

DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS AVANZADOS BASADOS EN FIBRAS DE CARBONO PARA LA INDUSTRIA AEROESPACIAL

Exequiel S. Rodríguez

Grupo de Materiales Compuestos, INTEMA, Facultad de Ingeniería (CONICET-UNMdP).
Solís 7575, 7600-Mar del Plata, Argentina.
E-mail: erodriguez@fi.mdp.edu.ar

Resumen

En este trabajo se estudia el desarrollo de materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras de carbono para aplicaciones que presentan solicitaciones severas. Este es el caso de la industria aeroespacial, que utiliza componentes en cohetes y aeronaves que se ven sometidos a altas solicitaciones mecánicas y están expuestos a las altas temperaturas. Es por ello que se estudiaron materiales para diversas aplicaciones basados en fibras de carbono: preimpregnados de fibras y resina fenólica resistentes a altas temperaturas y laminados para procesar compuestos por técnicas de infusión. En el primer caso se efectuó el desarrollo completo de los materiales compuestos, partiendo de la síntesis de la resina, el procesamiento y caracterización de los preimpregnados, la fabricación de placas de material compuesto y su caracterización en términos de resistencia mecánica y al fuego. Se efectuaron ensayos en un calorímetro de cono, que permite determinar la velocidad de liberación de calor durante el proceso de combustión y analizar la emisión de volátiles a lo largo del proceso. En relación a los laminados para procesar compuestos por técnicas de infusión, se caracterizó un parámetro de vital importancia que determina la facilidad de la resina para impregnar el refuerzo durante el llenado de moldes: la permeabilidad del tejido de fibras de carbono. Este parámetro se caracterizó en diversas direcciones del tejido, a fin de obtener el denominado tensor de permeabilidad, que permite predecir los tiempos de infusión y patrones de flojo, minimizando el contenido de poros en el material final a través del control de la velocidad de avance de la resina en el molde.

Palabras clave: materiales compuestos, alta prestación, fibras de carbono, preimpregnados, resistencia al fuego, permeabilidad

Abstract

Development of advanced composite materials based on carbon fibers for the aerospace industry. This work is focused on the development of carbon reinforced polymer matrix composite materials for high performance applications. Such applications are common in the aerospace industry, which uses components that are subjected to high mechanical stresses and work under high service temperatures. Taking into account this strategic industrial sector, materials for different applications were studied: high temperature carbon fabric/phenolic resin prepregs and carbon fabrics for infusion techniques. In the first case, composites materials were developed starting from the synthesis of the phenolic resin, the processing carbon/phenolic prepregs and the obtaining of composite plaques that were characterized in terms of mechanical properties and fire resistance. A cone calorimeter was used to study the fire behavior of the composites, obtaining the heat

release rate evolution and the CO and smoke emission during the combustion process. In the second study, carbon fabrics were characterized in terms of a very important parameter that determines the impregnation mechanisms in infusion processes: the reinforcement permeability. This parameter was characterized for different directions of the fabric in order to obtain a tensor that allows predicting filling times and a flow patterns, minimizing void content in the final composites by controlling resin flow front velocity in the mold.

Key words: composite materials, high performance, carbon fibers, prepregs, fire resistance, Permeability

