



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 165**

51 Int. Cl.:
C08J 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06851923 .0**

96 Fecha de presentación : **27.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1966286**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Nanomateriales compuestos multifuncionales reforzados tridimensionalmente.**

30 Prioridad: **28.11.2005 US 740461 P**
19.09.2006 US 523731

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.03.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.03.2010

73 Titular/es: **University of Hawaii**
Office Of Technology Transfer & Economic
Development 2800 Woodlawn Drive, Suit
Honolulu, Hawaii 96822, US
Rensselaer Polytechnic Institute

72 Inventor/es: **Nejhad, Mohammad, Naghi, Ghasemi;**
Veedu, Vinod, P.;
Cao, Anyuan;
Ajayan, Pulickel y
Askari, Davood

74 Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

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

Nanomateriales compuestos multifuncionales reforzados tridimensionalmente.

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 Ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a materiales compuestos y, en particular, a materiales compuestos de fibra tejida reforzados a través del grosor con nanotubos de carbono.

Descripción de la técnica relacionada

15 Se han desarrollado materiales compuestos para satisfacer demandas crecientes de materiales que posean un amplio conjunto de propiedades deseables. Los materiales compuestos son sistemas de materiales que combinan dos o más materiales distintos, cada uno con sus propiedades distintivas particulares deseables, para crear un nuevo material con propiedades que pueden no estar presentes, o no en la misma magnitud, en los componentes solos. Los materiales compuestos, en sentido amplio, poseen al menos dos fases - un reforzamiento y una matriz. El reforzamiento es un material que está incrustado dentro de la matriz. En general el material reforzante y el material de la matriz comprenden cualquier combinación de metales, materiales cerámicos, o polímeros. La utilidad y la versatilidad de los materiales compuestos han dado como resultado su uso dentro de una amplia variedad de aplicaciones, que oscilan desde componentes estructurales de aeronaves y embarcaciones a artículos deportivos.

25 Se han dirigido investigaciones significativas a materiales compuestos que están reforzados en una y dos dimensiones (1-D, 2-D). Materiales compuestos reforzados con fibra continua 1-D y 2-D (CFRC) emplean fibras largas que sustancialmente se extienden sobre la longitud y/o la anchura del material compuesto. En ciertos CFRC, estas fibras pueden tomar la forma de bandas unidireccionales o telas de fibra, en las que están tejidos filamentos de pequeño diámetro para formar telas que tienen fibras que se extienden en orientaciones predeterminadas, tales como 0°/90° y ±45°. Esto permite que el material compuesto se construya para una condición de carga específica, colocando las fibras relativamente fuertes en una posición en la que soportan la mayor parte de la tensión aplicada.

30 Sin embargo, una debilidad inherente a los CFRC 1-D y 2-D es la de sus propiedades interlaminares e intralaminas. Interlaminares e intralaminas se refieren a procesos que suceden entre los planos de las fibras o dentro de ellos, que se apilan generalmente a través del grosor del material compuesto. Dado que carecen de reforzamiento fuera del plano de las fibras, los CFRC 1-D y 2-D poseen poca resistencia hacia fuera del plano de deformación. Como resultado, estos CFRC poseen baja tenacidad a la fractura interlaminar, y puede ocurrir fallo interlaminar, tal como deslaminación, a niveles relativamente bajos de tensión aplicada bajo diversas condiciones de carga.

40 Para mitigar esta debilidad, se han explorado arquitecturas de materiales compuestos 3-D, con fibras que corren tanto en 2-D en el plano como ortogonales al plano de la fibra. Sin embargo, los intentos para desarrollar estos materiales compuestos reforzados en 3-D que emplean fibras trenzadas o cosidas a través del grosor han tenido éxito desigual. Investigaciones de estratificados de materiales compuestos con reforzamientos trenzados en 3-D han encontrado mejoras en la tolerancia al deterioro pero también han determinado que el reforzamiento trenzado y la orientación no normal de la fibra trenzada con la fibra en el plano 2-D da como resultado resistencias bajas en el plano. Las resistencias bajas en el plano limitan la aplicabilidad de los materiales compuestos trenzados en 3-D a aplicaciones y geometrías específicas. En el caso del cosido, las fibras reforzantes fuera del plano pueden ser ortogonales a las fibras reforzantes 2-D; sin embargo, el rendimiento mecánico interplano de los materiales compuestos cosidos depende críticamente del patrón de la puntada. En la práctica, se ha encontrado que el cosido acorta la resistencia a la fatiga por tracción del material compuesto y se ha reseñado que los estratificados cosidos tienen resistencias a la tensión y a la compresión de aproximadamente 20-25 por ciento más bajas que las resistencias de estratificados no cosidos.

50 Para corregir estas deficiencias, se están desarrollando ahora sistemas de materiales compuestos que emplean nanotubos de carbono como reforzamiento a través del grosor. Los nanotubos de carbono (CNT) son estructuras de carbono gráfico cuasi-unidimensionales, casi monocristalinas (axialmente), huecas. Su combinación de relación de aspecto alta, pequeño tamaño, y excelentes propiedades mecánicas, asociadas a baja densidad, y alta conductividad eléctrica hacen a estos materiales buenos candidatos a reforzamientos en materiales compuestos reforzados en 3-D. Diferentes investigadores han reseñado mejoras significativas en las propiedades mecánicas en el plano de nanomateriales compuestos reforzados con nanotubos de carbono (CNT) en comparación con los equivalentes no reforzados. La solicitud de patente de EE.UU. - N°. 2005/0176329 describe nanotubos de carbono incorporados a la estructura de fibra de carbono haciéndolos crecer sobre fibras refractarias del sustrato de modo que se obtiene un sustrato tridimensional hecho de fibras refractarias y enriquecido en nanotubos de carbono. El sustrato se densifica con la matriz para formar una parte del material compuesto tal como una pieza de fricción de un material compuesto de C/C.

65 Thostenson, y col., ("Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites", J. App. Phys. 91[9], 6034-6037 (2002)) describe métodos de crecimiento de nanotubos de carbono sobre fibras de carbono usando deposición química en fase de vapor. Cuando se incrusta en una matriz de polímero, el cambio en la escala de longitud de los nanotubos de carbono con relación a las fibras de carbono da como resultado un material compuesto multiscale, en el que las fibras de carbono individuales están rodeadas por una envoltura de reforzamiento de nanomaterial compuesto.

El documento WO 2008/065446 describe un método para fabricar un componente de material compuesto. Se carga una preforma a un ambiente formador de componente bajo condiciones tales que crece una estructura de nanotubos de carbono sobre la preforma y/o las superficies en el ambiente formador. Se introduce un material líquido de resina en el ambiente formador, donde se dispersa a través de la preforma y la estructura de nanotubo de carbono para formar un material compuesto acabado una vez que la resina se somete a curado o se solidifica.

El documento EP 177526 describe un método para la síntesis de nanotubos de carbono y/o nanofibras sobre la superficie de un sustrato de polímero que se selecciona entre el grupo constituido por polibenzoxazoles, polibenzimidazoles, poliimidas, poliaramidas, y mezclas de los mismos. El método comprende las etapas de depositar sobre la superficie del sustrato al menos un metal que pertenece a uno de los grupos Ib a VIIIb de la Tabla Periódica de los Elementos, metal que tiene propiedades catalíticas con respecto a la formación y desarrollo de nanotubos de carbono y/o nanofibras, colocando el sustrato en contacto con un gas que comprende un componente cuya molécula contiene al menos un átomo de carbono, y sintetizando los nanotubos de carbono y/o nanofibras sobre la superficie del sustrato de polímero a una temperatura de aproximadamente 400 a 900°C. Sin embargo, la falta de control de la orientación de los nanotubos y su dispersión es todavía un reto principal y efectivamente restringe su uso en aplicaciones estructurales.

Estas deficiencias en el diseño de materiales compuestos reforzados en 3-D actuales ilustran la necesidad de sistemas y métodos mejorados para reforzamiento a través del grosor de materiales compuestos reforzados de fibra continua en 2-D, y otras mejoras que se discuten a continuación.

Resumen de la invención

Por consiguiente la presente proporciona un estratificado de material compuesto reforzado tridimensionalmente, que comprende un material de matriz, un reforzamiento posicionado sustancialmente dentro de la matriz que comprende una tela de fibra tejida y nanotubos de carbono que están conectados a la fibra tejida, extendiéndose hacia fuera desde una superficie definida por la tela tejida. La tela de fibra tejida comprende al menos una de fibras de SiC o fibras que tienen una capa de revestimiento de SiC sobre al menos la superficie de la tela de fibra.

Según una realización preferida la matriz del estratificado de material compuesto comprende un epóxido de temperatura alta basado en diglicidil éter de bisfenol A y alquilglicidil éter, un material cerámico basado en un polímero organometálico o poliéster.

El estratificado de material compuesto puede comprender adicionalmente nanopartículas o nanotubos de carbono dispersos dentro de la matriz. Preferiblemente, los nanotubos de carbono del estratificado de material compuesto están alineados perpendiculares a la superficie de la tela de fibra, los nanotubos de carbono de láminas adyacentes están sustancialmente entrelazados mecánicamente y son nanotubos de carbono de paredes múltiples. Otras realizaciones preferidas se describen en las reivindicaciones 5-9.

La invención reivindica un procedimiento para fabricar un estratificado de material compuesto reforzado tridimensionalmente, que comprende proporcionar una tela de fibra tejida bidimensional que comprende al menos una de fibras de SiC o fibras que tienen una capa de revestimiento de SiC sobre al menos la superficie de la tela de fibra; hacer que crezcan nanotubos de carbono sobre una superficie de la tela de fibra tejida de modo que se forme una preforma de fibra tridimensional; infiltrar sustancialmente la preforma de fibra tridimensional con un material de matriz para formar una lámina de material compuesto tridimensional; ensamblar una pluralidad de láminas de material compuesto tridimensional tales que los nanotubos estén sustancialmente posicionados entre las láminas; y someter a curado las láminas ensambladas.

Métodos preferidos para fabricar un estratificado de material compuesto reforzado tridimensionalmente según la presente invención se describen en las reivindicaciones dependientes 11-15.

Breve descripción de los dibujos

Estos y otros objetos y ventajas llegarán a ser más evidentes a partir de la siguiente descripción tomada en conjunción con los dibujos que se acompañan.

La Figura 1 es una realización de estratificado de nanomaterial compuesto 3-D;

Las Figuras 2A-2D son ilustraciones esquemáticas de una realización de un método para fabricar el estratificado de nanomaterial compuesto 3-D de la Figura 1;

Las Figuras 3A-B son dos realizaciones de orientaciones que una tela de fibra 2-D puede adoptar cuando se usa como sustrato sobre el que se hacen crecer los nanotubos de carbono;

Las Figuras 4A-D son micrografías electrónicas de barrido de una realización de nanotubos de carbono que han crecido sobre una fibra tejida 2-D; (A) Vista de baja amplificación de arriba abajo de la tela de fibra 2-D recibida; (B) Vista de baja amplificación de arriba abajo de la tela de fibra 2-D que ilustra la cobertura de la tela con nanotubos de carbono; (C) Vista de alta amplificación de (B); (D) Vista a través del grosor de (B), que ilustra que los nanotubos de carbono están orientados aproximadamente perpendiculares al plano de la tela de fibra;

Las Figuras 5A-B son ilustraciones esquemáticas de realizaciones de especímenes de ensayos mecánicos para medición de tenacidad a la fractura interlaminar y los correspondientes resultados de ensayo de realizaciones de la línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D que ilustran la mejora en tenacidad a la fractura interlaminar con reforzamiento de nanotubos de carbono a través del grosor; (A) Ensayo de doble barra voladiza (DCB) sobre tenacidad a la fractura en Modo I; (B) Ensayo de flexión con entalladura en el extremo sobre tenacidad a la fractura en Modo II; (C) Respuesta de deflexión a la carga de (A); (D) Respuesta de deflexión a la carga de (B);

Las Figuras 6A-B son micrografías electrónicas de barrido de superficies de fractura de realizaciones de materiales compuestos de línea de base 2-D (Figura 6A) y nanomateriales compuestos 3-D (Figura 6B) que ilustran la diferencia de aspecto de la superficie de fractura tras inclusión del reforzamiento de nanotubos de carbono a través del grosor en nanomaterial compuesto 3-D;

Las Figuras 7A-B son valores en el plano de módulo (Figura 7A) y dureza (Figura 7B) de realizaciones de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D que ilustran la mejora de estas propiedades con reforzamiento de nanotubos de carbono a través del grosor;

Las Figuras 8A-B presentan la configuración de ensayo (Figura 8A) y datos de ejemplificación (Figura 8B) para ensayos de amortiguación mecánica;

Las Figuras 9A-B presentan la configuración de ensayo (Figura 9A) y mediciones experimentales de conductividad térmica a través del grosor como función de la temperatura (Figura 9B) para realizaciones de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D que ilustran la mejora de conductividad térmica a través del grosor con reforzamiento de nanotubos de carbono a través del grosor;

La Figura 10 es una realización de una muestra de ensayo para medición de conductividad eléctrica a través del grosor;

Las Figuras 11A-B ilustran ciertas realizaciones de modelización analítica y de elementos finitos del comportamiento mecánico y termoelástico de nanotubos de carbono en función de los ángulos de quiralidad; (A) celda de periodicidad utilizada en un Método Asintótico de Armonización (AHM); (B) Comparación de SWNT como función del ángulo de quiralidad usando AHM y modelización de elementos finitos;

Las Figuras 12A-B ilustran realizaciones de programas de calentamiento para curado (A) y pirólisis (B) de polímeros precerámicos que se utilizan para depositar SiC sobre telas de fibra que no es SiC.

Las Figuras 13A-D son micrografías electrónicas de barrido que ilustran vistas de arriba abajo de telas de fibra que no es SiC usadas como sustratos para crecimiento por CVD de CNT sin revestimiento de SiC; (A-B) fibra de vidrio; (C-D) fibra de carbono; y

Las Figuras 14A-B son micrografías electrónicas de barrido que ilustran vistas de arriba abajo de telas de fibra que no es SiC usadas como sustratos para crecimiento por CVD de CNT con revestimiento de SiC.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Se hará referencia ahora a los dibujos en los que los mismos números se refieren a los mismos elementos en todos ellos. La Figura 1 ilustra una realización de un nanomaterial compuesto 3-D 100 estratificado. El nanomaterial compuesto 3-D 100 comprende un reforzamiento 102 reforzante en 3-D y una matriz 104 circundante.

