(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 422 455**

(51) Int. CI.:

C25D 5/10 (2006.01)
C25D 7/04 (2006.01)
C25D 5/08 (2006.01)
C25D 5/18 (2006.01)
C25D 15/02 (2006.01)
F41H 5/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2006 E 06801305 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 1919703**

(54) Título: **Materiales compuestos modulados de manera composicional y métodos para fabricar los mismos**

(30) Prioridad:

12.08.2005 US 707548 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.09.2013

(73) Titular/es:

MODUMETAL, LLC (100.0%)
C/O ISOTRON CORPORATION 1443 N. NORTHLAKE WAY
SEATTLE WA 98103, US

(72) Inventor/es:

WHITAKER, JOHN, D.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Materiales compuestos modulados de manera composicional y métodos para fabricar los mismos.

Solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud de Patente Provisional de EE.UU. Nº Serie (U.S.S.N.) 60/707.548, titulada "Novel Lightweight Composite Materials and Methods for Making the Same," presentada el 12 de agosto de 2.005. La descripción completa de U.S.S.N. 60/707.548 se incorpora en la presente memoria por referencia.

Campo de la descripción

La descripción se refiere en general a materiales compuestos y métodos para fabricarlos. Entre las realizaciones descritas en la presente memoria están dichos materiales y métodos para fabricar dichos materiales, incluyendo métodos para fabricar materiales modulados de manera composicional electrodepositados. Las realizaciones de los materiales descritos en la presente memoria presentan características estructurales a ponderales excepcionales.

Antecedentes

En general, las aplicaciones de los materiales avanzadas hoy en día están sometidas a entornos y tensiones, que se benefician de combinaciones inusuales de propiedades de los materiales que no pueden ser satisfechas por aleaciones de metales, piezas compactas de cerámica o materiales poliméricos sólos. Por ejemplo, en aplicaciones balísticas, se busca un material que sea ligero y así eficaz de combustible, mientras que al mismo tiempo proporcione propiedades de absorción de gran impacto para evitar la lesión o fallo mecánico a una estructura subyacente diseñada para ser golpeada por metralla o un dispositivo de explosión. En aplicaciones de aeronaves o embarcaciones, también se buscan materiales que sean fuertes, ligeros y al mismo tiempo resistentes a la corrosión. Para conseguir estas y otras combinaciones inusuales de propiedades de los materiales, se emplean materiales compuestos (es decir, un material multifase que presenta una proporción significativa de propiedades de sus dos o más fases constituyentes).

Hay muchos tipos de materiales compuestos. Por ejemplo, se conocen en general materiales compuestos reforzados con partículas, materiales compuestos reforzados con fibras y materiales compuestos estructurales o materiales compuestos estratificados. Cada tipo de material compuesto puede incluir dos o más fases, en el que una fase constituye la mayoría del material y se conoce como el material de la matriz y la segunda fase (y fases potencialmente adicionales) constituye o constituyen en menor medida el material compuesto y se puede dispersar en el material de la matriz o estratificar en el material de la matriz para formar un sándwich. La presencia de la segunda fase y fases adicionales afecta a las propiedades del material compuesto. Es decir, las propiedades del material compuesto dependen de las propiedades del material de la primera fase y la segunda fase (y fases adicionales) así como las cantidades de la fase incluida que forma el material compuesto. Así, las propiedades del material de un material compuesto se pueden adaptar para una aplicación específica por la selección de concentraciones específicas de las fases, así como potencialmente, los tamaños, formas, distribución y orientaciones de las fases incluidas.

En general, un material compuesto estructural incluye dos o más capas de material, en el que una o más de las capas puede estar constituida por un material compuesto en y de él mismo (por ej., una capa reforzada de fibras o capa reforzada de partículas). Cada capa de un material compuesto estructural proporciona una función diferente o proporciona una propiedad material específica para el material compuesto estructural. Por ejemplo, en aplicaciones balísticas una capa puede proporcionar tenacidad para despuntar o deformar de manera plástica cualquier proyectil afilado, una segunda capa puede proporcionar resistencia al impacto a fin de que absorba la energía cinética de una balística que golpee al material compuesto y una tercera capa puede proporcionar resistencia a fin de que se mantenga la integridad estructural del material compuesto incluso después de que el material compuesto haya sido golpeado por metralla o un proyectil. Típicamente, las transiciones del material entre estas capas son discontinuas. Es decir, hay un cambio abrupto en las propiedades del material por una interfase formada por dos de las capas. Se sabe que las discontinuidades conducen con frecuencia a roturas en un material compuesto. Por ejemplo, puede tener lugar rotura interlaminar a medida que una onda de esfuerzo del proyectil se desplaza por una placa de material compuesto, haciendo impacto en cada una de las interfases entre las capas.

También se sabe que las capas nanolaminadas pueden proporcionar propiedades del material mejoradas que no se pueden conseguir por sus materiales constituyentes en otras escalas de longitud. Por ejemplo, algunos sistemas multicapa bimetálicos presentan un salto anómalo en el módulo elástico a un espesor de capa de nanoescala específico, un fenómeno conocido como el efecto supermódulo. En general, se han utilizado para depositar multicapas de nanoescala, sistemas tales como pulverización catódica con magnetrón DC u otras técnicas de deposición que depositan material en la parte superior de una superficie sustancialmente plana.

Los métodos de electrodeposición y las microestructuras producidas de ese modo se describen, por ej., en los documentos de patente US 2004/031691 A1, US 2004/178076 A1, US 2004/027715 A1, US 2004/154925 A1, US-B1-6 409 907, US-A-2 642 654 y US-A-5 268 235.

Glosario y sumario

Los siguientes términos se usan en toda esta descripción.

"Material Modulado de Manera Composicional" define un material cuya composición química se puede representar por una función periódica de una o más coordenadas espaciales, tales como, por ejemplo, una dirección de crecimiento del material.

"Ciclo de Composición" define la deposición de un ciclo del material modulado de manera composicional (es decir, la deposición que corresponde a un ciclo de la función periódica).

"Electrodeposición" define un procedimiento en que la electricidad conduce a la formación de un depósito en un electrodo sumergido al menos parcialmente en un baño que incluye un componente, que forma una fase sólida en la oxidación o reducción.

"Componentes Electrodepositados" define los constituyentes de un material depositados usando electrodeposición. Componentes electrodepositados incluye iones de metal formando un sal de metal, así como partículas que se depositan en una matriz de metal formada por electrodeposición.

"Nanolaminado" define un material que incluye una pluralidad de capas adyacentes que tienen cada una un espesor menor que aproximadamente 100 nanómetros.

"Longitud de onda" define una longitud igual al espesor de un ciclo de composición.

"Onda " define una señal que varía con el tiempo.

La descripción en la presente memoria proporciona numerosas realizaciones referentes a materiales compuestos y métodos para fabricarlos. Algunas de estas realizaciones se resumen brevemente.

En general, las realizaciones en la presente memoria proporcionan materiales compuestos y métodos para fabricarlos. El material compuesto incluye un recubrimiento nanolaminado modulado de manera composicional depositado de manera eléctrica en una estructura vacía accesible, abierta, de un sustrato poroso. Como resultado de incluir un material nanolaminado dentro de la estructura vacía, los materiales compuestos pueden incluir una cantidad mayor de material nanolaminado por unidad de volumen que la que se puede conseguir por deposición de un material nanolaminado exclusivamente en una superficie bidimensional. Además, el material nanolaminado así como otro material electrodepositado para formar los materiales compuestos son modulados de manera composicional a fin de que las discontinuidades entre las capas se minimicen o incluso se eliminan de manera potencial.

En un aspecto, las realizaciones descritas en la presente descripción también se dirigen a materiales compuestos que incluyen un material sustrato que define una estructura vacía interior accesible y un material modulado de manera composicional electrodepositado dispuestos al menos parcialmente dentro de la estructura vacía accesible. El material modulado de manera composicional electrodepositado incluye al menos una porción de una pluralidad de ciclos de composición con longitudes de onda entre aproximadamente 200 nanómetros y 1 nanómetro. En algunas realizaciones, al menos una porción incluye una pluralidad de ciclos de composición con longitudes de onda entre aproximadamente 100 nanómetros y 1 nanómetro. En otras realizaciones, al menos una porción incluye una pluralidad de ciclos de composición con longitudes de onda entre aproximadamente 75 nanómetros y 10 nanómetros. En otras realizaciones, al menos una porción incluye una pluralidad de ciclos de composición con longitudes de onda entre aproximadamente 60 nanómetros y 25 nanómetros.

Dichas realizaciones pueden incluir una o más de las siguientes características. Los materiales compuestos pueden incluir longitudes de onda dentro de al menos una porción que son sustancialmente equivalentes. Es decir, un espesor de cada una de las capas dentro de al menos una porción, se pueden describir todos como que tienen una longitud de onda sustancialmente similar o equivalente. En otras realizaciones, las regiones dentro del material modulado de manera composicional electrodepositado presentan una composición que varía de manera continua, de manera que las discontinuidades se enmascaran o eliminan sustancialmente o completamente. Los materiales compuestos pueden tener propiedades estructurales mejoradas o aumentadas incluyendo una resistencia o módulo elástico mejorado por el efecto supermódulo. Además de tener regiones en las que al menos una porción de una pluralidad de ciclos de composición tiene longitudes de onda entre 200 nanómetros y 1 nanómetro, los materiales compuestos también pueden incluir una o más regiones en las que los ciclos de composición son mayores que 200 nanómetros. Es decir, el material compuesto puede incluir un material electrodepositado que incluye al menos una porción en la que el espesor de las capas depositadas es 100 nanómetros, o menos y una o más regiones en las

que el espesor del material depositado es mayor que 100 nanómetros. En algunas realizaciones, el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye al menos uno de: níquel, hierro, cobre, cobalto, oro, plata, platino y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye un material de matriz de metal y una pluralidad de partículas dispuestas dentro del material de matriz de metal. Las partículas pueden ser partículas nanoconformadas (por ej., partículas con un tamaño medio de grano de 200 nm, 100 nm, 75 nm, 50 nm, 30 nm, 20 nm, 15 nm, 10 nm, 5 nm, 4 nm 3 nm, 2 nm o 1 nm) y en algunas realizaciones, 85% o más (por ej., 87%, 89%, 90%, 93%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 100%) de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 10 nm a 100 nm. En algunas realizaciones, 85% o más de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 20 nm a 50 nm, 30 nm a 50 nm, 10 nm a 30 nm ó 1 a 10 nm. En algunas realizaciones, las partículas están formadas de partículas de carburo, partículas de alúmina, partículas de vidrio y partículas poliméricas. El material modulado de manera composicional electrodepositado, en algunas realizaciones, llena al menos el 10% de la estructura vacía interior accesible. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena al menos 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% ó 90% de la estructura vacía, interior, accesible. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena el 100% del interior accesible. El material de sustrato comprende un material consolidado, conductor, tal como una espuma o una tela.

En otro aspecto, las realizaciones de esta descripción se refieren a un material compuesto que incluye un material que define una estructura vacía interior accesible y un material modulado de manera composicional electrodepositado dispuesto al menos parcialmente dentro de la estructura vacía accesible. El material modulado de manera composicional electrodepositado incluye una primera porción y una segunda porción con un valor de dureza de Vicker al menos: 10% mayor (por ej.: 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 100%, 150%, 200%, 500% o más) que la primera porción.

Las realizaciones de este aspecto de la descripción pueden incluir una o más de las siguientes características. En algunas realizaciones, el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye al menos uno de: níquel, hierro, cobre, cobalto, oro, plata, platino y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la primera porción del material modulado de manera composicional electrodepositado incluye un material de matriz de metal y con una primera concentración de partículas y la segunda porción incluye la matriz de metal con una segunda concentración de partículas, en la que la segunda concentración de partículas es mayor que la primera concentración. Las partículas dispuestas en la matriz de metal pueden ser partículas nanoconformadas (por ej., partículas con un tamaño medio de grano de 200 nm, 100 nm, 75 nm, 50 nm, 30 nm, 20 nm, 15 nm, 10 nm, 5 nm, 4 nm 3 nm, 2 nm ó 1 nm) y en algunas realizaciones, 85% o más (por ej., 87%, 89%, 90%, 93%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 100%) de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 10 nm a 100 nm. En algunas realizaciones, 85% o más de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 20 nm a 50 nm, 30 nm a 50 nm, 10 nm a 30 nm o 1 a 10 nm. En algunas realizaciones, las partículas están formadas de partículas de carburo, partículas de alúmina, partículas de vidrio y partículas poliméricas. El material modulado de manera composicional electrodepositado, en algunas realizaciones, llena al menos el 10% de la estructura vacía interior accesible. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena al menos 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% o 90%. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena sustancialmente (es decir, todo o casi todo) el 100% de la estructura vacía interior accesible. El material de sustrato comprende un material consolidado, conductor, tal como, una espuma o una tela.

En otro aspecto, las realizaciones de la descripción se refieren a métodos para formar un material compuesto. Los métodos incluyen proporcionar una preforma con una estructura vacía interior, accesible y electrodepositar un recubrimiento nanolaminado en la estructura vacía interior accesible para formar el material compuesto.

