

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 936**

51 Int. Cl.:

D04H 3/10 (2012.01)
B29B 11/16 (2006.01)
B32B 5/26 (2006.01)
D04B 21/20 (2006.01)
D05B 1/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09801508 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 2356272**

54 Título: **Nuevo material intermedio destinado a limitar las microfisuraciones de piezas de materiales compuestos**

30 Prioridad:

09.12.2008 FR 0858378

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**HEXCEL REINFORCEMENTS (100.0%)
ZI La Plaine
01120 Dagneux, FR**

72 Inventor/es:

**BERAUD, JEAN-MARC y
HENRAT, PATRICK**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 397 936 T3

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

DESCRIPCIÓN

Nuevo material intermedio destinado a limitar las microfisuraciones de piezas de materiales compuestos

5 La presente invención se refiere al campo técnico de los materiales de refuerzo, adaptados para la formación de piezas de materiales compuestos. Más específicamente, la invención se refiere a un nuevo material intermedio para la producción de piezas de materiales compuestos, en particular mediante inyección o infusión posterior de una resina termoendurecible, a un proceso para la fabricación de piezas de materiales compuestos a partir de este material, así como a las piezas de materiales compuestos obtenidas.

10 La fabricación de piezas o artículos de materiales compuestos, es decir que comprenden por una parte uno o más refuerzos o capas de fibras y, por otra, una matriz principalmente de tipo termoendurecible ("resina") y que puede incluir materiales termoplásticos, se puede producir, por ejemplo, mediante un proceso denominado "directo" o "LCM" (del inglés "Liquid Composite Moulding"). Un proceso directo se define por el hecho de que se utilizan uno o más refuerzos de fibra en estado "seco" (es decir, sin la matriz final), con la resina o matriz que se aplican por separado, por ejemplo, mediante inyección en el molde que contiene los refuerzos de fibra (proceso "RTM", del inglés "Resin Transfer Moulding"), mediante infusión a través del espesor de los refuerzos de fibras (proceso "LRI", del inglés "Liquid Resin Infusion" o proceso "RFI", del inglés "Resin Film Infusion"), o incluso mediante revestimiento/impregnación manual con un rodillo o un cepillo sobre cada una de las capas unitarias de refuerzo de fibras, aplicadas sucesivamente sobre la forma.

25 Para los procesos RTM, LRI o RFI, en general primero se debe fabricar una preforma fibrosa con la forma del artículo final deseado, y posteriormente impregnar esta preforma con una resina. La resina se inyecta o se infunde por diferencia de presión, con temperatura, y una vez que la cantidad necesaria de resina está contenida en la preforma, el conjunto se calienta a una mayor temperatura para llevar a cabo el ciclo de polimerización/reticulación y así provocar el endurecimiento. La matriz utilizada es un tipo termoendurecible. La resina inyectada se seleccionará, por ejemplo, entre los polímeros termoendurecibles siguientes: epóxidos, poliésteres insaturados, vinilésteres, compuestos fenólicos, poliimidadas, y bismaleimidadas.

30 Las piezas de materiales compuestos utilizadas en la industria del automóvil, aeronáutica o naval están particularmente sujetas a requisitos muy estrictos, especialmente en términos de propiedades mecánicas. Por tanto, es importante en particular disponer de materiales que, por una parte permitan obtener piezas de una gran regularidad, y por otra faciliten su manipulación y aplicación.

35 En este contexto, se han desarrollado los materiales denominados materiales multiaxiales o "NCF" (del inglés "Non Crimp Fabrics"). Estos materiales están constituidos de una pila de capas de fibras unidireccionales, estas capas unidireccionales que se forman orientando las fibras de las capas, a fin de obtener las fibras dentro de la pieza de material compuesto, orientadas en direcciones que forman un ángulo de por ejemplo 0°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120° o 45 orientaciones seleccionadas están unidas entre sí por costura o tejedura gracias a una fibra de costura o tejedura. Estas capas cosidas formadas a partir de fibras de carbono que contienen entre 3000 y 24.000 filamentos de carbono (3 K y 24 K) son comercializadas, por ejemplo, a través de Sigmalex UK Limited (Cheshire WA7 1TE, Inglaterra) bajo la referencia MC8021270 (material cuadraxial de cuatro capas de 268 g/m², cosidas con una fibra de 80 dTex). La fibra de costura tiene como único fin mantener unidas las diferentes capas para formar un producto intermedio manipulable.

50 Este modo de unión mediante costura o tejedura limita el deshilachado de las fibras dentro de las capas a nivel de las costuras o tejeduras, que tiene el efecto de crear zonas de separación entre las fibras de refuerzo. Una de las consecuencias de dicho fenómeno es el aumento de la permeabilidad transversal del material, cuando se asocia a una matriz de resina, durante la producción de piezas de materiales compuestos. Esto favorece la aplicación de dicho material intermedio, en particular mediante LRI o RFI.

55 Sin embargo, se ha constatado que las piezas realizadas con estos materiales intermedios presentan microfisuraciones que pudieran alterar la durabilidad de las estructuras cuando se someten a ciclos higrótérmicos. Ahora bien, durante toda su vida útil, una estructura aeronáutica está sometida a ciclos térmicos y periodos de humidificación (estacionamiento al calor del desierto, vuelos a gran altitud con temperaturas muy frías, absorción de humedad en las fases estáticas en tierra, por ejemplo, en operaciones de mantenimiento, secado durante los vuelos, etc.). Este fenómeno puede hacer que la utilización de los materiales multiaxiales de la técnica anterior no sea muy adecuada para este tipo de aplicaciones.

60 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto proponer un nuevo producto intermedio a base de capas unidireccionales, que permite limitar la aparición de microfisuras en las piezas de materiales compuestos fabricadas posteriormente, cuando éstas se ven sometidas a esfuerzos higrótérmicos.

65 El producto intermedio según la invención, también debe ser sencillo de manipular y se debe poder fabricar fácilmente y a bajo coste.

En este contexto, la presente invención tiene por objeto un producto intermedio para la producción de una pieza de material compuesto mediante la asociación con una matriz de resina termoendurecible, constituida de al menos dos capas unidireccionales de fibras de refuerzo, las fibras de cada una de las dos capas que se extienden en una dirección diferente, en la que las capas están unidas entre sí, mediante costura o tejedura por medio de al menos una fibra de costura o tejedura, caracterizado por que dicha fibra de costura o tejedura presenta un valor determinado según la norma EN ISO 2060 inferior o igual a 30 dTex, preferiblemente inferior o igual a 25 dTex. En el marco de la presente invención, se hace referencia a la norma EN ISO 2060 en su versión de junio de 1995 y la medición de los valores se efectúa según la variante 1, en base a una fibra sin lavar, y la masa de la fibra que está condicionada en equilibrio con la atmósfera de prueba estándar.

A modo de ejemplo del material constitutivo de la fibra de costura particularmente adaptado en el marco de la invención, se pueden citar los poliésteres (PET), polipropilenos (PP), polietilenos (PE), polisulfuros de fenileno (PPS), polietilennaftalatos (PEN), polímeros de cristales líquidos (LCP), policetonas, poliamidas, carbono, cristal, basalto, sílice, y sus mezclas. Los polietilentereftalatos, polibutilentereftalatos, politrimetilentereftalatos, ácido poliláctico y sus copolímeros son ejemplos de poliésteres que se pueden aplicar. Como ejemplo de policetonas se pueden citar las PEEK y PEKK. Como ejemplo de poliamidas con una baja absorción de humedad se puede citar la PA 6,10 y PA 6,12. De hecho, podría ser interesante que la fibra de costura o tejedura sea de un material que presente un factor de absorción de la humedad determinado según la norma ASTM D629-99 (párrafo 9) inferior o igual al 0,4%. De manera similar, la invención es particularmente ventajosa cuando la fibra de costura o tejedura es de un material insoluble en la matriz de resina, a las temperaturas de formación de la pieza de material compuesto, debido a que las fibras de costura solubles en la matriz de resina son menos propensas a la formación de zonas ricas en resina, en las que se producen las microfisuras bajo esfuerzos higrótérmicos.