En una realización, el reforzamiento 102 en 3-D comprende nanotubos de carbono (CNT) 106 orientados aproximadamente perpendiculares a telas 110 de fibra tejida 2-D e interconectados con ellas. Como se discutirá con más detalle a continuación, al menos una porción de los nanotubos 106 a través del grosor sobre la lámina adyacente 112 está mecánicamente entrelazada, proporcionando resistencia a la deslaminación mejorada al nanomaterial compuesto 100. Las propiedades únicas de los nanotubos 106 también proporcionan propiedades a través del grosor a los nanomateriales compuestos 3-D 100, que incluyen conductividad eléctrica y térmica, expansión térmica, y amortiguación mecánica, que están mejoradas respecto a materiales compuestos reforzados 2-D comparables. Ventajosamente, las mejoras en propiedades proporcionadas por el reforzamiento 3-D y los nanotubos 106 a través del grosor en particular, permiten a los nanomateriales compuestos 3-D 100 realizar simultáneamente múltiples funciones, tales como soportar unas cargas térmicas y mecánicas a través del grosor del nanomaterial compuesto concurrentemente o soportar unas cargas térmicas o mecánicas utilizando al mismo tiempo la conductividad a través del grosor para monitorizar el estado de deterioro en el nanomaterial compuesto 100. Estas y otras ventajas de los nanomateriales compuestos 100 reforzados con fibra continua en 3-D y reforzamientos 102 en 3-D se discutirán con mayor detalle a continuación.

Los nanotubos de carbono son una configuración relativamente nueva de carbono que se ha desarrollado. Un nanotubo de carbono de pared sencilla (SWNT) puede ser conceptualizado como envoltente de una capa de un átomo de espesor de grafito denominada grafeno en un cilindro sin soldadura. La mayoría de los SWNT tienen un diámetro de cerca de 1 nanómetro (nm) aproximadamente, con una longitud de tubo que puede ser muchos miles de veces más grande. Por ejemplo, se han producido SWNT con longitud hasta órdenes de centímetros. Un nanotubo de carbono de

pared múltiple (MWNT) comprende capas múltiples de grafito enrolladas sobre ellas mismas para formar una forma de tubo.

Los nanotubos de carbono poseen una diversidad de propiedades superiores: mecánicas, eléctricas y térmicas. Los progresos hechos en la producción y purificación de nanotubos en los últimos años han hecho práctico considerar los nanotubos como materiales reforzantes en materiales compuestos. Con respecto a sus propiedades mecánicas, los nanotubos exhiben resistencia extraordinaria, del orden de decenas de GPa, y módulo elástico, del orden de aproximadamente 1 TPa. Adicionalmente, los nanotubos pueden experimentar deformación plástica a tensiones de tracción elevadas, permitiendo algún grado de deformación permanente. Esta deformación comienza a tensiones de aproximadamente 5% y puede aumentar la tensión máxima que el tubo experimenta antes de la fractura. Estas propiedades mecánicas hacen a los CNT excelentes candidatos como materiales reforzantes. Adicionalmente, los nanotubos de carbono poseen una densidad relativamente baja para un sólido, aproximadamente 1,3-1,4 g/cm³. Esto proporciona a los CNT una resistencia específica que es muy alta, haciéndolos también muy atractivos para uso en materiales compuestos, que se utilizan a menudo en aplicaciones en las que el peso es una consideración de diseño clave. Los nanotubos también pueden ser usados en ingeniería con altas conductividades térmicas y eléctricas. Según se discute con mayor detalle con respecto a los ejemplos a continuación, el uso de CNT como un reforzamiento a través del grosor en conjunción con reforzamientos de fibras 2-D proporciona los nanocompuestos 3-D 100 con propiedades mecánicas, térmicas, y eléctricas que son superiores a sus equivalentes reforzadas bidimensionales.

En una realización, un método 200 para fabricar el reforzamiento 3-D y el nanomaterial compuesto 3-D 100 se ilustra esquemáticamente en Figuras 2A-2D. En una primera etapa 202, se proporciona una tela 110 de fibra 2-D. En una segunda etapa 204, se hacen crecer nanotubos de carbono 106 sobre la superficie de las telas 110 de fibra 2-D, orientados aproximadamente perpendiculares al plano de la tela 110 de fibra para formar una preforma 302 de fibra 3-D. En una tercera etapa 206, se infiltran las preformas 302 de fibra 3-D con la matriz 103 de polímero para formar la lámina 112 individual. En una cuarta etapa 210, se forma el nanomaterial compuesto 3-D 100 a partir de la lámina 112 usando técnicas de ensamblado de estratificados generalmente conocidas, tales como, en realizaciones no limitantes, estratificado manual o moldeo por transferencia de resina.

Las Figuras 3A-B ilustran una realización del crecimiento de CNT 106 sobre las telas 110 de fibra 2-D. En una realización, la tela 110 de fibra puede comprender telas 110 de fibra de ligamento tafetán 2-D de SiC, C, y vidrio. En realizaciones alternativas, las telas 110 de fibra pueden comprender telas de fibra de ligamento de raso. En realizaciones adicionales, los materiales textiles de ligamento de raso pueden comprender materiales textiles de ligamento de raso de 5- u 8-lizos. En realizaciones adicionales, también se pueden utilizar fibras que no son SiC que tienen un revestimiento de SiC, tales como telas de C y fibra de vidrio.

El uso de telas 110 de fibra 2-D con diferentes patrones de ligamento también permite una medida de control sobre el grado de alineamiento de los CNT 106 en el reforzamiento 102 en 3-D y el estratificado de nanomaterial compuesto 100 a través de la dirección del grosor. Por ejemplo, el grado de alineamiento de CNT sustancialmente perpendicular a la tela de fibra 2-D aumentará a medida que aumente el número de lizo de ligamento, puesto que la tela tendrá menos ondulación y más áreas planas. Por lo tanto, más CNT se alinearán sustancialmente perpendiculares al plano de la tela de fibra. Recíprocamente, el grado de alineamiento de CNT sustancialmente perpendiculares con respecto a la tela de fibra descenderá a medida que el número de lizo de ligamento descienda, puesto que la tela tiene más ondulación y menos áreas planas. Ventajosamente, como la alteración del alineamiento del reforzamiento de CNT a través del grosor influye en las propiedades a través del grosor del nanomaterial compuesto 100 resultante, cambios en el ligamento de fibra permiten ajustar las propiedades a través del grosor de los nanomateriales compuestos 100, manteniendo al mismo tiempo los materiales y proporción de fibra reforzante dentro del nanomaterial compuesto 100 aproximadamente constantes.

Se colocan telas 110 de fibra de SiC 2-D aproximadamente en el punto medio de un horno 304, para uso como sustrato sobre el que crecerán los nanotubos 106. En una realización las telas 110 de fibra de SiC 2-D tienen una anchura de aproximadamente 2,5 cm, con longitudes que varían hasta aproximadamente 20 cm. En una realización, las telas 110 de fibra de SiC 2-D tal como se reciben se fabrican a partir de filamentos que poseen un diámetro medio de aproximadamente 16 μ m. Según se ilustra en las Figuras 3A-B, la tela 110 de fibra de SiC 2-D se puede orientar tanto verticalmente (Figura 3A) como horizontalmente (Figura 3B). La orientación vertical permite crecimiento de CNT 106 sobre ambos lados de la tela 110 de fibra 2-D, mientras que la orientación horizontal permite crecimiento de CNT 106 solamente sobre un lado de la tela 110 de fibra 2-D. Telas 110 de fibra de SiC 2-D con CNT 106 que han crecido a ambos lados se pueden usar como preformas 302 de fibra 3-D para fabricación de nanomateriales compuestos 3-D 100 multicapa, mientras que telas con CNT 106 que han crecido sobre un lado se pueden utilizar como preformas 302 de fibra 3-D en nanomateriales compuestos 3-D 100 de capa dual.

En una realización preferida, se hacen crecer nanotubos en telas 110 de fibra 2-D mediante deposición química en fase de vapor (CVD) basada en Andrews y col., "Continuous Production of Aligned Carbon Nanotubes: A Step Closer to Commercial Realization", Chem. Phys. Lett., 303, 467-474 (1999), cuya totalidad se incorpora a este documento por referencia. Un tubo de cuarzo 306 que tiene un diámetro interior de aproximadamente 5 cm se aloja en un horno 304 horizontal para uso como cámara 306 de reacción. Se utilizan ferroceno y xileno como precursor de catalizador y fuente de carbono, respectivamente, puesto que se sabe que esta combinación produce nanotubos que se alinean aproximadamente perpendiculares a una superficie de sustrato, tal como la tela 110 de fibra 2-D. Se disuelve polvo de ferroceno en xileno en una relación de aproximadamente 0,1 mg de ferroceno a 10 ml de xileno, formando una

disolución 310 de precursor de color marrón. Se calienta el horno 304 y se mantiene aproximadamente a 800°C y se inyecta la disolución 310 de precursor de ferroceno/xileno al horno 304 a través de una bomba de jeringa a una velocidad constante, aproximadamente 0,1-0,5 ml/min. Se hace fluir gas de argón a aproximadamente 40 cm³ normales/minuto para transportar la disolución a una botella de acero (que no se muestra) que está previamente calentada dentro de un intervalo de aproximadamente 150 a 200°C, lo que permite que la disolución precursora 310 se vaporice antes de entrar en el horno 304 que contiene la tela 110 de fibra de SiC 2-D. Aproximadamente a 800°C, la disolución precursora 310 se descompone en pequeñas partículas de Fe que contienen carbono disuelto que se une a la superficie de la tela 110 de fibra de SiC 2-D. Los nanotubos crecen como racimos de carbono a partir del carbono que precipita de las partículas de Fe. En una realización, la longitud de los nanotubos 106 se hace variar en el intervalo de decenas a cientos de micrómetros ajustando el tiempo de la reacción de CVD, desde aproximadamente 10 minutos a una hora. En una realización más preferida, se hacen crecer nanotubos de aproximadamente 1 a 500 μ m de longitud, más preferiblemente aproximadamente 60 μ m, que poseen diámetros de 10 a 100 nm más preferiblemente aproximadamente 30-50 nm, después de 40 minutos de crecimiento, proporcionando suficiente longitud para entrelazado mecánico, según se discute con mayor detalle a continuación.

En un caso ventajoso, el crecimiento de nanotubo por CVD anteriormente descrito permite que sean fácilmente producidas preformas 302 de fibra 3-D que tienen áreas grandes. Aun más, el tamaño de las preformas 302 de fibra 3-D solamente está limitado por el tamaño de la cámara del horno, lo que permite producir preformas 302 de fibra 3-D de tamaño arbitrario. Por ejemplo, en una realización, se prepara una preforma 302 de fibra 3-D que tiene dimensiones de aproximadamente 13 cm x 4 cm usando este método, aunque también son posibles preformas 302 de tamaño mayor o menor.

En un caso ventajoso adicional, los nanotubos que han crecido sobre la superficie de la tela 110 de fibra de SiC 2-D se alinean aproximadamente perpendiculares al plano del material textil 110 tejido 2-D y cubren la superficie de la tela 110 de fibra de manera aproximadamente uniforme. Las Figuras 4A-D ilustran micrografías de arriba abajo y de sección transversal de la tela 110 de fibra de SiC 2-D antes y después del crecimiento de los nanotubos sobre la superficie de la tela 110 de fibra. La Figura 4A presenta la tela 110 de fibra tal como se recibe, donde son evidentes los filamentos 400 individuales. La Figura 4B ilustra con baja amplificación, una vista de arriba abajo de la preforma 302 de fibra 3-D, en la que se han hecho crecer CNT 106 sobre la superficie de tela 110 de fibra 2-D. Según se ilustra en la Figura 4B, los CNT 106 cubren sustancialmente la superficie total de la tela de fibra 2-D después de la terminación del proceso de CVD, dando a la tela de fibra un aspecto grueso en comparación con el de la Figura 4A. La Figura 4C presenta una vista con mayor amplificación de la Figura 4B, amplificada aproximadamente 10x respecto a la Figura 4B, que ilustra adicionalmente los CNT 106 que han crecido sobre la superficie de la tela 110 de fibra de SiC 2-D. Esta vista ilustra claramente que los CNT 106 han crecido de manera aproximadamente uniforme sobre los filamentos 400, puesto que todos los filamentos 400 expuestos sobre la superficie de la tela 110 de fibra están cubiertos por CNT 106. La Figura 4D presenta una vista lateral los CNT 106 que han crecido sobre un filamento 400 de la tela 110 de fibra 2-D, ilustrando que los CNT 106 que han crecido sobre la tela 110 de fibra 2-D están alineados aproximadamente perpendiculares al plano de la tela 110 de fibra en una disposición lineal.

En una realización, el nanomaterial compuesto 3-D se fabrica a partir de preformas 302 de fibra 3-D formadas según se describe anteriormente con respecto a la Figura 2. Se apila una pluralidad de preformas 302 de fibra 3-D, se infiltran con el material de la matriz o un precursor del material de la matriz, y posteriormente se someten a curado. En realizaciones alternativas, se puede variar el material de la matriz, según se dicte por la aplicación. En una realización, la preforma 302 de fibra 3-D se puede infiltrar con un polímero. En una realización no limitante, el polímero puede comprender un epóxido de temperatura alta basado en diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y alquilglicidil éter (AE). En otra realización no limitante, el polímero puede comprender un polímero precerámico tal como KION CERASET®. Preferiblemente, la viscosidad de la matriz diseñada ha de ser sustancialmente lo bastante baja para que permita humectación sustancial de las preformas 302 de fibras 3-D dentro del polímero de la matriz.