En otro aspecto, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a métodos para formar un material compuesto usando electrodeposición. Los métodos incluyen proporcionar un baño que incluye al menos dos componentes que se pueden electrodepositar; poner en contacto una preforma porosa que incluye una estructura vacía interior, accesible, a un primer electrodo; insertar la preforma porosa en el baño; insertar un segundo electrodo en el baño; aplicar voltaje o corriente al primer electrodo con una frecuencia que varía con el tiempo. La frecuencia que varía con el tiempo cuando se aplica oscila al menos durante dos ciclos (por ej., 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 50, 100 o más) para depositar un material modulado de manera composicional dentro de la estructura vacía interior accesible de la preforma porosa.

En un aspecto más, las realizaciones descritas en la presente memoria se refieren a métodos para formar un material compuesto usando electrodeposición. Los métodos incluyen: (1) hacer fluir un fluido que incluye al menos dos componentes que se pueden electrodepositar por una preforma porosa que tiene una estructura vacía accesible a un primer caudal, estando la preforma porosa en contacto físico con un primer electrodo; (2) aplicar un voltaje o corriente entre un primer electrodo y un segundo electrodo para depositar un material al menos parcialmente dispuesto dentro de la estructura vacía, incluyendo el material al menos dos componentes que se pueden electrodepositar y (3) modular el caudal a una frecuencia dependiente del tiempo en el que la frecuencia

dependiente del tiempo oscila durante al menos dos ciclos (por ej., 2, 3, 4, 5, 10, 20, 50, 100 o más) para modular de manera composicional el material.

Las realizaciones de los métodos anteriores también pueden incluir una o más de las siguientes características opcionales. Se puede incluir una o más etapas para controlar el pH del baño y/o vigilar y/o ajustar la concentración de al menos dos componentes que se pueden electrodepositar, en los métodos descritos anteriormente. Por ejemplo, en una realización, el pH del baño se puede vigilar y ajustar durante la aplicación del voltaje o corriente al primer electrodo. De manera similar, la concentración de uno o más de al menos dos componentes que se pueden electrodepositar en el baño se puede vigilar para detectar una diferencia de un nivel de concentración predeterminado para formar el material modulado de manera composicional. En la detección de una diferencia del nivel predeterminado para cualquiera de los componentes que se pueden electrodepositar, la concentración de ese componente se puede ajustar para eliminar o disminuir la diferencia detectada. En algunas realizaciones de los métodos, la frecuencia variable en el tiempo oscila según una de: una onda triangular, una onda senoidal, una onda cuadrada, una onda de diente de sierra o cualquier combinación de las ondas anteriores. En algunas realizaciones, el caudal del baño y/o un voltaje o una corriente aplicada se modulan a una frecuencia que varía con el tiempo. El baño puede incluir cualquier metal de transición, tal como, por ejemplo, níquel, hierro, cobre, oro, plata, platino y aleaciones de estos elementos. Además, el baño puede incluir partículas, tales como, por ejemplo, partículas de alúmina, partícula de carburo de silicio, partículas de nitruro de silicio o partículas de vidrio, que llegarán a estar dispuestas dentro de una matriz de metal electrodepositado. El material modulado de manera composicional electrodepositado, en algunas realizaciones, llena al menos el 10% de la estructura vacía interior accesible. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena al menos: 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% ó 90%. En otras realizaciones, el material modulado de manera composicional llena sustancialmente el 100% de la estructura vacía interior accesible. En algunas realizaciones, el material modulado de manera composicional tiene un espesor que aumenta de manera continua por una porción (por ej., por la profundidad) del material compuesto. En algunas realizaciones, los métodos pueden incluir una etapa de depositar una capa modulada de manera composicional en una superficie exterior del material compuesto. El material de sustrato comprende un material consolidado, tal como, una espuma o una tela. El material de sustrato es conductor. En algunas realizaciones, el material de sustrato puede ser una espuma con capas que consisten en diferentes porosidades.

En otro aspecto, las realizaciones de la descripción incluyen un método para formar un componente, tal como, por ejemplo, un panel para un vehículo, un armazón para un artículo de deporte o un panel del cuerpo o placa para un traje de blindaje. El método incluye estampar una preforma porosa con una estructura vacía interior accesible en una conformación predeterminada para formar un objeto y electrodepositar un recubrimiento nanolaminado para llenar al menos una porción de la estructura vacía interior accesible del objeto para formar el componente. El recubrimiento nanolaminado se puede conformar usando cualquier método de electrodeposición, incluyendo los métodos descritos en la presente memoria. En algunas realizaciones, electrodepositar el recubrimiento nanolaminado incluye aplicar un voltaje o una corriente con una frecuencia que varía con el tiempo a un electrodo sumergido en un fluido que contiene componentes que se pueden electrodepositar. En algunas realizaciones, electrodepositar el recubrimiento nanolaminado incluye modular un caudal de un fluido que incluye componentes que se pueden electrodepositar por la estructura de vacíos interior accesible a una frecuencia dependiente del tiempo.

En general, el material compuesto y los métodos para formar el material compuesto descrito anteriormente pueden incluir una o más de las siguientes ventajas. En algunas realizaciones, los materiales compuestos descritos en la presente memoria son ligeros pero también estructuralmente fuertes y suenan de manera que los materiales compuestos se pueden usar en aplicaciones balísticas (por ej., paneles de chaleco antibalas o paneles de tanque), en aplicaciones de protección para automóviles, embarcaciones o aeronaves (por ej., paneles de puertas de automóviles, cascos de carreras y partes del cuerpo de barcos, aviones y helicópteros) y en aplicaciones de equipo deportivo (por ej., mangos de los palos de golf y armazones de las raquetas de tenis). Los materiales compuestos se pueden usar junto con otros tipos de aplicaciones balísticas o estructurales, conocidas ahora o desarrolladas después de esta descripción. Debido a la estructura vacía accesible, abierta, del sustrato poroso previa a la deposición del material modulado de manera composicional electrodepositado, el material compuesto puede incluir una cantidad mayor por unidad de volumen de material del material electrodepositado que los materiales compuestos convencionales, que incluyen depósitos exclusivamente a lo largo de una superficie plana bidimensional. Como resultado, el material compuesto según las características descritas anteriormente se puede adaptar para aplicaciones en que sea ventajoso para las propiedades del material del material modulado de manera composicional electrodepositado para dominar o para proporcionar un mayor impacto sobre las propiedades del material totales del material compuesto. El material modulado de manera composicional se puede depositar fácilmente usando técnicas de electrodeposición. Las técnicas de electrodeposición descritas en esta solicitud se pueden usar para controlar y modular la composición del material depositado dentro de la estructura vacía. Por otra parte, las técnicas de electrodeposición son fácilmente escalables para técnicas de fabricación comerciales y no implican equipo relativamente caro, tal como, por ejemplo, aparato de pulverización de cc del magnetrón o implican tratamiento en entornos extremos, tales como gases tóxicos y condiciones atmosféricas de vacío. Así, los métodos descritos en la presente memoria pueden proporcionar un coste relativamente bajo, medios eficaces de producción de un material compuesto avanzado estructuralmente, ligero.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos, los caracteres como referencia se refieren en general a las mismas partes por todas las diferentes vistas. También, los dibujos no están necesariamente a escala, poniéndose énfasis en su lugar en la ilustración de los principios de la descripción.

La FIG. 1A es una ilustración de una vista transversal de un material compuesto. Este material compuesto incluye un lecho de partículas conductoras sinterizadas de manera electroquímica junto con un material electrodepositado modulado de manera composicional.

La FIG. 1B es una ilustración de una vista transversal a escala ampliada del material electrodepositado modulado de manera composicional de la FIG. 1A.

La FIG. 2 es otra ilustración de una vista transversal de un material compuesto según otra realización de la presente descripción. Este material compuesto incluye un sustrato poroso consolidado con un material electrodepositado modulado de manera composicional que llena al menos una porción de una estructura vacía, accesible, abierta, del sustrato poroso.

La FIG. 3 es una ilustración de una vista transversal del material electrodepositado modulado de manera composicional de la FIG. 2 a lo largo de uno de los vacíos.

La FIG. 4 es una ilustración de una celda de electrodeposición que incluye un electrodo de trabajo unido a un sustrato poroso.

Las FIGs. 5A, 5B, 5C, 5D y 5E son gráficos que muestran condiciones de electrodeposición y mapas de composición resultantes para las condiciones de deposición. La FIG. 5A es una representación gráfica de frecuencia aplicada a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica frente al tiempo. La FIG. 5B es una representación gráfica de amplitud aplicada a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica frente al tiempo. La FIG. 5C es una representación gráfica de densidad de corriente aplicada a un electrodo de trabajo en una celda electroquímica frente al tiempo. La FIG. 5D es un mapa de composición de depósitos resultantes previstos correspondiente a la densidad de corriente aplicada dada en la FIG. 5C (es decir, un ciclo de modulación de frecuencia de deposición). La FIG. 5E es un mapa de composición previsto correspondiente a la aplicación de diez ciclos de modulación de frecuencia de deposición.

La FIG. 6A es un gráfico que muestra una onda de contenido en hierro en un recubrimiento electrodepositado modulado de manera composicional de níquel-hierro y la FIG. 6B es el correspondiente mapa de composición.

Las FIGS. 7A-7C son ilustraciones de vistas transversales de diversas realizaciones de materiales compuestos según la presente descripción. La FIG. 7A es una ilustración de un material compuesto que incluye un lecho de partículas infundidas de manera electroquímica con una distribución de partículas que aumenta gradualmente desde las superficies exteriores del material compuesto al centro del material compuesto. Las FIGs. 7B y 7C son otras ilustraciones de un material compuesto que incluye un lecho de partículas infundido de manera electroquímica. En la FIG. 7B las partículas tienen una distribución de tamaño repetida. En la FIG. 7C las partículas tienen una distribución graduada.

Las FIGs. 8A y 8B son ilustraciones de dos realizaciones separadas de un material modulado de manera composicional dentro de la estructura vacía entre cuatro partículas.

La FIG. 9 es una ilustración de una vista transversal de una realización de un material compuesto que incluye una capa de taponamiento nanoestructurada depositada en una superficie exterior de un sustrato poroso.

La FIG. 10 es una ilustración de una vista transversal de una realización de un sustrato poroso conductor, consolidado, con un llenado adaptado de un recubrimiento electrodepositado modulado de manera composicional dispuesto dentro de su estructura vacía accesible. Las condiciones de deposición para esta realización se han adaptado no sólo para variar un espesor de recubrimiento por toda la profundidad del sustrato poroso conductor consolidado, sino también para taponar o sellar el material compuesto con una capa modulada de manera composicional densa que bloquea la accesibilidad a la estructura vacía interior.

La FIG. 11 es una ilustración de una celda de flujo para electrodepositar un material modulado de manera composicional en una estructura vacía de un sustrato poroso conductor de manera eléctrica.

La FIG. 12 es una ilustración de una celda de flujo para electrodepositar un material modulado de manera composicional en una estructura vacía de un sustrato poroso no conductor de manera eléctrica.

Las FIGs. 13A, 13B y 13C ilustran las condiciones de deposición y un electrodepósito de modulación de manera composicional resultante para el Ejemplo 6. La FIG. 13A es un gráfico de la frecuencia y la onda de modulación del ciclo de servicio para producir la onda de densidad de corriente aplicada mostrada en la FIG. 13B. La FIG. 13C es

una vista transversal del material modular de manera composicional que es producido bajo la corriente aplicada mostrada en la FIG. 13B.

Descripción detallada

Haciendo referencia ahora a las figuras, la FIG. 1A muestra un material 10 compuesto ejemplar que incluye un sustrato 12 poroso que es sinterizado de manera electroquímica o mantenido junto por un material 20 electrodepositado modulado de manera composicional. El sustrato 12 poroso mostrado en la FIG. 1A consiste en un lecho de partículas 15 conductoras que están empaquetadas próximas, de manera hexagonal, para formar una estructura que tiene al menos aproximadamente el 26% en volumen del espacio 25 vacío accesible, abierto, debido a la disposición de las partículas 15. Cuando está dispuesto dentro de una celda electroquímica en condiciones de deposición, se deposita un material 20 modulado de manera composicional dentro del espacio 25 vacío abierto para sinterizar de manera electroquímica las partículas juntas para formar el material 10 compuesto. El material 20 electrodepositado modulado de manera composicional, mostrado en una vista transversal a escala ampliada en la FIG. 1B, incluye al menos dos constituyentes. Los dos o más constituyentes se electrodepositan de una manera que una cantidad de los dos o más constituyentes varíe para formar diferentes capas de aleación dentro del material 20. El término "modulado de manera composicional" describe un material en que la composición química varía por toda al menos una coordenada espacial, tal como, por ejemplo, la profundidad del material. Por ejemplo, en un baño electroquímico que incluye una disolución que contiene níquel y una disolución que contiene hierro, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional resultante incluye aleaciones con una formación química según Ni_xFe_{1-x}, donde x es una función de la corriente o el voltaje aplicado y el flujo másico de la disolución del baño. Así, mediante control o modulación de al menos uno del flujo másico de la disolución del baño o la corriente o el voltaje aplicado a los electrodos, la formación química de una capa depositada se puede controlar y variar por su profundidad (es decir, dirección de crecimiento). Como resultado, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional mostrado en la FIG. 1B incluye varias aleaciones diferentes como se ilustra por las capas 30, 32, 34, 36 y 38.