Además, la fibra de costura o tejedura puede tener, por ejemplo, una resistencia a la rotura medida según la norma EN ISO 2062 en su versión de 1995 comprendida entre 20 cN/Tex y 100 cN/Tex. Según algunas formas de realización, la fibra de costura o tejedura puede tener una elongación hasta rotura medida según la norma EN ISO 2062 en su versión de 1995 comprendida entre el 10% y el 60%.

También de manera preferida, las fibras de costura utilizadas deberán estar lavadas y no incluirán apresto o aceite en su superficie, o tendrán una relación ponderal de apresto máxima inferior al 1,3%. El apresto presente es preferentemente mineral y, de forma ventajosa, no contiene silicona o derivados de silicona.

Como ejemplo de una forma de realización particular, la fibra de costura puede ser una fibra de 23 dTex de la familia de los poliésteres.

La presente invención también tiene por objeto un proceso de fabricación de una pieza de materiales compuestos que comprende una etapa de adición, en particular mediante infusión o inyección, de una resina termoendurecible, en un material intermedio según la invención, y una etapa de consolidación de la pieza deseada mediante una etapa de polimerización/reticulación que sigue un ciclo definido de temperatura y presión, seguido de enfriamiento.

Las piezas de materiales compuestos formadas, al menos en parte, por la asociación de un producto intermedio según la invención en una matriz de resina termoendurecible, y susceptibles de poderse obtener según dicho proceso forman parte integrante de la invención.

Estas piezas de materiales compuestos se caracterizan por zonas ricas en resina en las fibras de costura, de pequeño tamaño, que permite minimizar las microfisuras bajo esfuerzos higrótérmicos cíclicos. De hecho, en el contexto de la invención se ha constatado que la aplicación de fibras de costura de valores bajos permite reducir las zonas, alrededor de las fibras de costura, que no contienen fibras de refuerzo, y en donde se producen las primeras microfisuras cuando la pieza está sometida a esfuerzos higrótérmicos. Estas zonas situadas alrededor de las fibras de costura que no contienen fibras de refuerzo se denominan "zonas ricas en resina". En particular, las zonas ricas en resina, sobre las piezas obtenidas, tienen una altura media, medida en un plano paralelo a las capas unidireccionales del producto intermedio y situado en el centro del producto intermedio, como máximo igual a 0,11 mm.

Otras características diferentes surgirán de la descripción dada a continuación con referencia a los dibujos adjuntos.

La **Figura 1** es una vista en perspectiva en despiece ordenado de un producto intermedio según la invención, que consiste en un material multiaxial de 3 capas a $45^\circ/135^\circ/0^\circ$, cosido.

La **Figura 2** es una vista esquemática en perspectiva de un producto intermedio según la invención, que consiste en un material multiaxial de cuatro capas que muestra un tipo de costura con puntadas de cadeneta.

La **Figura 3** es una vista superior de un producto intermedio según la invención, que muestra otro tipo de costura a lo largo de un punto con movimiento de la barra guía.

La **Figura 4** representa el ciclo higrotérmico para probar laminados según con la invención.

La **Figura 5** representa el perfil de corte de la muestra 1, dentro de los especímenes.

La **Figura 6** muestra la posición del plano de observación, definido por el plano de corte, con respecto a los puntos de costura y las capas unidireccionales.

La **Figura 7** muestra los valores de los factores obtenidos en diferentes muestras después de un número determinado de ciclos higrotérmicos.

La **Figura 8** es una imagen de una microfisura obtenida con el laminado del Ejemplo Comparativo 3 (poliéster de 35 dTex), después de 400 ciclos higrotérmicos.

5 La **Figura 9** presenta la evolución de la densidad de fisuras, en función del número de ciclos higrotérmicos, en el caso del laminado del Ejemplo 1, y de su equivalente fabricado con tejidos unidireccionales (denominado así porque sólo se teje en una dirección en la fibra de refuerzo y vendido con la referencia G1157 por Hexcel), el gramaje del tejido que es equivalente al gramaje de una capa unidireccional de material multiaxial del Ejemplo 1 y de su equivalente fabricado con capas materiales multiaxiales descosidos.

10 La **Figura 10** muestra una zona rica en resina en una fibra de costura en el caso del laminado del Ejemplo 1.

Las **Figuras 11 y 12** muestran las dimensiones del "eje menor" correspondientes a la altura de una zona rica en resina en una fibra de costura en el caso de laminados, en función del valor y la naturaleza de la fibra de costura utilizada.

15 La invención es particularmente adecuada para materiales intermedios fabricados con capas unidireccionales de fibras de refuerzo en un material seleccionado entre carbono, cristales, basaltos, aramidas, sílices, materiales cerámicos y sus mezclas. Las fibras pueden ser naturales o sintéticas. Los materiales cerámicos que se pueden utilizar son en particular carburo de silicio y óxidos refractarios, tales como alúmina y zirconia. Sin embargo se prefiere el carbono, usado en el campo de la aeronáutica.

20 Cada capa de fibras consta de fibras que se extienden paralelas entre sí. Una fibra generalmente está constituida por una pluralidad de fibras o filamentos y comprende, en general, en el caso de fibras de carbono, de 1000 a 80.000 filamentos, de forma ventajosa de 12.000 a 24.000 filamentos. Así, preferiblemente, en el contexto de la invención, se utilizan fibras de carbono de 1 a 24 K, y preferiblemente de 12 a 24 K. Las fibras constituyentes pueden ser discontinuas, estar fisuradas, o ser preferiblemente continuas. Las fibras utilizadas generalmente tienen una sección transversal sustancialmente circular (denominadas fibras redondas) o, de preferencia, sustancialmente rectangular o elíptica (denominadas fibras planas). Estas fibras tienen una cierta anchura y grosor. Por ejemplo, una fibra plana de carbono de 3000 a 24.000 filamentos tiene por lo general una anchura de 1 a 12 mm. Entre las fibras de carbono se pueden distinguir fibras de alta resistencia (HR), cuyo módulo de tracción está comprendido entre 220 y 241 GPa y cuyo límite elástico a la rotura está comprendido entre 3450 y 4830 MPa, fibras de módulo intermedio (IM) cuyo módulo de tracción está comprendido entre 290 y 297 GPa y cuyo límite elástico a la rotura está comprendido entre 3450 y 6200 MPa y fibras de módulo elevado (HM), cuyo módulo de tracción está comprendido entre 345 y 448 GPa y cuyo límite elástico a la rotura está comprendido entre 3450 y 5520 Pa (según el "ASM Handbook", ISBN 0-87170-703-9, ASM International 2001). En las capas unidireccionales, las fibras de refuerzo preferiblemente no están asociadas a un aglutinante polimérico y por tanto se consideran secas, es decir que no están impregnadas, o recubiertas con ningún aglutinante polimérico. Sin embargo, las fibras de carbono a menudo se caracterizan por una relación ponderal de apresto estándar que puede representar más del 2% de su masa, pero estas fibras se siguen considerando como fibras secas.

40 Las capas unidireccionales están constituidas de un conjunto de fibras que se extienden en cada capa en una misma dirección, como se muestra por ejemplo en la **Figura 1**. Las fibras están dispuestas de manera que aseguran una cobertura casi completa sobre toda la superficie de la capa. En cada una de las capas que constituyen el material intermedio, las fibras están dispuestas de extremo a extremo, minimizando o incluso evitando la ausencia de material ("gap" en inglés) o la superposición ("overlap" en inglés). En el resto de la descripción, una capa unidireccional también se denomina pliegue, sin más precisión, aunque naturalmente constituye un pliegue particular en el que las fibras son todas paralelas entre sí.

Según una forma de realización particular, que se puede aplicar a todas las variantes descritas anteriormente y a continuación, la densidad superficial de cada una de las capas unidireccionales que constituyen el material intermedio está en el intervalo de 50 g/m² a 600 g/m², preferiblemente en el intervalo de 130 g/m² a 270 g/m². La densidad superficial se puede determinar en particular según la norma NF EN 12127 en su versión de marzo de 1998.

