显著的层间加强。

[0068] 然后关闭激光器，并重复图 2 ~ 6 中所示的五个处理步骤以构建一系列的纳米纤维层；各层均在沉积下一层之前用基质浸渍。

[0069] 因此，在第一次重复时，如图 7 所示沉积催化剂颗粒 14 的第二层。图 7 中，催化剂颗粒 14 显示为规则阵列，其间插有纳米纤维 12 的阵列。不过，基质颗粒 14 的分布在长度和宽度维度上基本是随机的。

[0070] 如图 8 所示,接着通过催化剂颗粒 14 的催化而生长纳米纤维 15 的第二层。注意,纳米纤维 15 的第二层与纳米纤维 12 的前一层部分重叠。这导致“层间”加强以及“层内”加强。虽然第二层如图 8 所示具有垂直延伸的纳米纤维 15,但在替代性的实施方式中第二等离子体源 3 可以相对于平台 2 移动,从而使第二层中的纳米纤维沿一个不同的方向排列整齐,例如相对于垂直方向成 45° 等的锐角。必要时可以对于纳米纤维的各连续层再次定向电磁场。设置传送机构(未示出)从而相对于平台 2 移动等离子体源电极 3 至所需的位置。同样地,可以设置机构(未示出)以移动平台 2,或使其旋转,从而提供所需的电磁场的角度。

[0071] 如图 9 所示,负等离子体源 2 再次降低,聚合物粉末的另一层 16 沉积在纳米纤维 15 的层之上。

[0072] 如图 10 所示,层 16 随后通过激光器 5 被加固,从而形成加固层 16'。

[0073] 随后根据需要重复所述过程,使纳米纤维的各层被选择性地浸渍以形成具有所需的二维形状和尺寸的截面。一旦形成该结构,则除去未被加固的粉末,留下具有所需的三维形状的单元。

[0074] 在上述的实施方式中,对每一层纤维层均沉积单独的催化剂颗粒 11、14 的层。在替代性的实施方式中,可以再次使用催化剂颗粒 11 的层以催化一连串的纤维层,所述纤维层端对端生长而非如图 8 所示的作为具有重叠结构的一连串的不连续纤维而生长。

[0075] 作为选择,印刷头 9 可以被选择性地调整以沉积具有所需形状和 / 或填充密度的胶体滴的各层。这使得纳米管的各层能够以不同的形状和 / 或填充密度生长。作为选择,胶体滴的填充密度(以及由此的纳米管的填充密度)也可以在所述层内(在宽度和 / 或长度方向上)变化,以及在层间变化。

[0076] 基质粉末的层可以通过在基材上铺展所述层的辊或其他进料系统施用,从而代替利用料斗 8 沉积基质粉末。

[0077] 在图 1 ~ 10 所示的过程中,主体复合材料通过沉积一系列纳米管的层而形成,每一层在生长下一层之前均被浸渍。

[0078] 在图 11 ~ 13 所示的替代性过程中,同样的设备可用于形成仅具有单层纳米管的片材。

[0079] 如图 11 所示,沉积催化剂颗粒层之后,通过将正等离子体源 3 移至所示位置,纳米管 17 的层相对于基材基质层 10 成一定角度生长。如图 12 所示,随后沉积基质 18 的层,并将其加固以浸渍纳米管 17 的层,如图 13 所示。得到的片材随后从处理室中移出,并且能够与传统的“预浸料”相同的方式使用。也就是,可以将许多这样的片材放置在一起以形成层积结构,将其切割成形并模制,从而形成复合元件。

[0080] 图 14 ~ 20 显示了用于以热固性环氧树脂基质(代替图 1 ~ 13 的设备中所用的热塑性基质)制造复合物的附加层制造系统。图 14 ~ 20 中所示的系统合并了图 1 中系统的所有要素(料斗 8 除外),不过为清楚起见,这些要素在图 14 ~ 20 中并未示出。

[0081] 在图 14 所示的第一处理步骤中,将平台 20 浸没在液体环氧树脂 22 的浴槽 21 中。然后使平台升起至稍高于浴槽 21 的表面的位置,如图 15 所示,其中树脂堆 22 由平台 20 支撑。刮刀(未示出)在树脂堆 22 上刮擦,留下均匀厚度的树脂层 22',如图 16 所示。然后打开激光器(未示出),在层 22' 上扫描,由此使树脂固化为所需形状。

[0082] 然后使印刷头（未示出）在层 22' 上移动，从而沉积催化剂颗粒的阵列（未示出）。随后将含碳原料引入处理室中，并以一定角度向层 22 施加来自等离子体源（未示出）的等离子体，由此引发纳米纤维 23 的层生长，所述纳米纤维沿电磁场的方向排列整齐。图 17 中显示的是 45° 的角度，不过需要时该角度也可以低至 5° 。

[0083] 一旦生长出具有合适长度的纳米纤维 23，就关闭等离子体电源和气体供应体，清除室中的惰性气体，并降低平台 20，如图 18 所示。

[0084] 然后将平台 20 升至稍高于浴槽 21 的表面的位置，如图 19 所示，其中树脂堆 24 浸渍纳米纤维 23 的层。然后刮刀在树脂堆 24 上刮擦，以形成均匀厚度的树脂层 24'，如图 20 所示。然后打开激光器，在层 24' 上扫描，由此使树脂固化为所需形状。注意，层 24' 在图 20 中显示为在纳米纤维 23 的层之上，不过实际上层 24' 也可以制造得足够薄以使固化后其仅通过其厚度的下部浸渍基质，其方式与图 6 中所示的层 13' 的方式相同，由此与纳米纤维的下一层部分重叠。