Con referencia a la FIG. 1B, las capas 32 y 36 representan depósitos ricos en níquel (x>0,5), mientras que las capas 30, 34 y 38 representan depósitos ricos en hierro (x<0,5). Aunque las capas 32 y 36 son las dos depósitos ricos en níquel, se requiere que el valor para x en cada una de las capas 32 y 36 no sea el mismo. Por ejemplo, el valor x en la capa 32 puede ser 0,7 mientras que el valor de x en la capa 36 puede ser 0,6. Asimismo, los valores x en las capas 30, 34 y 38 también pueden variar o permanecer constantes. Además de la composición de los constituyentes (por ej., Ni y Fe) que varían por la profundidad del material 20 electrodepositado, un espesor de cada una de las capas 30 a 38 varía por la profundidad también. La FIG. 1B, aunque no a escala, ilustra el cambio o la modulación en el espesor por las capas 30, 32, 34, 36 y 38.

La FIG. 2 ilustra otra realización del material 10 compuesto. En esta realización, el sustrato 12 poroso es un cuerpo poroso consolidado. Es decir, el sustrato 12 poroso en esta realización es un trozo unitario que incluye una pluralidad de vacíos 25 que define una estructura vacía interior, accesible. Ejemplos de cuerpos porosos consolidados incluyen, espumas, telas, mallas y compactos sinterizados parcialmente. El material 20 modulado de manera composicional es electrodepositado por toda la estructura vacía interior accesible para formar un recubrimiento a lo largo de las paredes del sustrato 12 que define los vacíos 25.

Haciendo referencia a la FIG. 3, el material 20 modulado de manera composicional dispuesto dentro de una pluralidad de vacíos 25 (como se muestra en la FIG. 2) incluye múltiples aleaciones ilustradas como capas distintas 30, 32, 34 y 36. Como se describió anteriormente, el material 20 modulado de manera composicional varía tanto en concentración de constituyente (es decir, para formar las diferentes capas de aleación que constituyen el material 20) como en el espesor de las capas. En la realización mostrada en la FIG. 3, las capas 32 y 36 ricas en níquel incluyen además una concentración de partículas dispuestas en las mismas, formando de ese modo capas de material compuesto reforzado con partículas. Como se muestra en la FIG. 3, no se requiere que las capas 32 y 36 incluyan la misma concentración de partículas, permitiendo de ese modo que el material 20 modulado de manera composicional se adapte además para proporcionar propiedades del material óptimas. Aunque no se desea estar limitados a ninguna teoría particular, se cree que aumentar la concentración de las partículas en una capa aumenta la dureza de esa capa particular. La concentración de partículas por capa puede ser controlada por modulación del caudal del baño durante la electrodeposición. Las partículas pueden tener cualquier forma, tal como partículas esféricas, partículas piramidales, partículas rectangulares o partículas conformadas irregularmente. Además, las partículas pueden ser de cualquier escala de longitud, tal como por ejemplo, de tamaño de milímetro (por ej., 1 a 5 milímetros), de tamaño de micrómetro (por ej., 100 micrómetros a 0,1 micrómetros), de tamaño de nanómetros (por ej., 100 nm a 1 nm). En algunas realizaciones, el 85% o más (por ej., 87%, 89%, 90%, 93%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 100%) de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 10 nm a 100 nm. En algunas realizaciones, el 85% o más de las partículas nanoconformadas tienen un tamaño medio de grano dentro de un intervalo de 20 nm a 50 nm, 30 nm a 50 nm, 10 nm a 30 nm ó 1 a 10 nm. Ejemplos de algunas partículas adecuadas incluyen partículas de carburo, partículas de alúmina, partículas de vidrio, partículas poliméricas, fibras de carburo de silicio y plaquetas de arcilla.

Para formar o depositar el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional, el sustrato 12 poroso se sumerge en una celda electroquímica. Con referencia a la FIG. 4, una celda 50 de electrodeposición, en una realización, incluye un baño 55 de dos o más sales de metal, un cátodo (es decir, electrodo de trabajo) 60, un ánodo (es decir, un contraelectrodo) 65 y un potenciostato 70, que conecta de manera eléctrica y controla la corriente aplicada entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, 60 y 65, respectivamente. La celda 50 también puede incluir un electrodo 75 de referencia para ayudar al potenciostato 70 en el control con precisión de la corriente aplicada proporcionando una medición de la corriente de la línea base de referencia. En general, cuando se hace pasar una corriente eléctrica por la celda 50, tiene lugar una reacción de oxidación/reducción implicando a los iones de metal en el baño 55 y se deposita el producto resultante en el electrodo 60 de trabajo. Como se muestra en la FIG. 4, el sustrato 12 poroso se dispone en contacto con el electrodo 60 de trabajo. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el sustrato poroso está formado por un material conductor y actúa como una extensión del electrodo 60 de trabajo. Como resultado, el producto resultante de la reacción de oxidación/reducción se deposita en la estructura 25 vacía interior accesible. En otras realizaciones, el sustrato 12 poroso está formado por un material no conductor y así, la electrodeposición tiene lugar en una unión entre el electrodo 60 de trabajo y el sustrato 12 poroso.

En general, una de las ventajas de los métodos y materiales compuestos resultantes descritos en esta descripción es un amplio intervalo de elecciones de materiales disponibles para deposición en la estructura 25 vacía interior del sustrato 12 poroso. Por ejemplo, se pueden usar sales de cualquier metal de transición para formar el baño 55. Específicamente, algunos materiales preferidos incluyen sales de los siguientes metales: níquel, hierro, cobre, cobalto, oro, plata y platino. Además del amplio intervalo de materiales disponibles, las técnicas de electrodeposición presentan una ventaja adicional de condiciones de tratamiento fácilmente modificables. Por ejemplo, una relación de las sales de metal y otros componentes que se pueden electrodepositar, tales como, por ejemplo, partículas de alúmina, se pueden controlar por su concentración en el baño. Así, es posible proporcionar un baño que tenga una relación Ni:Fe de 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1 ó 20:1 por aumento o disminución de la concentración de una sal de Fe dentro del baño en comparación con la sal de Ni previamente a la deposición. Dichas relaciones se pueden conseguir así por cualquiera de los componentes que se pueden electrodepositar. En el caso de que se proporcionen más de dos componentes que se pueden electrodepositar, dichas relaciones se pueden conseguir como entre dos cualesquiera de los componentes de manera que las relaciones completas de todos los componentes sean las que se desean. Por ejemplo, un baño con sales de Ni, Fe y Cu podía proporcionar rendimientos de Ni:Fe de 1:2 y una Ni:Cu de 1:3, haciendo la relación total de Ni:Fe:Cu 1:2:3. Además, un baño con sal de Ni y partículas de alúmina podía proporcionar una relación de $Ni:Al_2O_3$ de 2:1, 2:1, 1:2, 3:1 ó 1:3 por aumento o disminución de la concentración de partículas dentro del baño.

Las FIGs. 5A, 5B y 5C ilustran condiciones aplicadas a la celda 50 electroquímica para depositar el material 20 modulado de manera composicional. La FIG. 5D ilustra un mapa de composición resultante para las condiciones aplicadas mostradas en las FIGs. 5A, 5B y 5C. La FIG. 5C muestra la densidad de corriente por un periodo de 130 segundos aplicado al electrodo 60 trabajo. La corriente aplicada conduce a reacción de oxidación/reducción en el electrodo para depositar un producto material con la forma A_xB_{1-X}, donde A es un primer constituyente del baño y B es un segundo constituyente del baño.

Otra manera de definir la modulación de las composiciones de las aleaciones depositadas (A_xB_{1-X}, donde x varía) es con respecto a un ciclo de composición. Un ciclo 80 de composición define la deposición de un par de capas. La primera capa de los ciclos de composición es una rica en A y la segunda capa es rica en B. Cada ciclo de composición tiene una longitud de onda. Un valor asignado a la longitud de onda es igual al espesor de las dos capas que forman el ciclo 80 de composición. Es decir, la longitud de onda tiene un valor es decir igual a dos veces el espesor de una de las dos capas que forman el ciclo de composición (por ej., λ= 10 nm, cuando el espesor de la capa rica en Ni dentro del ciclo de composición es igual a 5 nm). Incluyendo uno o más ciclos de composición se modula de manera composicional el material depositado. En una realización preferida, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional incluye ciclos 20 de composición múltiples (por ej., 5 ciclos de composición, 10 ciclos de composición, 20 ciclos de composición, 50 ciclos de composición, 100 ciclos de composición, 1.000 ciclos de composición, 10.000 ciclos de composición, 100.000 ciclos de composición o más).

La densidad de corriente aplicada como se muestra en la FIG. 5C se determina a partir de una variación aplicada en la frecuencia de la corriente por el tiempo (FIG. 5 A) junto con una variación aplicada en la amplitud de la corriente por tiempo (FIG. 5B). Con referencia a la FIG. 5A, una modulación de frecuencia aplicada, mostrada en la presente memoria como una onda triangular, efectúa la longitud de onda de los ciclos de composición. Como se muestra en comparación con las FIGs. 5A y 5D, la longitud de onda de los ciclos de composición disminuye a medida que aumenta la frecuencia. Aunque la FIG. 5A ilustra este efecto con una onda triangular aplicada, se puede aplicar cualquier onda (es decir, un valor que cambia con el tiempo) para controlar o modular la frecuencia y así controlar o modular el espesor/las longitudes de onda del material 20 depositado. Ejemplos de otras ondas que se pueden aplicar para adaptar el espesor/la longitud de onda que cambia de cada una de las capas depositadas/ciclos de composición incluyen ondas senoidales, ondas cuadradas, ondas en diente de sierra y cualquier combinación de estas ondas. La composición del depósito (es decir, valor x) también se puede modular además variando la amplitud. La FIG. 5B ilustra una modulación de onda senoidal de la amplitud aplicada de la corriente aplicada al electrodo de trabajo. Cambiando la amplitud con el tiempo, el valor de x varía con el tiempo de manera que no todas las capas

ricas en Ni tienen la misma composición (ni todas las capas ricas en Fe tienen la misma composición). Con referencia a las FIGs. 6A y 6B, en algunas realizaciones, el valor de x se modula en cada una de las capas, de manera que el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional se gradúa para minimizar o enmascarar las discontinuidades de la composición. Como resultado de aplicar una o más de las condiciones de deposición anteriores, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional se puede adaptar para que incluya capas que proporcionen un amplio intervalo de propiedades y mejoras del material.

Una de dichas mejoras es un aumento en la dureza. Sin desear estar limitados a ninguna teoría particular, se cree que las regiones de material nanolaminado (es decir, las regiones en que todos los ciclos de composición tienen una longitud de onda menor que aproximadamente 200 nm y preferiblemente menor que aproximadamente 80 nm) presentan una dureza superior que no se puede conseguir por los mismos materiales a escalas de longitud mayores. Se cree que esta dureza superior surge de un aumento en el coeficiente del módulo elástico del material y se conoce como el "efecto supermódulo." En algunas realizaciones, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional se deposita para que incluya una o más regiones, que proporcionan el material 10 compuesto con el efecto supermódulo. Es decir, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional dispuesto dentro de la estructura 25 vacía del sustrato 12 poroso incluye una o más regiones en que todos los ciclos de composición incluyen longitudes de onda menores que 200 nm y preferiblemente menores que aproximadamente 80 nm. En una realización, las longitudes de onda son menores que aproximadamente 70 nm. En otra realización, la dureza del material 10 compuesto mejora incluyendo concentraciones variables de partículas (por ej., Al_2O_3, SiC, Si_3N_4) dentro de un metal electrodepositado. Por ejemplo, aumentando la concentración de partículas de Al_2O_3 dispersadas dentro de las capas de un metal de Ni electrodepositado, se puede conseguir un aumento en la Dureza de Vicker de 240 VHN a 440 VHN.

En algunas realizaciones, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional puede incluir regiones en que los ciclos 80 de composición incluyen longitudes de onda menores que 200 nm (y así que pueden presentar el efecto supermódulo) y también incluyen regiones en que alguna porción (por ej., al menos o aproximadamente: 1%, 2%, 5%, 7%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%, 92% 95%, 97%, 99% y 100%) de los ciclos 80 de composición incluyen longitudes de onda mayores que 200 nm. La porción o las porciones de los ciclos 80 de composición que incluyen longitudes de onda mayores que 200 nm también se podían representar en intervalos. Por ejemplo, los ciclos 80 de composición de una o más regiones podían incluir una serie de longitudes de onda mayores que 200 nm en un intervalo de desde 1-2%, 2-5%, 1-5%, 5-7%, 5-10%, 1-10%, 10-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-60%, 60-70%, 70-80%, 80-90%, 90-92%, 90-95%, 95-97%, 95-99%, 95-100%, 90-100%, 80-100%, etc., siendo el equilibrio de los ciclos de composición menor que 200 nm en esa región. Sin desear estar limitados por ninguna teoría particular, se cree que, a medida que aumenta la dureza, la ductilidad disminuye. Como resultado, para proporcionar un material compuesto que sea mejorado para que incluya regiones de dureza aumentada y regiones de ductilidad aumentada, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional, en algunas realizaciones, puede incluir una o más regiones en que todos los ciclos 80 de composición tienen una longitud de onda de aproximadamente 200 nm o menos, una o más regiones en que todos los ciclos de composición tienen una longitud de onda mayor que 200 nm, y/o una o más regiones en que una porción de los ciclos 80 de composición tienen una longitud de onda de aproximadamente 200 nm o menos y una porción tiene una longitud de onda mayor que 200 nm. Dentro de cada una de esas porciones, las longitudes de onda también se pueden ajustar para que sean de un tamaño o intervalo de tamaños deseado. Así, por ejemplo, la región o las regiones que tienen ciclos de composición de una longitud de onda de aproximadamente 200 nm o menos pueden presentar longitudes de onda que varían de región a región o incluso dentro de una región. Así, en algunas realizaciones, una región puede tener ciclos de composición con una longitud de onda de desde 80-150 nm y otra región en que las longitudes de onda son menores que 80 nm. En otras realizaciones, una región podía tener ambos ciclos de composición de desde 80-150 nm y menores que 80 nm.