Introducción

Los materiales compuestos de matriz polimérica han sido elegidos desde hace décadas para aplicaciones de alto desempeño. Los mismos ofrecen un módulo y una resistencia que son similares e incluso superiores a las de muchos materiales metálicos. Al mismo tiempo, su baja densidad les otorga excelentes propiedades específicas [1]. También poseen alta resistencia a la fatiga y menores costos de procesamiento. En el caso puntual de la industria aeroespacial, los materiales utilizados deben cumplir requisitos específicos como estabilidad dimensional, alta tenacidad y resistencia a altas temperaturas. Los materiales compuestos reforzados con fibras de carbono surgen como los indicados para estas aplicaciones. A su vez, para alcanzar los estándares necesarios de propiedades mecánicas, es necesario asegurar un mínimo contenido de porosidad y alcanzar un elevado contenido de fibras en el material compuesto. La técnica industrial que permite obtener compuestos con un elevado contenido de fibras y muy baja porosidad es el procesamiento por autoclave [2]. La técnica de autoclave utiliza laminados de fibras pre impregnadas en resina sin curar para el conformado de las piezas. Estos laminados, conocidos como prepregs, son colocados en varias capas sobre un molde de una sola cara que es sellado con una bolsa para poder aplicar vacío. El molde es colocado en el autoclave, dentro del cual la presión externa compacta el laminado, el vacío elimina burbujas y la temperatura permite el curado de la resina, para así obtener la pieza con la forma deseada. Otra técnica de procesamiento con la cual se logran obtener materiales compuestos de gran calidad es el procesamiento por bolsa de vacío o *vacuum infusion*. En esta técnica se colocan capas de fibras secas contra un molde y se sella el laminado con una bolsa, aplicando vacío en el interior. Luego se deja entrar la resina, que avanza por diferencia de presión impregnando el laminado. Si bien no se alcanzan los valores de porosidad y contenido de fibras que se logran por autoclave, la técnica permite procesar componentes de gran tamaño y a menor costo debido a que se evita el elevado costo de los autoclaves. Ambas técnicas de procesamiento se utilizan para la fabricación de componentes para la industria aeroespacial basados en fibras de carbono y resinas termorrígidas. Con estos materiales se fabrican partes de vehículos y cohetes espaciales sometidas a altas temperaturas o de donde se requiere resistencia a la llama, como los tanques de combustibles y agentes oxidantes o las boquillas de los propulsores. También se utilizan materiales compuestos para proteger componentes estructurales que elevan su temperatura debido a efectos aerodinámicos, como consecuencia de las altas velocidades desarrolladas por los vehículos. A su vez, componentes estructurales de gran tamaño como cofias y secciones del fuselaje pueden fabricarse por *vacuum infusion*. Este trabajo se centra en el desarrollo de materiales basados en fibras de carbono para las distintas aplicaciones mencionadas y en el estudio de las principales variables de procesamiento involucradas en las técnicas empleadas.

Para las aplicaciones de alta temperatura, un factor crítico que determina la posibilidad de utilizar un material compuesto es la elección de la matriz. Las matrices epoxi,

típicamente utilizadas junto con las fibras de carbono por sus excelentes propiedades mecánicas, poseen una resistencia a la llama y a la ablación inferiores a otros sistemas químicos utilizados en la industria aeroespacial, como las resinas fenólicas [3]. Las características ablativas de las resinas fenólicas se deben a que al quemarse, se crea una capa carbonosa aislante que protege al resto del material [4]. Si bien existen algunas publicaciones que abordan el desarrollo de *prepregs* de materiales compuestos [5, 6], no existen trabajos que estudien el desarrollo de *prepregs* basados en resinas fenólicas, ni que analicen el comportamiento al fuego de los compuestos utilizando la técnica de calorimetría de cono. Por otro lado, la determinación de la permeabilidad en tejidos de carbono es fundamental para determinar la posibilidad de utilizarlos en componentes fabricados por infusión por vacío [7]. En este trabajo se realizará la caracterización completa de la permeabilidad de un tejido de fibra de carbono utilizado en la industria aeroespacial, determinando el valor de dicho parámetro en 3 direcciones principales.

Materiales y métodos

1. Desarrollo de *prepregs* resistentes a altas temperaturas

Para la fabricación de los *prepregs* se sintetizó una resina fenólica utilizando una relación molar fenol/formaldehído de 1:3 en condiciones básicas [8]. Se utilizó además una resina fenólica reforzada nanoarcillas, que se obtuvo agregando al polímero 5% en peso de bentonita (provista por Minarmco S.A.) modificada con sales de amonio. La modificación se realizó mediante el método de intercambio catiónico, que se explica más detalladamente en una publicación anterior [9]. A su vez, como refuerzo continuo se utilizó un tejido unidireccional de fibras de carbono (Toray T700SC-1200) provistas por Yixing Huaheng High Performance Fiber Textile CO.

- Preparación de *prepregs* y compuestos

Se procesaron *prepregs* basados en resina fenólica y fibra de carbono (PC) y en resina fenólica con 5% de bentonita y fibra de carbono (PBC). La fracción volumétrica de fibras alcanzada en los *prepregs* fue de 43 y 45% respectivamente. El método de obtención utilizado es el procesamiento por bolsa de vacío (*vacuum bag molding*) que consta de 6 etapas principales (pasos a-f en Fig. 1): preparación del molde, corte de las fibras, impregnación manual de las fibras con resina, sellado con bolsa y aplicación de vacío, avance de reacción de curado y finalmente desmolde del laminado. Para obtener placas de material compuestos, los *prepregs* fueron cortados en rectángulos de 10 × 12 cm y apilados en capas en un molde metálico (al que se le aplicó agente desmoldante). El molde fue luego introducido en una prensa hidráulica donde se le aplicó presión (1 ton) y temperatura, utilizando el siguiente ciclo de curado: 15 min a 45 °C, 1 h a 60 °C, 4 h a 80 °C, 1 h a 110 °C, 1 h a 150 °C y 2 h a 190 °C.