55 El producto intermedio puede estar constituido de dos, tres, cuatro o cinco capas unidireccionales, e incluso más. Las fibras de refuerzo se extienden paralelas entre sí dentro de cada capa unidireccional. Pero de una capa a otra, las orientaciones de las fibras son diferentes. En particular, el material intermedio según la invención se compone de capas unidireccionales que se extienden a lo largo de orientaciones diferentes seleccionadas entre los ángulos 0°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120°, 135°. Todas las capas pueden tener diferentes orientaciones o sólo algunas de ellas. Por ejemplo, el producto intermedio de la invención se puede producir con los siguientes apilamientos: 0°/90°, 90°/0°, 45°/135°, 135°/45°, 90°/0°/90°, 0°/90°/0°, 135°/45°/135°, 45°/135°/45°, 0°/45°/90°, 90°/45°/0°, 45°/0°/90°, 90°/0°/45°, 0°/135°/90°, 90°/135°/0°, 135°/0°/90°, 90°/0°/135°, 45°/0°/135°, 135°/0°/45°, 45°/135°/0°, 0°/135°/45°, 45°/135°/90°, 90°/135°/45°, 135°/45°/0°, 0°/45°/135°, 135°/45°/90°, 90°/45°/135°, 60°/0°/120°, 120°/0°/60°, 30°/0°/150°, 150°/0°/30°, 135°/0°/45°/90°, 90°/45°/0°/135°, 45°/135°/0°/90°, 90°/0°/135°/45°, 0°/45°/135°/90°, 90°/135°/45°/90°, 90°/135°/0°/45°, 45°/0°/135°/90°, el 0° que corresponde a la dirección de avance de la máquina que permite fabricar el material intermedio según la invención y por tanto igual a la dirección general de las fibras de costura. La **Figura 1** ilustra uno de esos productos intermedios de tres capas (triaxial) **45°/135°/0°**, ensamblados entre sí mediante una

fibra de costura f. La realización de estos materiales multiaxiales es conocida y aplica técnicas convencionales descritas por ejemplo en la obra "Textile Structural Composites, Composite Materials Series Volume 3" de Tsu Wei Chou & Franck.K.Ko, ISBN 0-444-42992-1, Elsevier Science Publishers B.V., 1989, Capítulo 5, Sección 3.3 o en la patente FR2761380 que describe un procedimiento y un dispositivo para la fabricación de capas multiaxiales de fibras. Particularmente, las capas unidireccionales se pueden formar antes o se pueden depositar en línea en el momento de la constitución del material multiaxial.

La unión mediante costura o tejedura se puede realizar mediante cualquier técnica conocida, incluyendo la utilización de una máquina de tipo tejido de cadeneta, y por ejemplo según las puntadas de cadeneta ("chain stitch" en inglés), o con pespuntos ("lock stitch" en inglés). La **Figura 2** es una vista esquemática en perspectiva de un producto intermedio según la invención, que consiste en un material multiaxial de cuatro capas que muestra un modo de costura con puntadas de cadeneta.

La unión mediante costura o tejedura entre las diferentes capas unidireccionales se puede llevar a cabo mediante puntos de costura o tejedura, que se extienden en líneas paralelas entre sí. En particular, los puntos de costura o tejedura están separados, dentro de una misma línea según un paso, preferentemente idéntico, de 1 a 20 mm, preferiblemente de 2 a 12 mm. Del mismo modo, dos líneas de costura o tejedura consecutivas están separadas entre sí, por ejemplo, de 2 a 50 mm, preferiblemente de 5 a 15 mm. Preferiblemente, todas las líneas consecutivas de costura de una serie de líneas paralelas entre sí están separadas por la misma distancia. En la **Figura 3** se muestra una forma de realización en la que la unión entre las capas se realiza mediante "costura en zig zag" con movimientos de la barra guía. De manera ventajosa, los puntos de costuras estarán lo suficientemente sueltos, concepto muy conocido para la persona experta, para evitar fenómenos de tensión no deseados. Por ejemplo, en el caso de puntadas de cadeneta, una fibra suelta se puede caracterizar por una longitud de la fibra absorbida (LFA) de 3700 mm/m a 4000 mm/m para un material multiaxial de cuatro capas de 268 g/m².

Los productos intermedios según la invención están adaptados y destinados a ser utilizados junto con una matriz de resina para la producción de piezas de materiales compuestos, especialmente en el campo de la industria del automóvil, aeronáutica o naval. Los procesos utilizados son métodos directos. Dichas piezas pueden estar en forma de laminados más o menos complejos.

La constitución de la pieza de material compuesto puede requerir el drapeado del producto intermedio según la invención, dentro de un molde y, posiblemente, su apilamiento con otros materiales de refuerzo. El apilamiento puede estar compuesto de varios productos intermedios según la invención. A continuación se añade una resina o matriz de tipo termoendurecible, por ejemplo mediante inyección en el molde que contiene los productos intermedios (proceso "RTM", del inglés Resin Transfer Molding), mediante infusión (en un molde, a través del espesor de los pliegues: proceso "LRI", del inglés Liquid Resin Infusion o proceso "RFI", del inglés Resin Film Infusion) o incluso mediante revestimiento/impregnación manual con un rodillo o un cepillo sobre cada uno de las productos intermedios, aplicados sucesivamente sobre la forma del molde utilizado.

La resina que constituye la matriz es una resina termoendurecible y, por ejemplo, se puede seleccionar entre epóxidos, poliésteres insaturados, vinilésteres, poliuretanos, compuestos fenólicos, poliimidias, bismaleimidias, y sus mezclas. Puede contener aditivos plastificantes o partículas de polímeros termoplásticos, o cualquier otro aditivo utilizado convencionalmente en las resinas termoendurecibles aplicadas para la producción de piezas de materiales compuestos, en particular en el campo de la aeronáutica.

Al final, la pieza de material compuesto se obtiene mediante un ciclo convencional de tratamiento térmico de los polímeros recomendado por los proveedores de estos polímeros, y conocidos por la persona experta. Esta etapa posterior de tratamiento térmico, que da lugar al polímero termoestable correspondiente se utiliza convencionalmente en diversos procesos de producción de piezas de materiales compuestos de la técnica anterior. Los métodos directos empleados convencionalmente, a partir de refuerzos de fibras, para la producción de piezas de materiales compuestos, y en particular las condiciones de temperatura y presión son directamente transferibles a la aplicación de los productos intermedios de la invención.

Los productos intermedios de la invención son particularmente adecuados para la producción de piezas de materiales compuestos en la industria aeronáutica, y en particular de partes estructurales utilizadas en aeronáutica, tales como las cuadernas del fuselaje, el revestimiento de las alas, el revestimiento del fuselaje, el revestimiento de las derivas, el revestimiento del estabilizador horizontal de cola, los mamparos estancos, las cajas del larguero del ala, y los álabes del reactor. Las piezas obtenidas presentan menos zonas ricas en resina y la aparición de microfisuras en condiciones de esfuerzos higrotérmicos es muy limitada. En particular, estas piezas presentan zonas ricas en resina en las fibras de costura cuya altura, medida en un plano paralelo a las capas unidireccionales que constituyen el apilamiento cosido y situado en el centro de esta pila, es como máximo igual a 0,11 mm. El apilamiento cosido corresponde a un producto intermedio según la invención. Por ejemplo, en el caso de un apilamiento de cuatro capas unidireccionales cosidas, que forman parte de la pieza, la medición se realiza en un plano situado entre los dos pliegues del centro (que corresponden a la mitad del espesor del apilamiento) y en el caso de una pila de tres capas unidireccionales cosidas, la medición se realiza en un plano situado en el centro de la capa central. En este plano, la zona rica en resina, que a menudo puede asemejarse a una elipse, tiene una

dimensión mayor que define un eje mayor. En este mismo plano, la altura es la dimensión mayor de la zona rica en resina, medida a lo largo de un eje perpendicular a su eje mayor.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, pero no tienen carácter limitante.

5 Se estudió el comportamiento en la microfisuración de un laminado compuesto de cuatro capas de materiales multiaxiales cuasi isotrópicas B/S/B/S con B: [45°/0°/135°/90°] y S: [90°/135°/0°/45°]. El apilamiento se escribe abreviado [[45°/0°/135°/90°]_s]₂

10 Cada capa unidireccional de un material multiaxial consta de fibras HTS 5631 de la empresa Tenax, y tiene una densidad superficial de 268 g/m². Cada material multiaxial está cosido con un paso de costura de 5 mm, y la distancia entre dos líneas de costura también es de 5 mm, el tipo de costura es un "paso de cadeneta" (en inglés "chain stitch" u "open pillar stitch"). La longitud de la fibra absorbida (LFA) es de 3800 mm/m.