En algunas realizaciones, el material 20 modulado de manera composicional se adapta para minimizar (por ej., evitar) la deslaminación de sus capas durante su uso. Por ejemplo, se cree que cuando impacta un proyectil en un material laminado convencional, las ondas de tensión resultantes pueden causar la deslaminación o la desunión debido a la presencia de discontinuidades. Sin embargo, el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional descrito en la presente memoria puede incluir una modulación sustancialmente continua de las dos, su composición (es decir, valor x) y longitud de onda de manera que las discontinuidades se minimicen o eliminen, evitándose de ese modo la deslaminación.

Con referencia a las FIGS. 7A-7C, además de modular de manera composicional el material 20 electrodepositado para formar el material compuesto 10, el material 12 de sustrato poroso también se puede fabricar de un material que se module por su profundidad. Por ejemplo, como se muestra en la FIG. 7A, en una realización, el sustrato 12 poroso está formado de partículas 15 que aumentan gradualmente de tamaño desde un exterior 100 del compacto a un interior 110 del material compuesto 10. Las partículas en dichas realizaciones pueden oscilar desde, por ej., 5 nm en el exterior 100 a 50 micrómetros en el interior 110, 5 nm en el exterior 100 a 10 micrómetros en el interior 110, 5 nm en el exterior a 1 micrómetro en el interior 110, 10 nm en el exterior 100 a 10 micrómetros en el interior 110 o desde 10 nm en el exterior 100 a 1 micrómetro en el interior. Las partículas 15 conformadas de manera diferente contribuyen a las propiedades del material compuesto 10. Por ejemplo, partículas menores tienen una gran energía

de superficie por unidad de volumen que partículas mayores del mismo material. Como resultado, el sustrato poroso puede ser adaptado para proporcionar propiedades del material ventajosas, adicionales, a diferentes regiones del material compuesto 10. Con referencia a las FIGs. 7B y 7C, el sustrato 12 poroso puede tener otras disposiciones de partículas para proporcionar diferentes propiedades del material al material compuesto 10. Por ejemplo, en la FIG. 7B las partículas tienen una distribución de tamaños repetitiva y en la FIG. 7C las partículas tienen una distribución graduada.

Las FIGs. 8A y 8B muestran una vista transversal a escala ampliada del material 20 electrodepositado modulado de manera composicional dispuesto entre cuatro partículas 15 adyacentes de un sustrato 12 poroso. En la FIG. 8A, las partículas 15 que forman el sustrato 12 poroso son partículas no conductoras (por ej., partículas de alúmina, partículas de vidrio). Como resultado de su no conductividad, tiene lugar electrodeposición entre dos electrodos dispuestos en cualquier extremo del sustrato 12 poroso y el material 20 electrodepositado modulado de manera composicional se deposita en una manera desde abajo hacia arriba. Así, el material electrodepositado modulado de manera composicional llena la estructura 25 vacía completa entre las cuatro partículas. En la realización mostrada en la FIG. 8B, las partículas 15 son eléctricamente conductoras. Como resultado, puede tener lugar electrodeposición dentro del material poroso conductor para producir las capas que se inician en una interfase 120 partícula/vacío y crecen hacia el interior para llenar al menos una porción de la estructura 25 vacía interior.

Además de electrodeposición en una preforma porosa, el material 20 modulado de manera composicional también se puede depositar en las superficies 100 exteriores del sustrato 12 poroso. Por ejemplo, después de que la estructura 25 vacía interior accesible se llene al menos parcialmente en el caso de un sustrato poroso eléctricamente conductor o sustancialmente llenado en el caso de un sustrato poroso no conductor, se puede depositar una capa 150 adicional o de taponamiento sobre el sustrato para cerrar la estructura 25 porosa interior, como se muestra en la FIG. 9.

En algunas realizaciones, el llenado de la estructura 25 vacía interior accesible se adapta de manera que el espesor del material 20 electrodepositado modulado de manera composicional varíe por todo el material compuesto 10. Por ejemplo, la FIG. 10 ilustra un material 10 compuesto formado por una espuma 12 conductora porosa y un material 20 modulado de manera composicional de Ni_xFe_{1-x}. El espesor del material 20 modulado de manera composicional aumenta de manera continua (es decir, se engrosa) desde la porción 110 interior del sustrato 12 poroso al exterior 100. Para crear este engrosamiento, la densidad de corriente durante la deposición aumenta de manera continua. Además de incluir el material 20 modulado de manera composicional dispuesto por toda la estructura 25 vacía del sustrato 12, una capa densa del material modulado de manera composicional, referido como la capa 150 de taponamiento se aplica además al exterior 100 del sustrato 12 para bloquear la estructura 25 del poro accesible.

Los métodos para formar el material compuesto 10 usando electrodeposición pueden incluir las siguientes etapas: (1) formar un baño incluyendo al menos dos componentes que se puedan depositar, (2) conectar la preforma 12 porosa al electrodo 60 de trabajo, (3) insertar la preforma 12 porosa, el electrodo 60 de trabajo y el contraelectrodo 65 en el baño 55 y (4) aplicar un voltaje o corriente al 60 electrodo de trabajo para conducir la electrodeposición.

En general, en una realización, el voltaje o la corriente aplicada al electrodo 60 de trabajo varía en el tiempo a fin de que el material modulado de manera composicional se electrodeposite en los vacíos 25 del sustrato 12 poroso. Así, en algunas realizaciones, el voltaje o la corriente se aplica al electrodo 60 con una frecuencia que varía con el tiempo que oscila según una onda triangular. En otras realizaciones, el voltaje o la corriente se aplica al electrodo con una frecuencia que varía con el tiempo que oscila según una onda senoidal, una onda cuadrada, una onda de diente de sierra o cualquier otra onda, tal como una combinación de las ondas anteriores. Se puede aplicar el voltaje o la corriente para un ciclo de onda como se muestra en la FIG. 5A o preferiblemente para dos o más ciclos (por ej., tres ciclos, cinco ciclos, 10 ciclos, 20 ciclos). La FIG. 5E muestra el mapa de composición previsto para un depósito de 10 ciclos.

Además de controlar el voltaje o la corriente, también se pueden vigilar y variar otras condiciones de deposición para adaptar el material 20 de modulación de manera composicional. Por ejemplo, se cree que el pH del baño tiene un efecto sobre la calidad del material depositado. Así, en algunas realizaciones, el pH del baño se controla durante la electrodeposición. Por ejemplo, previamente a la deposición se determina un valor de ajuste del pH (por ej., un pH de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 ó 14) o intervalo (por ej., un pH de 1-2, 2-3, 3-4, 5-6, 6-7, 7-8, 8-9, 9-10, 10-11, 11-12, 12-13 ó 13-14). Durante la electrodeposición, se vigila el pH del baño y si se determina una diferencia del valor de ajuste, se añaden productos químicos que modifiquen el pH, tales como, por ejemplo, HCl o NaOH, al baño para devolver el baño a su valor de ajuste del pH.

La concentración de los componentes que se pueden electrodepositar en el baño también se puede vigilar y controlar. Por ejemplo, se pueden colocar sensores de concentración dentro de la celda 50 para vigilar las concentraciones de las sales de metal así como cualquier partícula que se pueda depositar dentro del baño. Durante la electrodeposición del material 20 modulado de manera composicional, las concentraciones de los componentes que se pueden depositar (por ej., sales de metal, partículas) pueden llegar a agotarse o al menos disminuirse desde un nivel óptimo predeterminado dentro del baño. Como resultado, se puede efectuar la oportunidad de la deposición

del material 20 modulado de manera composicional. Así, vigilando y reponiendo las concentraciones de los componentes que se pueden depositar se puede optimizar la electrodeposición.

En algunas realizaciones, el caudal del baño se puede modular o variar. Como se describió anteriormente, tanto el voltaje o la corriente aplicada como el caudal másico de los componentes que se pueden depositar efectúan el valor de x del electrodepósito (por ej., Ni_xFe_{1-x}). Así, en algunas realizaciones, el caudal del baño que contiene los componentes que se pueden depositar se varía además del voltaje o la corriente aplicada para producir la modulación en el valor de x. En otras realizaciones, el voltaje o la corriente aplicada permanece constante y el caudal se varía para producir la modulación en el valor de x. El caudal del baño se puede aumentar o disminuir proporcionando agitación, tal como, por ejemplo, un mezclador controlado de manera magnética o por adición de una bomba a la celda 50.

Las FIGs. 11 y 12 ilustran realizaciones de una celda 50 electroquímica que incluye una bomba 200. En general, estas celdas 50 se refieren como celdas de flujo debido a que fuerzan una disolución del baño por un sustrato poroso. Con referencia a la FIG. 11, la celda de flujo incluye un electrodo 60 de trabajo poroso, que es también el sustrato 12 conductor de manera eléctrica poroso y un contraelectrodo 65 poroso. El electrodo 60 de trabajo, el contraelectrodo 65 y el electrodo 75 de referencia están en comunicación y son controlados por el potenciostato 70. El fluido 55 del baño que incluye los componentes que se pueden depositar se fuerza por el electrodo 60 de trabajo poroso (y así el sustrato 12 poroso) y el contraelectrodo 65 a un caudal ajustable en la bomba 200. Así, en algunas realizaciones, el caudal de la bomba 200 se puede controlar según una onda triangular, onda cuadrada, onda senoidal, una onda de diente de sierra o cualquier otra onda, de manera que el caudal se pueda modular para producir el material 20 modulado de manera composicional.

La FIG. 12 ilustra otra realización de una celda 50 de flujo para uso con sustratos 12 porosos no conductores. En esta celda 50, el electrodo 60 de trabajo y el contraelectrodo 65 están dispuestos dentro de una pared de la celda 50 y el fluido 55 del baño se fuerza por el sustrato 12 no conductor poroso. La electrodeposición tiene lugar de una manera desde abajo hacia arriba, es decir la deposición de material 20 transcurre desde el electrodo 60 de trabajo al contraelectrodo 65 que llena sustancialmente la estructura 25 vacía a lo largo del camino.

Los métodos y los materiales compuestos descritos en la presente memoria se pueden adaptar para proporcionar la combinación inusual de resistencia, ductilidad y baja densidad. Por ejemplo, el sustrato 12 poroso que forma la matriz del material 10 compuesto puede estar constituida por un material cerámico de peso ligero o puede incluir una cantidad relativamente grande (por ej., 40% en volumen, 50% en volumen, 60% en volumen) de espacio 25 vacío interior accesible. El material 20 modulado de manera composicional electrodepositado en el espacio 25 vacío interior, accesible, se puede adaptar para proporcionar resistencia al menos en parte por regiones nanolaminadas y ductilidad al menos en parte por regiones laminadas de tamaño de micrómetro o submicrómetro. Estos materiales compuestos se pueden utilizar en aplicaciones automovilísticas, aplicaciones balísticas, aplicaciones de artículos de deporte o cualquier otra aplicación que se beneficiaría de esta combinación de propiedades del material.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar además y facilitar el entendimiento de la descripción. Estos ejemplos específicos se destinan a ilustrar la descripción y no se destinan a ser limitantes.

Ejemplo 1:

Un material compuesto que incluye un sustrato poroso de espuma de Ni y una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada se formó en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,2 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Un trozo de 5 cm de largo, 1 cm de ancho y 0,16 cm de espesor de espuma de Ni (referida comúnmente como Incofoam) con un tamaño de poro de 450 micrómetros fue enrollado en cinta eléctrica de vinilo alrededor del ancho y el espesor de la espuma de manera que 4 cm de la longitud permanecieran sin cubrir en un extremo y 0,5 cm de la longitud permanecieran sin cubrir en el otro extremo. Las porciones cubiertas de vinilo de la espuma se comprimieron a mano. Los 4 cm de espuma de Ni expuestos se sumergieron en una disolución que incluía HCl 0,1 M para acondicionar el sustrato.

La conexión eléctrica entre la espuma de Ni y un terminal del electrodo de trabajo de un potenciostato (disponible en Gamry Instruments, Warminster, PA, parte número PCI/300) se realizó usando una pinza cocodrilo conectada al extremo expuesto de 0,5 cm de largo de la espuma de níquel. Para completar las conexiones eléctricas entre los electrodos y el potenciostato, se conectó un trozo de 0,5 cm por 2 cm por 3 cm de carbono vítreo reticulado de 40 ppi (poros por 2,54 cm) al extremo del contraelectrodo del potenciostato usando una pinza cocodrilo y se conectó un electrodo de calomelanos saturado (es decir, un SCE, por sus siglas en inglés) al terminal del electrodo de referencia.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia, la espuma de Ni, el carbono vítreo reticulado y el SCE se sumergieron en el baño. Se tuvo

cuidado para asegurar que el enrollamiento de vinilo alrededor de la espuma de Ni estuviera colocado en la interfase baño-aire.

