

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 525**

51 Int. Cl.:

B29C 70/04 (2006.01)
D03D 15/00 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
C22C 19/03 (2006.01)
B32B 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.10.2005** **PCT/GB2005/004043**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2006** **WO2006046008**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.10.2005** **E 05803599 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017** **EP 1805006**

54 Título: **Estructuras compuestas**

30 Prioridad:

28.10.2004 GB 0423948

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
04.07.2017

73 Titular/es:

QINETIQ LIMITED (100.0%)
Cody Technology Park Ively Road Farnborough
Hampshire GU14 0LX, GB

72 Inventor/es:

CHANDRASEKARAN, LAKSHMAN y
FOREMAN, ANDREW DAVID

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 621 525 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

Estructuras compuestas

La presente invención se refiere a materiales compuestos y más particularmente a compuestos de polímero reforzado con fibras (FRP).

5 Los compuestos de FRP como clase de material son bien conocidos, y comprenden una fase de matriz polimérica de módulo relativamente bajo dentro de la cual está incrustada una fase fibrosa de módulo relativamente alto, siendo las fibras por lo general de carbono, vidrio o aramida. Tales compuestos se pueden formular para mostrar una relación de resistencia con el peso elevada y se pueden moldear para formar estructuras de soporte de carga de curvatura compleja, lo que significa que son de particular utilidad en muchas aplicaciones aeroespaciales. Los
10 compuestos de FRP convencionales tienen, sin embargo, una resistencia relativamente pobre al daño por impacto, que en el caso de una estructura de avión se podría dar en uso, por ejemplo, por desechos de la pista o golpes de pájaros, herramientas caídas en el transcurso de procedimientos de mantenimiento o colisiones similares. Esto se debe a la falta de mecanismos de deformación plástica para absorber energía de impacto en tales materiales. Es decir, tales materiales sufren muy poca o ninguna deformación plástica durante los eventos de impacto debido a las
15 características de baja tensión a fallo de la fibra y la fragilidad de la matriz (por lo general epoxi). En su lugar, la energía de impacto se absorbe a través de diversos procesos de fractura, tales como el agrietamiento de la matriz, la delaminación y la rotura de la fibra. Este hecho significa, en particular, que las estructuras compuestas de FRP críticas que son susceptibles de sufrir riesgos de impacto en el servicio deben someterse a rigurosos y costosos regímenes de inspección y reparación y/o incorporar más material del que se requiere para su función principal de
20 soporte de carga en un esfuerzo para mitigar el problema del daño por impacto, aumentando así el peso y el coste de la estructura.

Con el fin de mejorar la resistencia al impacto de las estructuras compuestas de FRP, se ha propuesto incorporar una proporción de fibras de aleación con memoria de forma (SMA) (o hilos -cuyo término se utilizará preferiblemente en este documento) distribuidos dentro del material. Por ejemplo, US5614305 propone la incorporación de hilos de
25 SMA que presentan una transformación martensítica inducida por estrés para este fin, y más particularmente hilos de aleación de titanio-níquel (nitinol) superelástica. Se sabe que tales aleaciones son capaces de absorber cantidades muchos mayores de energía de deformación, de manera recuperable, que los componentes de compuestos convencionales de FRP y, por tanto, tienen el potencial de aumentar la resistencia al impacto de los compuestos en los que están incorporados. Sin embargo, a juicio del solicitante, las estructuras compuestas de FRP reforzadas con SMA no se han producido hasta ahora a escala comercial. Por ejemplo, US5614305 describe la
30 colocación de muestras de ensayo con una o más capas discretas de hilos de SMA situados entre capas de fibras de refuerzo convencionales o con tales hilos entremezclados con fibras convencionales en una capa, pero no aborda cómo se puede lograr esto en un tiempo y de manera rentable.

La presente invención, por lo tanto, pretende proporcionar estructuras compuestas de polímero reforzado con fibra de resistencia al impacto mejorada mediante la incorporación de hilos de SMA de una manera que sea más
35 susceptible a la producción comercial que la conocida en la técnica anterior.