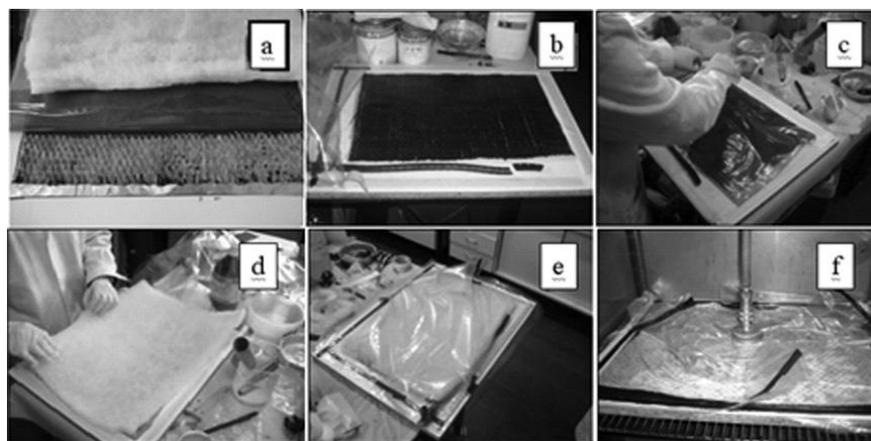


Fig. 1. Pasos requeridos para la preparación de los *prepregs*.

- Caracterización de prepregs y compuestos

- Rigidez en flexión de los *prepregs*: Estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente en un dinamómetro Instron 4467, según norma ASTM D1388, procedimiento A.

- Grado de *tack* de los *prepregs*: El *tack* o pegagocidad se midió a temperatura ambiente según norma ASTM D3167 en un dinamómetro Instron 4467.

- Resistencia al fuego de los materiales compuestos: los materiales fueron ensayados en un calorímetro de cono marca Fire Testing Technology, registrándose la velocidad de liberación de calor (HHR), el calor total liberado durante la combustión (THR), el tiempo de ignición y el tiempo para el cual se alcanza la máxima liberación de calor. El ensayo se realizó según norma ASTM E1354, utilizando muestras de $100 \times 100 \times 4$ mm. El flujo radiante empleado fue de 50 kW/m².

Propiedades mecánicas de los compuestos: la resistencia y el módulo en flexión fueron determinados según norma ASTM D790, utilizando un dinamómetro Instron 4467 con una celda de carga de 30 kN.

2. Caracterización de permeabilidad de refuerzos de carbono

El tejido utilizado para los ensayos de permeabilidad es un arreglo bidireccional de fibras de carbono de 285 g/m² (G0986 D1200 de Hexcel). Para realizar las infusiones se utilizó como líquido modelo un aceite de silicona de 100 cP de viscosidad a 25 °C (Rhodorsil 47 V 100 de Bluestar). El dispositivo experimental utilizado para realizar las mediciones se resume en la Fig. 2.