Una vez colocado dentro del baño, se aplicó una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo. La corriente variable en el tiempo estaba diseñada para tener las siguientes características de la onda: (1) la densidad de corriente varió según una onda cuadrada con una corriente de deposición máxima de -100 mA/cm^2 y una corriente de deposición mínima de -10 mA/cm^2; (2) un ciclo de servicio de 0,17 con la parte "apagado" del ciclo correspondiente a un ajuste de densidad de corriente de -10 mA/cm^2 y (3) una modulación de la frecuencia según una onda triangular con un pico de 5,5 Hz, un mínimo de 0,02 Hz y un índice de modulación de 0,01 Hz. La corriente variable en el tiempo fue aplicada al electrodo de trabajo hasta que hubo pasado un total de 10 ciclos de frecuencia (es decir, 1.000 segundos de tiempo, 10 micrómetros de crecimiento).

Ejemplo 2:

Se formó un material compuesto que incluía un sustrato poroso formado por un trozo de tejido de carbono y una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,2 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y NaOH para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se unió un trozo de tejido de carbono húmedo (comercialmente disponible en MarkTek, Inc. de Chesterfield, MO, parte número C10001010T) al terminal del electrodo de trabajo del potenciostato. Para completar las conexiones eléctricas entre los electrodos y el potenciostato, se conectó un trozo de 0,5 cm por 2 cm por 3 cm de carbono vítreo reticulado de 40 ppi al extremo del contraelectrodo del potenciostato usando una pinza cocodrilo y un electrodo de calomelanos saturado (es decir, un SCE) al terminal del electrodo de referencia.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia, el tejido de carbono húmedo, el carbono vítreo reticulado y el SCE fueron sumergidos en el baño.

Una vez colocados dentro del baño, se aplicó un voltaje variable con el tiempo al electrodo de trabajo. El voltaje variable con el tiempo fue diseñado para tener las siguientes características de las ondas: (1) el voltaje contra el SCE varió según una onda cuadrada con un máximo de -4 V y un mínimo de -1,5 V; (2) un ciclo de servicio de 0,17 con la parte "apagado" del ciclo correspondiente a un voltaje de -1,5 V y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 5,5 Hz, un mínimo de 0,02 Hz y un índice de modulación de 0,01 Hz. El voltaje variable con el tiempo se aplicó al electrodo de trabajo hasta que hubo pasado un total de 10 ciclos de frecuencia (es decir, 1.000 segundos de tiempo).

Ejemplo 3:

Se puede formar un material compuesto que incluye un sustrato de espuma de poliuretano metalizado y una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se insertó un trozo de 1 cm de largo, 1 cm de ancho y 0,25 cm de espesor de espuma de poliuretano reticulada, metalizada con un tamaño de poro de aproximadamente 450 micrómetros y una superficie específica de aproximadamente 1.200 cm^2/cm^3 y se aseguró como el electrodo de trabajo en una celda de flujo similar a la celda de flujo mostrada en la FIG. 11. Se insertó un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada de 100 ppi y se aseguró como el contraelectrodo en la celda de flujo. Se hizo contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el potenciostato así como entre el contraelectrodo y el potenciostato. No se usa un electrodo de referencia en este ejemplo.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se aplica una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo para conducir la reacción de electrodeposición. La corriente variable en el tiempo se diseña para que tenga las siguientes características de las ondas: (1) un amperaje variable según una onda cuadrada con un amperaje absoluto máximo de -23 A y un amperaje absoluto mínimo de -5 A; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte "apagado" del ciclo correspondiendo a un amperaje de -5 A y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y índice de modulación de 0,0075 Hz. Además de aplicar una corriente variable en el tiempo, también se aplica un caudal variable en el tiempo a la celda de flujo por la bomba. Una onda de control para el caudal tiene las siguientes características: (1) se fija una onda cuadrada con un flujo máximo de 500 ml/min y un flujo mínimo de 2 ml/min para controlar las condiciones límite de flujo; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11 % con la parte "apagado" correspondiente a un caudal de 500 ml/min y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. La corriente y las ondas de flujo deberían estar en fase con el ajuste de caudal de 500 ml/min que corresponde a los -5 A y los 2 ml/min coincidiendo con -23 A. Tanto la corriente variable en el tiempo como el flujo variable en el tiempo

que se está aplicando al electrodo de trabajo hasta que ha pasado un total de 10 ciclos de frecuencia (es decir, 1.333 segundos de tiempo).

Ejemplo 4:

Se puede formar un material compuesto que incluye un sustrato de espuma no conductor, de poliuretano y una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se introduce en una celda de flujo una lámina de acero inoxidable, que sirve como el electrodo de trabajo, tal como la celda de flujo mostrada en la FIG. 12. Después se coloca por encima un trozo de espuma de poliuretano reticulada de 100 ppi (es decir, el sustrato no conductor, poroso) y se pone en contacto con el electrodo de trabajo. Para completar la celda, se coloca un trozo de fibras de carbono húmedas o una lámina de acero adicional en la parte superior de la espuma de poliuretano para servir como contraelectrodo. Se hace contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el potenciostato así como entre el contraelectrodo y el potenciostato. No se usa un electrodo de referencia en este ejemplo.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se aplica una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo para conducir la reacción de electrodeposición. La corriente variable en el tiempo se diseña para que tenga las siguientes características de las ondas: (1) una densidad de corriente que varía según una onda cuadrada con una densidad de corriente máxima de -100 mA/cm^2 y densidad de corriente mínima de -20 mA/cm^2; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte "apagado" del ciclo correspondiendo a una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 y (3) una modulación de la frecuencia según una onda triangular con un pico a 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. Además de aplicar una corriente variable en el tiempo, también se aplica un caudal variable en el tiempo a la celda de flujo por la bomba. Una onda de control para el caudal tiene las siguientes características: (1) se fija una onda cuadrada con un caudal máximo de 636 ml/min y un caudal mínimo de 2,5 ml/min para controlar las condiciones límite de flujo; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte "apagado" correspondiendo a un caudal de 636 ml/min y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. La corriente y la onda de flujo deberían estar en fase con el ajuste de caudal de 636 ml/min que corresponde a los -20 A y los 2,5 ml/min que coinciden con -100 A. Ambos, la corriente variable en el tiempo y el flujo variable en el tiempo que se están aplicando al electrodo de trabajo hasta que el voltaje de la celda alcanza 1 mV (que indica que el frente de crecimiento depositado se está aproximando al contraelectrodo).

Ejemplo 5: (no parte de la invención)

Se puede formar un material compuesto que incluye un lecho de esferas huecas de metal conductoras sinterizadas de manera electroquímica junto con una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se insertó un lecho de esferas huecas, de cobre, conductoras, con un diámetro medio de 500 micrómetros y se dispuso entre dos tamices no conductores porosos y se aseguró como electrodo de trabajo en una celda de flujo similar a la celda de flujo mostrada en la FIG. 11. Se insertó un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada de 100 ppi y se aseguró contra el contraelectrodo en la celda de flujo. Se hace contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el potenciostato así como entre el contraelectrodo y el potenciostato. Se usa un electrodo de referencia para vigilar el potencial del electrodo de trabajo.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia, se aplica una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo para conducir la reacción de electrodeposición. La corriente variable en el tiempo se diseña para que tenga las siguientes características de las ondas: (1) una densidad de corriente variable según una onda cuadrada con una densidad de corriente máxima de -100 mA/cm^2 y una densidad de corriente mínima de -20 mA/cm^2; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte "apagado" del ciclo correspondiendo a una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. Además de aplicar una corriente variable en el tiempo, también se aplica un caudal variable en el tiempo a la celda de flujo por la bomba. Una onda de control para el caudal tiene las siguientes características: (1) se ajusta una onda cuadrada con un flujo máximo de 636 ml/min y un caudal mínimo de 2,5 ml/min para controlar las condiciones límite de flujo; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte "apagado" correspondiendo a un caudal de 636 ml/min y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. La corriente y las ondas de flujo deberían estar en fase con el ajuste de caudal de 636 ml/min correspondiente a -20 mA/cm^2 y los 2,5 ml/min que coinciden con -100 mA/cm^2. Ambos, la corriente variable en el tiempo y el flujo variable en el tiempo que se están aplicando al electrodo de trabajo hasta que ha pasado un total de 40 ciclos de frecuencia.

Ejemplo 6: (no parte de la invención)

Se puede formar un material compuesto que incluye un lecho de esferas poliméricas, no conductoras, sinterizadas de manera electroquímica junto con una aleación de NiFe modulada de manera composicional electrodepositada en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se prepara un baño usando $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se introdujo una lámina de acero inoxidable, que servía como electrodo de trabajo, en una celda de flujo, tal como la celda de flujo mostrada en la FIG. 12. Un lecho de esferas poliméricas con un diámetro medio de aproximadamente 500 micrómetros se empaquetó en la parte superior del electrodo de trabajo. Para completar la celda, se dispuso un trozo de tejido de carbono húmedo o una lámina de acero adicional en la parte superior de las esferas poliméricas para servir como contraelectrodo. Se puede usar un trozo de espuma polimérica, no conductora, para asegurar los extremos del lecho de partículas no constreñido por los electrodos. Se hace el contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el potenciostato así como entre el contraelectrodo y el potenciostato. No se usa un electrodo de referencia en este ejemplo.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo y el contraelectrodo, se aplica una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo para conducir la reacción de electrodeposición. La corriente variable en el tiempo se diseña para que tenga las siguientes características de las ondas: (1) una densidad de corriente que varía según una onda cuadrada con una densidad de corriente máxima de -100 mA/cm^2 y densidad de corriente mínima de -20 mA/cm^2; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte “apagado” del ciclo correspondiente a una densidad de corriente de -20 mA/cm^2 y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. Además de aplicar una corriente variable en el tiempo, también se aplica un caudal variable en el tiempo a la celda de flujo por la bomba. Una onda de control para el caudal tiene las siguientes características: (1) se fija una onda cuadrada con un caudal máximo de 636 ml/min y un caudal mínimo de 2,5 ml/min para controlar las condiciones límite de flujo; (2) un ciclo de servicio de aproximadamente 11% con la parte “apagado” correspondiendo a un caudal de 636 ml/min y (3) una modulación de frecuencia según una onda triangular con un pico de 1,9 Hz, un mínimo de 0,019 Hz y un índice de modulación de 0,0075 Hz. La corriente y las ondas de flujo deberían estar en fase con el ajuste de caudal de 636 ml/min correspondiente a los -20 A y los 2,5 ml/min que coinciden con -100 A. Ambos, la corriente variable en el tiempo y el flujo variable en el tiempo que se están aplicando al electrodo de trabajo hasta que el voltaje de la celda alcanza 1 mV (que indica que el frente de crecimiento depositado se está aproximando al contraelectrodo).

Ejemplo 7:

Se puede formar un material compuesto que incluye un sustrato de espuma de poliuretano, metalizada y un material reforzado con partículas de matriz de níquel/alúmina modulado de manera composicional en un laboratorio usando el siguiente procedimiento. Se preparó un baño usando 3,00 g/l de $NiSO_4 \bullet 6H_2O$, 60 g/l de $NiCl_2 \bullet 6H_2O$, 40 g/l de H_3BO_3 y 80 g/l de polvo de α-alúmina de 5 micrómetros de tamaño. Se insertó un cilindro de espuma de poliuretano reticulada, metalizada, con un diámetro de poro de aproximadamente 450 micrómetros, un espesor de 0,25 cm, un diámetro de 1 cm y una superficie específica de aproximadamente 1.200 cm^2/cm^3 y se aseguró como el electrodo de trabajo en una celda de flujo similar a la celda de flujo mostrada en la FIG. 11. Se insertó un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada de 100 ppi y se aseguró como el contraelectrodo en la celda de flujo. Se hace contacto eléctrico entre el electrodo de trabajo y el potenciostato así como entre el contraelectrodo y el potenciostato. Se usó un electrodo de referencia para vigilar el potencial del electrodo de trabajo.

Después de confirmar la comunicación eléctrica entre el potenciostato y el electrodo de trabajo, el contraelectrodo y el electrodo de referencia y ajustar la bomba a un caudal constante de 50 ml/min, se aplica una corriente variable en el tiempo al electrodo de trabajo para conducir la reacción de electrodeposición. La corriente variable en el tiempo se diseña para que tenga las siguientes características de las ondas: (1) una densidad de corriente variable según una onda cuadrada con una densidad de corriente máxima de -50 mA/cm^2 y una densidad de corriente mínima de 0 mA/cm^2 con una media de -25 mA/cm^2 y una amplitud de 25 mA/cm^2; (2) una modulación de frecuencia según una onda cuadrada con una media de 55 Hz, una amplitud de 45 Hz y una frecuencia de modulación de 2 Hz, con un ciclo de servicio de 14% como se ilustra en la FIG. 13A y (3) una modulación del ciclo de servicio según una onda cuadrada con una media de 35% y una amplitud de 25% y una frecuencia de modulación de 2% como se ilustra en la FIG. 13 A. La corriente variable con el tiempo (véase la FIG. 13B) que se está aplicando al electrodo de trabajo hasta que hubo pasado un total de 10.000 ciclos de modulación de la frecuencia (por ej., 5.000 segundos) para formar un electrodepósito modulado de manera composicional que tiene una matriz de Ni y capas de diversas concentraciones de partículas de alúmina como se ilustra en la FIG. 13C.