[0085] 随后重复该过程进而形成主体材料。

[0086] 应当注意的是图 1 ~ 20 并未按比例绘制，因此各要素的相对尺寸可以由所示的要素明显改变。

[0087] 尽管上面已参考了一个以上的优选实施方式描述了本发明，不过应当理解的是可以进行许多变化或改进，而不会背离由所附权利要求限定的本发明的范围。

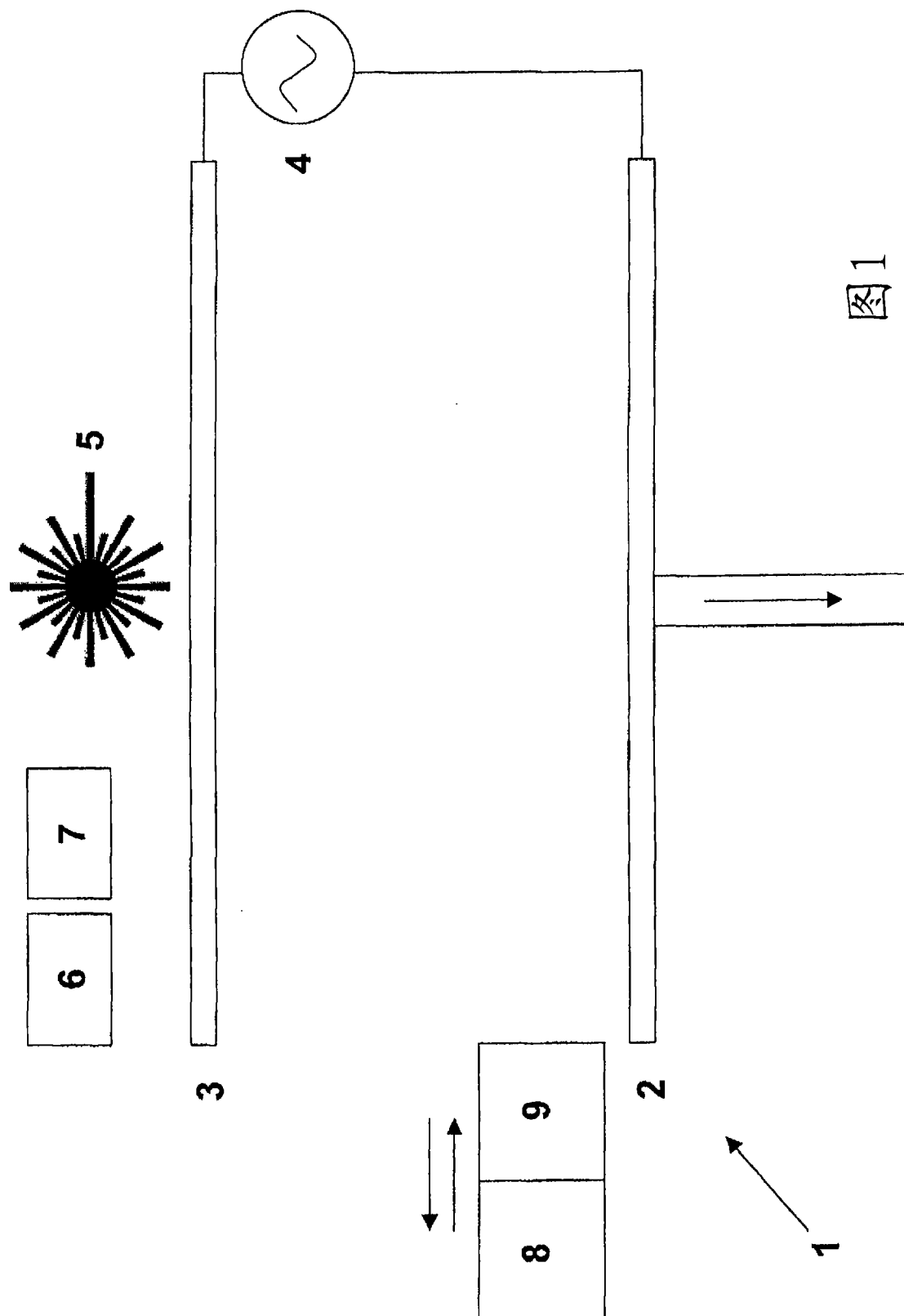


图1

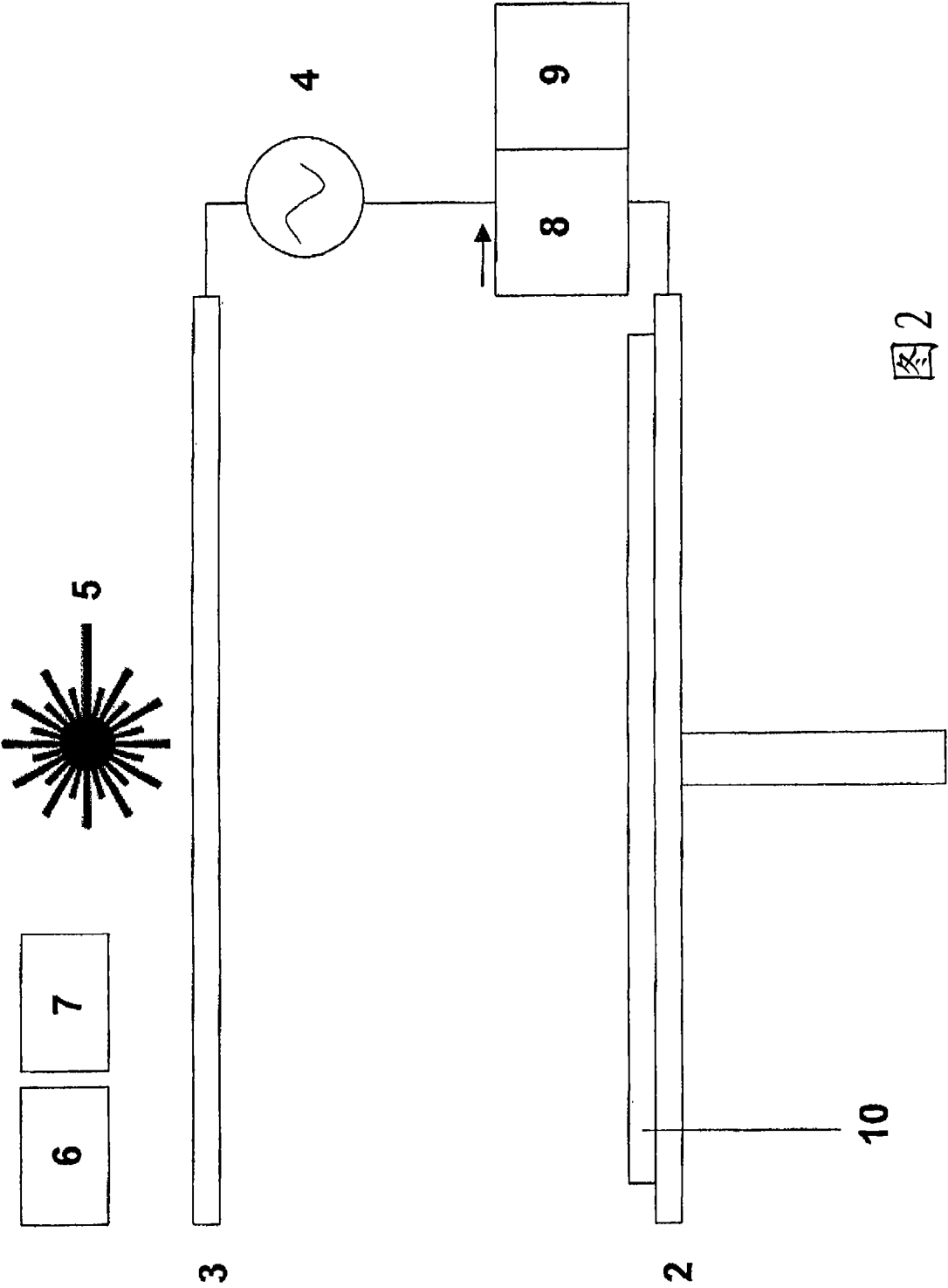
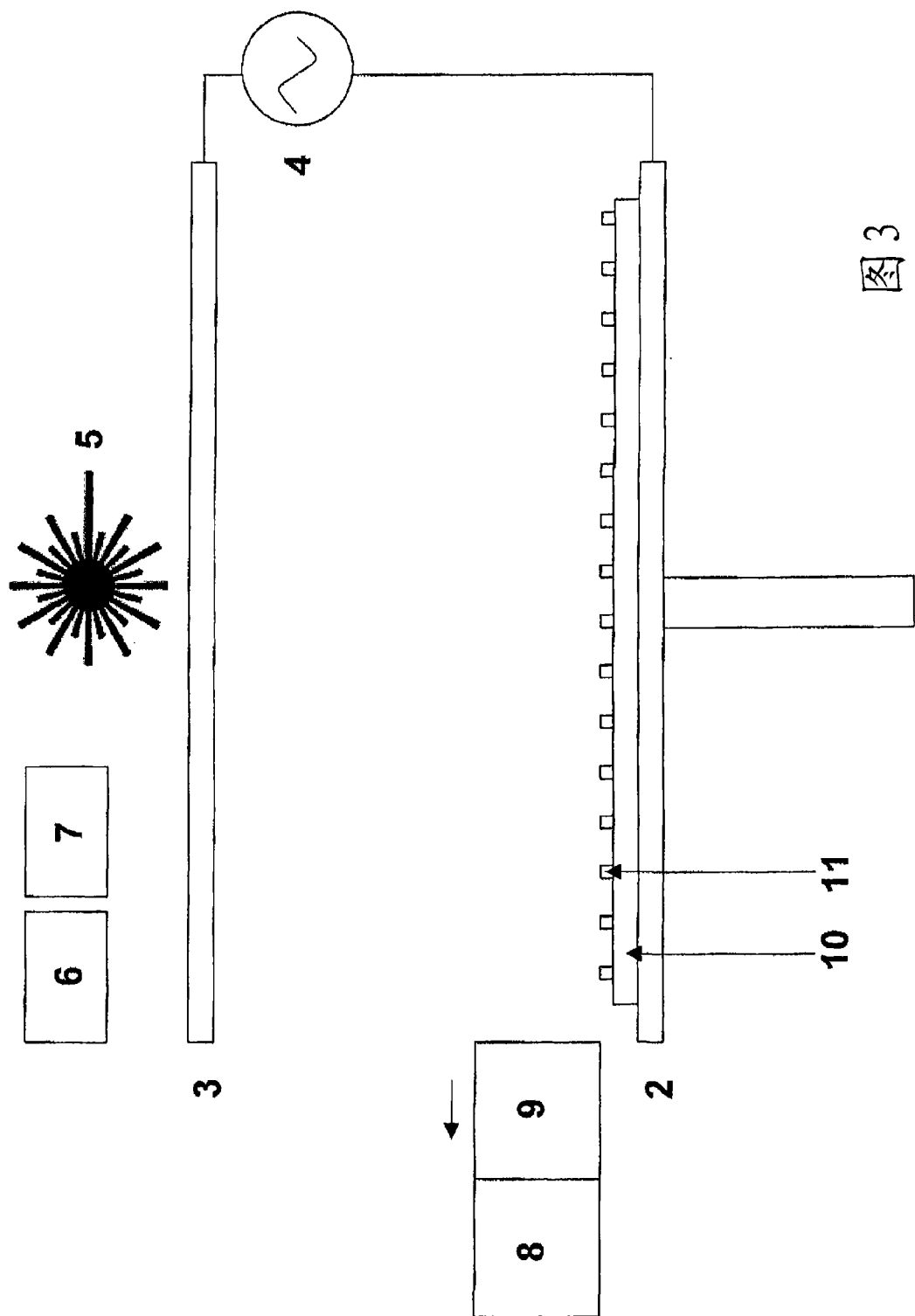
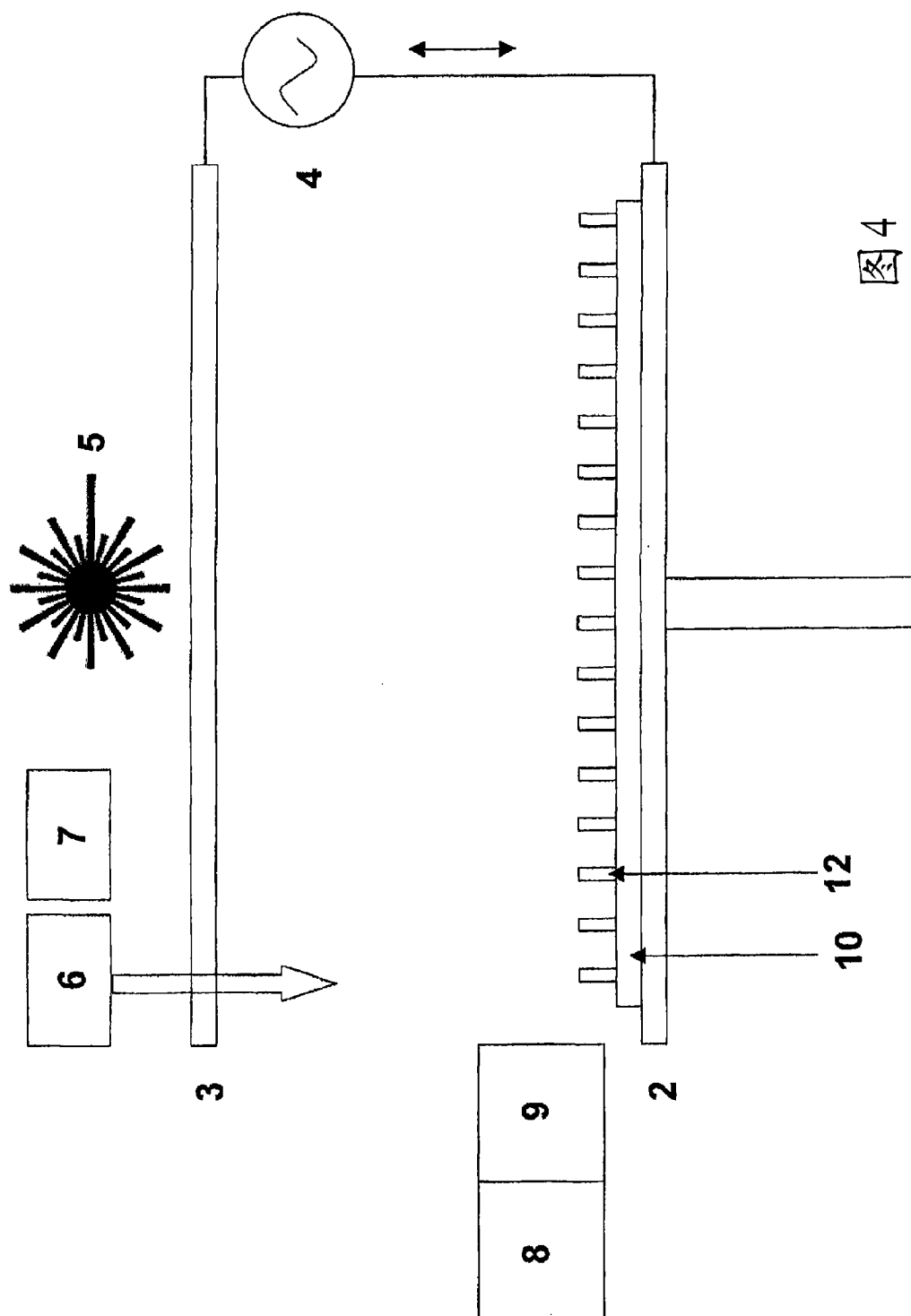