En una realización preferida, las preformas 302 de fibra 3-D se remojan en un baño de resina epoxi DGEBA-AE durante aproximadamente 10 minutos para permitir la infiltración del epóxido en la preforma 302 de fibra 3-D. Posteriormente, las láminas 112 infiltradas se apilaron individualmente y se enrollaron a mano para eliminar sustancialmente el exceso de resina y conseguir compactación como generalmente se entiende en el contexto de estratificación convencional por vía húmeda y/o procesos de estratificación manual preimpregnados. En la siguiente etapa, la estructura estratificada apilada se somete a curado posteriormente en un autoclave a un máximo de 150°C durante una hora para producir el nanomaterial compuesto 3-D 100 con los nanotubos 106 a través del grosor funcionando como núcleo.

En una realización, se puede formar una estructura de material compuesto en emparedado de dos capas, en la que dos telas de SiC con CNT que han crecido sobre un lado refuerzan una matriz de epóxido de temperatura alta que tiene fracciones en peso de la matriz, tela de fibra de SiC, y CNT de 35%, 63%, y 2%, respectivamente.

En realizaciones alternativas adicionales, se pueden introducir nanomateriales en el polímero antes de infiltración en la preforma 302 de fibra 3-D a fin de proporcionar robustecimiento del nanomaterial compuesto 3-D 100. En una realización, los nanomateriales pueden comprender nanopartículas o CNT, según se describe en la solicitud de patente pendiente de tramitación titulada "Polymer Matrix Composites With Nano-Scale Reinforcements", y números de solicitudes de patentes provisionales de EE.UU. 60/753.006, presentada el 12 de diciembre de 2005, 60/753.155 presentada el 20 de diciembre de 2005, y 60/753.496 presentada el 22 de diciembre de 2005, titulada SUPER PERFORMING CNT/EPOXY RESIN, la totalidad de cada una de las cuales se incorpora a este documento por referencia.

En una realización, fracciones de peso bajo de nanopartículas, tales como TiO_2 , SiC , Y_2O_3 , ZnO , y C , o nanotubos de carbono que comprenden SWNT, se distribuyen de manera sustancialmente uniforme dentro del polímero de matriz usando una técnica de agitación magnética. Preferiblemente, estos materiales se dispersan dentro de la matriz de tal manera que estén sustancialmente desconectados de la tela de fibra tejida.

En realizaciones alternativas adicionales, se puede ajustar el grado de dispersión y eficacia del reforzamiento de nanomaterial. Los ajustes pueden comprender, pero no se limitan, variación de diámetro/longitud del nanotubo, tamaño de nanopartícula, y el porcentaje en peso tanto de nanotubos como de nanopartículas. Ventajosamente, la adición de los reforzamientos discretos de nanotubos o nanopartículas dentro de la matriz permite ajuste adicional de las propiedades de los nanomateriales compuestos 3-D de modo que el nanomaterial compuesto 100 se haga a medida según lo necesario para satisfacer las demandas de aplicaciones particulares.

En realizaciones adicionales, se pueden variar las propiedades de adhesión de los CNT a la tela de fibra 2-D usando una técnica de recocido a fin de variar las propiedades del nanomaterial compuesto 3-D 100 resultante. En una realización, la fuerza de adhesión de la interfaz CNT-fibra se puede robustecer sometiendo la preforma 302 de fibra 3-D a un tratamiento térmico de aproximadamente 950°C durante aproximadamente 1-6 horas en atmósfera de argón. En un ejemplo no limitante, se ha observado que un tratamiento térmico de 950°C durante aproximadamente seis horas proporciona un aumento casi al doble en la fuerza de adhesión de nanocepillos de CNT sobre fibra de SiC , desde aproximadamente 0,1 a 0,3 MPa a aproximadamente 0,5 MPa. Por lo tanto, el recocido a temperatura alta es una etapa de proceso adicional que se puede usar opcionalmente para potenciar la fuerza de adhesión entre nanotubos y fibras de SiC e influir así a su vez en las propiedades del nanomaterial compuesto 100.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, el ensayo se realiza sobre nanomateriales compuestos 3-D y sus equivalentes 2-D para ilustrar las mejoras de propiedades que se pueden conseguir a través de realizaciones del nanomaterial compuesto 3-D 100. En particular, se examinan propiedades mecánicas en plano e interlaminares, amortiguación mecánica, respuesta termoelástica, y conductividades térmicas y eléctricas. Los nanomateriales compuestos 3-D 100 ensayados son estratificados formados como se ha descrito anteriormente, usando una preforma 302 de fibra 3-D de telas de fibra de SiC de ligamento tafetán que tienen MWCNT que han crecido por CVD extendiéndose aproximadamente perpendiculares al plano de la tela de fibra de SiC y una matriz de DGEBA-AE. Los nanomateriales compuestos poseen adicionalmente fracciones en peso de la matriz, tela de fibra de SiC , y CNT de aproximadamente 35%, 63%, y 2%, respectivamente. Para evaluar la influencia de los CNT a través del grosor sobre el rendimiento de los nanomateriales compuestos 3-D 100, se formaron de manera similar materiales compuestos de línea de base 2-D sin reforzamiento de MWCNT.

También se presentan estudios que investigan el crecimiento de nanotubos de carbono sobre sustratos que comprenden fibras que no son de SiC , tales como telas de carbono y fibra de vidrio revestidas con una capa de SiC . El revestimiento se proporciona sobre la superficie de fibras de carbono a fin de permitir que estas fibras funcionen como sustratos adecuados para crecimiento de CNT usando técnicas de deposición de CVD anteriormente discutidas. Para evaluar la influencia del revestimiento de SiC sobre el crecimiento por CVD de CNT sobre telas de carbono, se examinan fibras de carbono no revestidas y revestidas.

Ejemplos 1-4

Fractura interlaminar

Los ejemplos 1-4 ilustran las ventajas de usar nanomateriales compuestos 3-D sobre sus equivalentes 2-D para aumentar la resistencia a la deslaminación del material compuesto. Uno de los modos de deterioro más comúnmente observado en materiales compuestos estratificados es la separación de pliegues adyacentes, o deslaminación. La deslaminación en materiales compuestos laminados puede surgir de alguna de las muchas situaciones, que incluyen impactos a baja velocidad, cargas de fatiga, excentricidades en el recorrido de la carga, o por discontinuidades geométricas y estructurales, tales como agujeros, bordes, caídas de cabo, que actúan como elevadores de tensión dentro del área adyacente a la discontinuidad. Con el uso aumentado de materiales compuestos estratificados reforzados con fibra en componentes estructurales primarios de aeronaves y embarcaciones, el fallo por deslaminación es una preocupación significativa. Por lo tanto, se realiza ensayo de tenacidad a la fractura interlaminar para determinar tenacidad a la fractura interlaminar por dos modos de carga diferentes, Modo I, un modo de apertura, y Modo II, un modo de deslizamiento.

El ensayo de tenacidad a la fractura de Modo I se realiza según la norma ASTM D 5528-94a, "Test Method for Mode I Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites". La geometría del espécimen para este ensayo, una doble barra voladiza 500 (DCB), se ilustra en la Figura 5A. El espécimen 500 de DCB es una barra rectangular que tiene longitud, L , de aproximadamente 120 mm y anchura, W , de aproximadamente 20 mm. Una grieta inicial 502 de longitud a_0 se introduce entre las láminas 112 mediante inserción de una película de Teflón® de aproximadamente $12,5 \mu\text{m}$ de grosor. Las láminas 112 se separan con una fuerza aplicada, F , usando una máquina de ensayo Instron 4206 y se registran la carga y desplazamientos. Para evitar el fallo por doblado en la base de los brazos del espécimen, lengüetas de hojas de metal (que no se muestran) se unen adhesivamente a cada lado del espécimen. La grieta 502 se monitoriza para determinar una fuerza crítica, F_c , y un desplazamiento δ_c , a los que la

ES 2 334 165 T3

grieta 502 comienza a propagarse a lo largo de la longitud, L , del espécimen 500 (DCB). La tenacidad a la fractura de Modo I, G_{IC} , se calcula usando la ecuación (1).

$$G_{IC} = \frac{nP_c \delta_c}{2wa_0} \quad (1)$$

donde n es la pendiente de la curva de $\log(\delta_c/P_c)$ frente a $\log a_0$.

El ensayo de tenacidad a la fractura de Modo II se realiza según el método de Adams y col., en “Experimental Characterization of Advanced Composite Materials”, 3rd Ed. El ensayo se efectúa usando un espécimen 506 con entalladura de flexión en el extremo (ENF), según se ilustra en la Figura 5B. Los especímenes ENF 506 poseen las mismas dimensiones y longitud de grieta que los especímenes DCB 500 anteriormente discutidos. Las láminas 112 se pasan con deslizamiento una con otra cargando el espécimen ENF en flexión, cargando a compresión del espécimen ENF 506 aproximadamente en el centro de la longitud con una fuerza F mientras se soportan los extremos del espécimen 506. El ensayo se efectúa usando una máquina de ensayo Instron 4206 y se registran la carga y desplazamientos. La grieta 502 se monitoriza para determinar la fuerza crítica de compresión, F_c , y desplazamiento δ_c , a los que la grieta 502 comienza a propagarse a lo largo de la longitud, L , del espécimen DCB 506. La tenacidad a la fractura, G_{IIC} , se calcula usando la ecuación (2) (Adams y col., 2003):

$$G_{IC} = \frac{9a^2 F_c C}{2WL^3 [1 + 1,5(2a/L)^3]} \quad (2)$$

donde F_c es la carga al inicio de la no linealidad en la respuesta carga-desplazamiento, y C es la conformidad de la porción lineal de la respuesta carga-desplazamiento. Usando la ecuación 2, se calcula la G_{IIC} , tanto para los nanomateriales compuestos 3-D como para los materiales compuestos 2-D comparables y los resultados se presentan en la Tabla 1 a continuación. Se debería destacar que la ecuación 2 no está corregida respecto a conformidad, puesto que se usa para fines de comparación entre el material compuesto de línea de base 2-D y el nanomaterial compuesto 3-D.

Usando las ecuaciones 1 y 2, se calculan las G_{IC} y G_{IIC} , tanto para los nanomateriales compuestos 3-D como para los materiales compuestos 2-D comparables. Los valores medios para los tres especímenes de ensayo se presentan en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1

G_{IC} de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D

Ejemplo	Materiales	Modo	$G_{IC}(\text{kJ/m}^2)$	% Cambio desde línea de base
1C	Material compuesto de línea de base 2-D	I	0,95	N/A
2	Nanomaterial compuesto 3-D	I	4,26	450
3C	Material compuesto de línea de base 2-D	II	91e-3	N/A
4	Nanomaterial compuesto 3-D	II	140e-3	54

Según se muestra en la Tabla 1, la adición de CNT a través del grosor mejora significativamente la tenacidad a la fractura interlaminar de Modo I y Modo II del nanomaterial compuesto 3-D sobre el material compuesto de línea de base 2-D. Examinando cualitativamente la respuesta carga-deflexión 510 y 512 de los ensayos de Modo I y Modo II, respectivamente para cada material, Figuras 5C-D, se observa que para la misma carga aplicada, la deflexión del nanomaterial compuesto 3-D es menor que la del material compuesto de línea de base 2-D, indicando esto la mayor tenacidad a la fractura interlaminar del nanomaterial compuesto 3-D que la del material compuesto de línea de base 2-D. Esta conclusión se apoya cuantitativamente en las mediciones de G_{IC} y G_{IIC} . En Modo I, el nanomaterial compuesto

3-D demuestra una G_{IC} de 4,26 kJ/m², comparada con la que se mide para los materiales compuestos de línea de base 2-D, aproximadamente 0,95 kJ/m². Estos resultados representan una mejora de más de cuatro veces en la tenacidad a la fractura de Modo I del nanomaterial compuesto 3-D sobre el material compuesto de línea de base 2-D. En Modo II, el nanomaterial compuesto 3-D demuestra una G_{IIC} de aproximadamente 140 J/m², comparada con el valor del material compuesto de línea de base 2-D de aproximadamente 91 J/m². Estos resultados representan una mejora de más del cincuenta por ciento en la tenacidad a la fractura de Modo II del nanomaterial compuesto 3-D sobre el material compuesto de línea de base 2-D.

También se puede ver en las micrografías SEM de las superficies de fractura de los dos materiales compuestos entre láminas adyacentes de material compuesto de línea de base 2-D (Figura 6A) y el nanomaterial compuesto 3-D (Figura 6B) que la tenacidad mejorada del nanomaterial compuesto 3-D se proporciona por los nanotubos 106 a través del grosor. El material compuesto de línea de base 2-D exhibe una superficie 600 de fractura relativamente lisa dentro de la matriz 103. En contraposición, según se ilustra en la Figura 6B y recuadro, el nanomaterial compuesto 3-D 100 exhibe una pluralidad de nanotubos 106 que se extiende hacia fuera desde la superficie 602 de fractura que están empotrados dentro de la matriz 103. Como resultado, los nanotubos 106 de láminas adyacentes se entrelazan durante la fabricación del nanomaterial compuesto, proporcionando una interconexión mecánica entre la preforma de fibra 3-D de láminas adyacentes. Este entrelazado aumenta la resistencia a la separación de láminas, y eleva la tenacidad interlaminar a las cargas tanto de Modo I como de Modo II.

Ejemplos 5-6

Caracterización mecánica en plano

Los ejemplos 5-6 ilustran el efecto de CNT sobre las propiedades mecánicas en plano de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D. La resistencia a la tracción en plano, el módulo elástico, y la tenacidad a la flexión de los dos sistemas de materiales compuestos se midieron mediante carga a la flexión en plano, de 3 puntos basada en la norma ASTM D790-00, titulada "Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials". Valores medios de los tres especímenes de ensayo se reseñan en la Tabla 2 a continuación, con el cambio en porcentaje en los valores de la propiedad del nanomaterial compuesto 3-D sobre el material compuesto de línea de base 2-D entre paréntesis.