En un aspecto, la invención reside en consecuencia en una estructura compuesta que comprende una matriz polimérica con fibras de refuerzo e hilos de aleación con memoria de forma (SMA) incrustados en la misma, siendo los hilos de SMA de una composición y en una proporción para mejorar sustancialmente la resistencia al impacto de
40 la estructura a una temperatura o intervalo de funcionamiento predeterminado de la misma, y en donde los hilos de SMA se tejen junto con al menos algunas de las fibras de refuerzo en una o más preformas integrales.

Mediante la incorporación de los hilos de SMA en una preforma tejida integrada junto con el refuerzo fibroso habitual en una estructura de acuerdo con la invención se pueden acumular varias ventajas.

En primer lugar, el coste de fabricación de la preforma no debe ser mayor que el de una tela tradicional de carbono tejido (o similar) como se utiliza por lo general en compuestos de FRP, ya que los hilos de SMA se pueden
45 incorporar con las cintas fibrosas en el mismo proceso de tejido. Además, el proceso general de fabricación de la estructura se simplifica en comparación con un ejemplo de la técnica anterior que implica la colocación de hilos de SMA discretos en el compuesto porque el SMA ya está integrado con el refuerzo fibroso y se requieren menos capas y películas de resina, ahorrando así tiempo y costes considerables. El espesor del compuesto se puede reducir
50 también en comparación con un ejemplo que comprende una capa discreta de SMA y una preforma fibrosa tejida, ya que una de las capas (y cualquier capa intermedia de matriz necesaria) se elimina eficazmente y esto puede ser particularmente ventajoso para la producción de pieles finas de soporte de carga para superficies aerodinámicas.

El uso de la preforma fibrosa/SMA tejida también es ventajoso en términos de manejabilidad. Las mallas de hilos de SMA separadas son difíciles de manejar porque los hilos tienden a deslizarse unos sobre otros y esto distorsiona la
55 forma de malla. Con el fin de detener este hecho, se ha encontrado que es necesario pegarlos sobre una película de resina o una capa de pre-preg para permitirles ser movidos. Este problema se elimina completamente cuando se utiliza una tela de tejido integrado, que es tan fácil de manejar como los no reforzados con SMA.

Se puede esperar que la drapeabilidad de la preforma se vea afectada por la incorporación de los hilos de SMA. Sin embargo, la integración de la SMA en la estructura de tejido de modo que tenga la misma geometría que el refuerzo fibroso limita en gran medida este problema. En comparación, la colocación de mallas SMA discretas en la interfase de las capas compuestas afectaría seriamente la drapeabilidad.