15 Se estudiaron cuatro fibras de costura:

Ejemplo 1 según la invención: Poliéster de 23 dTex (Grilon KE-160 de la empresa EMS-Chemie, CH-7013 Domat, Suiza)

20 Ejemplo comparativo 2: Poliéster de 49 dTex, tipo 712, de la empresa INVISTA (INVISTA Resins & Fibers GmbH & Co. KG, Werk Bad Hersfeld, Berliner Straße, 36251 Bad Hersfeld, Alemania).

Ejemplo Comparativo 3: Poliéster de 35 dTex (511W de la empresa Trevira GmbH, 03172 Guben, Alemania)

Ejemplo Comparativo 4: Polihidroxietéer (fenoxi) de 150 dTex (de la empresa EMS-Chemie, CH-7013 Domat, Suiza).

25 Las fibras de costura ya se suministran lavadas por el proveedor o tienen una relación ponderal de apresto muy bajo. Por lo tanto, las fibras utilizadas presentan las siguientes relaciones ponderales de apresto:

23 dTex: relación ponderal <1,2%

35 dTex: relación ponderal: 0% (incluido en la ficha del producto)

30 49 dTex: relación ponderal <0,1%

76 dTex: relación ponderal: 0% (incluido en la ficha del producto)

Las fibras de costura utilizadas tienen una resistencia y elongación hasta rotura presentadas en la **Tabla 1**.

35

TABLA 1

Valores nominales		
EN ISO 2060 – Junio de 1995	EN ISO 2062 – 1995	EN ISO 2062 – 1995
Valores	Resistencia a la rotura	Elongación hasta rotura
dTex	cN/dTex	%
23	25	55
25	40	19
49	71	16
76	42	21

Cada laminado estudiado está compuesto de cuatro capas de material multiaxial, y cada material multiaxial está compuesto de cuatro capas unidireccionales cosidas entre sí con las fibras definidas anteriormente.

40 La fabricación del laminado es la siguiente: las cuatro secuencias B/S/B/S se cortan, teniendo la precaución de mantener la orientación a 0° (la de la máquina, y por tanto de los puntos de costura) idéntica para los cuatro pliegues. Los pliegues se apilan para formar una preforma de 340 mm × 340 mm. Ésta se coloca entonces en un molde de inyección en una prensa. Un marco de un espesor de 4 mm rodea la preforma para obtener una relación de volumen de fibras (TVF) del 60%.

45

La resina epoxi comercializada con la referencia HexFlow RTM6 por Hexcel se inyecta a 80°C a 200 kPa (2 bar) a través de la preforma que se mantiene a una temperatura de 120°C en las placas de la prensa. La presión aplicada sobre cada una de las dos placas de la prensa es de 500 kPa (5 bar). Cuando la resina aparece en el punto de salida del molde, el tubo de salida se cierra y se inicia el ciclo de polimerización (hasta 180°C a 3°C/min, a continuación manteniendo 2 horas a 180°C y después enfriando a 5°C/min).

50

Los laminados se someten a uno o más ciclos higrotérmicos para simular los ciclos térmicos y los periodos de humectación a los que puede estar sometida una pieza aeronáutica.

55 Se cortan especímenes de un tamaño de 50 mm × 60 mm × 4 mm para someterlas al siguiente ciclo higrotérmico. Cada espécimen se vuelve a cortar, y se pule, para contar las fisuras aparecidas en el transcurso del ciclo aplicado.

Ciclo higrotérmico:

Los esfuerzos higrotérmicos utilizados comporta varias repeticiones de dos fases: una fase estacionaria de absorción de la humedad a 50°C y el 95% de humedad, seguida de ciclos térmicos de una hora. Estos ciclos
 5 térmicos se componen de un ciclo estacionario de un cuarto de hora a -55°C, seguido de una fase de cambio de temperatura durante un periodo de 15 minutos para alcanzar una temperatura de 80°C, seguido de un ciclo estacionario de un cuarto de hora a 80°C, seguido de una nueva fase de cambio de temperatura de 15 minutos para volver a -55°C. Se eligió una temperatura negativa porque se corresponde con la temperatura experimentada por una aeronave en vuelo subsónico. La temperatura positiva tiene como único objetivo acelerar la desorción de la
 10 humedad. El ciclo higrotérmico se muestra en la **Figura 4**.

La tensión, gracias a su periodo de humidificación, genera un gradiente de concentración de agua dentro del espécimen. Este perfil de concentración es diferente en los bordes del espécimen debido a que los coeficientes de difusión son mayores en la dirección de las fibras. La orientación de las fibras es diferente en cada capa unidireccional, y los coeficientes de difusión también lo son, lo que genera un perfil de concentración de agua muy complejo en los bordes de la muestra. Se ha tenido en cuenta este fenómeno en el diseño del espécimen y en la definición de la zona de estudio.
 15

Los ciclos higrotérmicos se llevan a cabo dentro de una cámara "CTS (*Climatic Testing System*)" modelo CS-70/280-15 de la empresa Climatique et Thermique Service (ZAC du Pujol, 13390 Auriol, Francia), que incluye un sistema de enfriamiento por expansión de un líquido refrigerante en dos etapas. Un modelo de enfriamiento de tipo 30 RA-040-B 0327-PEE de la empresa Carrier (CARRIER SAS Route du Thil Monduel Cedex 01122) permite desplazar un volumen sustancial de agua glicolada recirculada a 10°C en el sistema de refrigeración de la primera etapa de la cámara climatizada para garantizar su funcionamiento. Este dispositivo garantiza una tasa de enfriamiento de
 20 10°C/min, incluso a temperaturas inferiores a -50°C, que está cerca del límite frío de utilización de la cámara, fijado en un intervalo entre 180°C y -70°C.

La humedad en el volumen de trabajo de la cámara se controla y se ajusta mediante un baño de rocío. A este dispositivo se le ha añadido un secador modelo ZANDER de tipo K-MT1 de la empresa ZANDER (45219 Essen, Alemania) mediante inyección de aire seco. Una vez fijada la humedad del secador en el 0%, el volumen se considera completamente seco.
 30

Para contar las fisuras por observación microscópica después del ciclo higrotérmico se estableció un protocolo de preparación de las muestras. El único método de observación directa de las microestructuras internas, como las microfisuras en un material, es el corte y el pulido del plano de corte. Este método está muy extendido. Consiste en utilizar telas y suspensiones de diamante para abrasar la superficie a pulir de forma cada vez más fina para obtener la planicidad necesaria para un buen análisis.
 35

Se decidió utilizar muestras de 5 × 6 cm², en las que las líneas de costura son paralelas a la cara de 5 cm. Hay por tanto dos planos de observación equivalentes. Se realizan cortes en cada espécimen que se haya sometido al ciclo higrotérmico, como se muestra en la **Figura 5**. La muestra central 1 se observa en planos de observaciones presentados en la **Figura 5**, después del pulido. Los planos de corte no se encuentran sobre la costura, a fin de permitir el ajuste del plano de observación durante el pulido.
 40

La ubicación de los planos de corte **P**, en relación con las fibras de costura **f** y las capas unidireccionales **N** se muestra en la **Figura 6**. Los planos **P** son perpendiculares tanto a las líneas de costura **I** como al plano de las capas unidireccionales **N**. A nivel de las fibras de costura, las zonas sombreadas **Z** representan zonas ricas en resina a nivel de las fibras de costura.
 45

El método de pulido del espécimen hasta dejarlo como un espejo, propicio para la observación, se ha simplificado en comparación con un metal, en la etapa que utiliza un papel de grano grueso debido a su mayor ductilidad. Pero durante la fase final del pulido por medio de la suspensión de diamante es necesario un acabado más cuidado, intercalando baños de limpieza mediante ultrasonidos.
 50

La periodicidad de las zonas ricas en resina, debido a la periodicidad de las costuras que mantienen la unión de las capas unidireccionales dentro de los materiales multiaxiales que componen el laminado, requiere el desarrollo de un protocolo que permita controlar la ubicación del plano de observación. En efecto, para estudiar lo que sucede en las zonas de costura, es necesario focalizar el estudio en la zona de interés. Para ello, se eligió controlar groseramente la ubicación del plano de corte y ajustar la posición del plano de observación en relación con la zona de interés debido a la abrasión durante el pulido. Este método permite una precisión del orden de 20 µm sobre la posición del plano de corte, precisión suficiente para el estudio a realizar.
 55
 60

En primer lugar, el corte de los especímenes para producir la muestra **1** se lleva a cabo con una sierra de cuchilla circular de carburo de silicio. Este corte se realiza por abrasión progresiva calibrando la velocidad de avance de la
 65 cuchilla.