TABLA 2

G_{IC} de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D

Ejemplo	Materiales	Resistencia la flexión (MPa)	Módulo de flexión (GPa)	Tenacidad a la flexión (N mm)
5C	Materiales compuestos de línea de base 2-D	62,1 ±2,1	23,1 ±0,3	5,8
6	Nanomateriales compuestos 3-D	150,1 ±1,4 (240%)	24,3 ±0,2 (105%)	30,4 (524%)

Los ejemplos 5-6 demuestran que los CNT a través del grosor pueden proporcionar propiedades mecánicas en plano significativamente mejoradas sobre sus equivalentes 2-D, en vez de la disminución de propiedades mecánicas que se observa cuando se añaden reforzamientos a través del grosor a otros sistemas de materiales compuestos. La resistencia a la flexión aumenta a más del doble, desde aproximadamente 62,1 MPa a aproximadamente 150,1 MPa. De modo similar, la tenacidad a la flexión aumenta a más de cinco veces, desde aproximadamente 5,8 N mm a aproximadamente 30,4 N mm. Se encuentra que el módulo de flexión permanece aproximadamente sin cambio, aumentando aproximadamente cinco por ciento desde 23,1 GPa a 24,3 GPa.

Ejemplos 7-8

Dureza y módulo por penetración

Los ejemplos 7-8 ilustran la homogeneidad espacial de las propiedades de nanomateriales compuestos 3-D. Una preocupación con la introducción del reforzamiento a través del grosor es la uniformidad de propiedades que surgen del reforzamiento. Es decir, el reforzamiento puede causar variación espacial en las propiedades mecánicas locales. Estas variaciones no son evidentes en ensayos a escala macro, en los que se muestrean volúmenes relativamente grandes del

ES 2 334 165 T3

material compuesto, que proporcionan un valor medio de la propiedad. Así, se realiza nanopenetración a fin de medir la dureza y el módulo a través del grosor del material compuesto.

La nanopenetración del material compuesto de línea de base 2-D y del nanomaterial compuesto 3-D se realiza usando el Nanoindenter[®] XP de MTS (MTS Nano Instruments, Oak Ridge, Tennessee). La nanopenetración se efectúa según el procedimiento indicado en la Hoja de Datos de Producto del Nanoindenter[®]. Las muestras se cortan y se pulen en plano usando un grano de aproximadamente 0,5 μm . Las muestras se montan para que estén estables en un soporte de aluminio usando epóxido. En el ensayo de penetración, se selecciona un área del nanomaterial compuesto, se presiona con una punta dura sobre la muestra con una carga conocida durante un tiempo predeterminado, y se determina el área residual de la penetración. La carga y el desplazamiento se registran continuamente durante el ensayo. La dureza es proporcional a la carga aplicada dividida entre el área de la penetración. El incremento de carga se mantiene aproximadamente a 5% de la carga presente por segundo. La carga de máxima penetración se hizo variar en el intervalo de aproximadamente 0,115 - 2,5 μN para proporcionar mediciones a profundidades a través del grosor hasta aproximadamente 1 μm . Se llevaron a cabo diez penetraciones a cada profundidad y se reseñó el resultado medio. Los resultados de estos ensayos se ilustran en las Figuras 7A-B, con las barras de error representando desviación típica de la media.

Los ejemplos 7-8 demuestran que la variación espacial en la dureza y el módulo del nanomaterial compuesto 3-D es comparable a la del material compuesto de línea de base 2-D. Según se ilustra en las Figuras 7A-B, el módulo elástico y la dureza del nanomaterial compuesto 3-D siguen aproximadamente la misma tendencia que en los materiales compuestos de línea de base 2-D, indicando que la variación espacial de propiedades a través del grosor en el nanomaterial compuesto es comparable a la de línea de base. Más todavía, sobre el intervalo de profundidades examinado, el módulo del nanomaterial compuesto 3-D se eleva ligeramente sobre el de material compuesto de línea de base 2-D aproximadamente 12-30%. Este resultado refuerza adicionalmente los resultados de ensayos en plano demostrando que el módulo elástico del nanomaterial compuesto 3-D es modestamente mayor que el módulo elástico del material compuesto de línea de base 2-D.

Ejemplos 9-10

Amortiguación mecánica

Los ejemplos 9-10 ilustran el efecto de CNT a través del grosor sobre las propiedades de amortiguación mecánica de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D. La amortiguación mecánica es la disipación de energía vibracional bajo carga cíclica. Mayor amortiguación en una estructura puede por lo tanto reducir la amplitud de las vibraciones impuestas por una carga aplicada, mejorando la resistencia a la fatiga de un sistema. El hecho de que los CNT experimenten deformaciones de alta frecuencia los cualifica como potentes candidatos para aplicaciones de amortiguación estructural.

Se midieron las frecuencias naturales y amortiguaciones del nanomaterial compuesto 3-D 100 y se compararon con las de sus equivalentes de material compuesto 2-D. Los especímenes 800 de ensayo de amortiguación generalmente son barras rectangulares que se fijan en su sitio por un extremo, como se muestra en la Figura 8A. Los especímenes 800 de amortiguación poseen longitud, L, anchura, W, y grosor, T, de aproximadamente 21,65 mm x 1,25 mm x 25,4 mm, respectivamente. El extremo libre del espécimen 800 de amortiguación se desplaza inicialmente a una distancia predeterminada y luego se suelta, produciéndose vibración libre del espécimen 800 de amortiguación. El desplazamiento del extremo libre del espécimen 800 de amortiguación se monitoriza mediante un sensor 802 de desplazamiento de láser, se registra mediante un controlador 804 de desplazamiento de láser, y se transforma en dominio de frecuencias con un analizador 806 dinámico de señal.

En la Figura 7B se ilustra una curva amplitud-frecuencia vibracional ejemplificadora. A partir de esta curva, se calculan una frecuencia de vibración natural, f_n , y una relación de amortiguación, ζ , usando las ecuaciones 3 y 4.

$$\zeta = \frac{f_2 - f_1}{2f_m} = \frac{\Delta f}{2f_m} \quad (3) \quad f_n = \frac{1}{\sqrt{1 - 2\zeta^2}} f_m \quad (4)$$

donde f_m es la frecuencia a la que la amplitud vibracional medida (A) es máxima, f_1 y f_2 son las dos frecuencias a las que la amplitud es 0,707 veces su máximo, y Δf es la diferencia entre f_2 y f_1 , también denominada ancho de banda a la mitad de potencia. Si $\zeta \ll 1$, entonces $f_n \approx f_m$. El factor de amortiguación, C, se puede calcular usando la ecuación (5)

$$C = (4\pi M)(f_n \zeta) \quad (5)$$

La relación de amortiguación representa la relación de la amortiguación real, C , a una amortiguación crítica, C_c , que puede prevenir la vibración, incluso a frecuencia resonante. Por lo tanto, cuanto más cercano a 1 esté el factor de amortiguación, más alto es el grado de amortiguación que posee una estructura. Los resultados medios de los tres ensayos se reseñan a continuación en la Tabla 3.

TABLA 3

Propiedades de amortiguación mecánica de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D

Ejemplo	Materiales	f_m (Hz)	ζ ($\times 10^{-3}$)	f_n (Hz)	Amortiguación normalizada. $\frac{C}{(4pM)} = \zeta f_n$
3C	Materiales compuestos de línea de base 2-D	753,8	9,5	753,9	7,162
4	Nanomateriales compuestos 3-D	598,2	73,1 (770%)	601,4	43,963 (613%)

Según se ilustra en la Tabla 3, la adición de los nanotubos a través del grosor al nanomaterial compuesto 3-D proporciona amortiguación mecánica aumentada significativamente sobre el material compuesto de línea de base 2-D. En particular, el nanomaterial compuesto 3-D proporciona un aumento a más de siete veces en la relación de amortiguación, desde 0,0095 a 0,0731, y un aumento a más de seis veces en el factor de amortiguación normalizado. Estos resultados ilustran los beneficios de usar el nanomaterial compuesto 3-D en aplicaciones en las que se desea amortiguación estructural.

Ejemplos 11-12

Conductividad térmica

Los ejemplos 11-12 ilustran el efecto de CNT sobre la conductividad térmica a través del grosor de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D. La conductividad térmica, K , es una propiedad del material que proporciona una medida de la velocidad a la que se transfiere el calor por conducción a través del material. Para conducción unidimensional, en estado estacionario, en una muestra 900 de ensayo de conductividad térmica con un área de sección transversal aproximadamente constante, Figura 9A, la conductividad térmica se puede determinar a partir de la ecuación 6:

$$K = \left(\frac{Q}{A} \right) \left(\frac{\Delta T}{\Delta L} \right) \quad (6)$$

donde Q es la cantidad de calor que pasa a través de una sección transversal, A , de la muestra 900 de ensayo, dando lugar a una diferencia de temperatura, $\Delta T = T_1 - T_2$, sobre una distancia ΔL .

El ensayo se efectúa usando Unithem® Modelo 2022, Sistema de Medición de Conductividad Térmica de Anter Corporation en conformidad con la norma ASTM E 1530, "Guarded Heat Flow Meter Test Method". Durante el ensayo, la muestra se mantiene bajo una carga de compresión uniforme entre dos superficies pulidas (que no se muestran), cada una a una temperatura diferente, en las que la superficie inferior es parte de un transductor de flujo de calor calibrado. El calor, Q , fluye desde la superficie superior, a través de la muestra, a la superficie inferior, estableciendo un gradiente axial de temperatura en la muestra. Después de alcanzar el equilibrio térmico, se mide ΔT a lo ancho de la muestra 900 con sensores de temperatura en las capas de las superficies de metal altamente conductoras sobre uno y otro lado de la muestra 900 y se mide el flujo de calor con el transductor de flujo de calor. El gradiente de temperatura, ΔT , el grosor de la muestra, ΔL , y el área de la sección transversal de la muestra, A , se usan entonces para calcular la conductividad térmica a partir de la ecuación 6.

La Figura 9B, ilustra la conductividad térmica de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D a temperaturas de aproximadamente 8, 75, y 125°C. Los datos demuestran mejoras coherentes en la

ES 2 334 165 T3

conductividad térmica del nanomaterial compuesto 3-D comparado con el material compuesto de línea de base 2-D sobre el intervalo completo de temperaturas probadas, desde aproximadamente 30% o más a temperaturas alrededor de 10°C a aproximadamente 50% o más a temperaturas de aproximadamente 125°C.

Ejemplos 13-14

Expansión térmica

Los ejemplos 13-14 ilustran el efecto de CNT sobre la expansión térmica a través del grosor de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D. El comportamiento termoelástico de los materiales compuestos desempeña un papel principal en su estabilidad dimensional y tolerancias, particularmente bajo cambios severos de temperatura. En particular, cuando el material compuesto está constreñido dimensionalmente, grandes cambios dimensionales pueden dar lugar a tensiones térmicas grandes, que a su vez pueden conducir a agrietamiento y fallo prematuro del material compuesto. Por ejemplo, baja expansión térmica es particularmente importante para estructuras que son sensibles a los cambios de forma y trabajan bajo tolerancias apretadas, tales como las que se usan en materiales de óptica espacial, por ejemplo, telescopios espaciales y antenas parabólicas.

Para caracterizar la estabilidad dimensional termoelástica a través del grosor de los especímenes de material compuesto, se mide y se compara el Coeficiente de Expansión Térmica (CTE) de los materiales compuestos de línea de base 2-D y de los nanomateriales compuestos 3-D. Las mediciones a través del grosor se hacen con un sistema de medición de interferómetro láser Michelson basado en la norma ASTM E289-04, "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Rigid Solids with Interferometry" y se realizan al vacío. Los especímenes de ensayo se calientan a aproximadamente 150°C y se mantienen a la temperatura hasta que se estabilizan sus dimensiones. Se toman las mediciones de las dimensiones del espécimen cuando la temperatura del espécimen recorre un ciclo entre las temperaturas de aproximadamente 150°C a 0°C durante al menos un ciclo completo de temperatura. Adicionalmente, el cambio de grosor del espécimen y la temperatura se registran continuamente durante los ensayos. La media de tres mediciones de CTE en cada material compuesto se presenta en la Tabla 4 a continuación.

TABLA 4

Coeficiente de Expansión Térmica de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D

Ejemplo	Tipo de Material	CTE medio sobre 0° a 150°C (p.p.m/°C)	% de cambio desde línea de base
7C	Material compuesto de línea de base 2-D	123,9 ±0,4	N/A
8	Nanomaterial compuesto 3-D	47,3 ±0,3	-62%

Los ejemplos 13-14 ilustran la estabilidad dimensional mejorada que se proporciona al material compuesto mediante reforzamiento de nanotubo a través del grosor. El CTE medio se reduce aproximadamente en 62%, desde aproximadamente 123,9 p.p.m/°C en el material compuesto de línea de base 2-D a aproximadamente 47,3 p.p.m/°C en el nanomaterial compuesto 3-D. Estos resultados indican que tener nanotubos en la dirección a través del grosor reduce significativamente el grado en el que cambian las dimensiones del nanomaterial compuesto 3-D con las variaciones de temperatura sobre el material compuesto de línea de base 2-D.

Ejemplos 15-16

Conductividad eléctrica

Los ejemplos 15-16 ilustran el efecto de CNT sobre la conductividad eléctrica a través del grosor de materiales compuestos de línea de base 2-D y nanomateriales compuestos 3-D. La conductividad eléctrica, σ , es una medida de la capacidad de un material para conducir la corriente eléctrica. Para un cuerpo de longitud, L, área de sección transversal A, y resistencia R, la conductividad eléctrica se calcula a partir de la ecuación 7:

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (7)$$

Un método de medición de dos sondas, donde se mide la resistencia eléctrica de un espécimen 1000 de ensayo de conductividad eléctrica en un cierto número de localizaciones predeterminadas del espécimen, Figura 10, para determinar su conductividad eléctrica. El ensayo se realiza puliendo las superficies superior e inferior del espécimen 1000 de ensayo y depositando capas 1002 de oro sobre localizaciones predeterminadas para formar un contacto eléctrico, según se ilustra en la Figura 10. La media de tres ensayos para cada material compuesto se reseña en la Tabla 5 a continuación.