- 5 También se puede esperar que la incorporación de hilos de SMA en un compuesto de FRP tenga un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas estáticas y el rendimiento de la fatiga porque es probable que actúen como concentradores de tensión. Sin embargo, la integración de estos hilos en la preforma tejida reduce este efecto ya que son capaces de anidar con el refuerzo fibroso y mejorar la transferencia de carga con el mismo, de una manera que no se lograría mediante el uso de una malla discreta de SMA.
- 10 El material de hilo en una estructura de acuerdo con la invención puede ser de cualquier tipo que ofrezca las características de tensión-deformación de un sistema de aleación con memoria de forma. Más particularmente, dichas aleaciones se pueden formular de tal manera que la capacidad de los hilos para absorber energía de deformación a la temperatura o intervalo de funcionamiento de la estructura respectiva pueda ser debida a cualquiera de las respuestas histéricas conocidas de hermanamiento martensítico (efecto con memoria de forma) o transformación martensítica (superelasticidad) o incluso una combinación de los dos. La aleación actualmente preferida es del tipo Ti-Ni (nitinol) aunque otros candidatos pueden incluir Ti-Ni-Cu ternario, Ti-Ni-Nb o Ti-Ni-Hf, SMA a base de cobre tales como Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn-Mn, Cu-Al-Ni-Mn o Cu-Al-Mn-Ni o SMA basados en hierro tales como Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co, Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-C o Fe-Ni-Co-Ti. La fracción volumétrica de los hilos de SMA en la estructura puede estar por lo general en el intervalo de 2-25%, o más particularmente 3-12%.
- 15
- 20 En una variante de la invención, los hilos de SMA no son de sección transversal circular, sino que tienen una sección transversal elíptica, ovalada o de otra manera "aplanada" que es sustancialmente más larga en una primera dimensión que en una segunda dimensión perpendicular a la primera, y se tejen en la preforma respectiva con la dimensión más larga generalmente paralela al plano de la preforma. En comparación con hilos circulares de la misma área en sección transversal, esto puede conseguir una reducción en el espesor total de la preforma. Además, la mayor área superficial en comparación con un hilo circular puede mejorar la unión del SMA en la matriz. De manera similar, para un espesor dado, un solo hilo plano puede tener el mismo volumen de SMA que una combinación de dos o más hilos circulares, pero debe ser más resistente debido al mayor volumen homogéneo. También puede haber ventajas en cuanto a costes, ya que, por unidad de volumen de material de SMA, el hilo único debe ser más barato de producir.
- 25
- 30 El refuerzo fibroso en una estructura de acuerdo con la invención puede ser de cualquiera de los tipos usuales (no SMA) empleados en compuestos de FRP, pero es preferiblemente uno del grupo de fibras avanzadas (que por lo general tiene un módulo de tracción superior a 50GPa o más preferiblemente superior a 200GPa) incluyendo carbono (incluyendo grafito), vidrio, aramida (por ejemplo, Kevlar®), fibras de boro o polietileno de alto módulo.
- 35 El material de matriz en una estructura de acuerdo con la invención también puede ser de cualquiera de los tipos usuales empleados en compuestos de FRP, incluyendo resinas termoendurecibles y termoplásticas, aunque actualmente se prefieren termoendurecibles debido a sus temperaturas de procesamiento más bajas que implican menos restricciones en la temperatura de transformación del SMA que se incorpora. Se pueden emplear métodos de fabricación de compuestos de FRP convencionales con la preforma SMA/fibrosa, y se pueden producir múltiples realizaciones con una o más capas tejidas de SMA/fibra junto con una o más capas tejidas de la fibra sola.
- 40 Los hilos de SMA en una estructura de acuerdo con la invención funcionarán normalmente en un sentido puramente pasivo, en el sentido de que no están destinados a cambiar la forma en respuesta al cambio de temperatura en el uso de la estructura respectiva y no se proporcionan medios para aplicar deliberadamente un voltaje eléctrico a los hilos o iniciando de otro modo su transformación térmica, en contraste con las estructuras activas conocidas que emplean elementos SMA calientes para impartir movimiento o aplicar una fuerza. Tampoco se preformarán normalmente dentro de la preforma tejida. Sin embargo, está dentro del alcance de la invención que cualquiera de estas medidas se emplee; por ejemplo, podría ser posible reparar temporalmente una estructura dañada o evitar una falla catastrófica invirtiendo su deformación por calentamiento. Otra funcionalidad también se puede mostrar en el papel pasivo; por ejemplo, los hilos de SMA pueden impartir amortiguación mejorada u otras propiedades absorbentes de energía a la estructura o proporcionar protección contra golpes de rayos u otra unión eléctrica.
- 45
- 50 La invención también reside *per se* en una tela que comprende de hilos de SMA tejidos junto con fibras de una composición diferente, siendo los hilos de SMA de una composición y en una proporción para mejorar sustancialmente la resistencia al impacto de la tela a una temperatura o intervalo de funcionamiento predeterminada del mismo, ya sea para uso como una preforma en una estructura compuesta reforzada con FRP o de otro modo. Por ejemplo, dicha tela puede encontrar también utilidad en la fabricación de un blindaje personal u otra ropa resistente al impacto.
- 55

La invención se describirá ahora más particularmente, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en los que:

La figura 1 ilustra en planta una primera realización de una preforma fibrosa/SMA tejida para su incorporación en una estructura compuesta de FRP de acuerdo con la invención;

La figura 2 ilustra en planta una segunda realización de una preforma fibrosa SMA tejida para incorporación en una estructura compuesta de FRP de acuerdo con la invención; y

- 5 La figura 3 es una sección transversal transversa a través de una forma preferida de hilo de SMA para uso en una estructura de acuerdo con la invención.