A continuación se aplica el siguiente protocolo de pulido, a nivel del plano de corte, que permite obtener un pulido de espejo apropiado para su observación al microscopio.

Protocolo de pulido

5 Las muestras están recubiertas en la resina 605 de LamPlan (resina acrílica polimerizada con metacrilato de metilo) y pulidas con una pulidora automática a una presión independiente (Mécapol P320 de Presi). Para ello, las muestras cortadas se colocan en el fondo de un molde cilíndrico. La superficie a pulir se orienta hacia el fondo del molde. El molde se rellena entonces con una resina de recubrimiento en frío de dos componentes (LamPlan, 605) que
10 polimeriza espontáneamente en unos 15 minutos. A continuación los especímenes se sacaron del molde y se pulieron según el protocolo descrito.

Las diferentes etapas de pulido se dan la **Tabla 2**.

15

TABLA 2

Nº de etapa	Papel de grano	Presión por muestra	Tiempo mínimo
1	P240	250 g/cm ²	40 s
2	P600	250 g/cm ²	facultativo
3	P1000	250 g/cm ²	50 s
3 min en un baño de ultrasonidos			
Nº de etapa	Suspensión de diamante	Presión por muestra	Tiempo
4	3 µm	100 g/cm ²	7 min
3 min en un baño de ultrasonidos			
5	1 µm	100 g/cm ²	5 min

En las etapas 1, 2 y 3 se utiliza, para el pulido automático, una velocidad de rotación de 150 revoluciones por minuto en dirección contraria a la placa y la velocidad máxima de la cabeza (100 rpm). Las impurezas se eliminan con abundante agua.

20

En las etapas 4 y 5, se utiliza una velocidad de rotación de 300 revoluciones por minuto en dirección contraria a la placa y la velocidad máxima de la cabeza (100 rpm). Las impurezas se eliminan con la introducción de lubricante gota a gota.

25

A continuación se realiza el recuento de las fisuras mediante el análisis de las imágenes micrográficas obtenidas con una cámara digital de 5 megapíxeles (modelo U-TVO.5XC-2 - 4F04335 de la empresa OLYMPUS) montada en un microscopio (modelo GX 51 F - T2 SN 4 G 0 9299 de la empresa OLYMPUS) con un objetivo × 5 (ampliación × 50). El *software* de análisis de imagen utilizado es "Análisis Pro Five", comercializado por Olympus France SAS, Parc d'affaire Silic, 74 rue d'Arcueil BP 90165, 94533 Rungis cedex, Francia.

30

Para la observación de **N_i** fisuras en la capa unidireccional **i** en una muestra de longitud **L** con un drapeado de deja visibles las fisuras en **p** capas unidireccionales, se define un criterio **d** según la ecuación:

$$d = \frac{\sum_i N_i}{L \times p}$$

35

El factor **p** corresponde al número de capas unidireccionales totales del laminado menos el número de capas unidireccionales en las que las fibras de carbono son paralelas al plano de observación, teniendo en cuenta que las fisuras permanecen invisibles en estas capas unidireccionales.

40

El factor **d** es una densidad lineal en fisuras, expresada en cm⁻¹, que dada la elección de **L** se puede considerar como una característica intrínseca del material bajo el esfuerzo considerado.

45

En los materiales multiaxiales la observación permite constatar que las fisuras se propagan de manera muy original: las zonas de resinas homogéneas dentro de la muestra heterogénea permite que las fisuras abandonen la orientación que les imponen las fibras y que se reorienten de un pliegue a otro.

50

La **Figura 7** muestra la gráfica con los valores de los factores **d** (denominado densidad de fisuras) obtenidos en muestras diferentes (dado que el método de medición es destructivo) después de un número determinado de ciclos higtotérmicos. Se demuestra claramente que los laminados según la invención en los que se utiliza una fibra de poliéster de 23 dTex tienen una densidad de fisuras mucho menos importante.

La **Figura 8** es una imagen de una microfisura obtenida con el laminado del Ejemplo Comparativo 3 (poliéster de 35

dTex), después de 400 ciclos higrotérmicos.

5 También se demuestra que la densidad de fisuras es menor en laminados en los que las zonas ricas son más pequeñas, ya que el tamaño de las zonas ricas en resina depende principalmente de la fibra utilizada para la costura de diferente capas.

Los laminados preparados con capas cosidas con fibras de 150, 76, 49 y 35 dTex han demostrado una sensibilidad a la fisuración de 400 ciclos térmicos (800 en el caso de la fibra de 150 dTex de fenoxi).

10 Sólo el laminado preparado con capas cosidas con una fibra de costura de poliéster de 23 dTex no se fisura antes de 1600 ciclos térmicos.

15 La **Figura 9** muestra la evolución de la densidad de fisuras, en función del número de ciclos higrotérmicos en el caso del laminado del Ejemplo 1, y de su equivalente realizado con tejidos cuyo gramaje es equivalente a una capa de material multiaxial y de su equivalente realizado con capas materiales multiaxiales descosidas.

20 Parece que la aparición de fisuras en el laminado según la invención coincide con la aparición de fisuras en los materiales no cosidos. Así parece que coexisten dos modos de fisuración, uno propio de las costuras y otro específico para los materiales compuestos en su conjunto. Además, en el caso del laminado según la invención, hasta 1600 ciclos térmicos, las fisuras se encuentran principalmente en la zona de la costura, mientras que en 2000 ciclos térmicos, las fisuras ya no se sitúan únicamente en la zona de costura, sino que también están presentes fuera de las zonas ricas en resina.

25 Este resultado pone de manifiesto la contribución de la invención: la costura con la fibra de 23 dTex realmente ayuda a minimizar la aparición de fisuras, ya que las fisuras que aparecen a partir de los 1600 ciclos no se deben a la costura, sino a la propia naturaleza del material compuesto.

30 La medición de las dimensiones características de las zonas ricas en resina se realiza por medición directa sobre micrografías ópticas. El protocolo de revestimiento y pulido que permite obtener una superficie adecuada para la observación es el mismo que el que se utiliza para la caracterización de la microfisuración. El control del volumen de la muestra abrasada durante el pulido, usado en el caso anterior para localizar los puntos de estudio de la costura, se utiliza aquí para medir las dimensiones características de los pliegues que tienen la misma posición en el marco de referencia de la capa multiaxial, es decir a la misma distancia de los bucles de costura.

35 Sin embargo, la preparación de la muestra difiere por el tamaño de la muestra y su orientación en el pasador de revestimiento. Las muestras se cortan directamente en la placa, sin modificar el espesor. El tamaño de las muestras es de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ para la superficie estudiada.

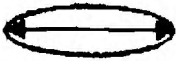


40 Las muestras cortadas de esta forma se colocan en el fondo de un molde cilíndrico de 32 mm de diámetro. La superficie a pulir debe estar orientada hacia el fondo del molde. La muestra se coloca plana y no sobre el borde como para la caracterización del estado de microfisuración interno.

45 Las dimensiones de las zonas ricas en resina, en las fibras de costura se midieron a partir de imágenes micrográficas obtenidas por una cámara digital de 5 megapíxeles (modelo U-TVO.5XC-2 - 4F04335 de la empresa OLYMPUS) montada en un microscopio (modelo GX 51 F - T2 SN 4 G 0 9299 de la empresa OLYMPUS) con un objetivo $\times 5$ (ampliación $\times 50$) según tres criterios en la **Tabla 3** a continuación. El *software* de análisis de imagen utilizado es "Análisis Pro Five", comercializado por Olympus France SAS, Parc d'affaire Silic, 74 rue d'Arcueil BP 90165, 94533 Rungis cedex, Francia. Las mediciones se realizan directamente sobre la imagen usando el *software* de procesamiento de magnificación de la imagen utilizado para capturar la imagen. Las imágenes, teniendo en cuenta el plano de pulido, se obtienen en un plano paralelo a las capas unidireccionales del producto intermedio y ubicado en el medio del producto intermedio. Estas medidas se basan en dos ejes principales: el eje mayor y el eje menor de la zona lenticular. La **Figura 10** muestra una zona rica en resina en una fibra de costura en el caso del laminado del Ejemplo 1 formado con una fibra de 23 dTex, y destaca el eje mayor y la altura *h* sobre el eje menor de la zona. El eje mayor está definido por la línea que pasa directamente a través de los dos extremos de la zona lenticular y el eje menor es perpendicular a aquel eje. La ubicación del eje menor (también denominado altura *h*) corresponde a la ubicación donde su valor es máximo.