图2





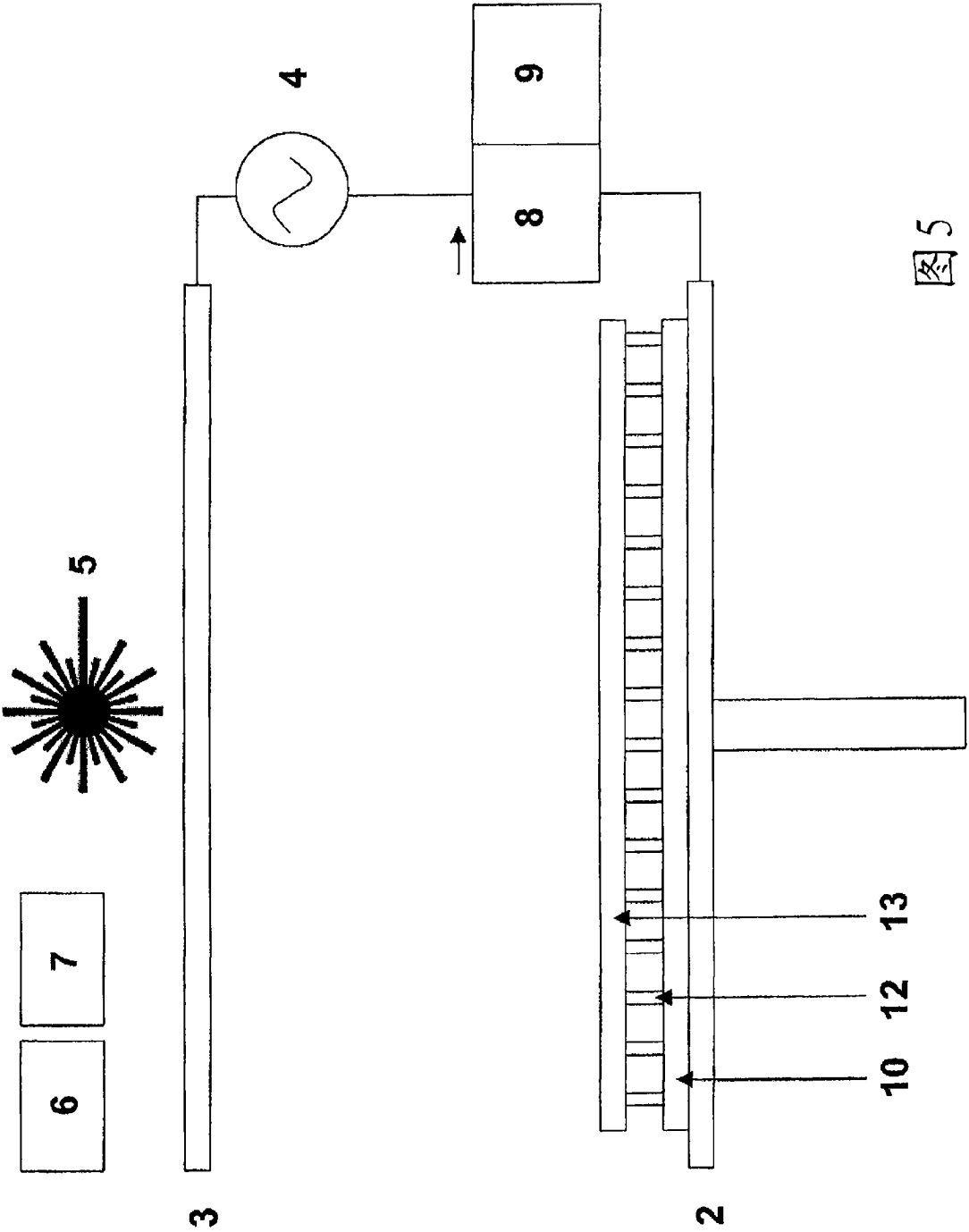


图5

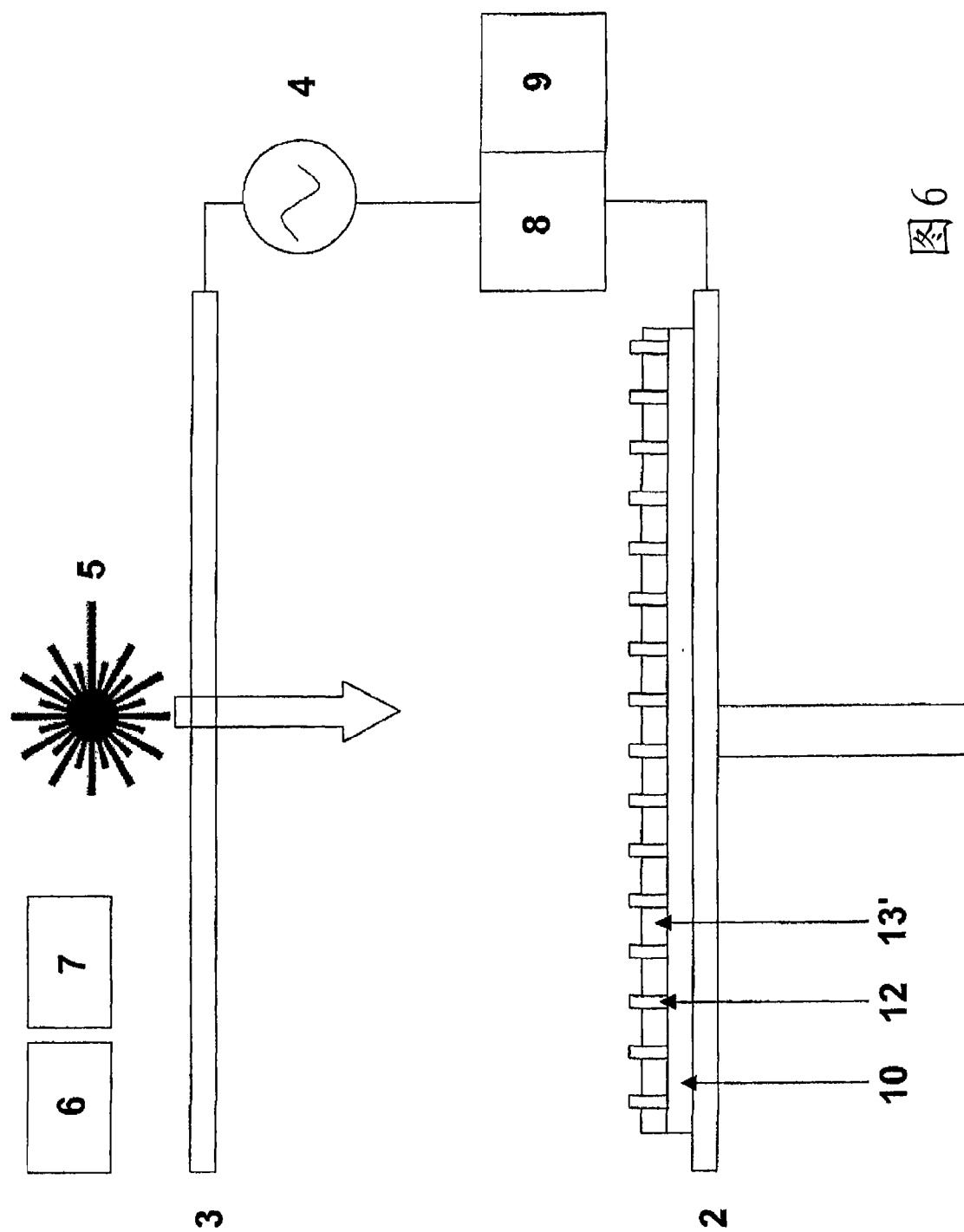


图6

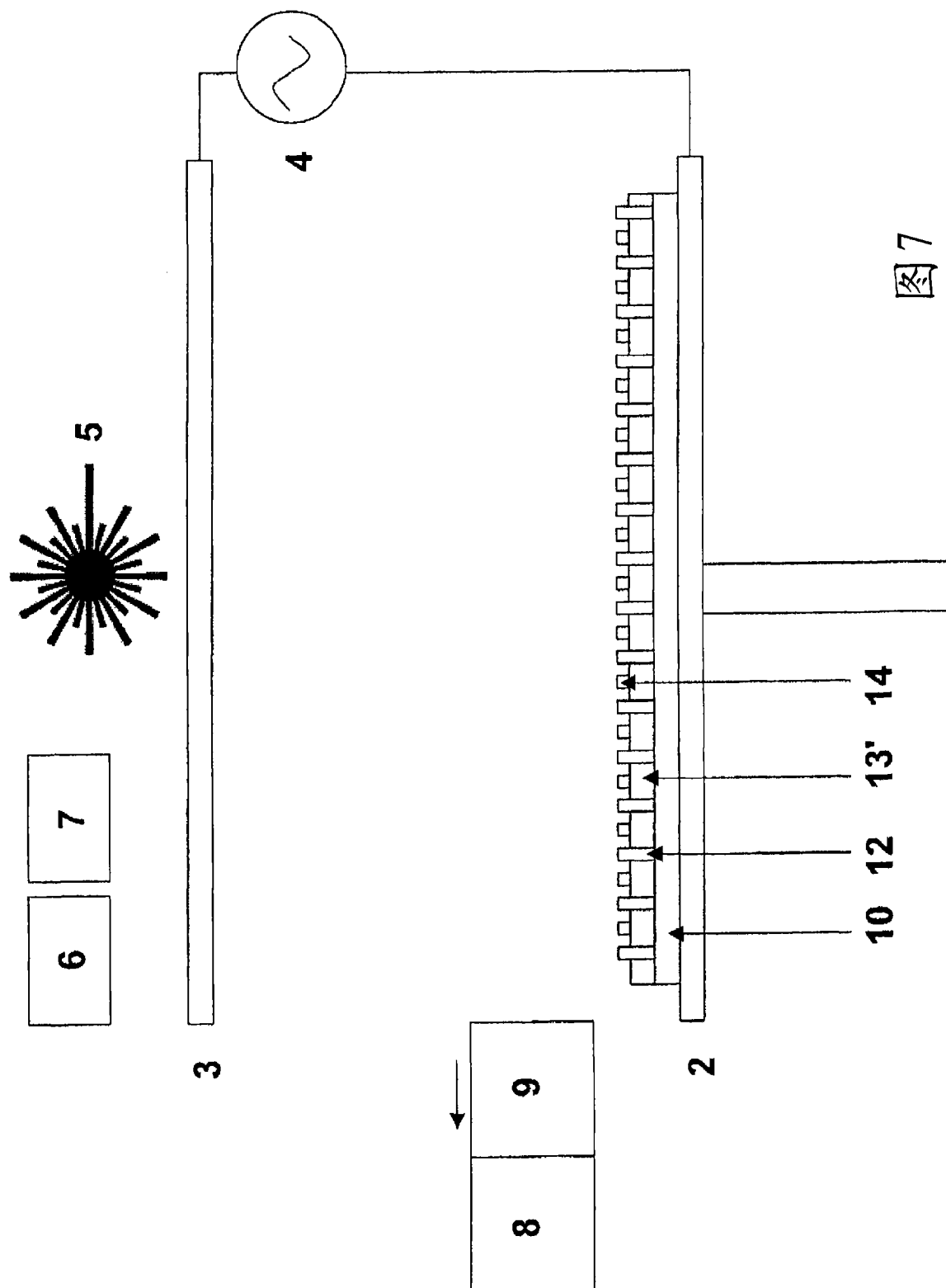
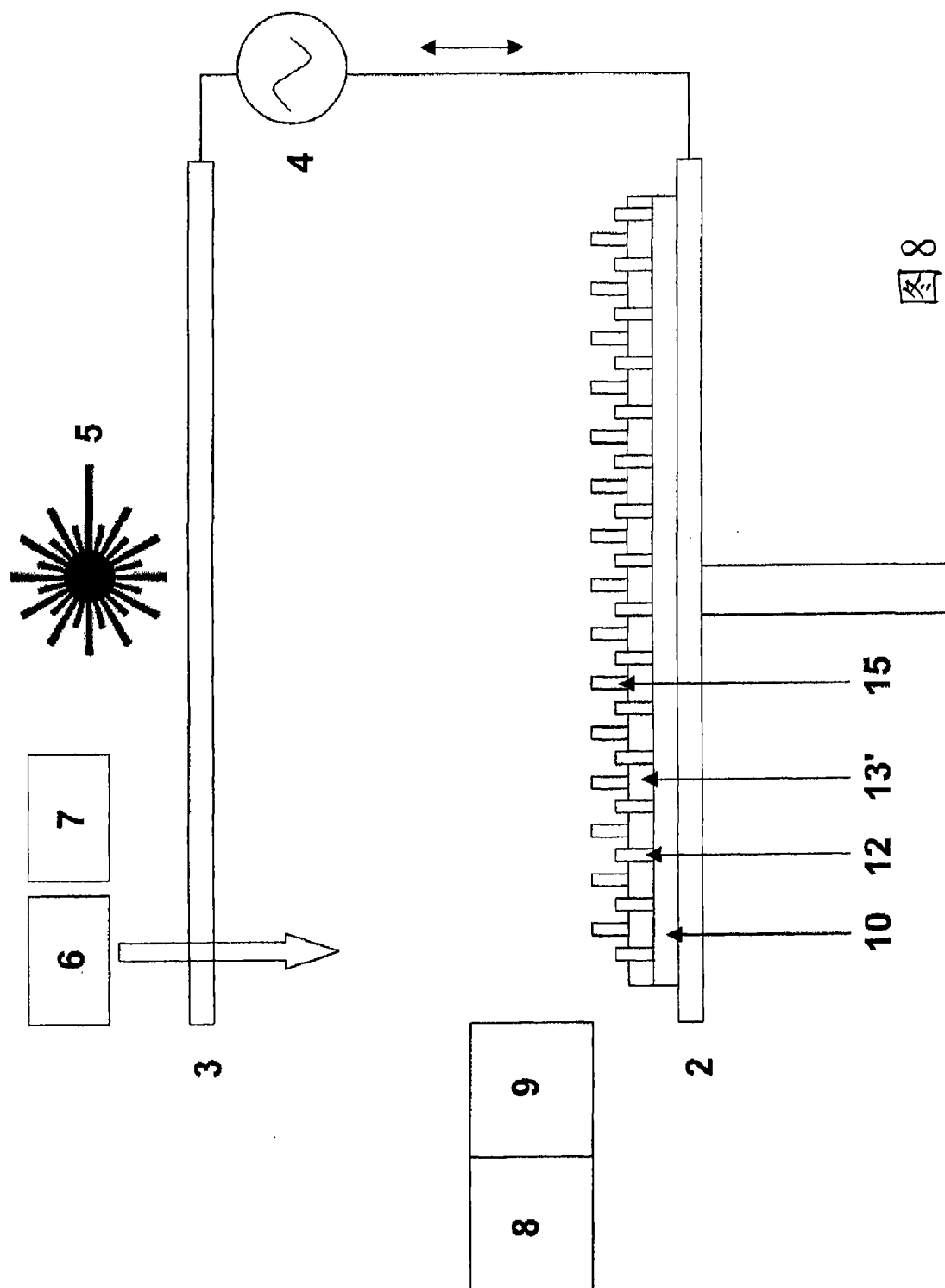