Haciendo referencia a la figura 1, se muestra una preforma fibrosa/SMA tejida que ha sido cortada a partir de una longitud continua de tela, de la que la dirección de la urdimbre está indicada por la flecha. La urdimbre comprende una serie de hebras de combinación que comprenden cada uno una cinta 1 plana de fibras de carbono y un par de hilos 2 de SMA, uno en cada borde lateral de la cinta 1. La trama comprende una serie de hebras de combinación que comprenden cada uno una cinta 3 plana de fibras de carbono y un solo hilo 4 de SMA en un borde lateral de la cinta 3.

La preforma mostrada en la figura 2 es similar a la realización de la figura 1, excepto que en este caso hay dos hilos de SMA por cinta de carbono tanto en la urdimbre como en la trama. Si se desea un mayor número de hilos 2 o 4 de SMA por cintas 1 o 3 de carbono en cualquier dirección, los hilos adicionales se pueden incorporar a intervalos regulares a través de las anchuras de las cintas respectivas.

En cada una de las realizaciones ilustradas, el tipo de tejido mostrado se conoce como "satén de cinco arneses", en el que cada cinta de trama se superpone a cada quinta cinta de urdimbre, desplazándose los bucles de cintas consecutivas por uno a través de la tela para dar el patrón de diagonal ilustrada, pero en principio se puede emplear cualquier patrón de tejido convencional.

La siguiente tabla indica la composición de una serie de laminados compuestos de FRP ilustrativos que se han fabricado de acuerdo con la invención:

Número de laminado	Nº de capas de carbono	Nº de capas de carbono/SMA	Tejido de carbono/SMA	% de fracción Vol. SMA
1	3	1	2wp0wf	3.1
2	3	1	2wp1wf	4.5
3	3	1	2wp2wf	5.7
4	3	1	2wp3wf	7.1
5	2	2	2wp0wf	5.8
6	2	2	2wp1wf	8.1
7	2	2	2wp2wf	10.0
8	2	2	2wp3wf	11.8

Cada uno de estos laminados comprendía una matriz de resina epoxi que contenía el número indicado de capas de una preforma de fibra de carbono tejida y el número y tipo indicado de preformas tejidas de fibra de carbono/hilo de SMA. Cada cinta de carbono en cada preforma comprendía un bulto plano de aproximadamente 6.000 fibras individuales de 7.1 μm de diámetro y cada hilo de SMA era nitinol de aproximadamente 250 μm de diámetro. La designación de tejido de carbono/SMA indica el número de hilos de SMA por cinta de carbono en las direcciones de urdimbre y trama de la preforma integrada respectiva, de manera que por ejemplo 2wp1wf significa dos hilos de SMA por cinta en la dirección de urdimbre y un hilo de SMA por cinta en la dirección de trama (correspondiente a la realización de la figura 1), 2wp2wf significa dos hilos de SMA por cinta en la dirección de la urdimbre y dos hilos de SMA en la dirección de la trama (correspondiente a la realización de la figura 2) y así sucesivamente. La columna final en la tabla indica la fracción volumétrica resultante de SMA en cada laminado total.

Para ilustrar la eficacia de la invención en el aumento de la resistencia al impacto de compuestos de FRP se llevó a cabo el siguiente experimento.