Ejemplo 8:

Se puede fabricar un material compuesto para uso como un panel de carrocería de automóvil de peso ligero usando el siguiente procedimiento. Primero, se estampa una lámina flexible de espuma de níquel o una espuma polimérica de celda abierta, metalizada en una conformación de panel de carrocería de automóvil deseada usando una prensa

de servicio ligero para crear una preforma. Después de que se ha obtenido la conformación deseada, la espuma estampada se conecta a un terminal negativo en un suministro de energía. Después se conecta un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada de un tamaño similar a la espuma estampada a un terminal positivo en el suministro de energía. Después de confirmar la comunicación eléctrica, la espuma estampada y la espuma de carbono vítreo reticulada se sumergen en un baño de Ni a Fe 10:1 compuesto de $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se deposita un recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional sobre la superficie completa de la espuma estampada hasta que se llena 10 a 20% del espacio vacío interior de la espuma estampada. El recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional incluye regiones alternas de nanolaminados y microlaminados para proporcionar áreas de alta dureza y alta ductilidad.

Después de llenar 10 a 20% del espacio vacío interior, se aumenta la densidad de corriente y se fija la deposición sobre las superficies externas del panel estampado para bloquear o cerrar la estructura vacía interior. Se deposita un recubrimiento de 100 micrómetros con las dos propiedades dureza y tenacidad altas sobre la superficie exterior de la espuma estampada para completar el panel de cuerpo.

Ejemplo 9:

Un material compuesto para uso como chaleco antibalas ligero se puede fabricar usando el siguiente procedimiento. Primero, se corta una lámina plana de fibra de carbono tejida en una conformación de panel del cuerpo deseada. Después de obtener la conformación deseada, la lámina cortada de fibra de carbono se conecta a un terminal negativo en un suministro de energía. Un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada de un tamaño similar a la lámina cortada de fibra de carbono se conecta después a un terminal positivo en el suministro de carbono. Después de confirmar la comunicación eléctrica, la fibra de carbono y la espuma de carbono vítreo reticulada se sumergen en un baño de Ni a Fe 10:1 compuesto de $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se deposita un recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional sobre la superficie completa de la lámina de fibra de carbono hasta que se llena el 10 a 20% del espacio vacío interior. El recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional incluye regiones alternas de nanolaminados y microlaminados para proporcionar áreas de alta dureza y alta ductilidad.

A continuación, se une un trozo de espuma elastomérica metalizada reticulada cortada con la misma conformación que la fibra de carbono al 10 a 20% de la pieza de trabajo de fibra de carbono metalizada de manera que sus caras dominantes estén en contacto eléctrico íntimo. La pieza de trabajo incluyendo tanto la lámina de fibra de carbono chapada como la espuma elastomérica metalizada reticulada (es decir, un sustrato poroso graduado) se sumerge en el baño de Ni a Fe 10:1 y la electrodeposición del Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional continúa hasta que se llena el 10 a 20% del espacio vacío de la espuma elastomérica metalizada reticulada.

Se corta un trozo de espuma de carbono reticulada de alta dureza, conductora, tal como, por ejemplo, CFOAM® (disponible en Touchstone Research Laboratory, Triadelphia, WV) y se une de manera eléctrica a la pieza de trabajo. La pieza de trabajo que incluye las tres capas (fibra de carbono, espuma elastomérica metalizada reticulada y CFOAM®) se sumerge en el baño de Ni a Fe 10:1 y la electrodeposición del Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional continúa hasta que se llena el 10 a 20% del espacio vacío en la CFOAM®.

Después de llenar el 10 a 20% del espacio vacío interior de la pieza de trabajo completa, se aumenta la densidad de corriente y se fija la deposición sobre la superficie externa para bloquear o cerrar la estructura vacía interior. Un recubrimiento de 100 micrómetros con altas propiedades tanto de dureza como de tenacidad se deposita en la superficie exterior de la pieza de trabajo para completar el panel del chaleco antibalas.

Ejemplo 10:

Un material compuesto para uso como mango de palo de golf ligero se puede fabricar usando el siguiente procedimiento. Primero, se inserta un mandril de acero inoxidable en el centro de una camisa de fibra de carbono tejida conformada para que quede bien ajustada alrededor de un mandril. Después se conecta el mandril de acero inoxidable a un terminal negativo de un suministro de energía. Después se conecta un trozo de espuma de carbono vítreo reticulada a un tamaño similar al del mandril de acero inoxidable a un terminal positivo en el suministro de energía. Después de confirmar la comunicación eléctrica, el mandril de acero inoxidable con camisa de fibra de carbono tejida y la espuma de carbono vítreo reticulada se sumergen en un baño de Ni a Fe 10:1 compuesto de $Ni(H_2NSO_3)_2 \bullet 4H_2O$ 0,4 M, $FeCl_2 \bullet 4H_2O$ 0,04 M, H_3BO_3 0,40 M, 1,5 g/l de sacarina sódica, 0,2 g/l de dodecilsulfato de sodio, 1,0 g/l de ácido ascórbico y HCl para lograr un pH de 3,00 ± 0,01. Se deposita un recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional sobre la superficie completa de la camisa de fibra de carbono tejida hasta que se llena el 10 a 20% del espacio vacío interior de la camisa. El recubrimiento de Ni_xFe_{1-x} modulado de manera composicional incluye regiones alternas de nanolaminados y microlaminados para proporcionar áreas de alta dureza y alta ductilidad.

Después de llenar el 10 a 20% del espacio vacío interior, se aumenta la densidad de corriente y se fija la deposición sobre las superficies externas de la camisa para bloquear o cerrar la estructura vacía interior. Un recubrimiento de 100 micrómetros con propiedades tanto de dureza como de tenacidad alta se deposita en la superficie exterior de la camisa para completar el palo de golf.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto que comprende:

un material de sustrato que define una estructura vacía interior accesible; en el que el material de sustrato comprende un material consolidado, conductor, seleccionado del grupo que consiste en una espuma y una tela y

un material modulado de manera composicional electrodepositado dispuesto al menos parcialmente dentro de la estructura vacía accesible, incluyendo el material modulado de manera composicional electrodepositado al menos una porción que consiste en una pluralidad de ciclos de composición con longitudes de onda entre aproximadamente 200 nm y 1 nm.

2. El material compuesto según la reivindicación 1, en el que las longitudes de onda dentro de al menos una porción son sustancialmente equivalentes.

3. El material compuesto según la reivindicación 1, en el que las longitudes de onda varían de manera continua dentro de al menos una porción.

4. El material compuesto según la reivindicación 1, en el que el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye regiones de deposición que incluye a longitud de onda mayor que 200 nm.

5. El material compuesto según la reivindicación 1, en el que el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye al menos uno de: níquel, hierro, cobre, cobalto, oro, plata, platino y combinaciones de los mismos.

6. El material compuesto según la reivindicación 1, en el que el material modulado de manera composicional electrodepositado incluye un material de matriz de metal y una pluralidad de partículas dispuestas dentro del material de matriz de metal.

7. El material compuesto según la reivindicación 6, en el que la pluralidad de partículas incluyen partículas nanoconformadas.

8. El material compuesto según la reivindicación 6, en el que la pluralidad de partículas se selecciona del grupo que consiste en: partículas de carburo, partículas de alúmina, partículas de vidrio y partículas poliméricas.

9. Un método para formar un material compuesto según la reivindicación 1, que usa electrodeposición, comprendiendo el método:

hacer fluir un fluido que incluye al menos dos componentes que se pueden electrodepositar por una preforma porosa con una estructura vacía accesible a un caudal, estando la preforma porosa en contacto físico con un primer electrodo; en el que la preforma porosa comprende un material consolidado, conductor, seleccionado del grupo que consiste en una espuma y una tela;

aplicar un voltaje o una corriente entre el primer electrodo y un segundo electrodo para depositar un material dispuesto al menos parcialmente dentro de la estructura vacía e incluyendo al menos dos componentes que se pueden electrodepositar y

modular el caudal a una frecuencia que depende del tiempo en el que la frecuencia que depende del tiempo oscila durante al menos dos ciclos para modular de manera composicional el material.

10. El método según la reivindicación 9, que comprende además vigilar la concentración de al menos dos componentes que se pueden electrodepositar para detectar una diferencia de un nivel de concentración predeterminado.

11. El método según la reivindicación 10, que comprende además ajustar la concentración de uno o más de al menos dos componentes que se pueden electrodepositar en la detección de la diferencia del nivel de concentración predeterminado.

12. El método según la reivindicación 9, en el que la frecuencia dependiente del tiempo oscila según una onda cuadrada.

13. El método según la reivindicación 9, en el que la frecuencia dependiente del tiempo oscila según una onda triangular.

14. El método según la reivindicación 9, en el que la frecuencia dependiente del tiempo oscila según una onda senoidal.

15. El método según la reivindicación 9, en el que al menos dos componentes que se pueden electrodepositar se seleccionan del grupo que consiste en: níquel, hierro, cobre, cobalto, oro, plata, platino y combinaciones de los mismos.

16. El método según la reivindicación 9, en el que el baño comprende partículas dispuestas dentro de una matriz de metal.

17. El método según la reivindicación 9, en el que la preforma comprende un elemento graduado.

18. El método según la reivindicación 9, que comprende además electrodepositar una capa modulada de manera composicional en una superficie exterior del material compuesto.

19. El método según la reivindicación 9, que comprende además controlar el pH del baño al tiempo que se modula el caudal.

20. Un método para formar un componente, comprendiendo el método:

estampar una preforma porosa con una estructura vacía interior accesible en una conformación predeterminada para formar un objeto; en el que la preforma porosa comprende un material consolidado, conductor, seleccionado del grupo que consiste en una espuma y una tela y

electrodepositar un recubrimiento nanolaminado para llenar una porción de la estructura vacía interior accesible del objeto para formar el componente.

21. El método según la reivindicación 20, en el que la conformación predeterminada del objeto es un panel para un vehículo.

22. El método según la reivindicación 20, en el que la conformación predeterminada del objeto es un armazón para un artículo de deporte.

23. El método según la reivindicación 20, en el que la conformación predeterminada del objeto es una placa para blindaje.

24. El método según la reivindicación 20, en el que electrodepositar el recubrimiento nanolaminado comprende aplicar voltaje o corriente con una frecuencia dependiente del tiempo a un fluido que contiene componentes que se pueden electrodepositar, en el que la frecuencia dependiente del tiempo oscila al menos durante dos ciclos para depositar un material modulado de manera composicional dentro de la estructura vacía interior accesible.

25. El método según la reivindicación 20, en el que electrodepositar el recubrimiento nanolaminado comprende modular un caudal de un fluido que incluye componentes que se pueden electrodepositar por la estructura vacía interior accesible a una frecuencia dependiente del tiempo, en el que la frecuencia dependiente del tiempo oscila durante al menos dos ciclos.