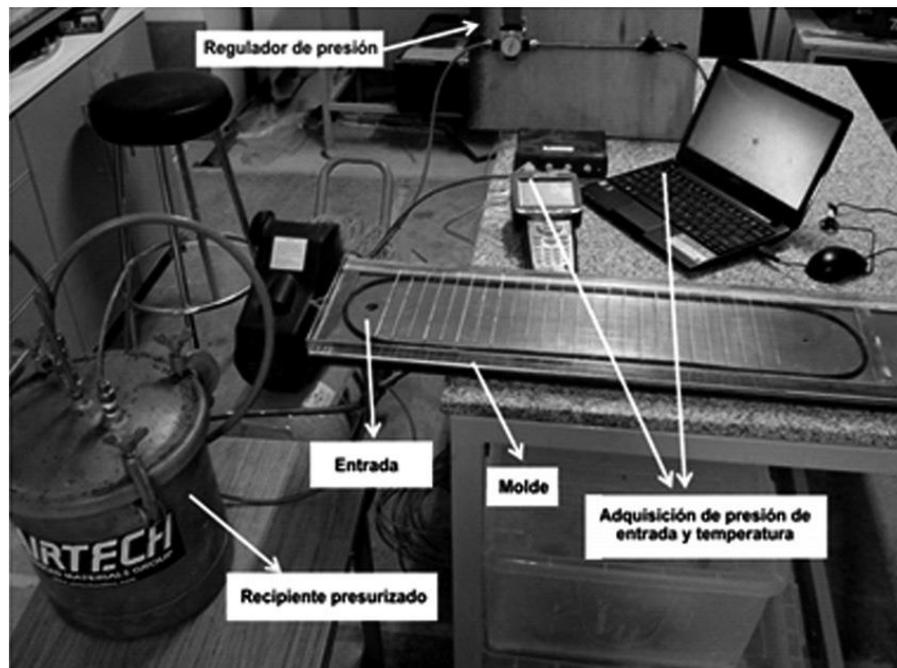


Fig. 2. Dispositivo experimental utilizado para la medición de la permeabilidad.

La permeabilidad (K_{exp}) de los refuerzos puede determinarse utilizando la Ley de Darcy (Ecuación 1). Para ello se inyecta el líquido (de viscosidad m) en un molde que contiene el refuerzo en una fracción volumétrica de fibras conocida ($1-f$). Se registran la presión de inyección (P_{iny}), que debe ser mantenida constante, y la posición del frente de flujo ($x_2 f$) en función del tiempo (t).

$$K_{exp} = \frac{x_f^2}{2P_{iny}t} \phi \mu$$

De esta manera se grafica el cuadrado de la posición del frente de flujo vs el tiempo y se obtiene una recta cuya pendiente es se introduce en la ecuación 1 para determinar la permeabilidad de las fibras. Se realizaron 10 ensayos para tres direcciones del tejido: a 0, 90 y 45° respecto del eje del rollo de fibras.

Resultados

Las propiedades de los prepregs obtenidas se resumen en la Tabla I. Se puede observar que la única propiedad afectada significativamente por el agregado de nanoarcillas a la formulación es el grado de *tack*. El *tack* es necesario para facilitar la colocación de las distintas capas de *prepregs* sobre el molde para conformar el laminado, previo a la introducción del sistema en el autoclave. Al mismo tiempo, un *tack* demasiado elevado no es deseable, ya que impide reacomodar una capa en caso de que sea colocada en forma incorrecta. El *tack* de los sistemas sin nanoarcillas fue muy bajo, al punto que no pudo ser medido con el procedimiento experimental empleado. Por el contrario, los sistemas con nanoarcillas mostraron grados de *tack* similares a los *prepregs* comerciales, debiéndose el incremento a un aumento en la viscosidad de la resina fenólica por la incorporación de una carga sólida. El grado de dispersión de las nanoarcillas en la resina fue estudiado mediante imágenes de microscopía electrónica de transmisión (no mostradas), determinándose que las mismas se encontraban intercaladas.

Tabla I. Propiedades de los *prepregs* procesados

Propiedad	Prepregs sin nanoarcillas	Prepregs con nanoarcillas
Densidad (g/ml)	1,01 ± 0,19	1,26 ± 0,10
Contenido de fibras (% vol)	43 ± 8	45 ± 4
Rigidez en flexión (mJ/m)	18,5 ± 6,0	13,8 ± 2,8
Tack (N/m)	-	4,4 ± 0,79

Con respecto a los materiales compuestos, las propiedades mecánicas ensayadas se resumen en la Tabla II.

Se observa que el contenido de fibras alcanzado en el material compuesto sin nanoarcillas es mayor. Si bien los prepregs utilizados como material de partida poseían un contenido de fibra similar (cerca del 45%), la mayor viscosidad de la resina con nanoarcillas generó una menor extracción de matriz durante la compactación en la prensa. El menor contenido de fibras condiciona el análisis de los resultados de los ensayos de flexión, en cuanto no es posible cuantificar el efecto individual de las nanoarcillas en el módulo y la resistencia de los materiales compuestos. Igualmente, en materiales reforzados con fibras de alta resistencia y en fracciones volumétricas elevadas, las propiedades de la matriz poseen un efecto despreciable en las propiedades del compuesto, siempre que la adhesión fibra/resina sea adecuada