图7



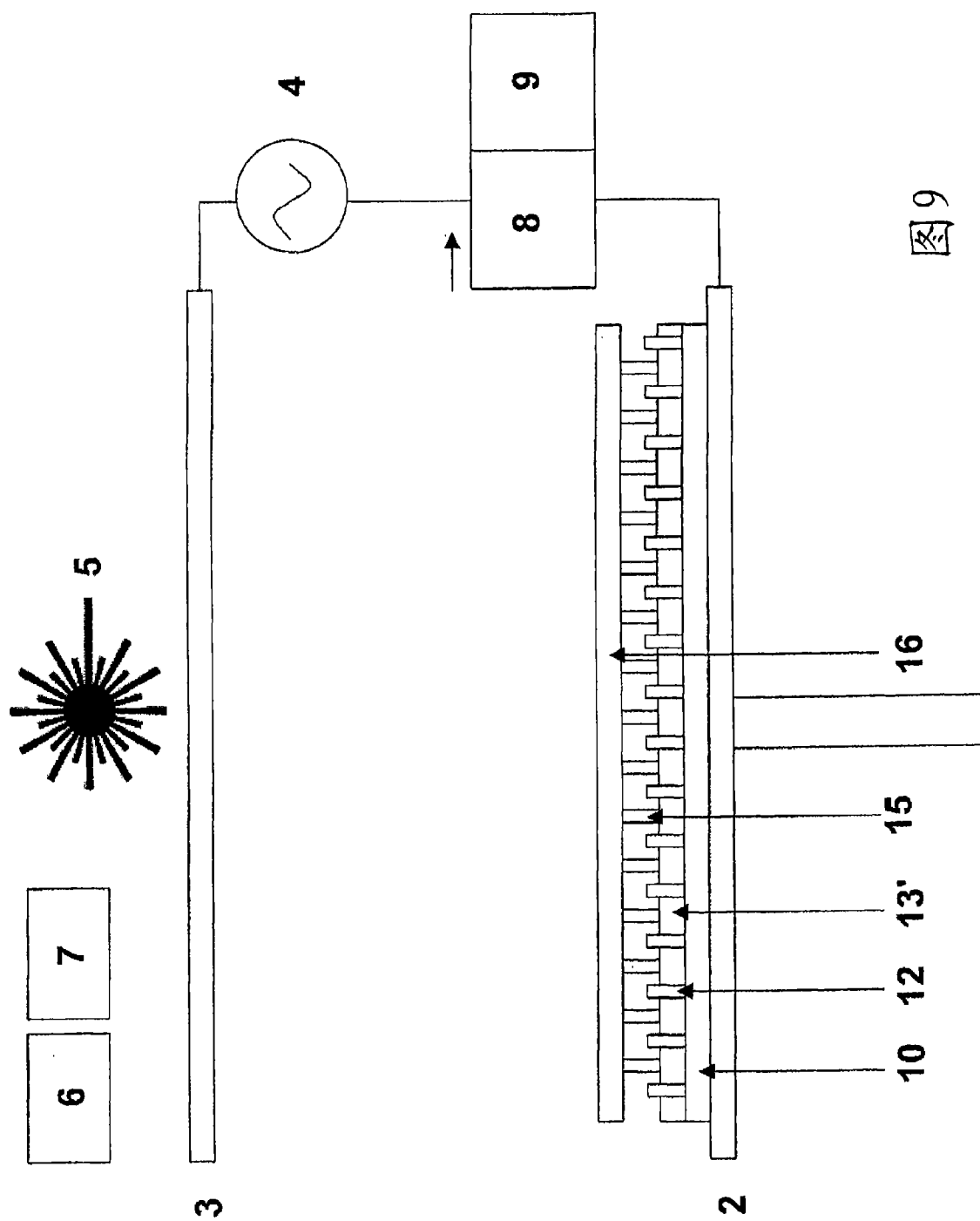


图9

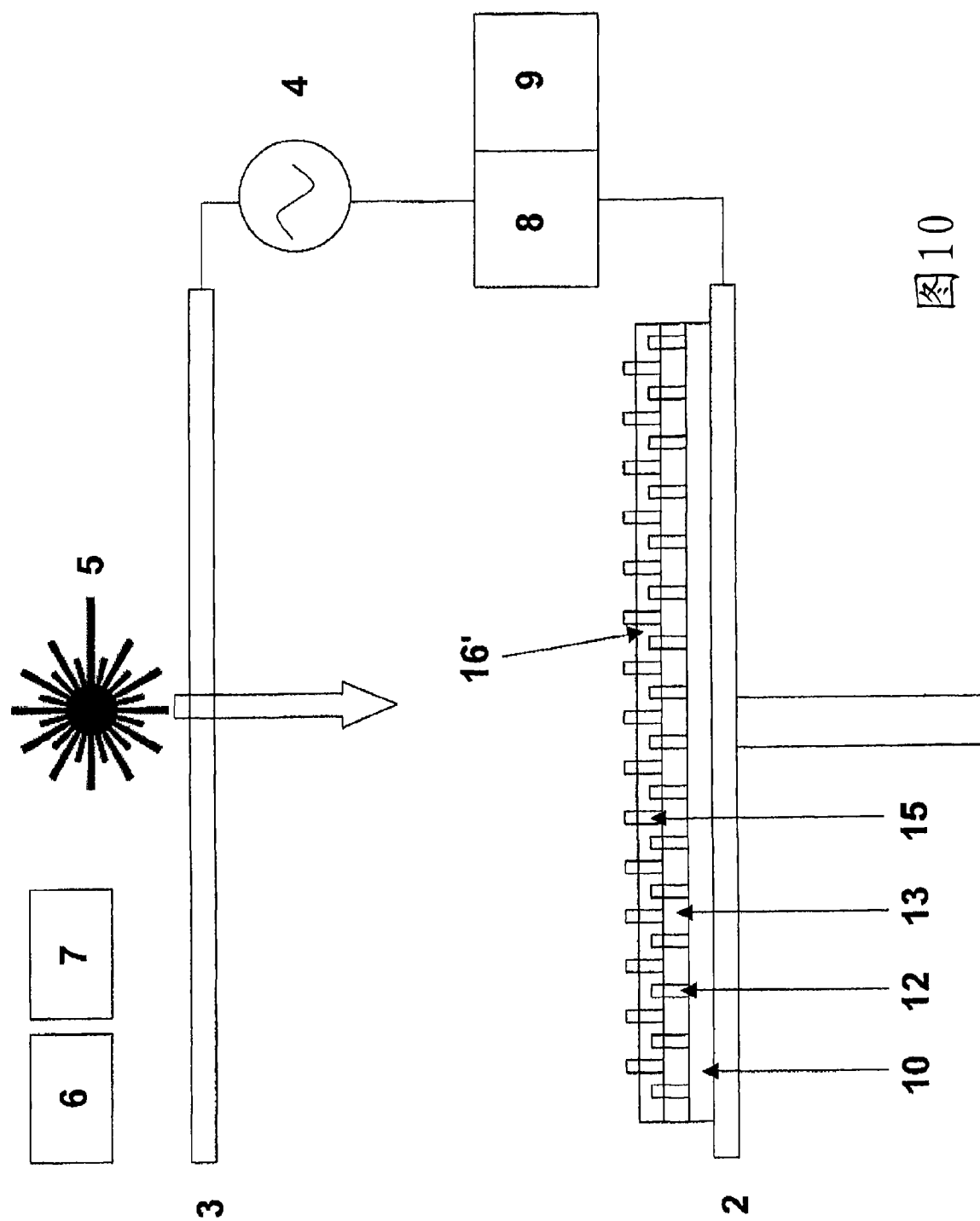


图10

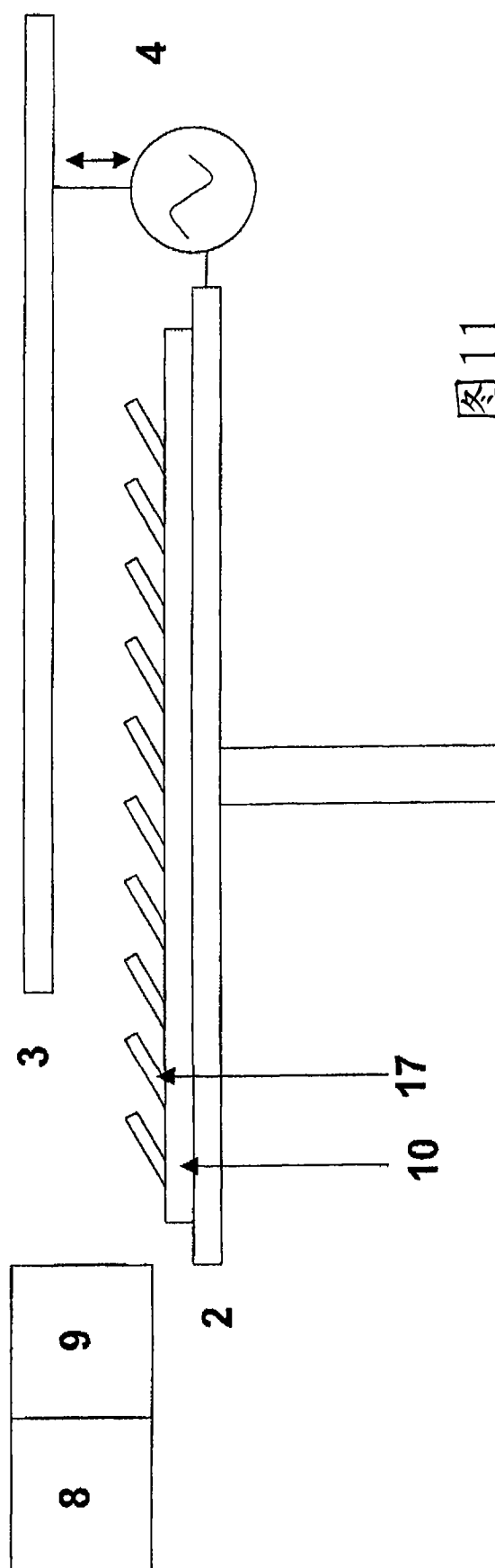
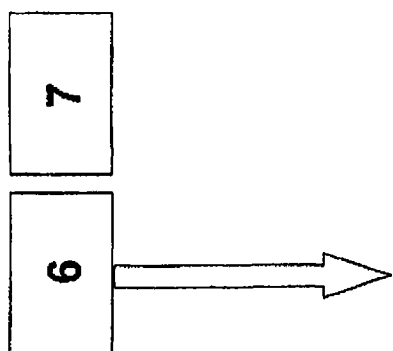