60 Se realizaron cuatro mediciones por muestra, y para cada tipo de fibra de costura. La **Tabla 3** presenta la media de los valores obtenidos con las desviaciones estándar de la media. Parece que la principal diferencia entre las fibras, en términos de medidas de inclusión es la "altura" de la zona rica en resina. Con 'altura', queremos decir el eje menor de lo que podría asemejarse a una elipse, como se ha definido anteriormente, y que delimita la zona rica en resina formada por el paso de la fibra de costura a través del apilamiento cosido considerado, en un plano paralelo a las capas unidireccionales que constituyen el apilamiento y situado en el centro de este apilamiento.

65

TABLA 3

Fibra	Distancia		
	Eje mayor	Eje menor	Tamaño de la fibra según el eje mayor
Fenoxi de 150 dTex			
Poliéster de 76 dTex	2,20 ± 0,20	0,18 ± 0,02	0,20 ± 0,10
Poliéster de 49 dTex	3,50 ± 0,70	0,20 ± 0,10	0,30 ± 0,03
Poliéster de 35 dTex	3,1 ± 0,50	0,12 ± 0,06	0,26 ± 0,06
Poliéster de 23 dTex	2,44 ± 0,40	0,10 ± 0,01	0,18 ± 0,01

5 En el caso del laminado según la invención, la "altura" de la zona rica en resina es de 0,10 mm.

Los diferentes resultados obtenidos se presentan en las **Figuras 11** y 12 y muestran claramente que la fibra de 23 dTex genera las alturas de zonas ricas en resina más pequeñas.

10 En estas Figuras, también parece que, hasta 50 dTex, la dispersión de las alturas de las zonas ricas en resina es aún más importante que la fibra tenga un valor elevado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Producto intermedio para la fabricación de una pieza compuesta mediante la asociación con una matriz de resina termoendurecible, que consta de al menos dos capas de fibras de refuerzo unidireccionales, las fibras de cada una de las dos capas que se extienden en una dirección diferente, en el que las capas están unidas entre sí mediante costura o tejedura usando al menos una fibra de costura o tejedura, **caracterizado por que** dicho fibra de costura o tejedura tiene un recuento inferior o igual a 30 dTex, preferentemente inferior o igual a 25 dTex, tal como se determina según la norma EN ISO 2060.
- 10 2. Producto intermedio según la reivindicación 1 **caracterizado por que** el material de la fibra de costura o tejedura se selecciona entre poliésteres (PET), polipropilenos (PP), polietilenos (PE), sulfuros de polifenileno (PPS), polietilennafталatos (PEN), polímeros de cristal líquido (LCP), policetonas, poliamidas, carbono, cristal, basalto, sílice, y sus mezclas.
- 15 3. Producto intermedio según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por que** la fibra de costura o tejedura es un material con un factor de absorción de humedad inferior o igual al 0,4%, determinado según la norma ASTM D629-99 (párrafo 9).
- 20 4. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la fibra de costura o tejedura está fabricado de un material insoluble en la resina de matriz a las temperaturas de formación de la pieza de material compuesto.
- 25 5. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la fibra de costura o tejedura tiene una resistencia a la rotura entre 20 cN/Tex y 100 cN/Tex, medida según la norma ISO 2062 en su versión de 1995.
- 30 6. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la fibra de costura o tejedura tiene una elongación hasta rotura de entre el 10% y el 60%, medida según la ISO EN 2062 en su versión de 1995.
- 35 7. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la fibra de costura o tejedura es una fibra de poliéster de 23 dTex de la familia de los poliésteres.
- 40 8. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** las fibras de refuerzo de las capas unidireccionales están fabricadas de un material seleccionado entre los siguientes materiales: carbono, cristal, basalto, aramida, sílice, material cerámico y sus mezclas.
- 45 9. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la densidad superficial de cada una de las capas unidireccionales está en el intervalo de 50 g/m² a 600 g/m², preferentemente en el intervalo de 130 g/m² a 270 g/m², determinado según la norma NF 12127 - marzo de 1998.
- 50 10. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** la unión por costura o tejedura se realiza mediante puntos de costura o tejedura que se extienden a lo largo de líneas paralelas.
- 55 11. Producto intermedio según la reivindicación 9, **caracterizado por que** los puntos de costura o tejedura están separados dentro de una misma línea por 1 a 20 mm, preferiblemente por 2 a 12 mm y las líneas de costura o tejedura están separadas por 2 a 50 mm entre sí, preferiblemente por 5 a 15 mm.
- 60 12. Producto intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** está compuesto de capas unidireccionales que se extienden en diferentes orientaciones seleccionadas de entre los ángulos 0°, 30°, 45°, 60°, 90°, 120°, 135°.
- 65 13. Procedimiento de fabricación de una pieza de material compuesto que comprende una etapa de adición, en particular, mediante infusión o inyección, de una resina termoestable a un material intermedio según una de las reivindicaciones precedentes, y a continuación una etapa de endurecimiento de la pieza deseada mediante una fase de polimerización/reticulación en un ciclo de temperatura y presión definidas, seguido de enfriamiento.
14. Procedimiento según la reivindicación 13 **caracterizado por que** la matriz de resina se selecciona entre epóxidos, poliésteres insaturados, vinilésteres, poliuretanos, compuestos fenólicos, poliimidias, bismaleimidias, y sus mezclas.
15. Pieza de material compuesto formada al menos en parte por la asociación de un producto intermedio según las reivindicaciones 1-12 con una matriz de resina termoendurecible, que se puede obtener según el procedimiento de la reivindicación 13 ó 14.
16. Pieza de material compuesto según la reivindicación 15, **caracterizado por que** combina una pila de varios

productos intermedios según una de las reivindicaciones 1 a 12 con una matriz de resina termoendurecible.

5 17. Pieza de material compuesto según la reivindicación 15 ó 16 **caracterizado por que** tiene zonas ricas en resina en las costuras, cuya altura media, medida en un plano paralelo a las capas unidireccionales del producto intermedio y ubicado en el medio del producto intermedio, es como máximo igual a 0,11 mm.

10 18. Pieza de material compuesto según las reivindicaciones 15 a 17 seleccionada entre las partes estructurales utilizadas en aviación, como las cuadernas del fuselaje, el revestimiento de las alas, el revestimiento del fuselaje, el revestimiento de las derivas, el revestimiento del estabilizador horizontal de cola, los mamparos estancos, las cajas del larguero del ala, y los álabes del reactor.