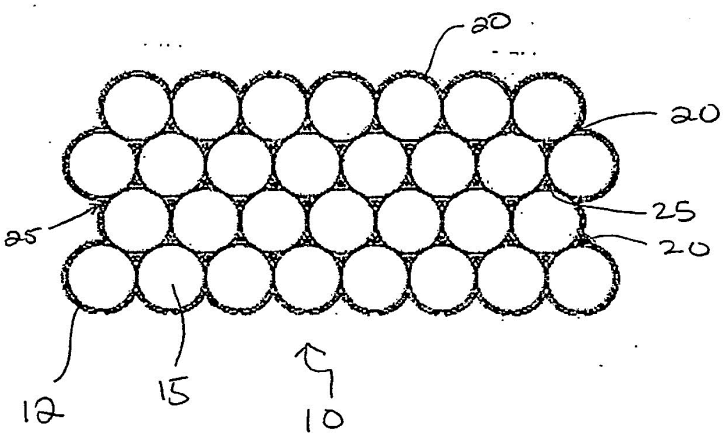


FIG. 1A

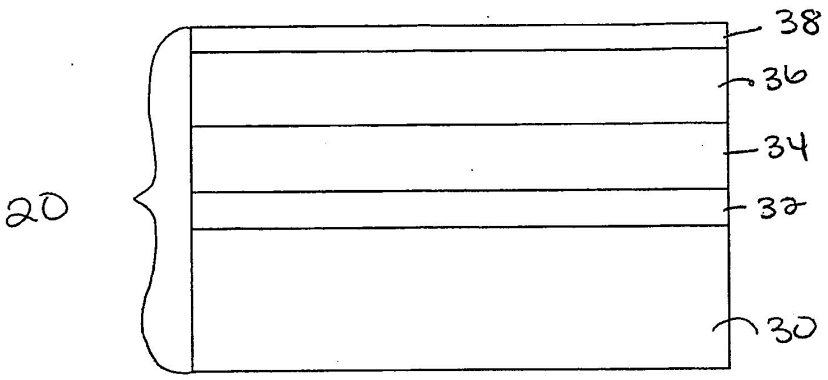


FIG. 1B

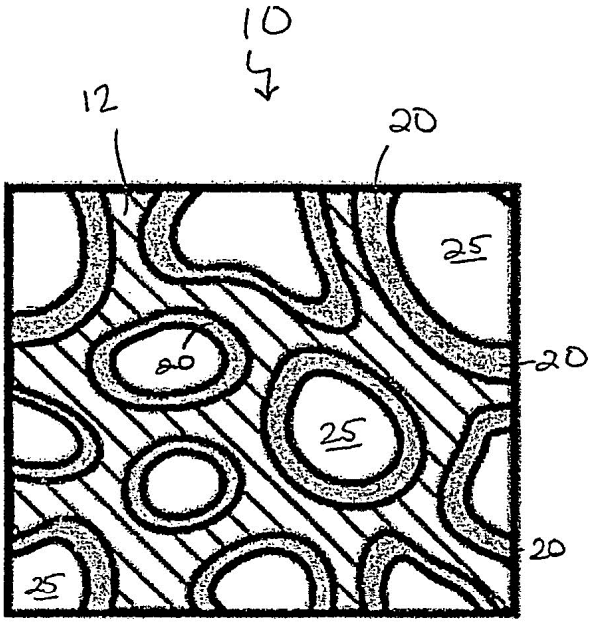


FIG. 2

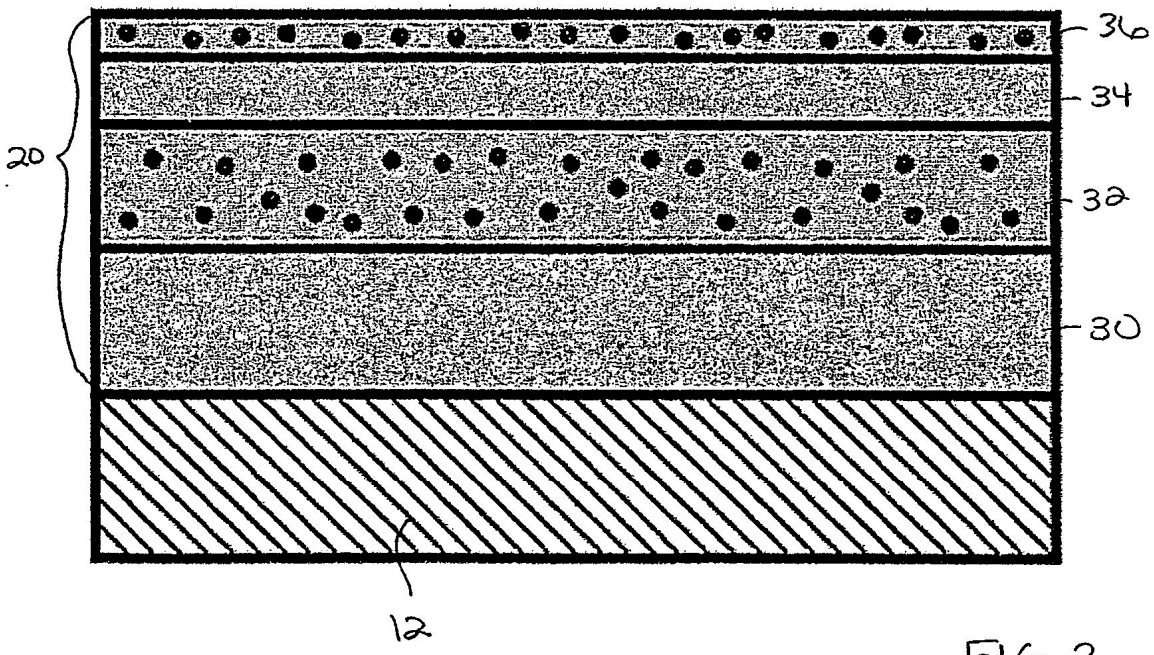


FIG. 3

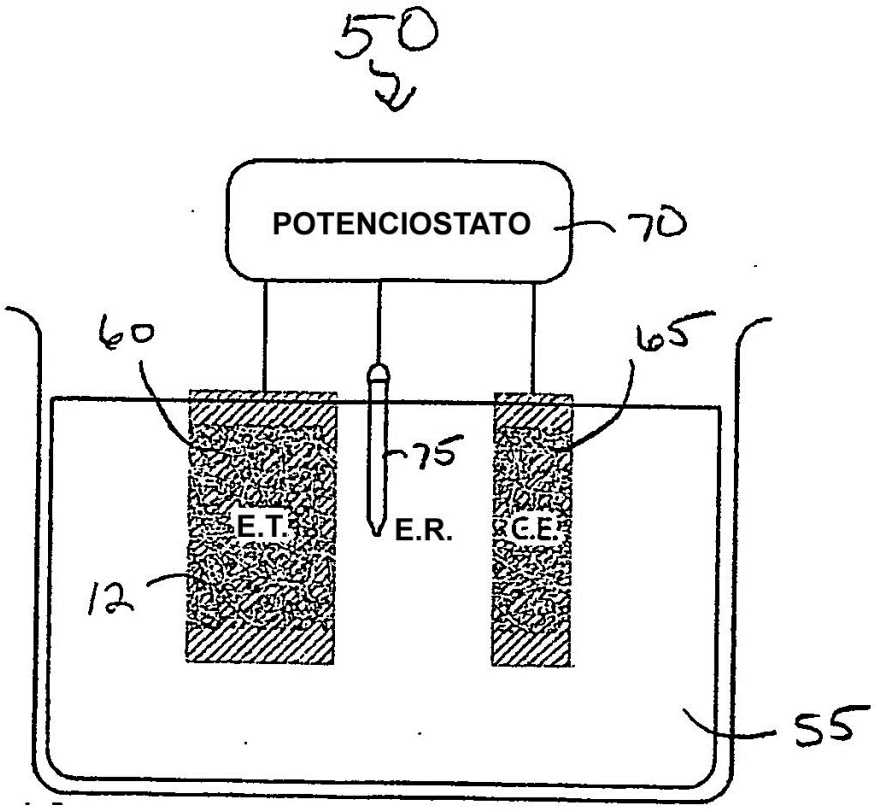


FIG. 4

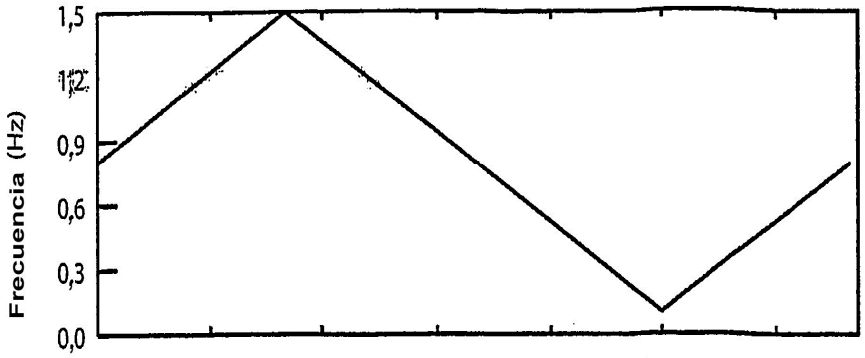


FIG. 5A

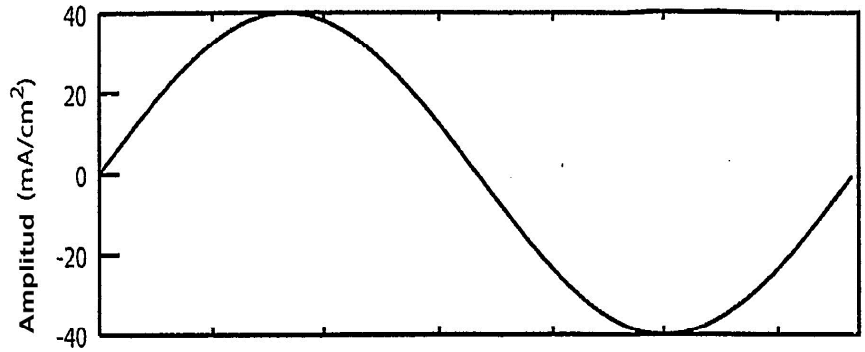


FIG. 5B

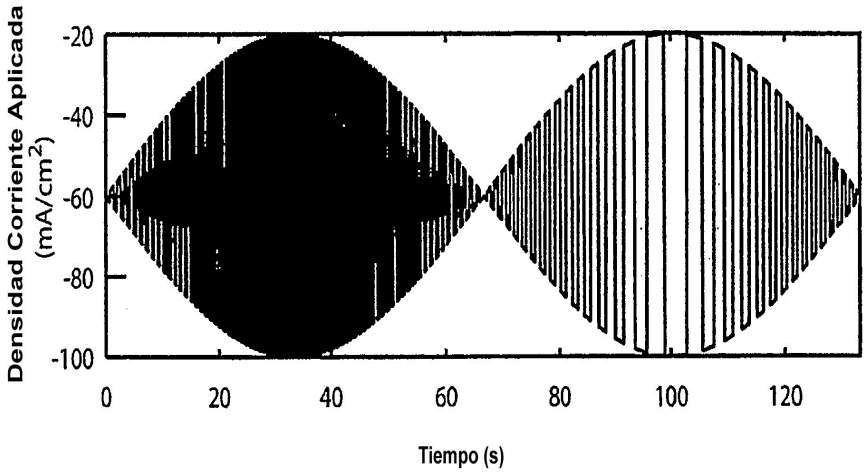


FIG. 5C

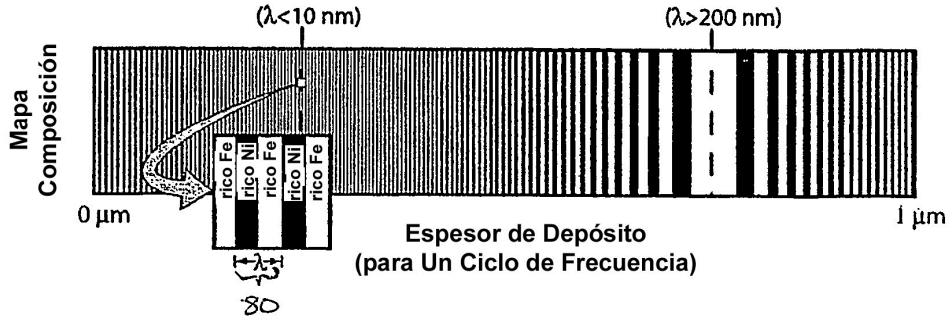

(λ<10 nm)
(λ>200 nm)
Mapa Composición
rico Fe
rico Ni
rico Fe
rico Ni
rico Fe
0 µm
1 µm
Espesor de Depósito
(para Un Ciclo de Frecuencia)
80

FIG. 5D

Mapa Composición
0 µm
10 µm
Espesor Total de Depósito
(para Diez Ciclos de Frecuencia)