图11

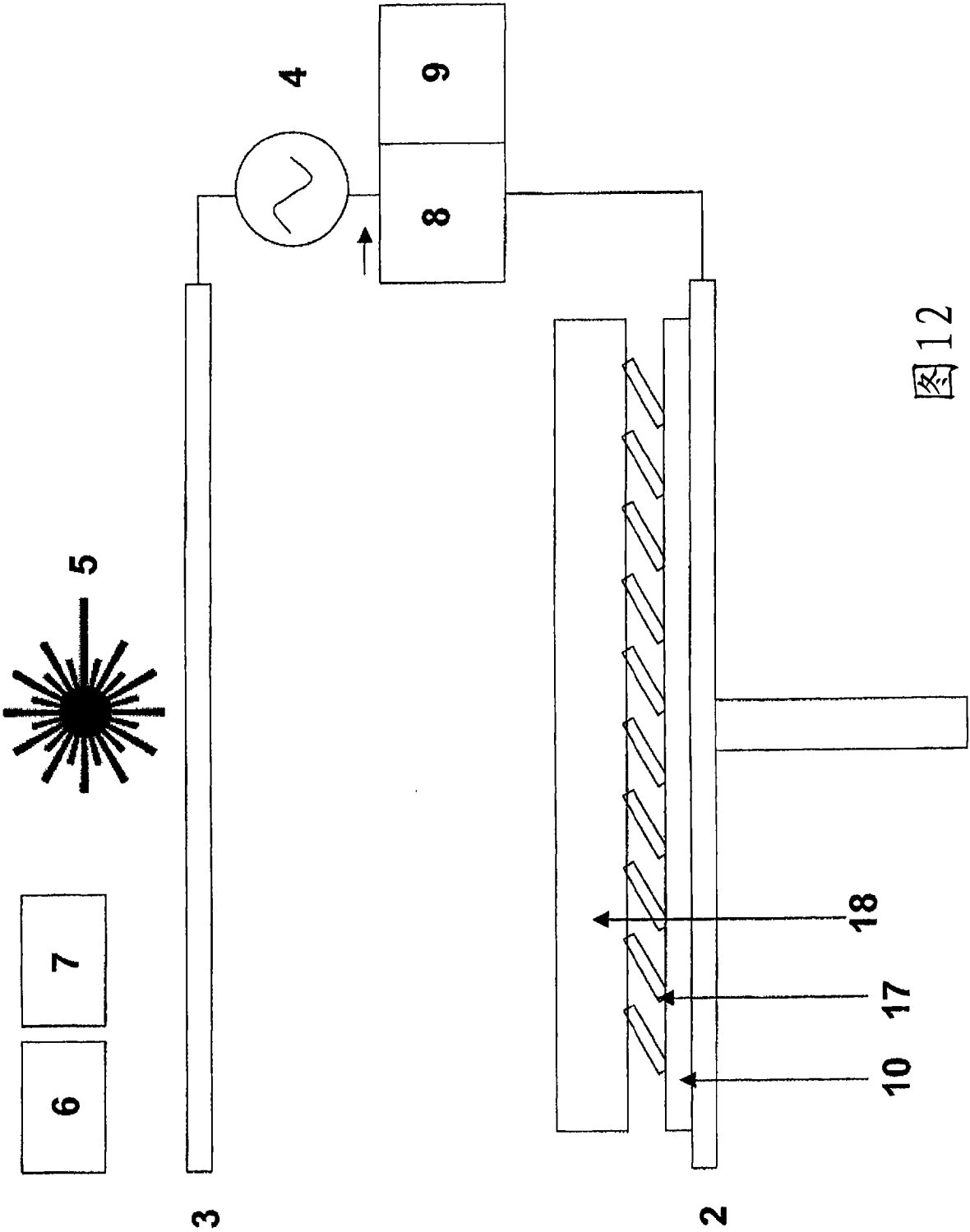


图12

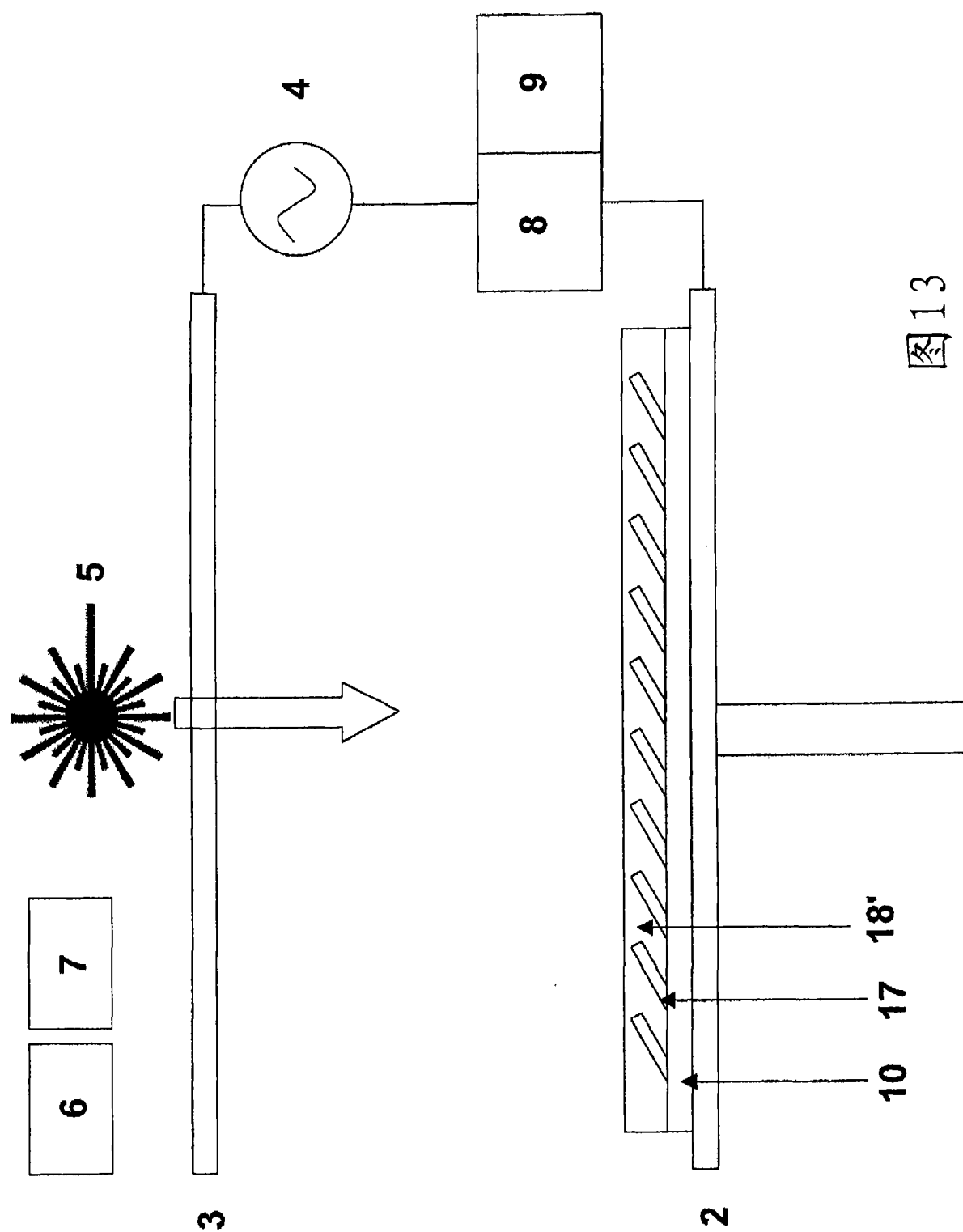


图13

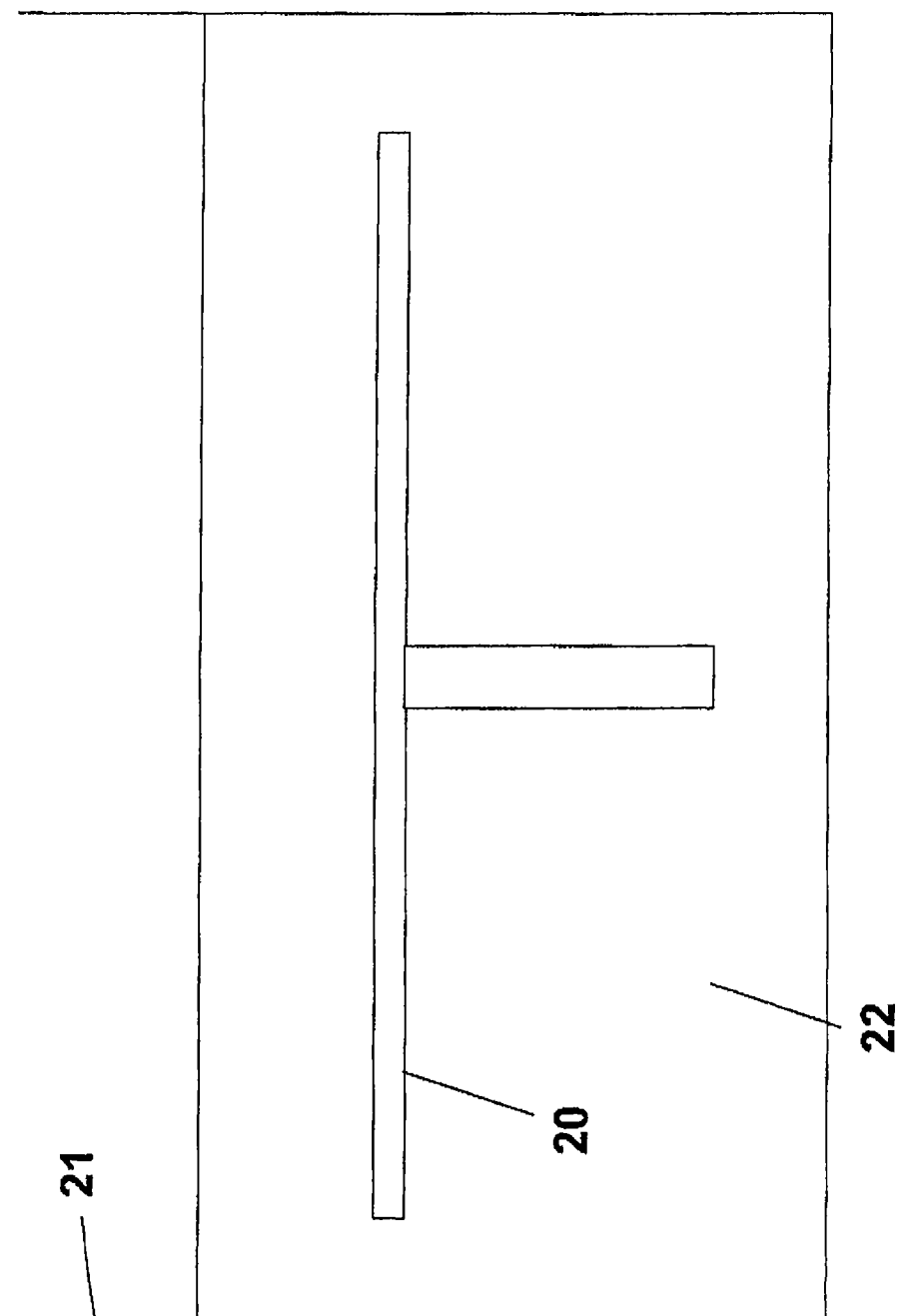