TABLA 5

Conductividad eléctrica a través del grosor de material compuesto de línea de base 2-D y nanomaterial compuesto 3-D

Ejemplo	Tipo de Material	Conductividad (S/cm)
7C	Material compuesto de línea de base 2-D	0,075E-6
8	Nanomaterial compuesto 3-D	0,408

Según se muestra en la Tabla 5, la conductividad eléctrica media de los nanomateriales compuestos 3-D es significativamente más alta que la del material compuesto de línea de base 2-D. En particular, la conductividad eléctrica del nanomaterial compuesto 3-D fue aproximadamente 0,408 S/cm, mientras que la del material compuesto de línea de base 2-D fue aproximadamente 0,075e-6 S/cm, un aumento de más de un millón de veces. En otras palabras, el material compuesto de línea de base 2-D es sustancialmente no conductor a través del grosor pero el nanomaterial compuesto 3-D es sustancialmente conductor. Estos resultados demuestran la influencia beneficiosa, significativa que los CNT pueden ejercer sobre la conductividad a través del grosor en los nanomateriales compuestos 3-D.

La conductividad eléctrica relativamente alta del nanomaterial compuesto 3-D en la dirección a través del grosor expande adicionalmente la capacidad del nanomaterial compuesto. En una realización, se puede configurar el nanomaterial compuesto 3-D para que actúe como un sensor que monitoriza el desarrollo de grietas y el crecimiento de grietas en los nanomateriales compuestos 3-D, proporcionando una medida relativa de la "salud" del nanomaterial compuesto. En realizaciones de nanomateriales compuestos con capacidad de monitorizar la salud se enganchan conexiones eléctricas a lo largo del material compuesto con entalladuras, tales como especímenes DCB y ENF anteriormente descritos con respecto a la Figura 5. Se cargan los especímenes y se mide el crecimiento de grietas resultante usando cualquier combinación de técnicas ópticas, mecánicas, y de calibración de grietas como se entienden generalmente en la técnica para cargas de DCB y ENF. La medición continua, concurrente de la conductividad eléctrica proporciona así la conductividad eléctrica como una función de crecimiento de grietas y deslaminación. Con esta calibración, se puede medir la conductividad eléctrica de nanomateriales compuestos 3-D, desplegados en campo, para determinar la magnitud de cualquier agrietamiento dentro del material compuesto.

Ventajosamente, esta capacidad de monitorizar la salud mejora significativamente la seguridad de usar los nanomateriales compuestos 3-D. La monitorización de la magnitud del agrietamiento mediante conductividad eléctrica es no-destructiva, permitiendo que los técnicos establezcan la magnitud del agrietamiento sin deteriorar ni destruir el material compuesto. Adicionalmente, monitorizar grietas de esta manera es superior a observaciones ópticas, puesto que puede detectar agrietamiento sub-superficial así como grietas finas que no son evidentes a simple vista ni a través de microscopio óptico. Aun más, se pueden desplegar en servicio nanomateriales compuestos 3-D con la monitorización de salud configurada para proporcionar mediciones en tiempo real de la magnitud del agrietamiento, permitiendo que los técnicos sustituyan nanomateriales compuestos 3-D deteriorados cuando aun están dentro de las tolerancias de seguridad.

Ejemplo 17

Modelización

El ejemplo 17 ilustra la modelización analítica y de elementos finitos del comportamiento termomecánico de CNT individuales. Los métodos analíticos y computacionales que se discuten con detalle a continuación pueden corroborar los resultados de los experimentos de los especímenes de nanomateriales compuestos discutidos en los ejemplos anteriores.

Se examina el comportamiento mecánico de CNT individuales como función de los ángulos de quiralidad, según se ilustra en las Figuras 11A-B. Se utiliza el método asintótico de homogeneización (AHM) para estudio analítico y se utiliza el análisis de elementos finitos (FEA) como aproximación numérica. Se examina el comportamiento termomecánico de CNT individuales. Se considera una celda de periodicidad de la hoja de grafeno que forma SWNT, según se ilustra en la Figura 11A.

Usando AHM, se deriva una fórmula de trabajo simple para corroborar las propiedades elásticas y termoelásticas efectivas completas de un nanotubo de pared sencilla (Kalamkarov, "Mechanical Properties Modeling of Carbon Single-Walled Nanotubes Filled with Matrix", J. of Comp. Mater, aceptado para publicación (2005, en prensa)). Sobre la base de estos resultados, se infiere que el módulo de Young de un nanotubo de pared sencilla aumenta sustancialmente con la disminución del radio del tubo y el aumento efectivo del grosor de pared del tubo, según se ilustra en la ecuación 8 a continuación:

$$E_{SWNT} = \frac{\pi}{6\sqrt{3}} \left(\frac{\delta E}{l} \right) \quad (8)$$

donde δ , l , y E representan diámetro, longitud y módulo de Young de enlaces C-C, respectivamente, que forman la celda de periodicidad (Figura 11A). Los resultados de esta modelización analítica se comparan con los obtenidos a partir de la modelización de elementos finitos y se consigue excelente concordancia (Ghasemi-Nejhad y Askari, "Mechanical Properties Modeling of Carbon Single-Walled Nanotubes: A Finite Element Method", J. Comput. and Theor. Nanosci. 2, 298-318 (2005).

También se ha examinado la dependencia de la quiralidad del rendimiento termomecánico de CNT usando ambos AHM y FEA, según se discute en Veedu y col., "Chirality Dependence of Carbon Single-Walled Nanotube. Material properties: Axial Young's Modulus", J. Nanosci. & Nanotech. (aceptado para publicación, 2005) y Askari y col., "Chirality Dependence of Carbon Single-Walled Nanotube. Material properties: Axial Coefficient of Thermal Expansion", J. Nanosci. & Nanotech. (aceptado para publicación, 2005). Los resultados de esta investigación se ilustran en la Figura 11B. Sobre la base de estos resultados, se determina que AHM predice sustancialmente no dependencia de quiralidad en el módulo de Young axial de un SWNT de carbono. Este resultado se puede atribuir a la técnica de homogeneización y promediado del volumen que se ha aplicado en este método, sin embargo, el modelo tendrá mucho éxito en el desarrollo de dependencias de parámetros estructurales del módulo. El análisis de elementos finitos de redes de carbono con diferentes estructuras tales como estructuras en zigzag, sillón y quiral, predice ligera dependencia del módulo de Young axial de SWNT de su ángulo de quiralidad (Figura 11B). El análisis de elementos predice adicionalmente que el SWNT en zigzag tiene el módulo axial más alto y el nanotubo en sillón tiene el módulo más bajo. El SWNT de quiral se sitúa entre estos dos límites, con tendencia a la disminución en el módulo con la creciente quiralidad desde las configuraciones en zigzag a las de sillón.

Ventajosamente, estos resultados permiten la predicción de las propiedades efectivas de nanomateriales compuestos 3-D. Aun más, se pueden predecir los efectos de la fuerza de adhesión de la interfaz CNT-fibra sobre las propiedades de los nanomateriales compuestos 3-D.

Ejemplos 18-19

45 Telas de fibra revestida de SiC

Los ejemplos 18 y 19 investigan los efectos de revestimientos de SiC sobre telas de fibra que no es de SiC que se usan como sustratos para crecimiento de CNT por CVD. Se realiza crecimiento de CNT tanto sobre telas de fibra de vidrio no revestidas como telas de fibra de vidrio revestidas y se examina para evaluar la influencia del revestimiento de SiC sobre el crecimiento.

Los revestimientos de SiC se proporcionan a través del uso de un polímero pre-cerámico. Los polímeros pre-cerámicos pueden estar constituidos por un polímero órgano-metálico que, después de una etapa de pirólisis, se transforma en materiales cerámicos. Por ejemplo, la familia de KiON CERASET® de polímeros pre-cerámicos son composiciones líquidas que pueden proporcionar SiC, SiN, y carbóxido de silicio, dependiendo del ambiente gaseoso y de los parámetros empleados durante la pirólisis. En los siguientes ejemplos, se revisten telas de fibra de carbono con una capa de KiON CERASET® y se pirolizan en un ambiente inerte de nitrógeno para proporcionar un revestimiento de SiC aproximadamente sobre la superficie de las telas de fibra de carbono. En una realización, el diámetro de los filamentos dentro de la tela de fibra es aproximadamente 16 micrómetros, y el grosor del revestimiento de SiC es del orden del diámetro de la fibra, dentro del intervalo de aproximadamente 10 a 20 micrómetros.

El revestimiento de SiC se proporciona sobre telas de fibra de carbono de la siguiente manera. En una primera etapa, se aplica la composición de polímero a las telas de fibra. Se prepara una composición de polímero pre-cerámico mezclando KiON CERASET® aproximadamente con 2% en peso de peróxido de dicumilo, un iniciador de radicales libres, sobre la base del peso total de la composición. Mientras tanto, las telas de fibra de carbono se extienden sobre una superficie de operación, por ejemplo, una placa de aluminio. Después de la preparación de la composición, se aplica la composición a las telas de fibra a brocha, lo que proporciona control sobre la uniformidad, humectación

y grosor del revestimiento sobre las telas de fibra tejida. Sin embargo, se puede entender que también se pueden utilizar métodos de revestimiento alternativos conocidos en la técnica, que incluyen pero no se limitan a pulverización e inmersión, para revestir las telas de fibra con la composición pre-cerámica en realizaciones alternativas.

En una segunda etapa, el polímero pre-cerámico se convierte en material cerámico a través de operaciones de curado y pirólisis. Según se describe a continuación, el material cerámico formado comprende SiC, aunque se puede entender que el polímero pre-cerámico puede ser pirolizado para producir otros materiales cerámicos modificando el procedimiento que se discute a continuación según se entiende por los expertos en la técnica. La superficie de operación que contiene las telas de fibra de carbono tratadas se coloca dentro de una estufa de convección mecánica y se somete a una operación de curado según el ciclo de curado del fabricante. En la Figura 12A se ilustra una realización de una operación de curado de este tipo, que se realiza bajo presión aproximadamente atmosférica. En una primera etapa del curado, se calientan las telas tratadas desde aproximadamente temperatura ambiente (22°C) a una temperatura objetivo de aproximadamente 200°C. El calentamiento se realiza durante un período de aproximadamente una hora a una velocidad de calentamiento constante de aproximadamente 2,9°C/min aproximadamente a presión atmosférica. Tras alcanzar la temperatura objetivo de aproximadamente 200°C, se mantiene esta temperatura durante aproximadamente una hora. Después del tratamiento térmico a la temperatura objetivo, se enfrían las telas de fibra desde aproximadamente 200°C a aproximadamente 75°C a una velocidad de aproximadamente 2,1°C/min durante aproximadamente una hora. Posteriormente, se apaga la estufa para dejar que se enfríe la tela de fibra aproximadamente a temperatura ambiente por convección natural. Este curado convierte sustancialmente la composición de polímero pre-cerámico en un polímero sólido, reticulado, a través de un mecanismo de reticulación de vinilo.

Después del proceso de curado, se pirolizan las telas de fibra de carbono para convertir el polímero reticulado en SiC. Se retiran las telas de fibra de carbono de la estufa de convección y se colocan dentro de un horno tubular que contiene ambiente de nitrógeno en el que fluye el nitrógeno a una velocidad de aproximadamente 150 cc/min. El tratamiento térmico de pirólisis se ilustra en la Figura 12B. Las muestras de tela de fibra se calientan desde aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 100°C a una velocidad de calentamiento de aproximadamente 2°C/min, se mantienen a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 2 horas, se calientan desde aproximadamente 100°C a aproximadamente 700°C a una velocidad de aproximadamente 10°C/min, se mantienen a aproximadamente 700°C durante aproximadamente una hora, se calientan desde aproximadamente 700°C a aproximadamente 1000°C a una velocidad de aproximadamente 5°C/min, se mantienen a aproximadamente 1000°C durante aproximadamente una hora. Se deja entonces que se enfríe el horno desde aproximadamente 1000°C a aproximadamente 250°C a una velocidad de aproximadamente de 3°C/min bajo el flujo de gas de nitrógeno. Las telas de fibra se enfrían a continuación a temperatura ambiente por convección natural y se extraen del horno tubular. Después de este procedimiento, las telas de fibra de carbono poseen sobre su superficie una capa de SiC que tiene un grosor en el intervalo de aproximadamente 10-20 μ m.

Se realiza el crecimiento de CNT mediante los métodos de CVD anteriormente discutidos en telas sin revestimiento tanto de fibra de vidrio como de fibra de carbono así como en telas de fibra de carbono revestidas para evaluar la influencia del revestimiento de SiC (Figuras 13A-D y Figuras 14A-B). Las telas de fibra se colocan en un reactor tubular de cuarzo de dos etapas que tiene un diámetro interior de aproximadamente 50 mm. Una disolución de precursor que comprende aproximadamente 1 gramo de ferroceno (98%, Sigma Aldrich) disuelto aproximadamente en 100 ml de xileno (Fisher Scientific) se alimenta continuamente al reactor tubular de cuarzo de dos etapas usando una bomba de jeringa. La alimentación líquida se hace pasar a través de un tubo capilar y se precalienta a aproximadamente 180°C antes de su entrada al horno de cuarzo. A esta temperatura, la disolución de precursor que sale del capilar se vaporiza inmediatamente y es barrida a la zona de reacción del horno mediante flujo de gas de argón mezclado con aproximadamente 10% de hidrógeno. La temperatura del horno, velocidad de alimentación de ferroceno-xileno, tiempo de reacción total, y caudal de barrido de gas de argón se ajustaron aproximadamente a 770°C, aproximadamente a 0,125 cc/min, aproximadamente 1 hora, y aproximadamente 60 cc/min, respectivamente, para crecimiento de los MWCNT alineados sobre las fibras y su tela. Después del tiempo de reacción de aproximadamente 1 hora, el precalentador y el horno se dejan enfriar a temperatura ambiente en atmósfera de gas de argón que fluye.