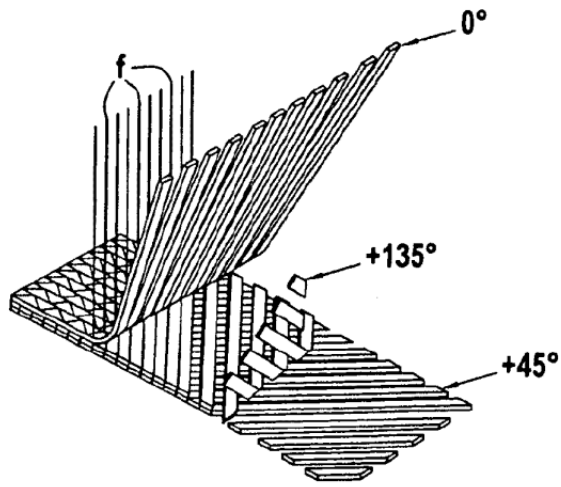


FIG.1

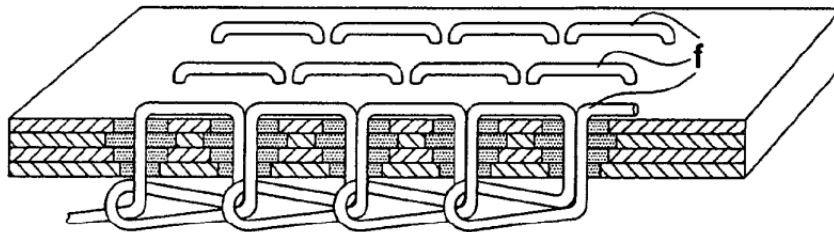


FIG.2

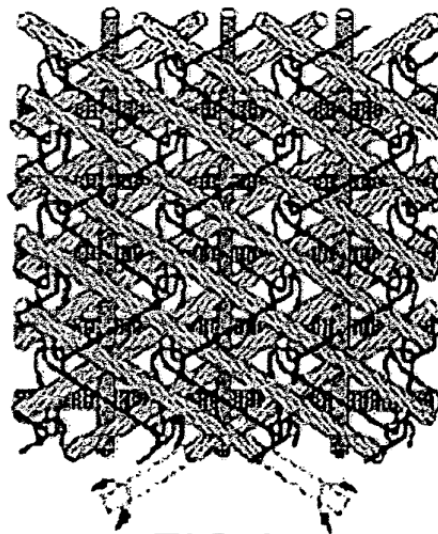


FIG.3

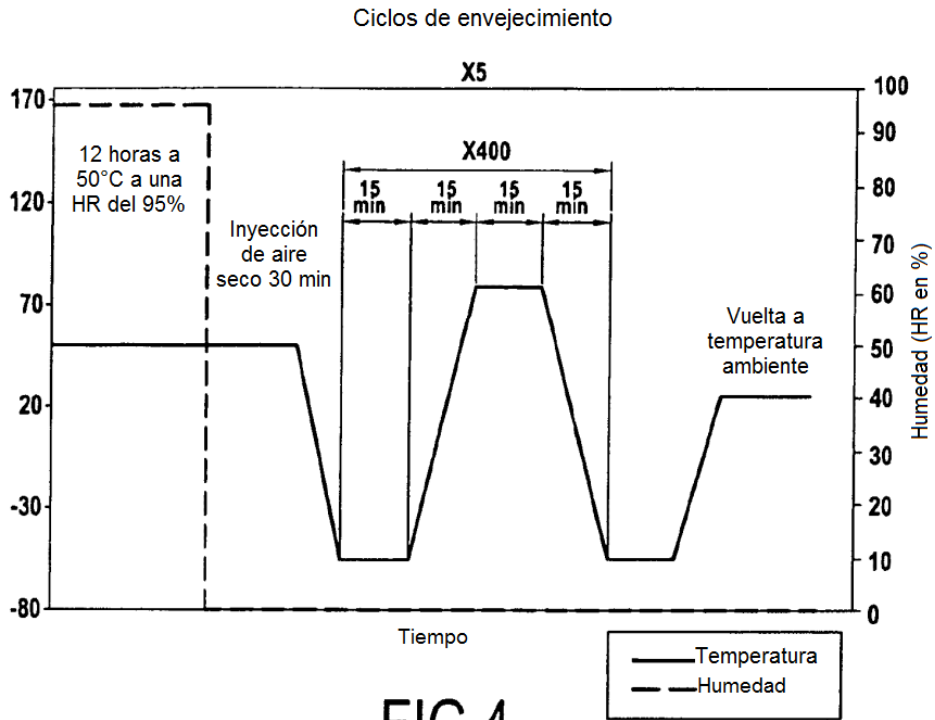


FIG.4

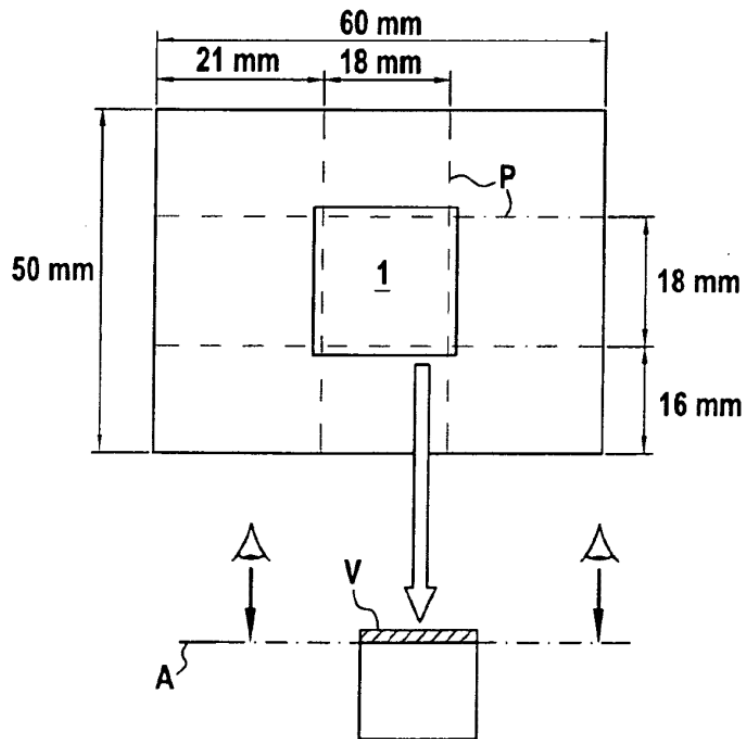


FIG.5

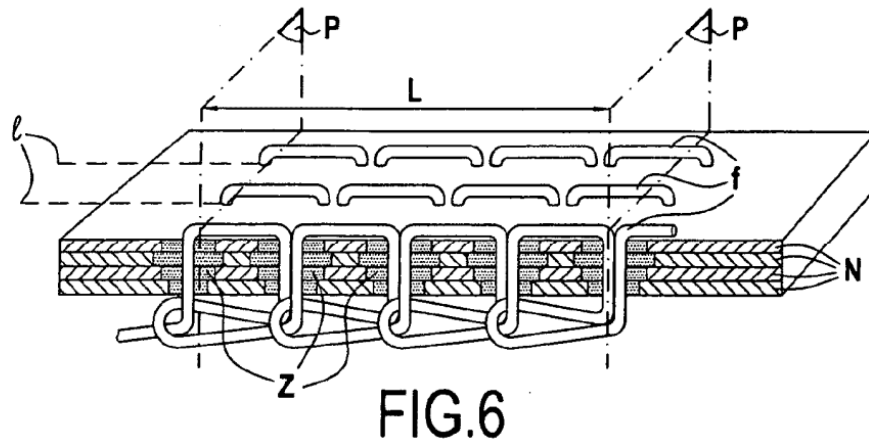


FIG.6