图14

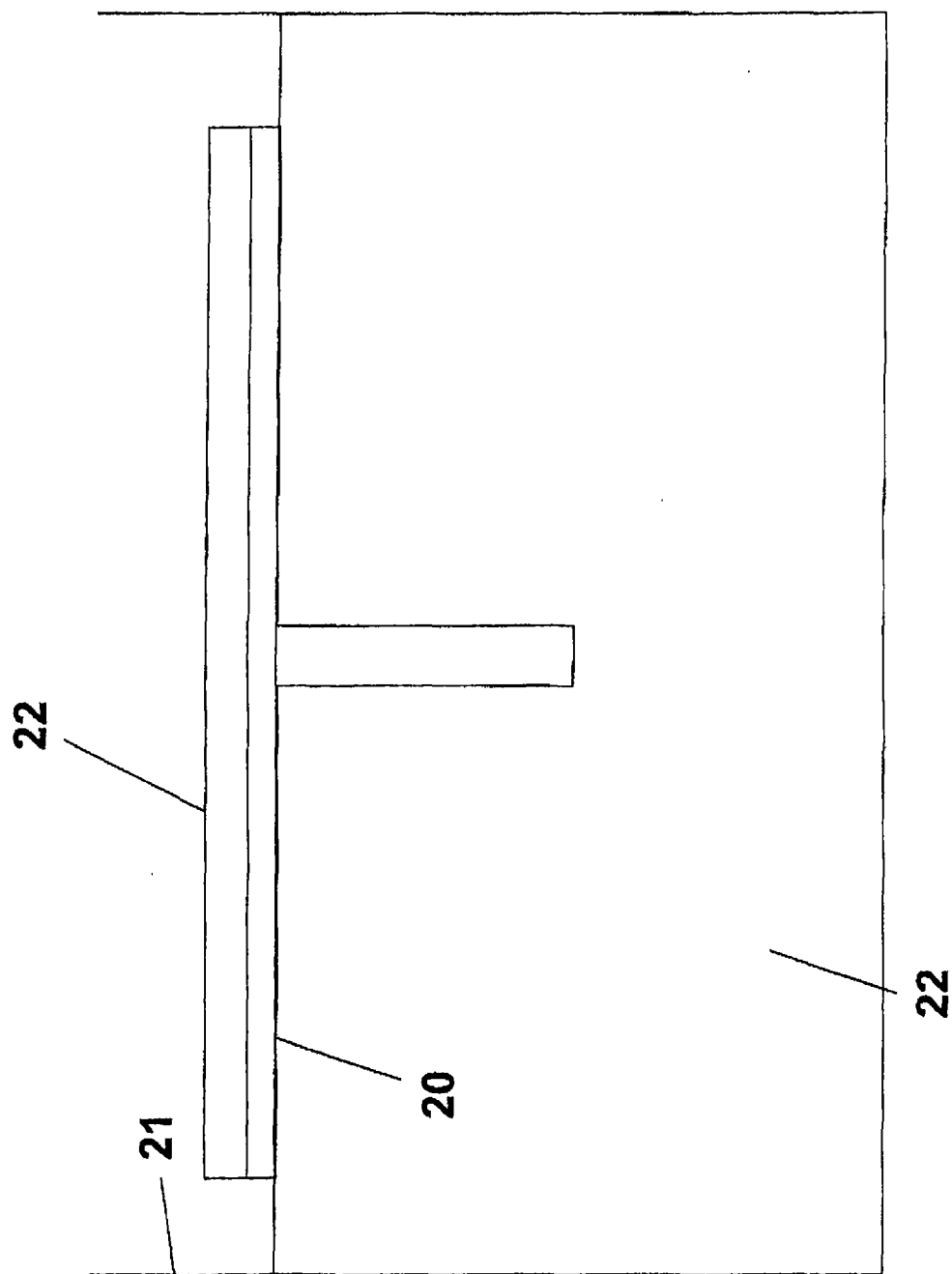


图15

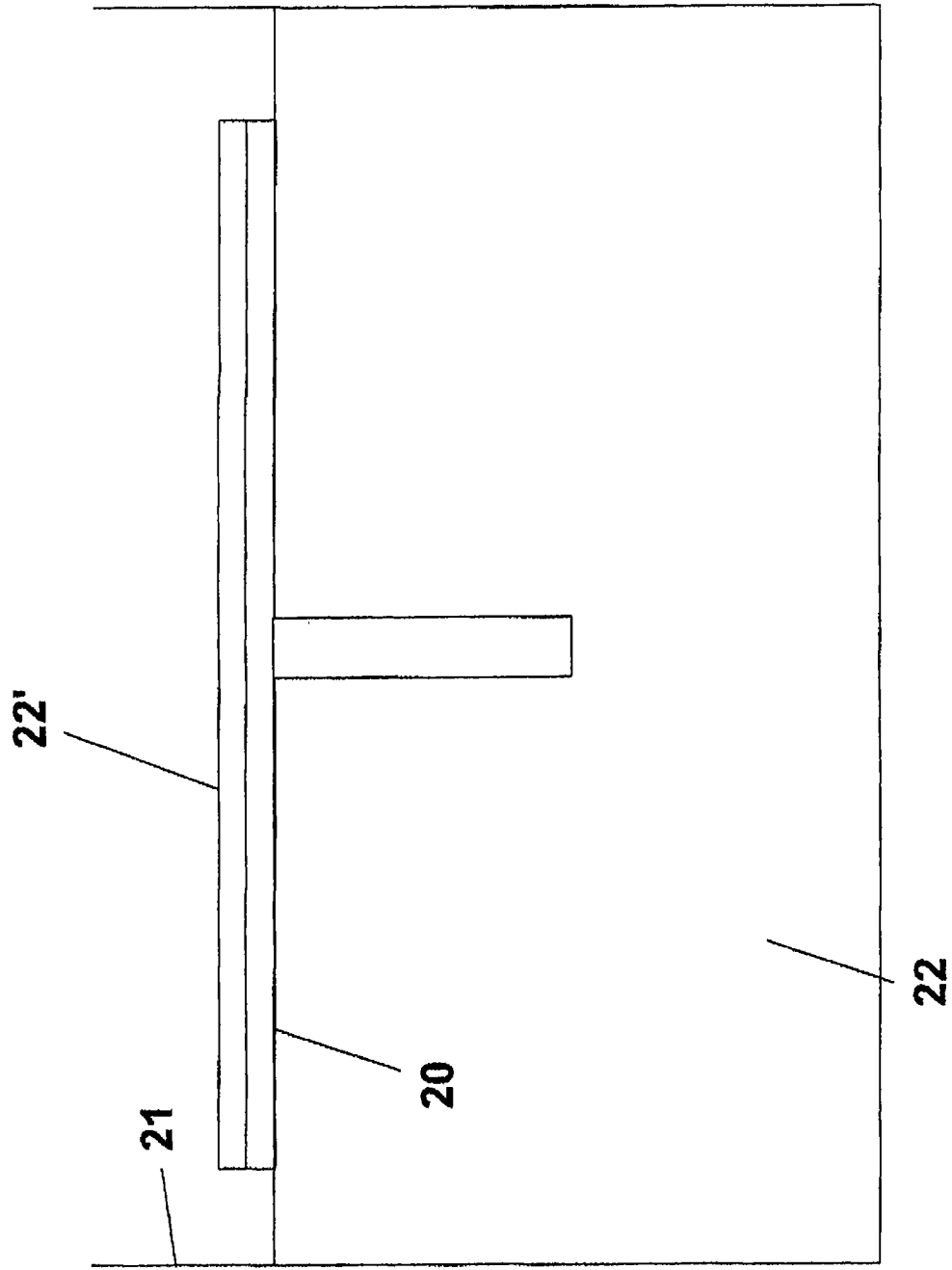


图16

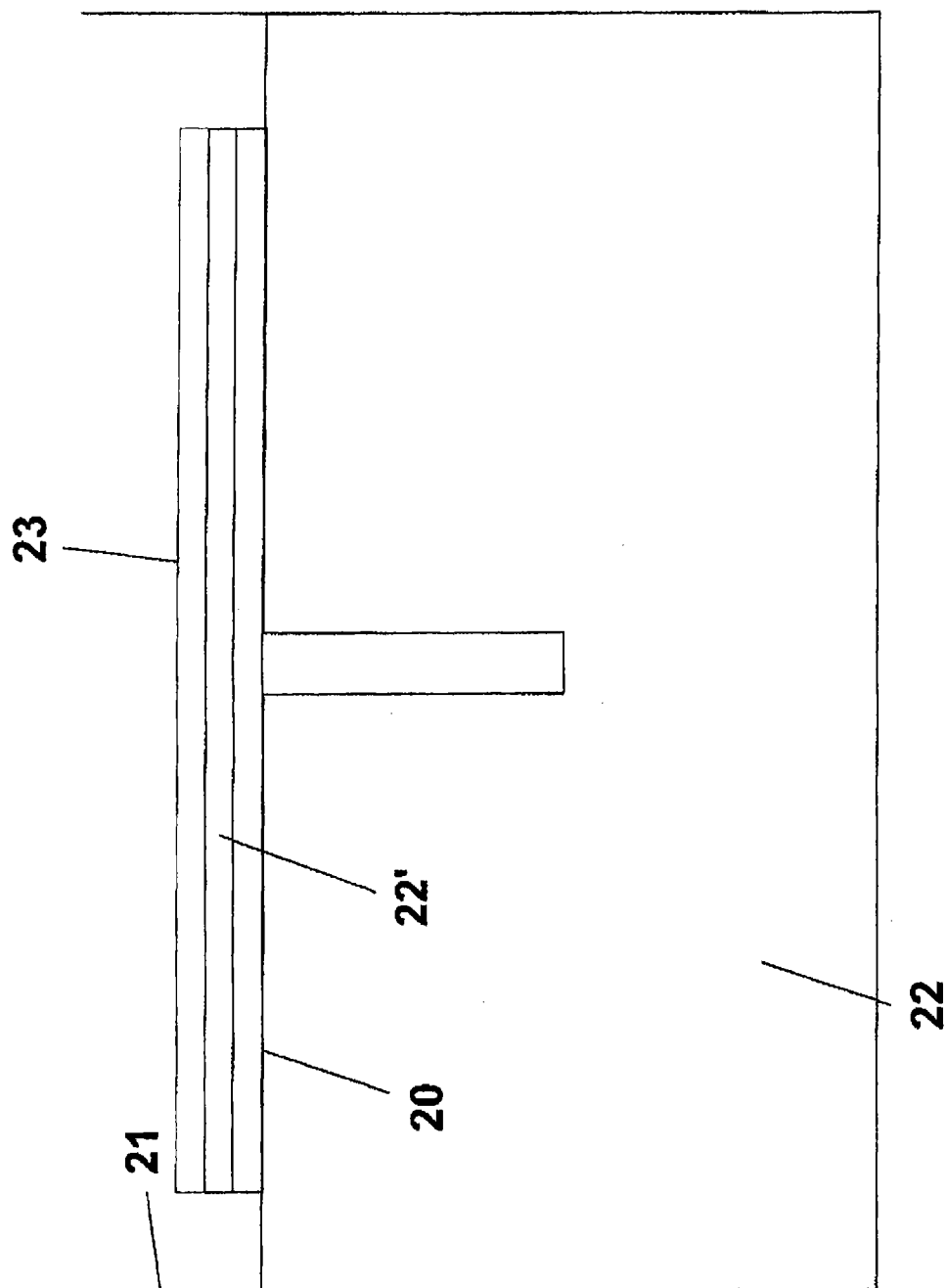


图17