FIG. 5E

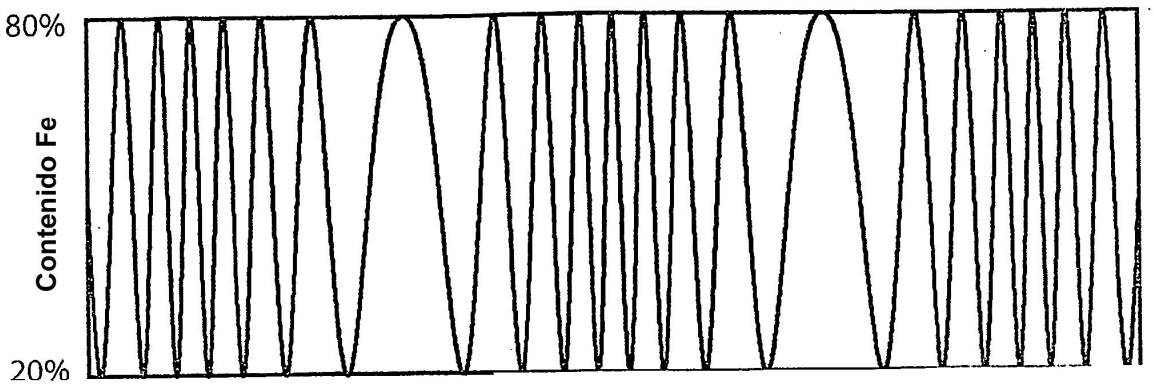


FIG.6A

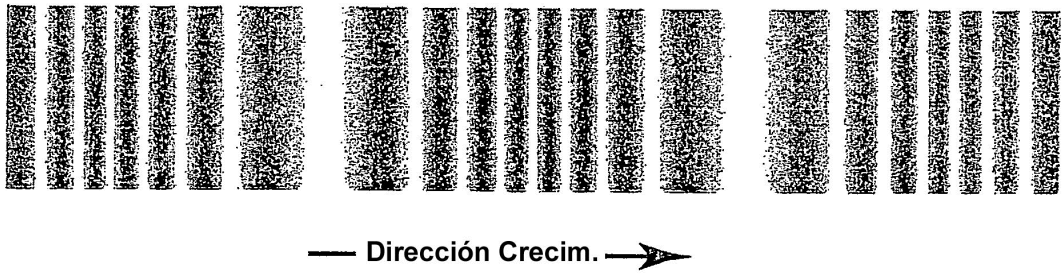
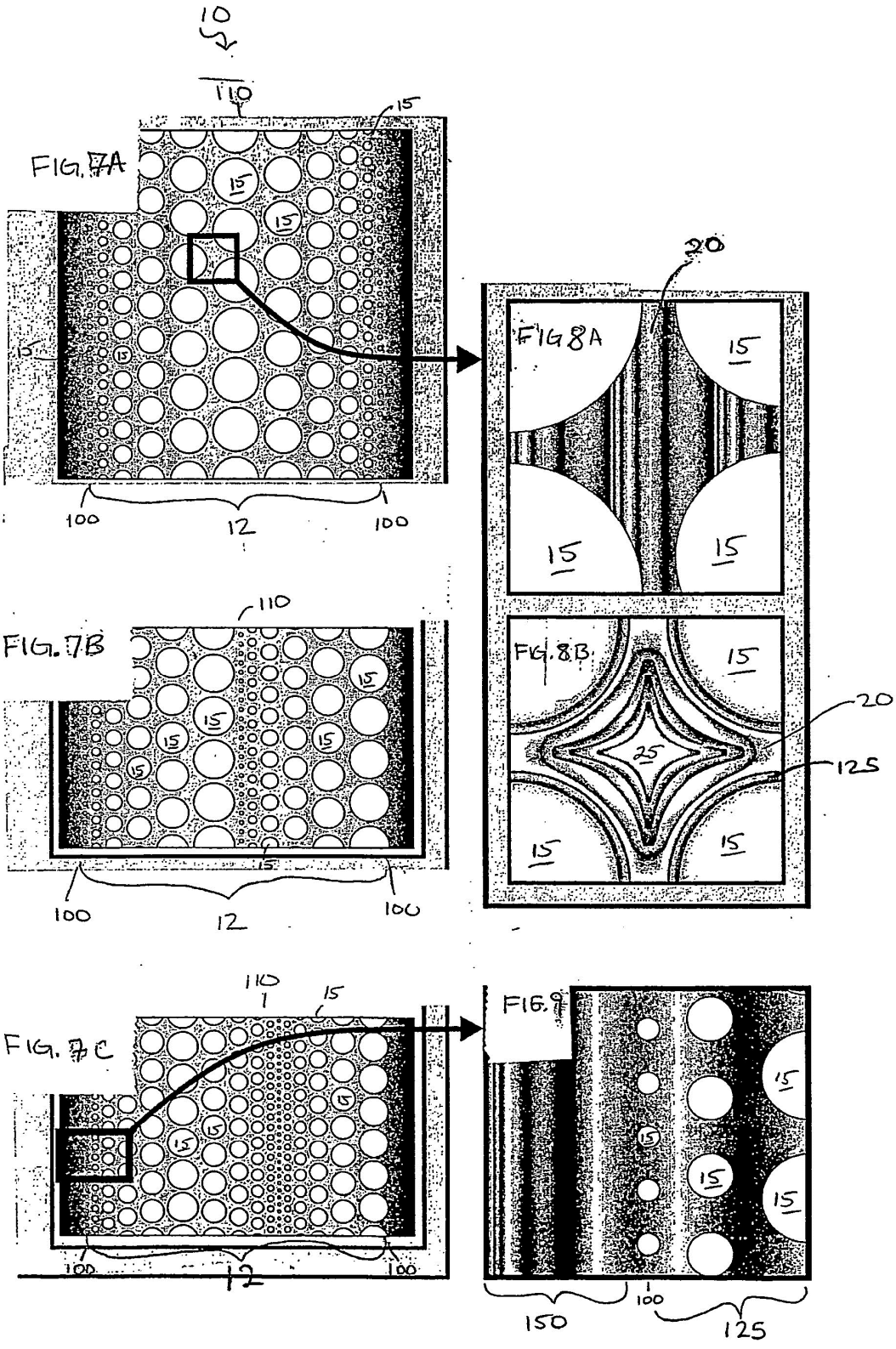
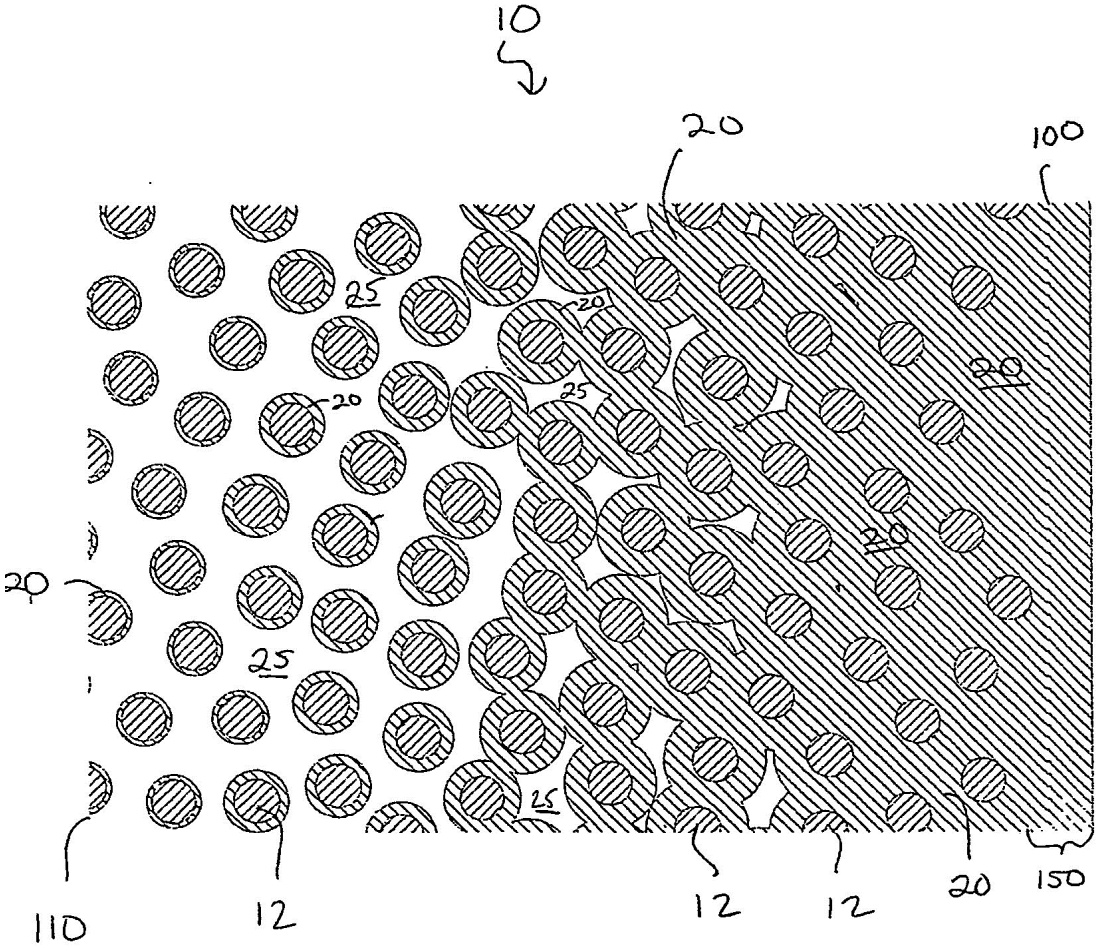


FIG.6B


10
110
15
FIG. 7A
100
12
100
FIG. 8A
20
15
FIG. 8B
25
125
FIG. 7B
FIG. 7C
FIG. 9
150
125



sustrato

material modulado de manera composicional

FIG. 10

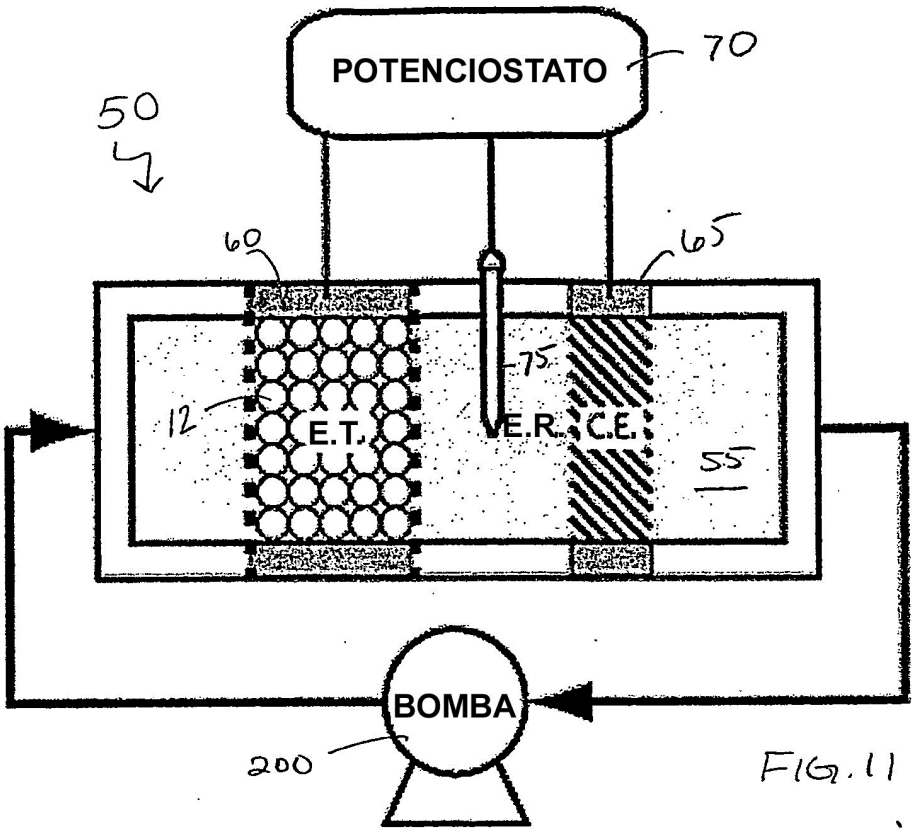

POTENCIOSTATO
70
50
60
65
75
12
E.T.
E.R.
C.E.
55
BOMBA
200

FIG. 11

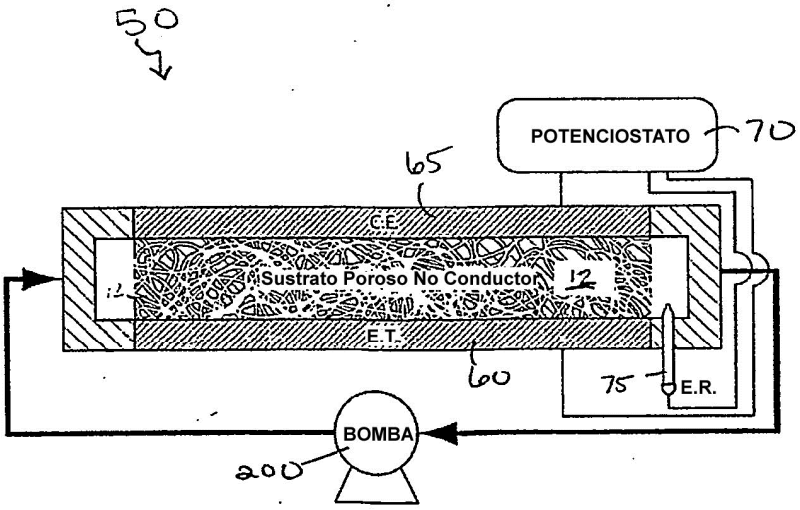

50
POTENCIOSTATO
70
65
C.E.
Sustrato Poroso No Conductor
12
E.T.
60
75
E.R.
BOMBA
200

FIG. 12

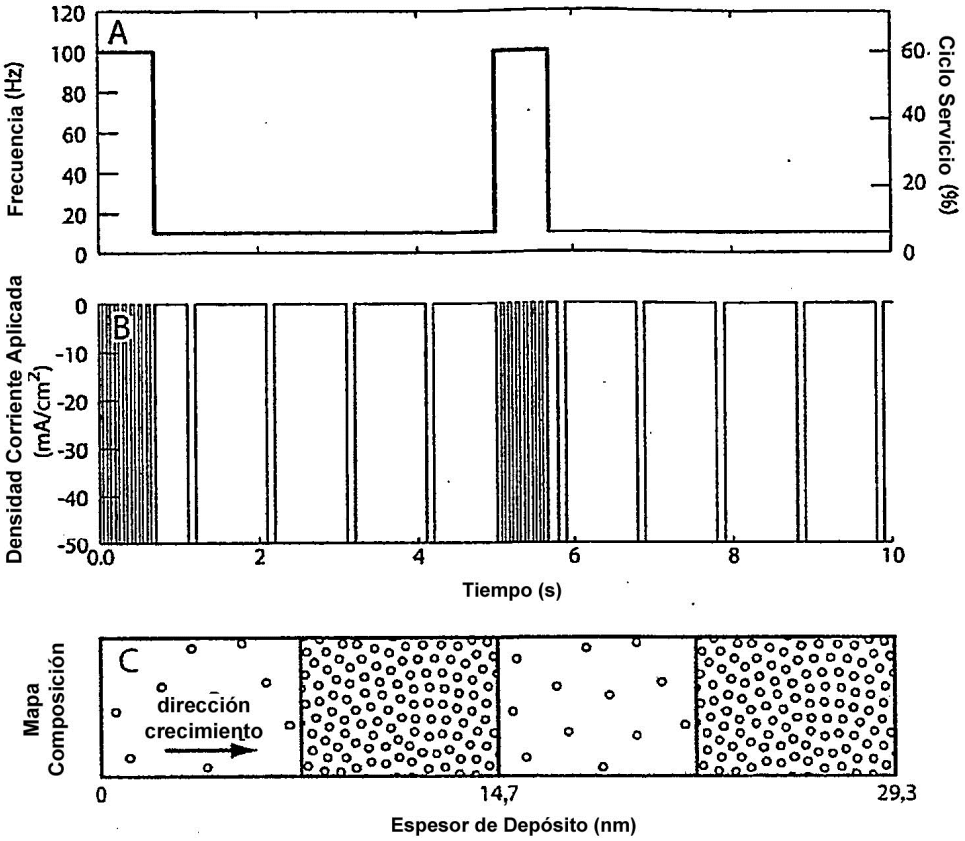


FIG.13A

FIG.13B

FIG.13C