Las Figuras 13A-B ilustran micrografías electrónicas de barrido de las telas de fibra de vidrio después de ser sometidas al proceso de crecimiento de CNT por CVD anteriormente discutido, mientras las Figuras 13C-D ilustran lo mismo para telas de fibra de carbono. Examinando las telas de fibra tanto a baja amplificación (Figura 13A, C) como a alta amplificación (Figuras 13B, D), la tela de fibra desnuda se presenta sin que se observe sustancialmente crecimiento de nanotubos. En contraposición las fibras de carbono revestidas demuestran crecimiento significativo de CNT, según se ilustra en el micrografía de arriba abajo de la Figura 14A. Similares a los CNT que han crecido sobre fibras de SiC, los CNT que han crecido sobre fibras de carbono revestidas de SiC exhiben nanotubos que cubren sustancialmente la superficie de la tela de fibra, de manera aproximadamente uniforme, dando a la fibra un aspecto grueso. Según se ilustra adicionalmente en la vista de arriba debajo de más alta amplificación de la Figura 14B, los CNT se alinean de manera similar aproximadamente perpendiculares al plano del material textil tejido 2-D. Estos resultados indican que se pueden usar telas de fibra que no es SiC revestida de SiC en lugar de telas de fibra de SiC en nanomateriales compuestos 3-D, según se ha discutido anteriormente.

Detalles adicionales respecto a las realizaciones que se proporcionan en este documento se describen en Veedu y col., "Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon nanotube forests", Nature Materials, Vol. 5, Junio 2006, cuya totalidad se incorpora a este documento por referencia.

ES 2 334 165 T3

Si bien la descripción anterior ha mostrado, descrito y apuntado las características fundamentales nuevas de las enseñanzas presentes, se entenderá que se pueden hacer diversas omisiones, sustituciones, y cambios en la forma de los aparatos que se ilustran, así como en los usos de los mismos, por los expertos en la técnica, sin apartarse del alcance de las enseñanzas presentes. Consecuentemente, el alcance de las enseñanzas presentes no se debería limitar a la discusión anterior, sino que se debería definir por las reivindicaciones que se adjuntan.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un estratificado de material compuesto reforzado tridimensionalmente, que comprende:

un material de matriz;

un reforzamiento posicionado sustancialmente dentro de la matriz que comprende una tela de fibra tejida y nanotubos de carbono que están conectados a la fibra tejida, extendiéndose hacia fuera desde una superficie definida por la tela tejida;

en el que la tela de fibra tejida comprende al menos una de fibras de SiC o fibras que tienen una capa de revestimiento de SiC sobre al menos la superficie de la tela de fibra.

2. El estratificado de material compuesto de la reivindicación 1, en el que la matriz comprende un epóxido de temperatura alta basado en diglicidil éter de bisfenol A y alquilglicidil éter, un material cerámico basado en un polímero organometálico o poliéster.

3. El estratificado de material compuesto de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente nanopartículas o nanotubos de carbono dispersos dentro de la matriz.

4. El estratificado de material compuesto de la reivindicación 1, en el que:

los nanotubos de carbono están alineados perpendiculares a la superficie de la tela de fibra;

nanotubos de carbono de láminas adyacentes están sustancialmente entrelazados mecánicamente; y

los nanotubos de carbono son nanotubos de carbono de paredes múltiples.

5. El estratificado de material compuesto de la reivindicación 1, en el que la tela de fibra tejida tiene una geometría 2-D.

6. El estratificado de material compuesto de la reivindicación 1, en el que la tela de fibra tejida comprende una tela de fibra 2-D que comprende telas de fibra de C o vidrio, y comprende adicionalmente una capa de SiC al menos sobre la superficie de la tela.

7. Un reforzamiento de material textil, que comprende:

una tela de fibra tejida; y

nanotubos de carbono conectados a la tela de fibra tejida, en los que los nanotubos se extienden hacia fuera desde la tela de fibra tejida y que permanecen orientados en la dirección hacia fuera;

en el que la tela de fibra tejida comprende al menos una de fibras de SiC o fibras que tienen una capa de revestimiento de SiC sobre al menos la superficie de la tela de fibra.

8. El reforzamiento de material textil de la reivindicación 7, que comprende adicionalmente una pluralidad de telas de fibra tejida con nanotubos de carbono conectados a las telas de fibra tejida, en el que los nanotubos se extienden perpendiculares a la superficie de las telas de fibra tejida, estando los nanotubos de telas de fibra adyacentes interconectados unos con otros.

9. El reforzamiento de material textil de la reivindicación 7, en el que la tela de fibra tejida comprende fibras de carbono o de vidrio revestidas con SiC.

10. Un procedimiento para fabricar un estratificado de material compuesto reforzado tridimensionalmente, que comprende:

proporcionar una tela de fibra tejida bidimensional que comprende al menos una de fibras de SiC o fibras que tienen una capa de revestimiento de SiC sobre al menos la superficie de la tela de fibra;

hacer que crezcan nanotubos de carbono sobre una superficie de la tela de fibra tejida de modo que se forme una preforma de fibra tridimensional;

infiltrar sustancialmente la preforma de fibra tridimensional con un material de matriz para formar una lámina de material compuesto tridimensional;

ensamblar una pluralidad de láminas de material compuesto tridimensional tales que los nanotubos estén sustancialmente posicionados entre las láminas;

ES 2 334 165 T3

someter a curado las láminas ensambladas.

11. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la tela de fibra tejida comprende telas de fibra de C o de vidrio y comprende adicionalmente una capa de SiC al menos sobre la superficie de la tela.

12. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que los nanotubos de carbono se hacen crecer mediante deposición química en fase de vapor de un nanotubo y disolución precursora de catalizador sobre la superficie de la tela de fibra tejida.

13. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que:

nanotubos de carbono se hacen crecer sobre ambos lados de la tela de fibra tejida;

los nanotubos de carbono están alineados perpendiculares a la superficie de la tela de fibra; o

los nanotubos de carbono de láminas adyacentes están sustancialmente entrelazados mecánicamente.

14. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la matriz comprende un epóxido de temperatura alta basado en diglicidil éter de bisfenol A y alquilglicidil éter, un material cerámico basado en un polímero organometálico, o poliéster.

15. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que las láminas se ensamblan mediante estratificado manual o moldeo por transferencia de resina.

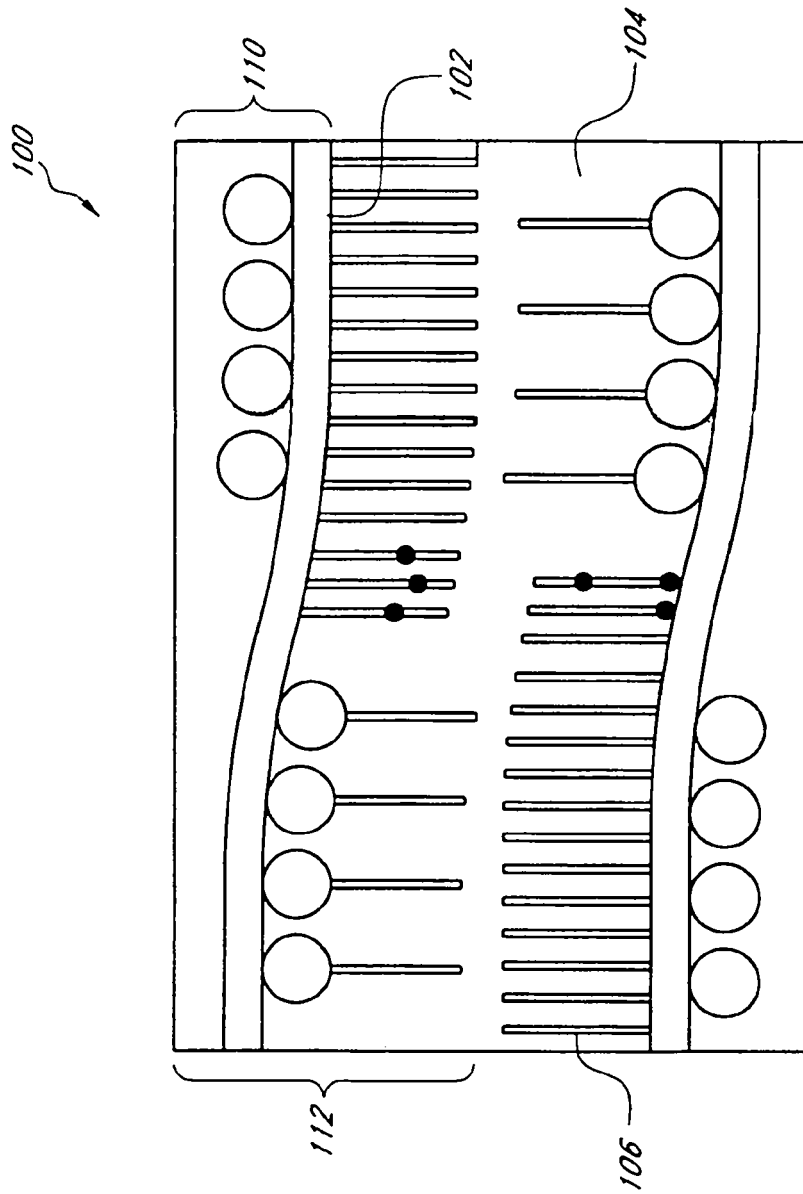
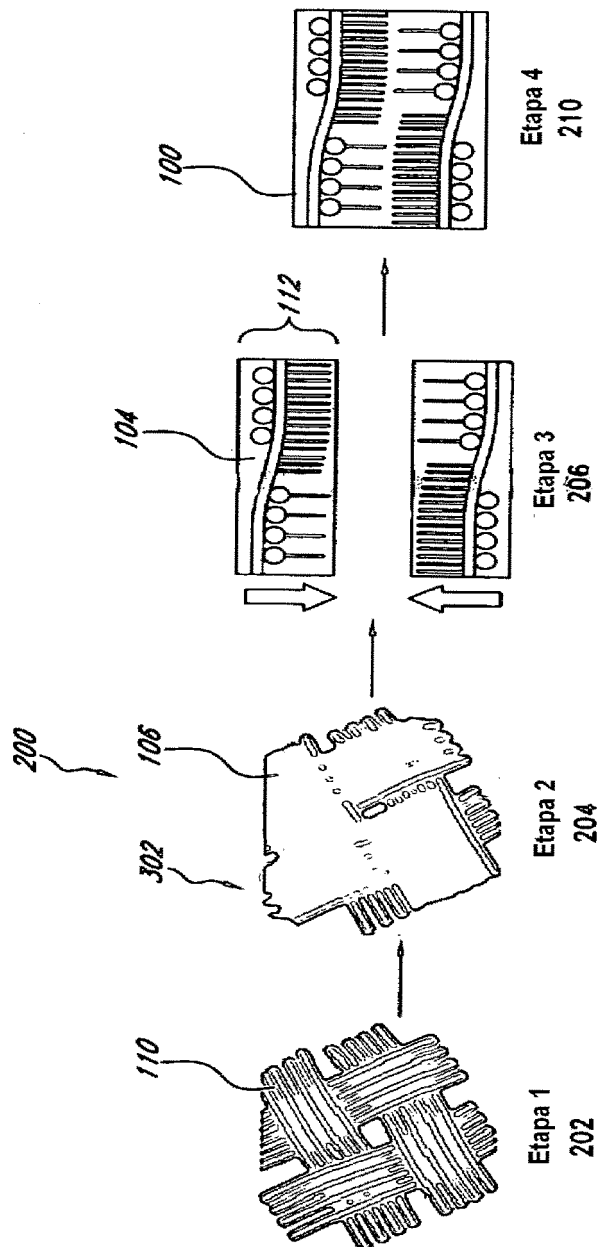