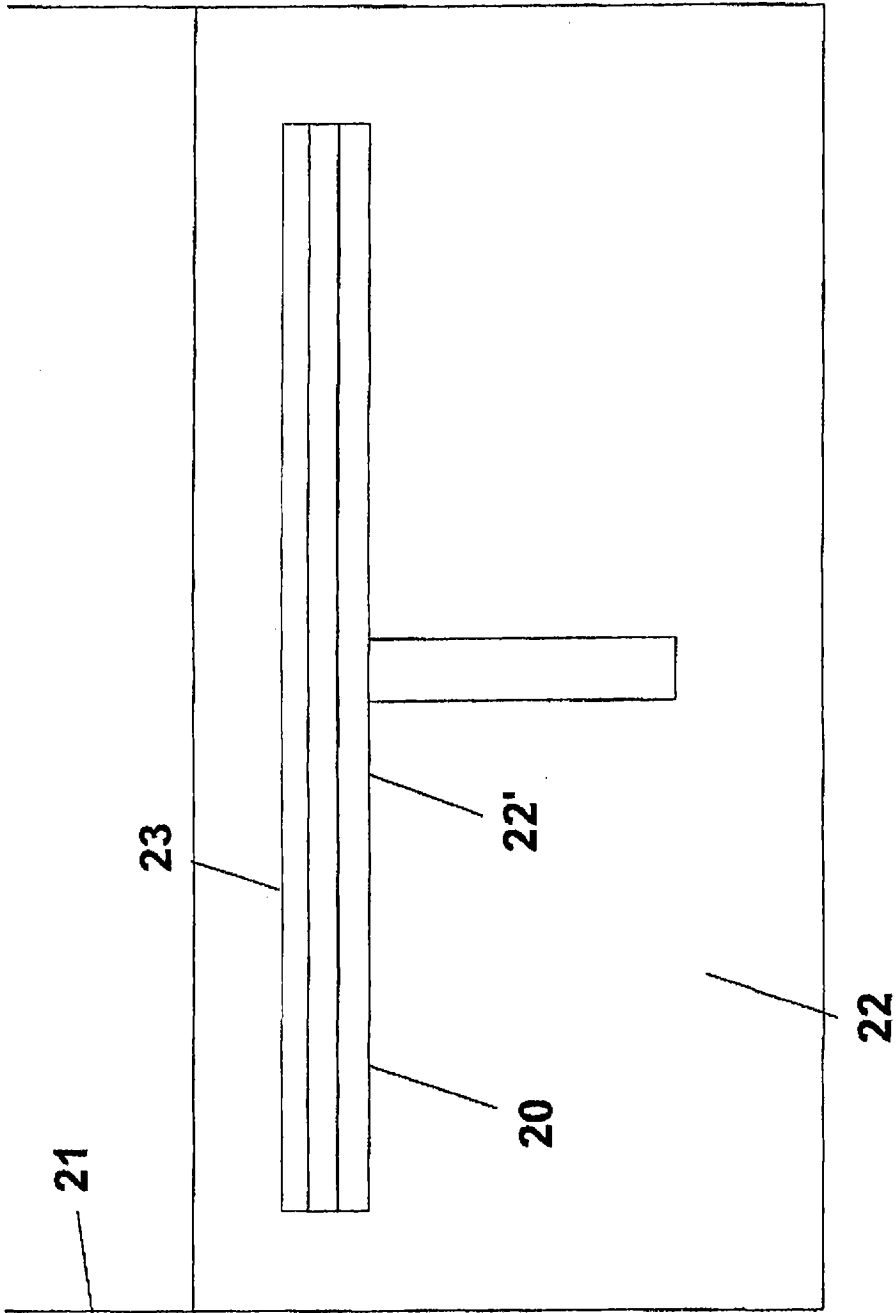


图18

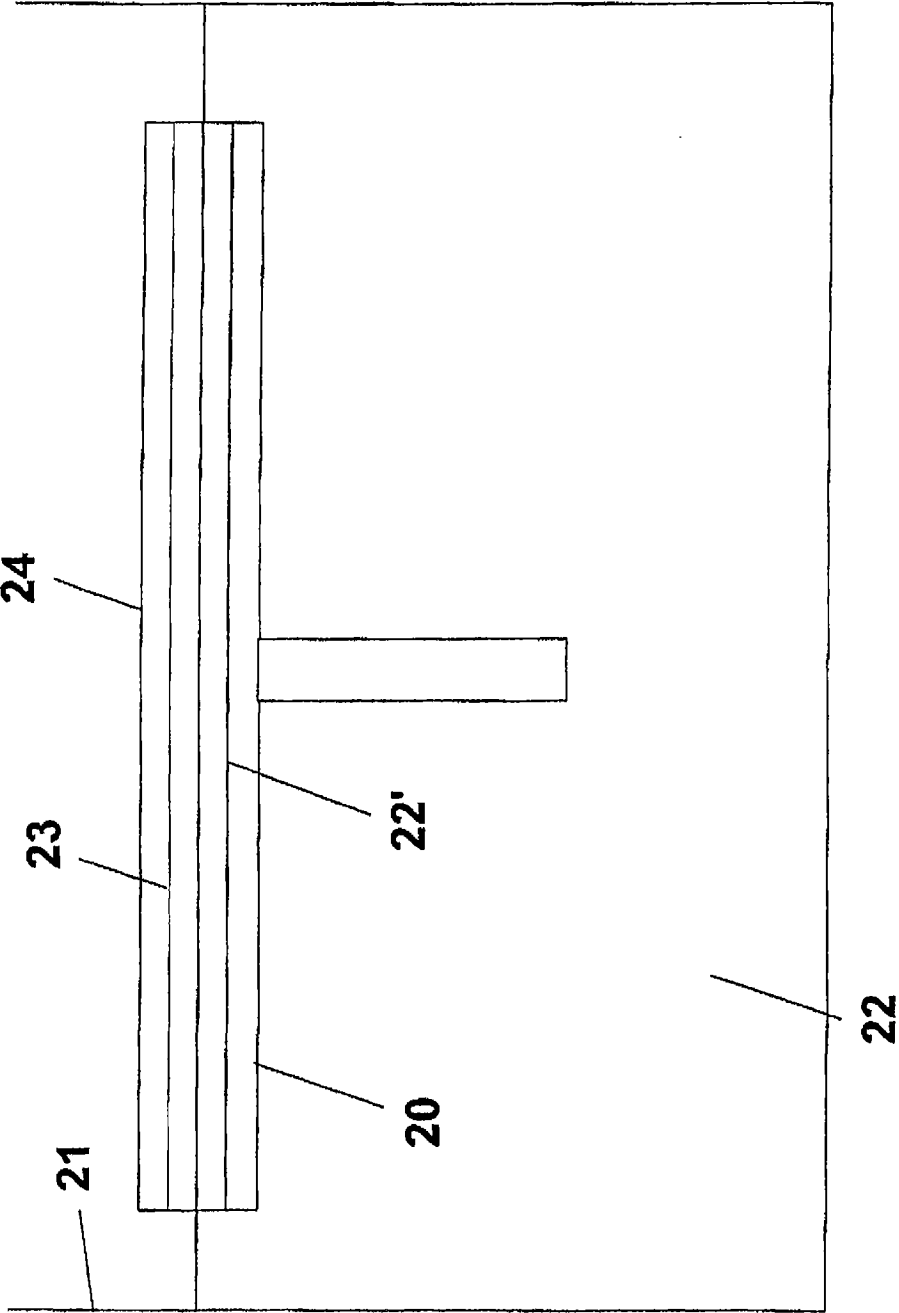


图19

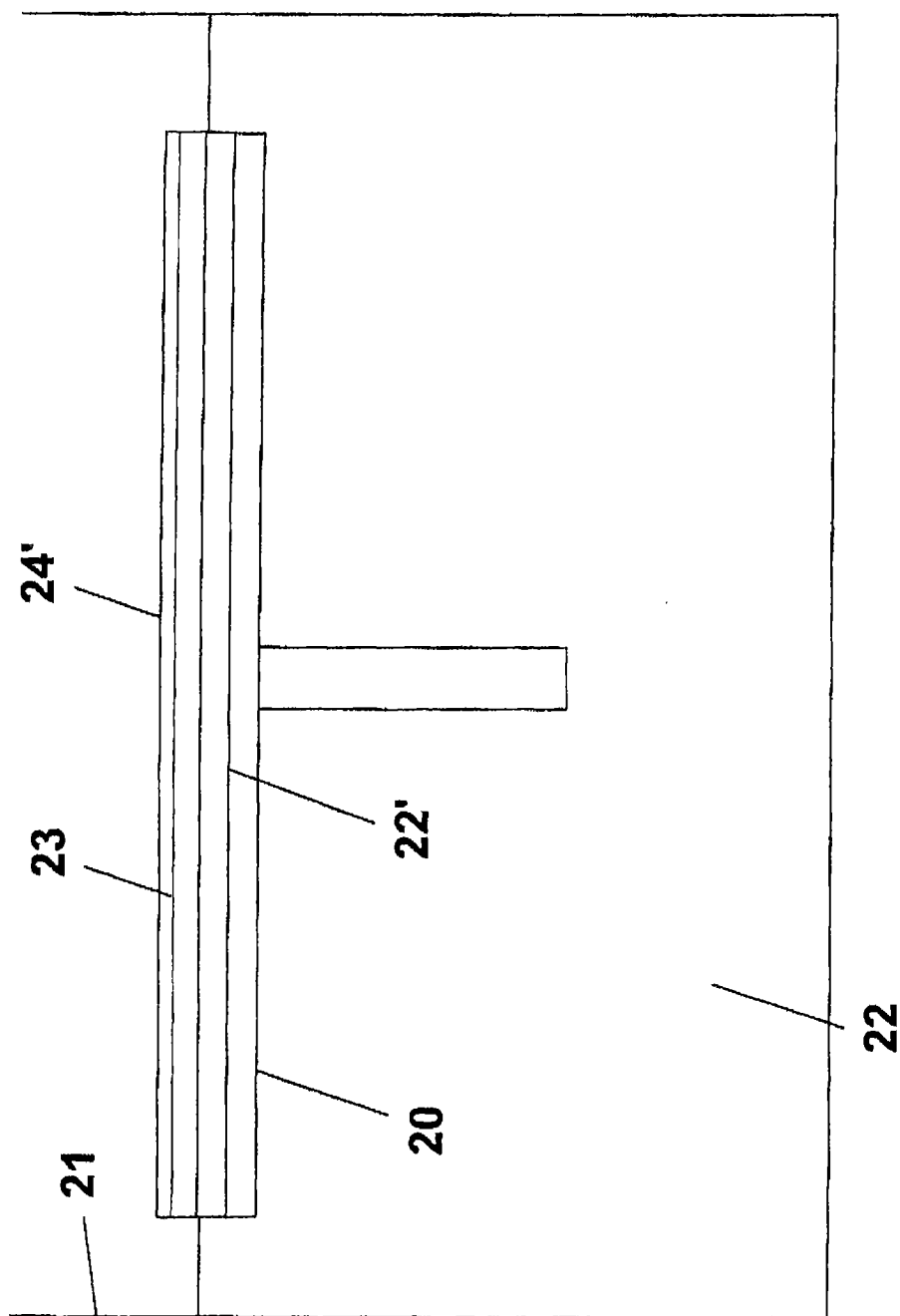


图 20