- Se preparó un laminado de muestra que comprendía cuatro capas de preforma de fibra de carbono tejida convencional en una matriz de resina epoxídica Hexcel® 8552. También se prepararon laminados de muestra de acuerdo con cada una de las composiciones 1-8 indicadas en la tabla anterior, teniendo todas por lo tanto también un total de cuatro capas, tres o dos de las cuales eran de la misma preforma de fibra de todo carbono y una o dos de las cuales eran de una preforma tejida de fibra de carbono/hilo de SMA del tejido designado, en la misma resina de matriz. En este caso, el tipo de aleación era aquel que exhibía predominantemente una respuesta de hermanamiento martensítico inducido por estrés a temperatura ambiente.
- Cada muestra, mantenida en un anillo Crag de 100 mm de diámetro, se sometió a un ensayo de absorción de energía de impacto de penetración total en un impactador de peso descendente Rosand®, utilizando una tup hemisférica de 16 mm a una velocidad de aproximadamente 4 m/s que suministra energía de impacto de 50J. Normalizado para los diferentes espesores de las muestras, todas las muestras 1-8 de acuerdo con la invención absorbieron más del 40% más de energía de impacto que la muestra de todo el carbono, y algunas más de dos veces. La inspección visual también mostró que las muestras de acuerdo con la invención habían extendido la absorción de energía sobre una zona sustancialmente mayor del laminado que la muestra de todo carbono. A modo de ejemplo, la muestra de todo carbono era de 1.33 mm de espesor y absorbía 9.4 Julios (7.1 J/mm); el laminado 2 que incorpora una capa de carbono/SMA correspondiente a la figura 1 tenía un espesor de 1.59 mm y absorbía 16.8 Julios (10.6 J/mm); y el laminado 7 que incorpora dos capas de carbono/SMA correspondientes a la figura 2 tenía un espesor de 1.94 mm y absorbía 26.1 Julios (13.5 J/mm).
- Aunque en las muestras descritas anteriormente los hilos de SMA son de sección transversal circular, puede ser ventajoso emplear hilos planos, de tipo cinta, por las razones previamente explicadas. A modo de ejemplo, la figura 3 ilustra la sección transversal de un hilo 5 que se puede utilizar para este propósito, que se enrolla desde un hilo circular de 250 μm de diámetro en la sección transversal ovalada ilustrada con una dimensión en sección transversal principal d_1 de aproximadamente 310 μm y una dimensión de sección transversal menor d_2 de aproximadamente 190 μm , y que se teje en la preforma respectiva con d_1 alineado con el plano de la preforma. En otras realizaciones, los hilos de SMA de tipo cinta se pueden extraer en la forma deseada en el momento de la fabricación y con una proporción más alta de d_1 : d_2 .

Reivindicaciones

1. Una estructura compuesta que comprende una matriz polimérica con fibras de refuerzo e hilos de aleación con memoria de forma (SMA) incrustados en la misma, estando los hilos de SMA seleccionados del grupo que comprende aleaciones de Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Ti-Ni-Nb, Ti-Ni-Hf, Cu- Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn-Mn, Cu-Al-Ni-Mn, Cu-Al-Mn-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co, Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-C y Fe-Ni-Co-Ti, y en donde los hilos de SMA se tejen junto con al menos algunas de las fibras de refuerzo seleccionadas del grupo que comprende fibras de carbono, vidrio, aramida, polietileno y boro en una o más preformas integrales.
2. Una estructura de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la fracción volumétrica de dichos hilos de SMA en la estructura está en el intervalo de 2-25%.
3. Una estructura de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la fracción volumétrica de dichos hilos de SMA en la estructura está en el intervalo de 3-12%.
4. Una estructura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta predominantemente una respuesta de hermanamiento martensítico inducido por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
5. Una estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta predominantemente una respuesta de transformación martensítica inducida por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
6. Una estructura de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta una combinación de respuestas de hermanamiento martensítico inducido por estrés y de transformación martensítica inducida por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
7. Una estructura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichos hilos de SMA tienen una sección transversal que es sustancialmente más larga en una primera dimensión que en una segunda dimensión perpendicular a la primera y se tejen en la preforma respectiva con la dimensión más larga generalmente paralela al plano de la preforma.
8. Una estructura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es una estructura esencialmente pasiva.
9. Una estructura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas fibras de refuerzo tienen un módulo de tracción superior a 50GPa.
10. Una estructura de acuerdo con la reivindicación 9, en donde dichas fibras de refuerzo tienen un módulo de tracción superior a 200GPa.
11. Una estructura de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicha preforma comprende cintas de combinación de fibra de refuerzo e hilo de SMA en una o ambas direcciones de la urdimbre y de la trama.
12. Una tela que comprende hilos de aleación con memoria de forma (SMA) seleccionados del grupo que comprende aleaciones de Ti-Ni, Ti-Ni-Cu, Ti-Ni-Nb, Ti-Ni-Hf, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Zn-Mn, Cu-Al-Ni-Mn, Cu-Al-Mn-Ni, Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Ni-Mn-Si-Co, Fe-Ni-Mn, Fe-Ni-C y Fe-Ni-Co-Ti tejidos junto con fibras de una composición diferente, seleccionadas del grupo que comprende fibras de carbono, vidrio, aramida, polietileno y boro, siendo los hilos de SMA de una composición y en una proporción que mejora la resistencia al impacto de la tela a la temperatura o intervalo de funcionamiento del mismo.
13. Una tela de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta predominantemente una respuesta de hermanamiento martensítico inducido por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
14. Una tela de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta predominantemente una respuesta de transformación martensítica inducida por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
15. Una tela de acuerdo con la reivindicación 12, en donde dicha aleación es de un tipo que presenta una combinación de respuestas de hermanamiento martensítico inducido por estrés y de transformación martensítica inducida por estrés a dicha temperatura o intervalo de funcionamiento.
16. Una tela de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde dichos hilos de SMA tienen una sección transversal que es sustancialmente más larga en una primera dimensión que en una segunda