Tabla II. Valores de propiedades físicas y resultados de ensayos de flexión

Propiedad	PC	PBC
Contenido de fibras (% vol)	82 ± 1	73 ± 4
Densidad	1,60 ± 0,04	1,70 ± 0,02
Módulo en flexión (GPa)	130 ± 7	104 ± 6
Resistencia en flexión (GPa)	1,0 ± 0,7	0,68 ± 0,09

En relación a los ensayos de resistencia a la llama, en la Fig. 3 se observan las curvas de liberación de calor en función del tiempo de los dos materiales estudiados (PC y PBC). Se observa que el tiempo para el cual se produce la ignición (tig) es similar en ambos sistemas, pero las nanoarcillas generan una reducción del valor del pico de HRR.

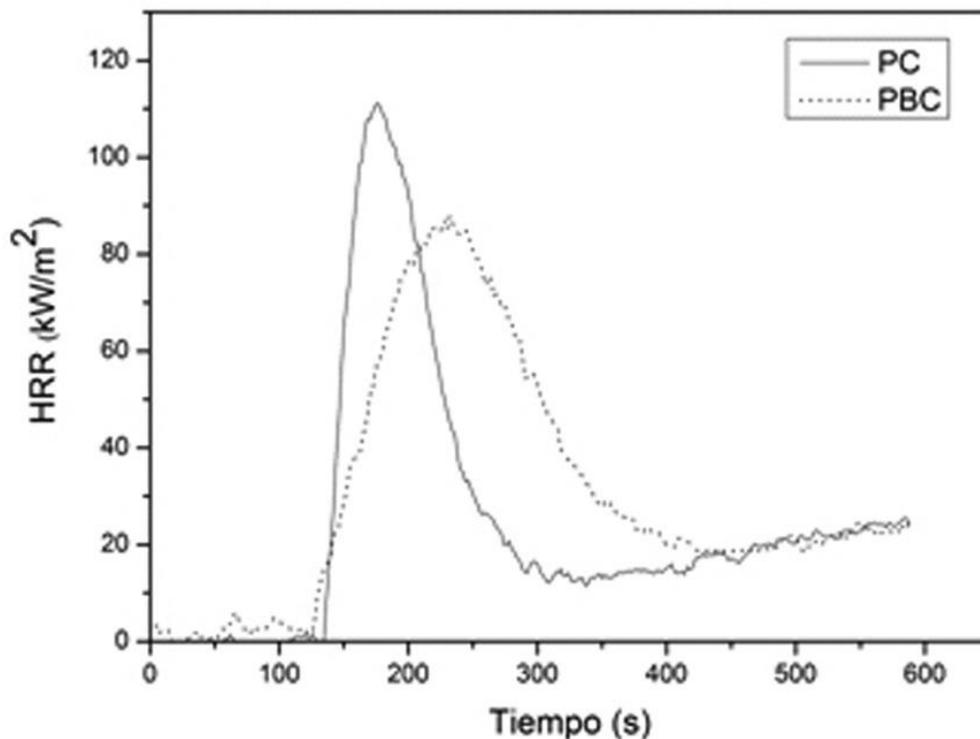


Fig. 3. Evolución de la velocidad de liberación de calor de los materiales compuestos

En la Tabla III se resumen los resultados de los principales parámetros obtenidos en los ensayos de calorimetría de cono. A modo de referencia, se agregaron valores de resistencia a la llama de un sistema de gran uso en la industria aeroespacial basado en resinas epoxi y fibras de carbono en un 70% (resina RTM6, la única calificada en la industria aeronáutica para obtener componentes por RTM, una variante de la técnica de infusión por vacío) [10]. Los sistemas basados en resinas fenólicas muestran tiempos de ignición considerablemente mayores que los basados en resinas epoxi. A su vez, los picos de la velocidad de liberación de calor son

también menores en los sistemas desarrollados en este trabajo. Al comparar los sistemas con y sin arcilla, se observa que el calor total liberado es similar, pero si se tiene en cuenta que el contenido de fibra es menor en el material con nanopartículas (es decir la carga de fuego es

Tabla III. Propiedades térmicas obtenidos en el ensayo de calorimetría de cono

Propiedad	PC	PBC	Referencia [10]
t ignición (s)	132	129	51
t HRR (s)	179	239	-
pHRR (kW/m ²)	111,0	86,1	347.0
THR (MJ/m ²)	16,7	15,9	26.2
Residuo (%)	88,2	83,8	72.8

mayor) se puede concluir que dichas partículas disminuyen la flamabilidad de los materiales compuestos. En la Fig. 4 se observan imágenes de las muestras durante el ensayo en el calorímetro y luego de ser quemadas. En el compuesto resina fenólica/carbono sin bentonita el calor generó la fusión del film de aluminio que se coloca en la parte no expuesta de la probeta (imagen de la derecha, muestra de la izquierda), lo que demuestra que la conducción de calor es mayor en dicho material.