FIG. 1



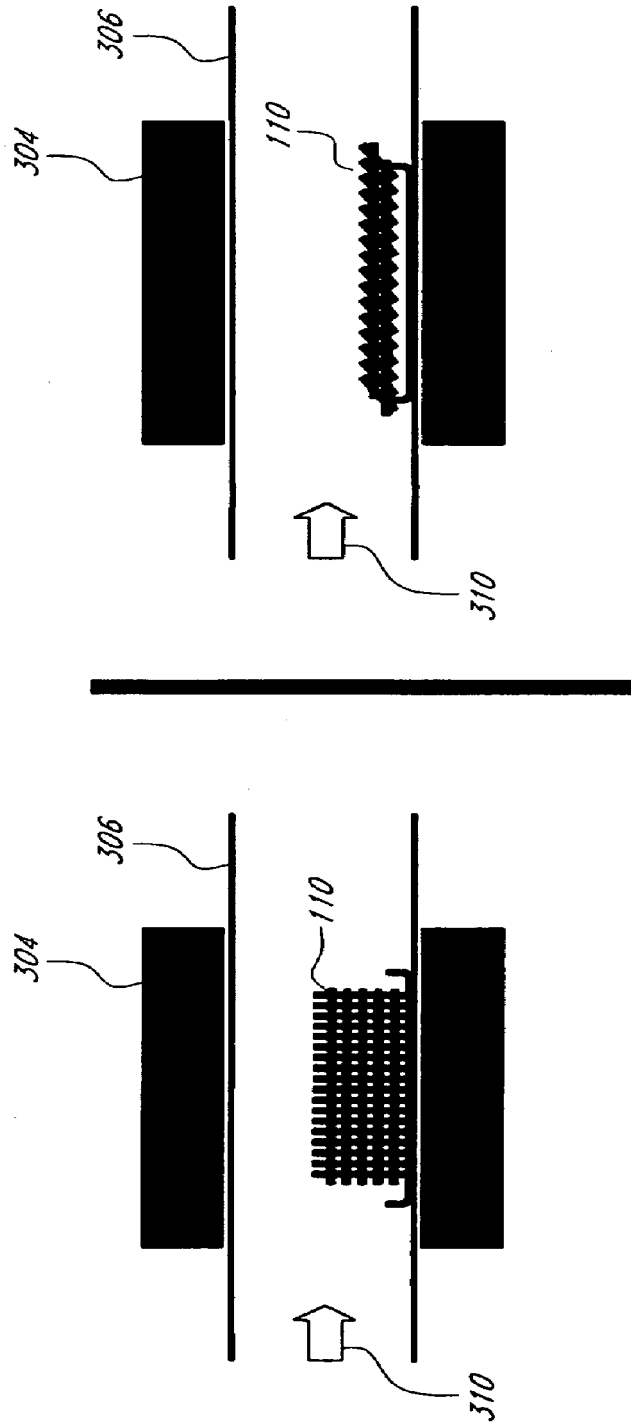


FIG. 3A

FIG. 3B

FIG. 3

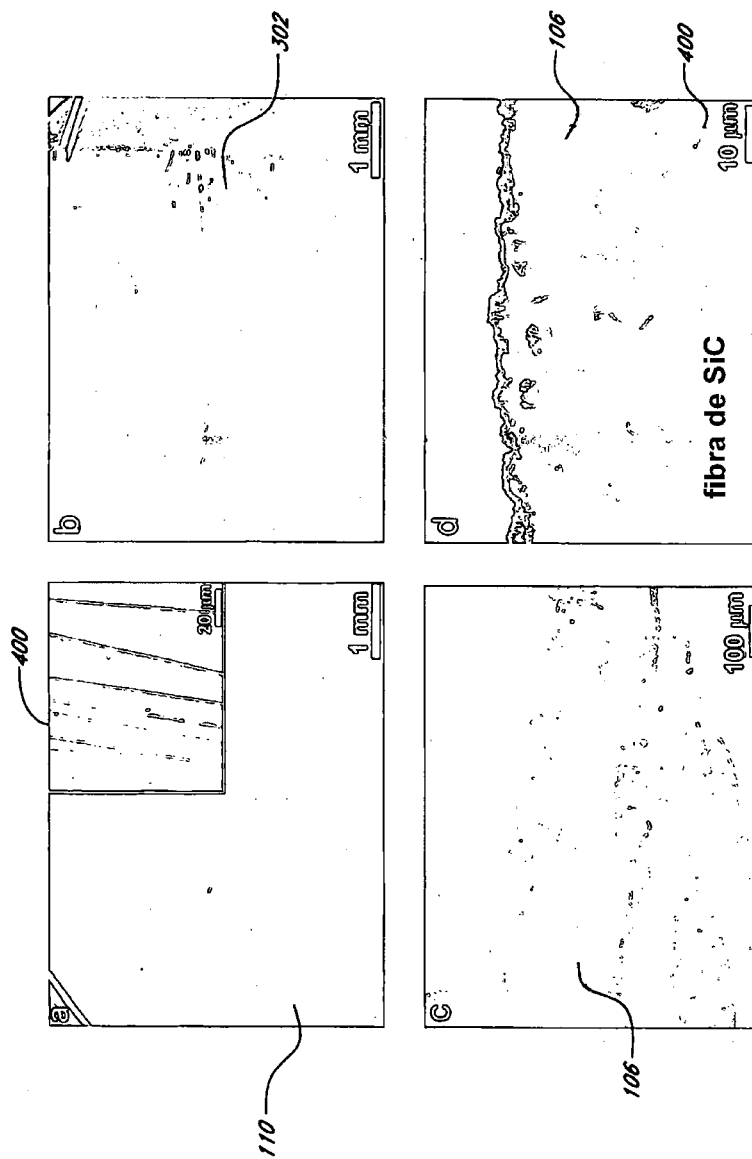


FIG. 4

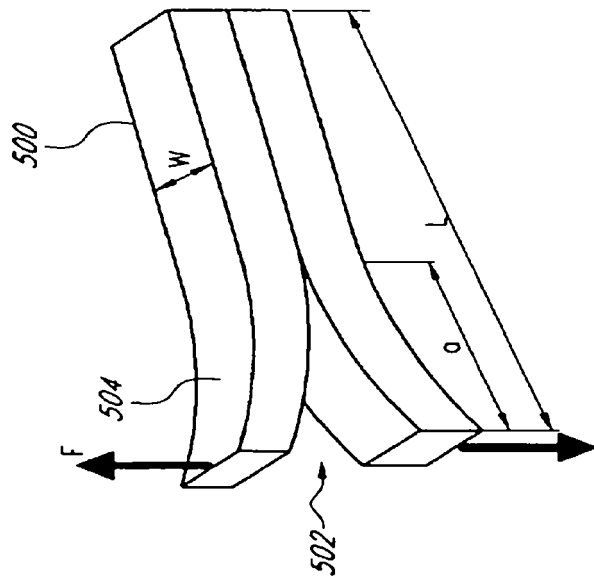


FIG. 5A

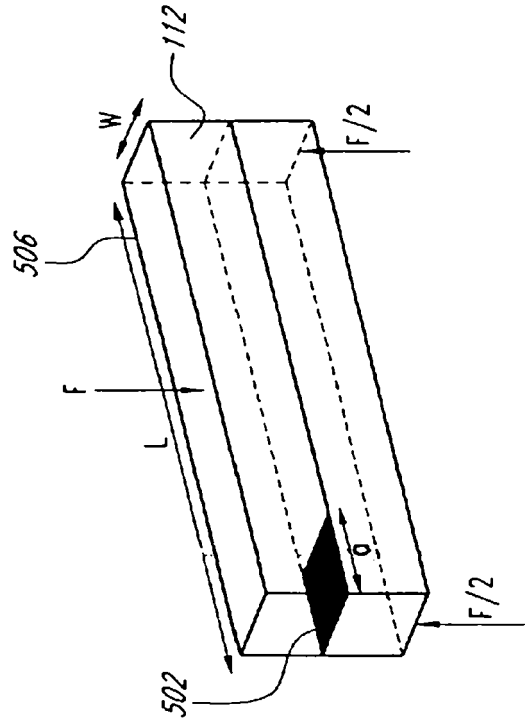


FIG. 5B

FIG. 5

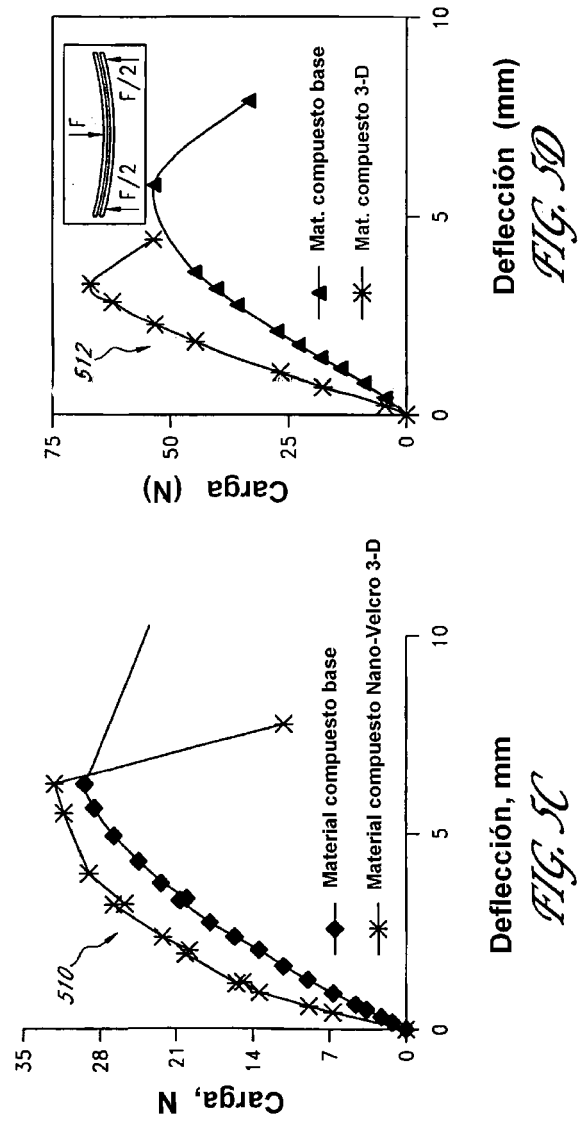


FIG. 5(cont.)