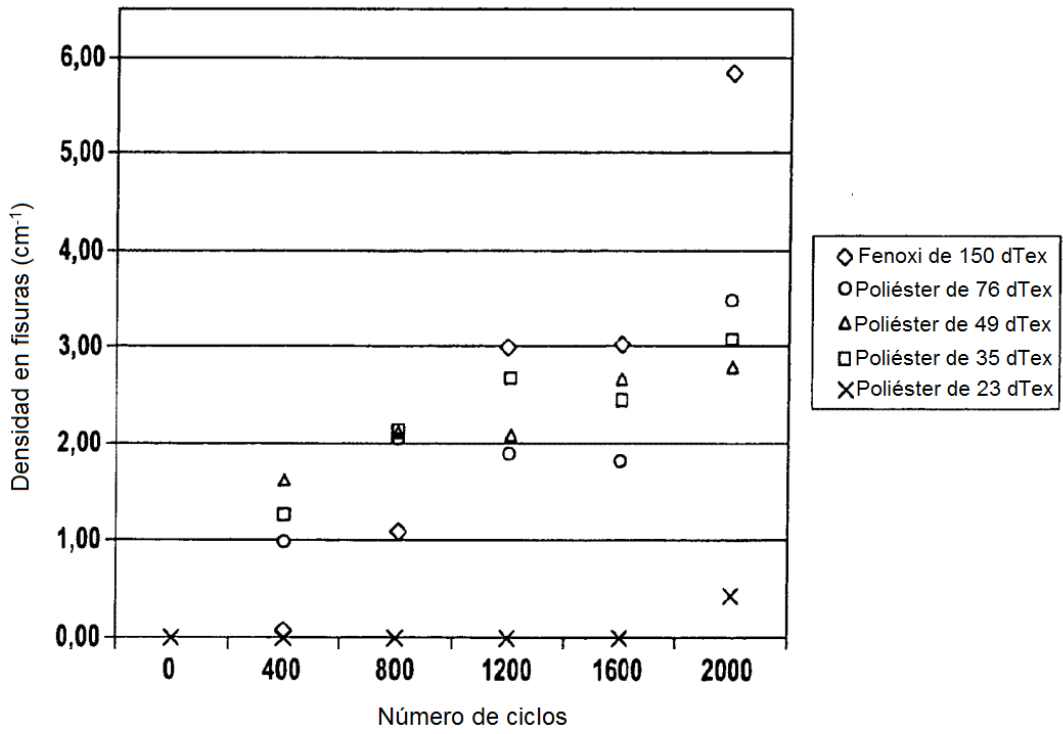


FIG.7

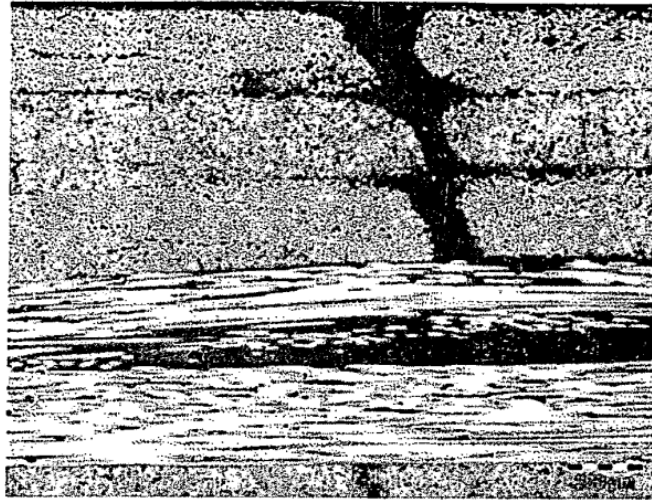


FIG.8

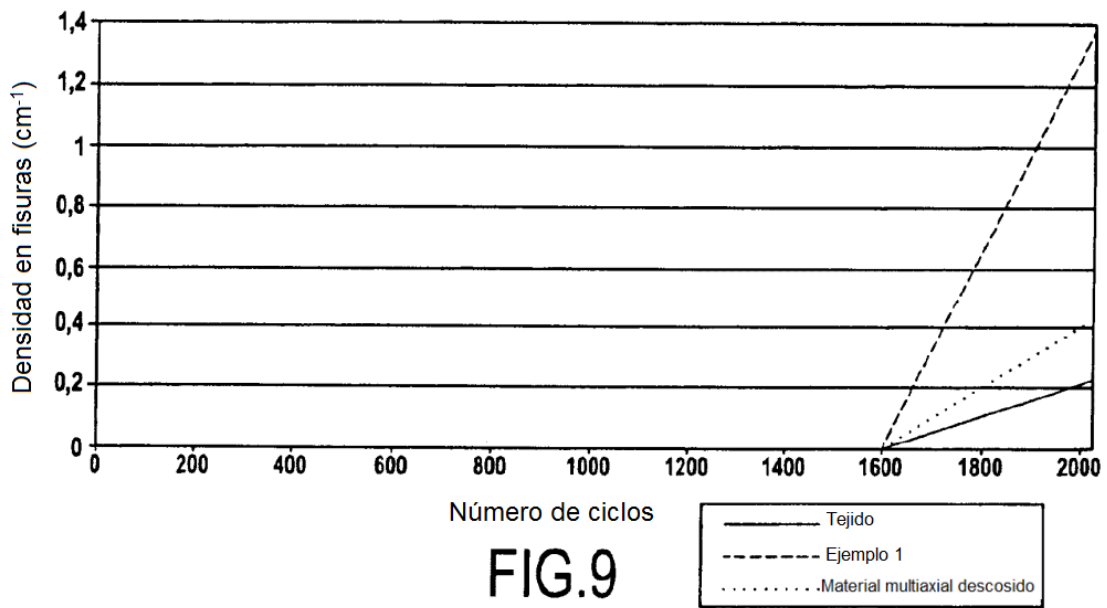


FIG.9

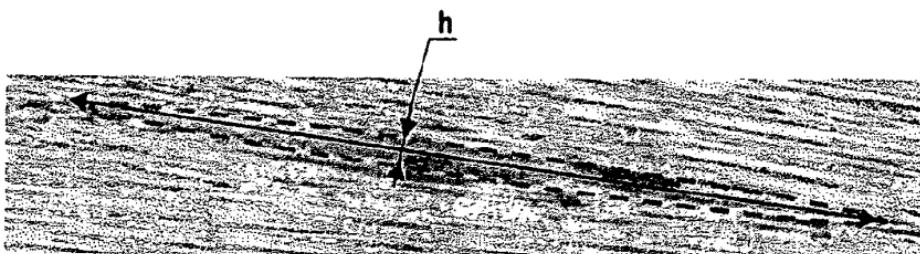


FIG.10

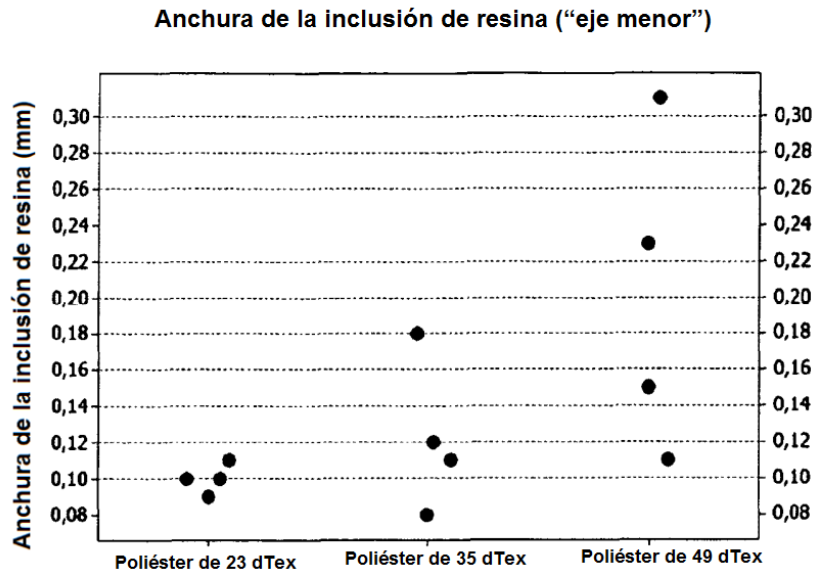


FIG.11

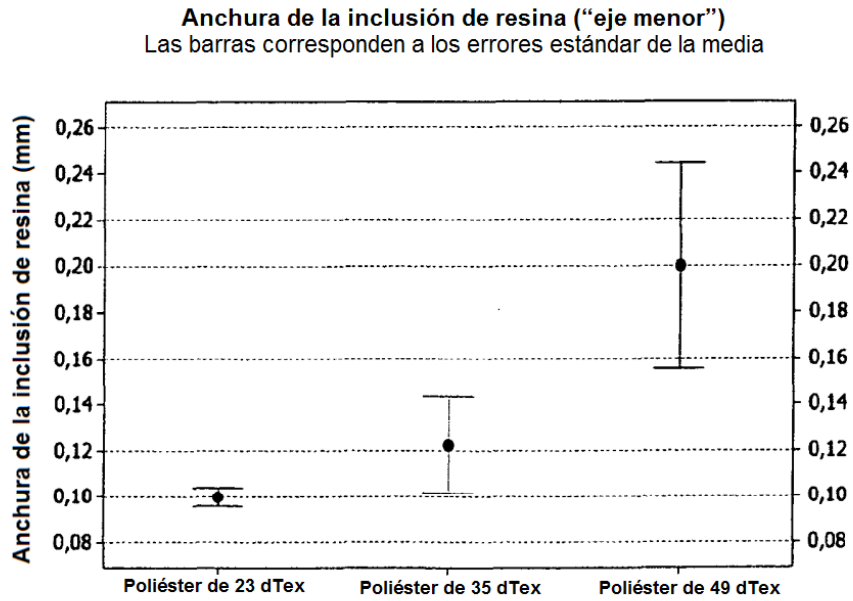


FIG.12