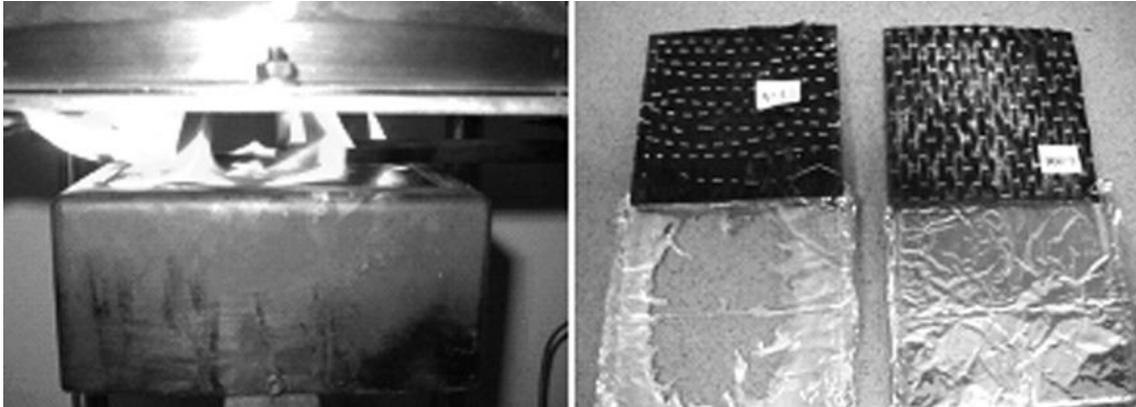


Fig. 4. Muestras durante y luego del ensayo de calorimetría de cono

Con respecto a los resultados de los ensayos de permeabilidad de las fibras de carbono, en la Fig. 5 se observa el frente de flujo durante el ensayo en una dirección. A su vez en la Fig. 6a se observa el registro de la presión de entrada a los largo de un ensayo de infusión. Se verifica que el valor se mantuvo, lo cual es condición para poder aplicar la ley de Darcy en la forma expresada en la Ecuación 1. El cumplimiento de dicha ley se verifica en la linealidad de la curva cuadrado de la posición del frente de flujo vs. tiempo (Fig. 6b).

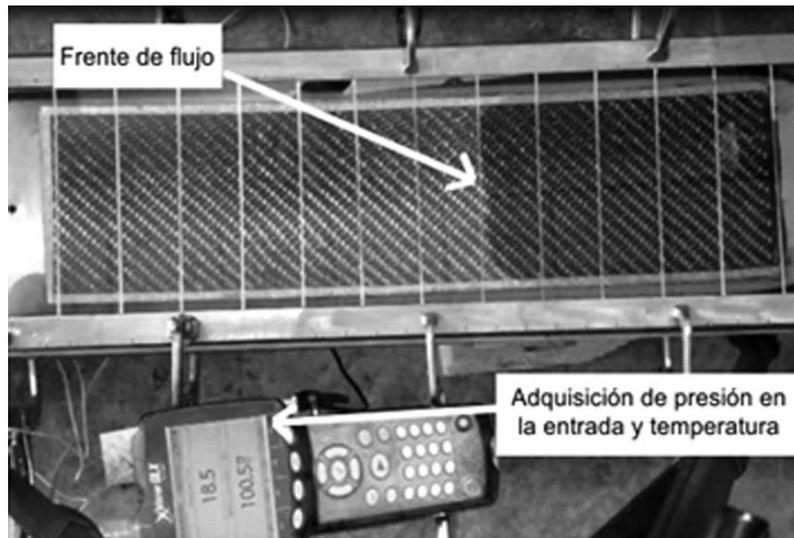


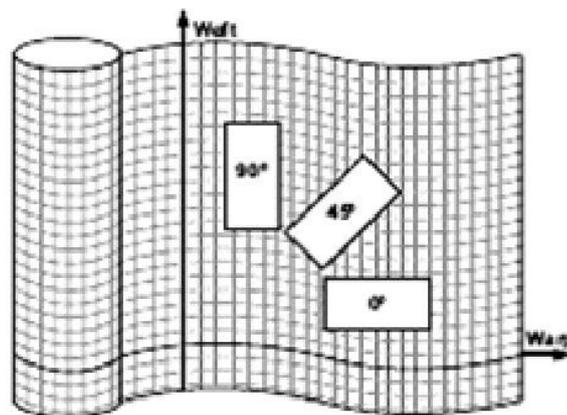
Fig. 5. Avance del frente de flujo durante un ensayo de permeabilidad