dimensión perpendicular a la primera y se tejen en la tela con la dimensión más larga generalmente paralelos al plano de la tela.

17. Una tela de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16 que es una tela esencialmente pasiva.

5 18. Una tela de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17, en donde dichas fibras tienen un módulo de tracción superior a 50GPa.

19. Una tela de acuerdo con la reivindicación 18, en donde dichas fibras tienen un módulo de tracción superior a 200GPa.

20. Una tela de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, que comprende cintas de combinación de dicha fibra e hilos de SMA en cualquiera o ambas direcciones de urdimbre y trama.

10

Fig.1.

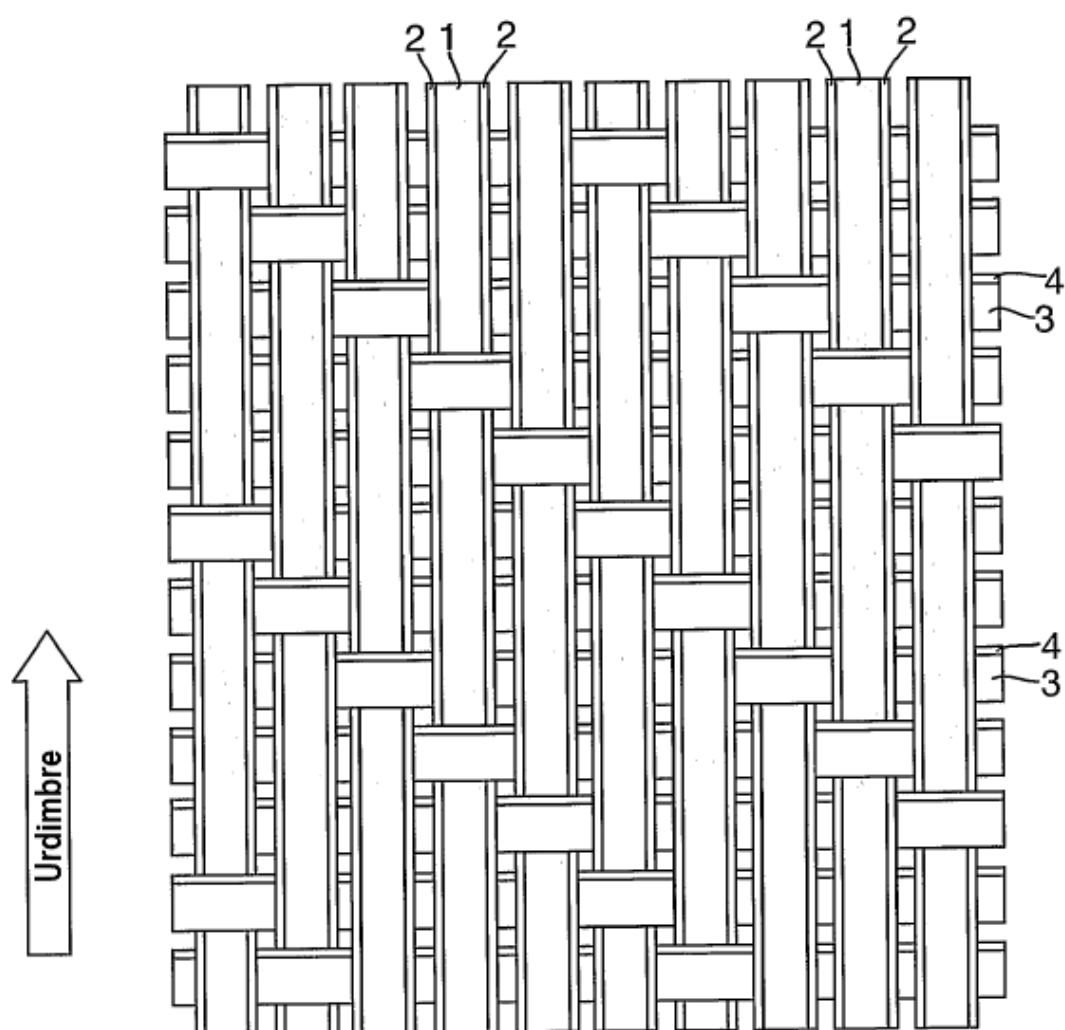


Fig.2.

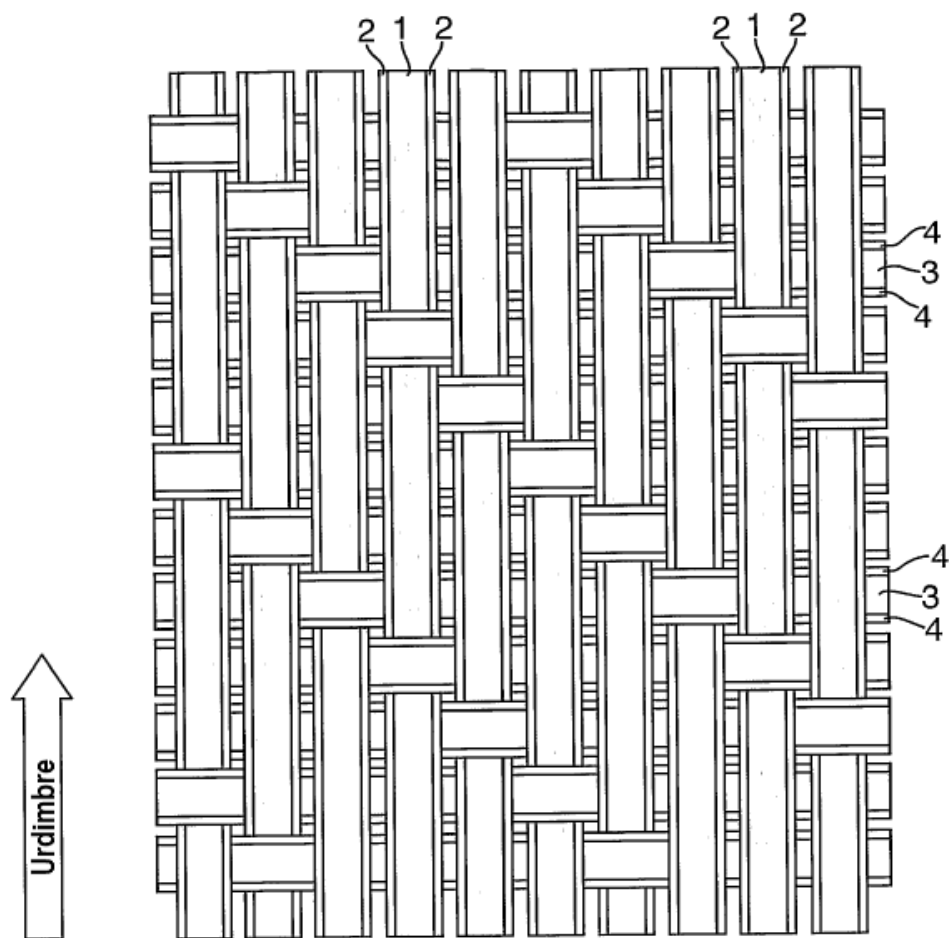


Fig.3.