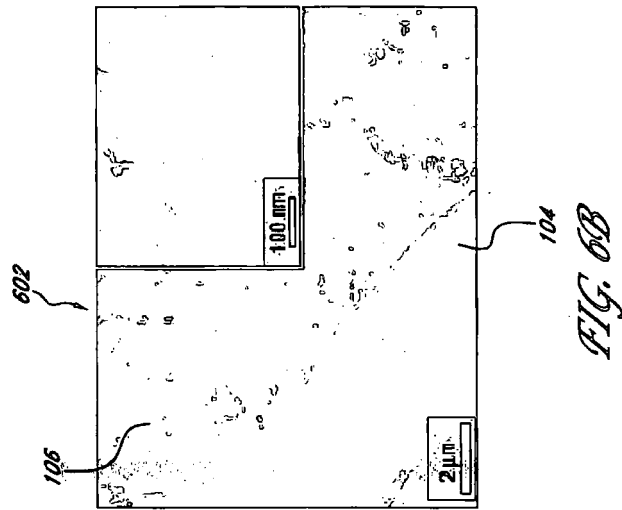


FIG. 6B

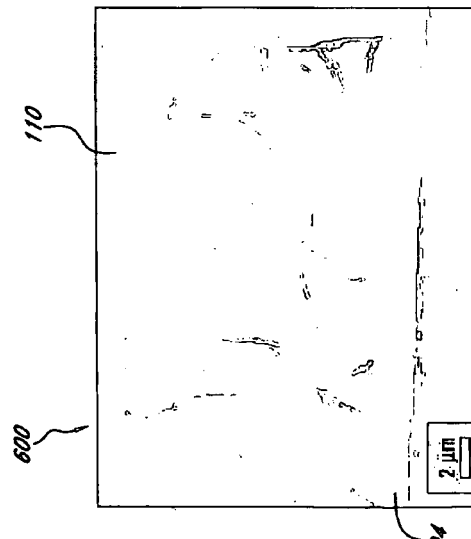


FIG. 6A

FIG. 6

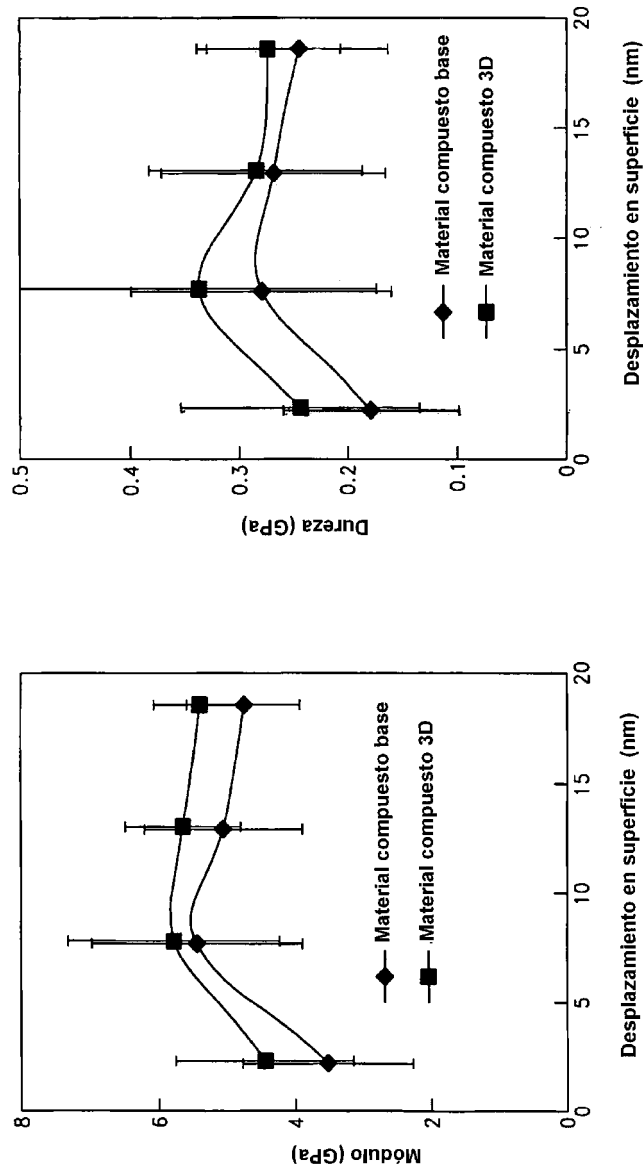


FIG. 7

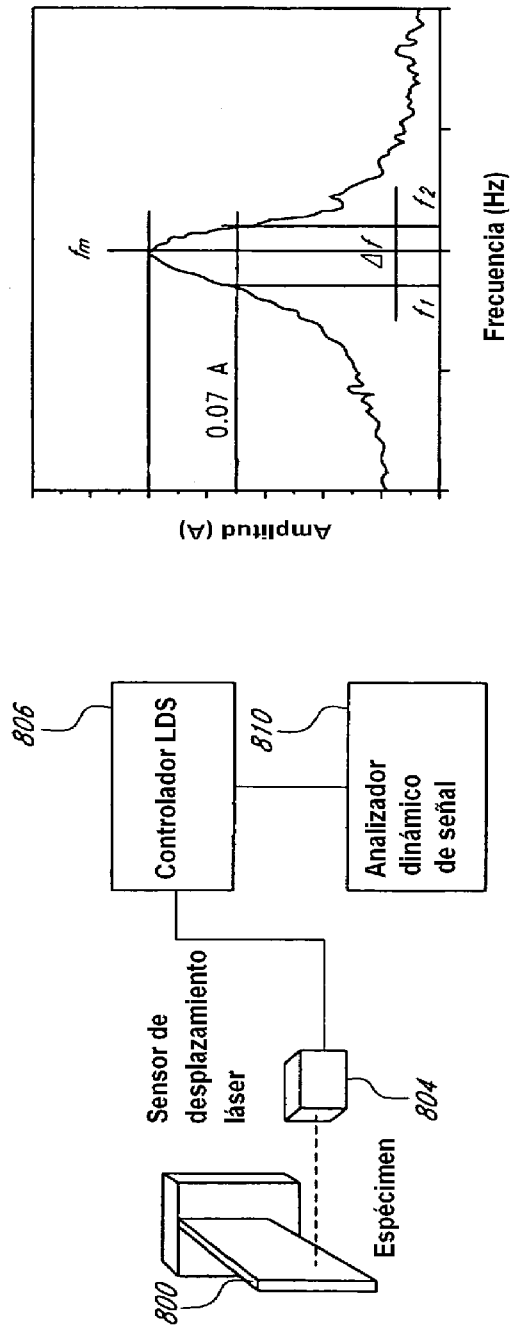


FIG. 8B

FIG. 8A

FIG. 8

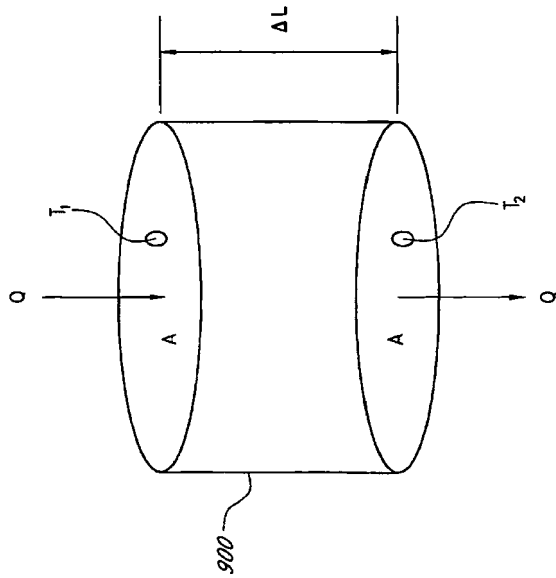


FIG. 9A

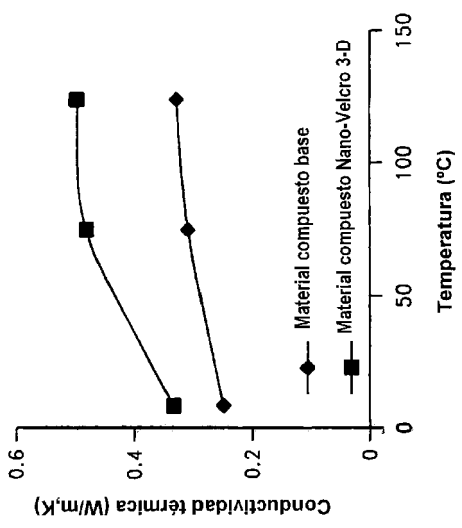


FIG. 9B

FIG. 9

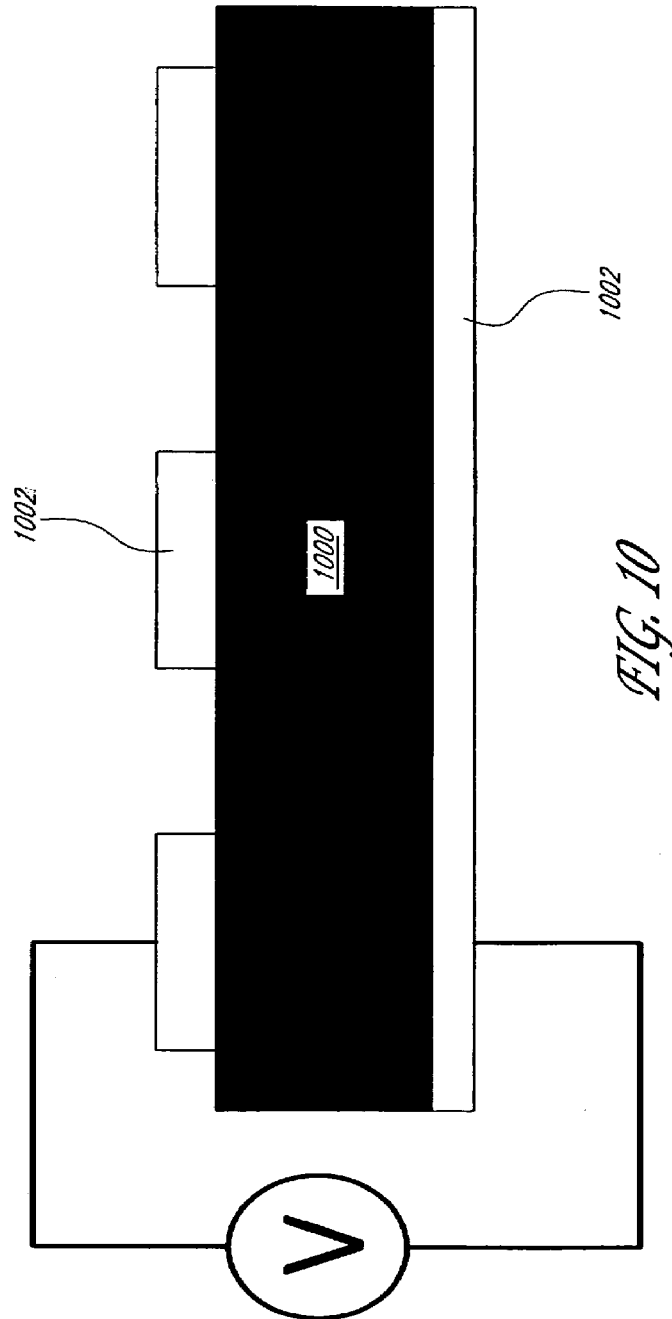


FIG. 10

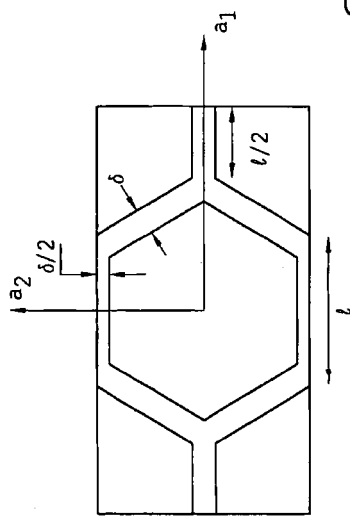


FIG. 11A

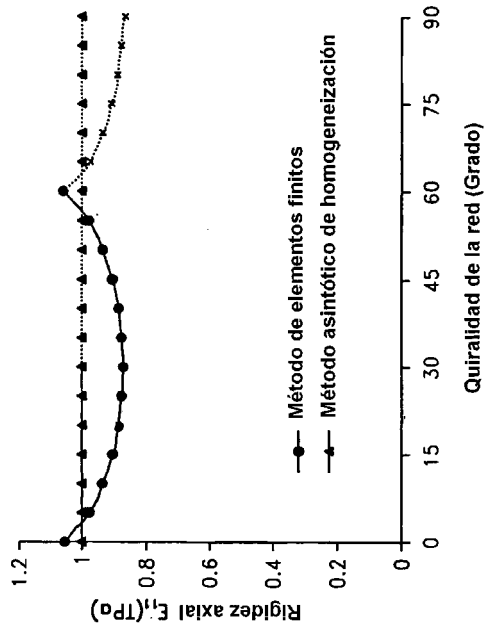
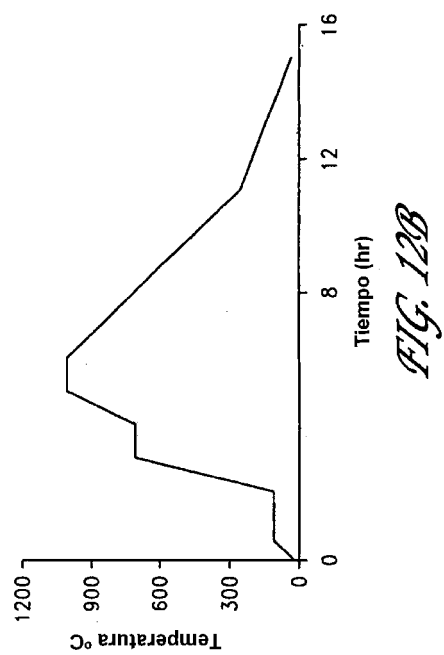
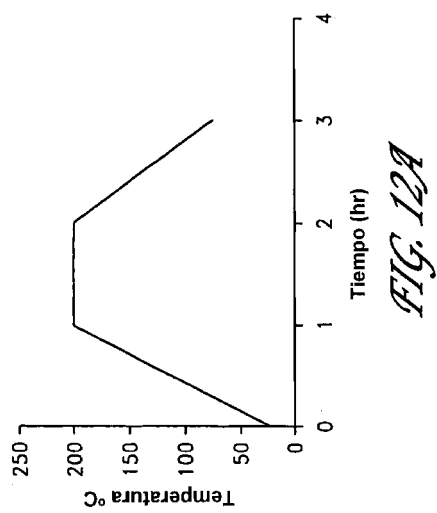


FIG. 11B



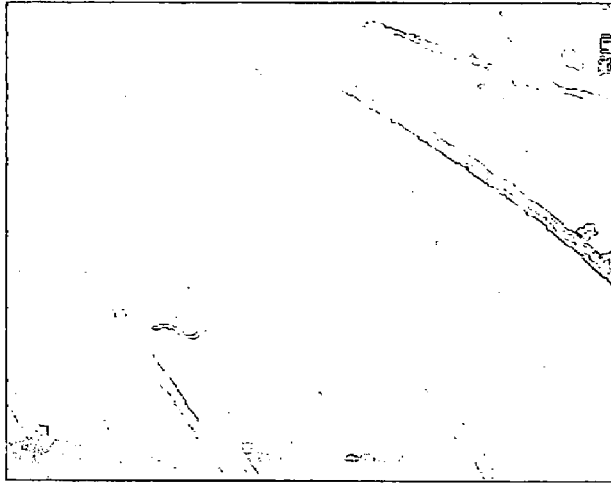


FIG. 13B

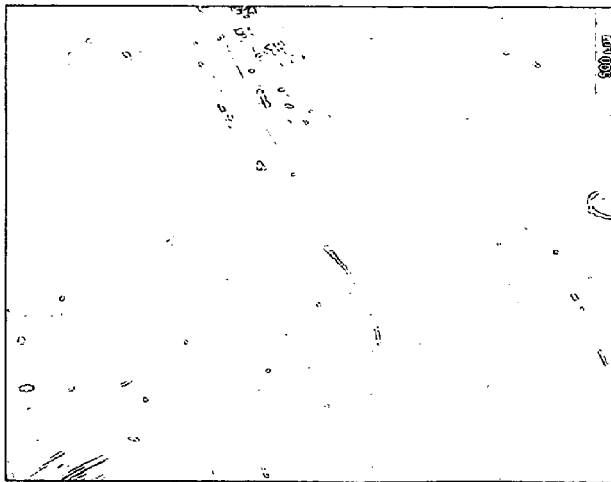


FIG. 13A

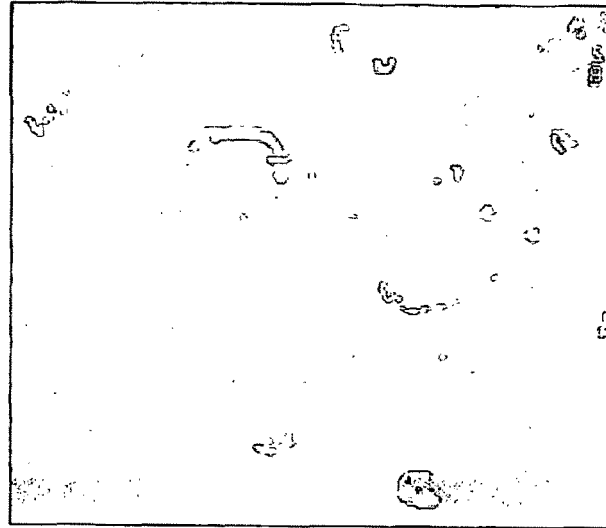


FIG. 13D

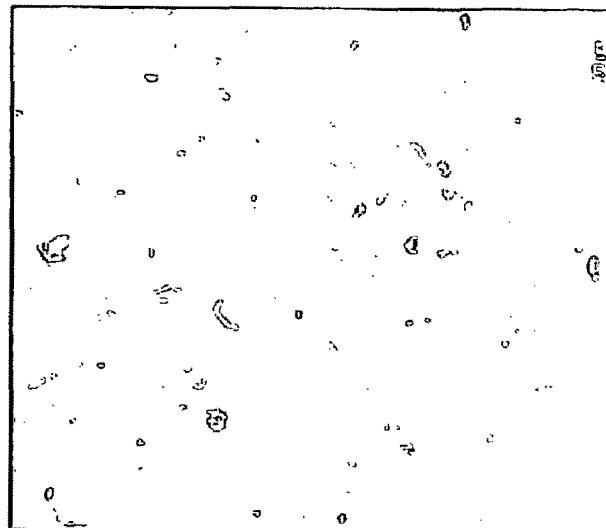


FIG. 13C

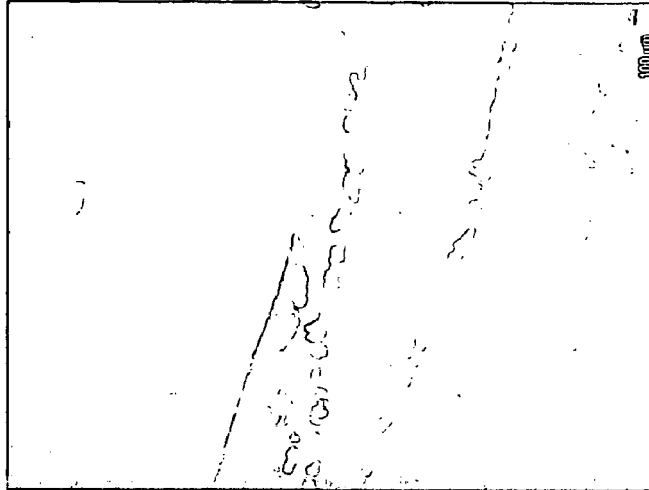


FIG. 14B

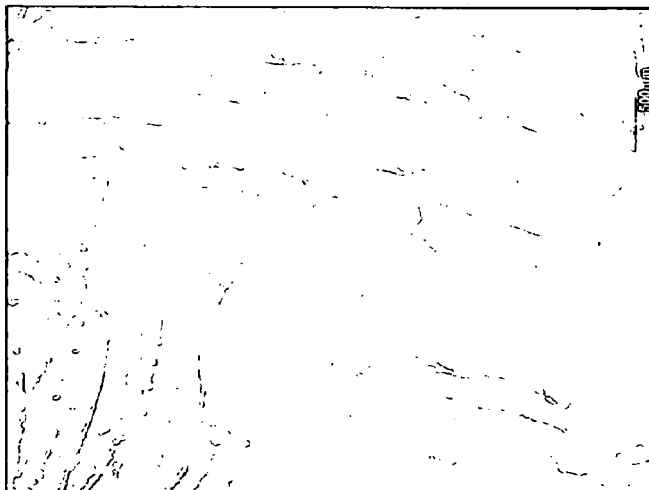


FIG. 14A