Los resultados de los valores de permeabilidad para las direcciones ensayadas se resumen en la Tabla IV (se incluye una figura de referencia para identificar las direcciones con respecto al rollo del tejido).

Tabla IV. Resultados de los ensayos de permeabilidad

Dirección	Permeabilidad ($\text{m}^2 \cdot 10^{-10}$)
90° (weft)	$1,68 \pm 0,20$
45°	$1,22 \pm 0,06$
0° (warp)	$1,16 \pm 0,28$

Los valores encontrados permiten obtener las componentes principales del tensor permeabilidad y ángulo para el cual se encuentran dichas direcciones. Si seguimos el



procedimiento matemático descrito en bibliografía [7] obtenemos una $K1 = 2,22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ y una $K2 = 1,30 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$. A su vez, el ángulo de la dirección de $K1$ con respecto a la dirección *warp* es de $47,7^\circ$ (la ensayo de permeabilidad permeabilidad. a) presión de entrada. b) posición del frente de flujo dirección de $K2$ se encuentra a 90° respecto de la de $K1$). El tensor de

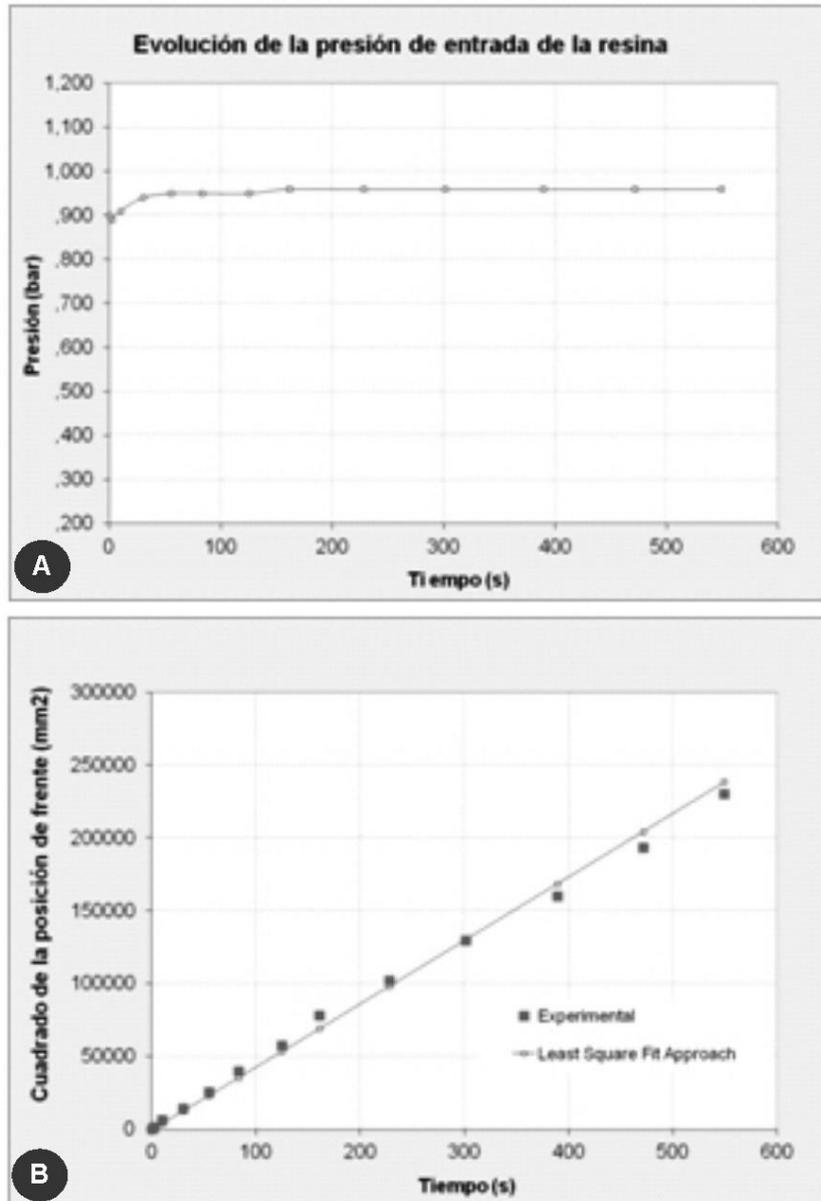


Fig. 6. Datos recogidos durante los ensayos de

permeabilidad permite simular el proceso de llenado en piezas de geometrías complejas, con flujo plano, prediciendo tiempos de llenado, optimizando la ubicación de puntos de inyección y venteo y minimizando los costos de diseño y manufactura de moldes. Esto es muy importante para lograr obtener componentes de alta calidad (sin puntos secos y con un contenido de burbujas bajo) apropiados para su utilización en la industria aeroespacial. Por otro lado, los valores calculados de $K1$ y $K2$ permiten concluir que el tejido caracterizado es adecuado para su utilización en técnicas de infusión, ya que se corresponden con una resistencia al flujo baja [11].

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se presentaron resultados que contribuyen al desarrollo de componentes para la industria aeroespacial utilizando materiales compuestos. En particular, se desarrollaron tejidos preimpregnados basados en fibras de carbono y resinas fenólicas que permiten obtener componentes resistentes a altas temperaturas. Los materiales obtenidos demostraron poseer una alta resistencia al fuego, considerablemente mayor que los basados en fibras de carbono y resinas epoxi, que son tradicionalmente utilizados en aplicaciones de alto desempeño. Entre los sistemas desarrollados, se demostró que la incorporación de nanoarcillas (basadas en bentonitas modificadas con sales de amonio) mejora el comportamiento al fuego de los materiales. A su vez, estos sistemas permiten obtener preimpregnados con un mayor nivel de *tack*, que es una propiedad deseada para facilitar la procesabilidad mediante la técnica de moldeo por autoclave.

Por otro lado, la caracterización de refuerzos de fibra de carbono en términos de la permeabilidad al flujo permite concluir que los tejidos seleccionados son adecuados para obtener componentes por la técnica de infusión por vacío. Esto es importante ya que la industria aeroespacial se encuentra en la búsqueda de técnicas de procesamiento que permitan fabricar componentes de gran tamaño y a menor costo que mediante la técnica de autoclave, manteniendo la calidad en las piezas fabricadas. La técnica de infusión cumple con estos requisitos, pero requiere emplear refuerzos de alta compresibilidad y baja resistencia al flujo de la resina durante el llenado del molde.

Referencias

- [1] P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites*, CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [2] S.G. Advani & E.M. Sozer, *Process Modeling in Composites Manufacturing*, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [3] F.-Y. Hsieh & H.D. Beeson, *Fire Mater.* **21**,41 (1997).
- [4] V. Srebrenkoska, G. Bogoeva-Gaceva & D. Dimeski, *J. Serb. Chem. Soc.* **74**, 441 (2009).
- [5] N. Odagiria, H. Kishib & M. Yamashitac, *Adv. Compos. Mater.* **5**, 249 (1996).
- [6] R. Banks, A.P. Mouritz, S. John, F. Coman & R. Paton, *Compos. Struct.* **66**, 169 (2004).
- [7] C. Demaria, E. Ruiz & F. Trochu, *Exper. Res. Polym. Compos.* **28**, 797 (2007).
- [8] L.B. Manfredi, O. De la Osa, N. Galego Fernández & A Vázquez, *Polymer* **40**, 3867 (1999).
- [9] R. Ollier, A. Vázquez & V. Alvarez "Biodegradable nanocomposites based on modified bentonite and polycaprolactone" in *Advances in Nanotechnology* Vol. **10**, Nova Science Publishers, Inc. 2011.
- [10] B. Perret, B. Schartel, K. Stöb, M. Ciesielski, J. Diederichs, M. Döring, J. Krämer & V. Altstädt, *Europ. Polym. J.* **47**, 1081 (2011).
- [11] G. Francucci, E. Rodriguez & A. Vazquez, *Composites* **A41**, 16 (2010).

Manuscrito recibido el 5 de abril de 2013.

Aceptado el 17 de mayo de 2013.