

Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con fibra

Ramón Carbajales Pereira C. ENG.
Inspector Naval

Se denomina material compuesto a un material combinado obtenido a partir de la unión (no química) de dos o más componentes, que da lugar a propiedades o características específicas. En estos materiales se deben considerar las matrices, las cargas y los refuerzos.

Materiales polímeros: Los polímeros están constituidos por sustancias orgánicas o semiorgánicas de peso molecular elevado, las cuales se forman a partir de la unión repetitiva de estructuras elementales denominadas monómeros.

Los plásticos se forman a partir de polímeros a los que se les adiciona aditivos de diferentes clases.

Los polímeros se clasifican como naturales y sintéticos: Dentro de los naturales se encuentran las proteínas, las resinas y los polisacáridos. A los sintéticos pertenecen los termoplásticos y los termoestables. Los elastómeros pueden ser naturales y sintéticos.

Tipo de polímeros: Polímeros (A) condensación y de (B) adición.

A.- En los polímeros de condensación, la condensación que es un proceso por etapas que ocurre en gran número de casos con pérdida de un componente de bajo peso molecular (H_2O , NH_3 , etc....) están los:

1. Poliésteres
2. Poliamidas
3. Poliuretanos
4. Policarbonatos
5. Polibenzimidazoles
6. Polimidas Aromáticas
7. Poliquinoxalinas
8. Poliacetonas

Policondensados entrecruzados:

- a) Resinas de Fenol-Formoldehído
- b) Resinas de Urea-Formoldehído
- c) Poliuretanos entrecruzados
- d) Resinas Epoxi

B.- En los polímeros por adición se forman cadenas largas cuando se utilizan monómeros vinílicos y estos monómeros vinílicos pueden reaccionar por vía radical o por vía iónica.

En general el esquema cinético tiene tres etapas:

- a) Iniciación, que corresponde a la creación de un centro activo.
- b) Propagación, que involucra el crecimiento de la macromolécula y que está caracterizado por una larga secuencia de reacciones idénticas, esto es, la adición repetida del monómero a una cadena de crecimiento.
- c) Terminación por la que la cadena cinética detiene su crecimiento por destrucción o transferencia del centro activo, algunas polimerizaciones especiales carecen de esta última etapa.

Se pueden utilizar una gran variedad de iniciadores y en función de la cual se dividen en tres categorías:

- Radical libre
- Catiónica
- Aniónica

Después de esta pequeña explicación de los “polímeros” diremos que los Materiales Compuestos (M.C.) en la ingeniería de diseño se entiende como aquel material integrado por una mezcla o combinación de dos o más micros (10^{-4} a 10^{-2} cm.) o macro ($>10^{-2}$ cm.) componentes que se definen en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí. La importancia que bajo el punto de vista de la ingeniería tienen los M.C. es que las propiedades de los M.C. son superiores o en algún modo más importantes que los de sus componentes considerados individualmente.

Muchos M.C. están formados por dos fases: una continua, que se llama matriz y otra fase dispersa integrada por partículas o por fibras (cortas o largas).

El rápido crecimiento en el uso de los M.C. reforzados con fibras de altas características (M.C. avanzados o estructurales) en aplicaciones ingenieriles queda justificado al considerar los altos valores del módulo elástico específico en estos materiales, frente a materiales tradicionales.

Las grandes diferencias en los valores de las propiedades que presentan los M.C. avanzados según las distintas direcciones puede ser una seria limitación en algunas aplicaciones por ser el material altamente anisótropo; sin embargo, es también la fuente de una de las ventajas sobresalientes de los M.C., pues permite introducir rigidez y resistencia en un material, donde realmente se requiera. En otras palabras, se introduce un elemento de flexibilidad en el diseño, pero este es una consecuencia más difícil y exigente. En estructuras de diseño ingenieril, el M.C., matriz + fibra se lamina al objeto de reunir requerimientos de resistencia a la medida deseada, dando lugar a los laminados. En un laminado las láminas son cada una de las capas formadas por la matriz y las fibras.

Las propiedades de los M.C. reforzados con fibras dependerán (a) del diámetro y longitud de las fibras, (b) de la fracción en volumen de fibra, (c) de la orientación y ordenación del conjunto de fibras. Las fibras son los responsables de las buenas propiedades mecánicas del material en cuanto a la elevada resistencia mecánica y módulo elástico, pero en general son frágiles. Las fibras correspondientes a M.C. avanzados pertenecen a cuatro familias principalmente: vidrio, carbono, aramidas y boro.

La matriz da estabilidad al M.C., transfiere las cargas de una fibras a otras, mantiene su alineación y los protege del deterioro químico, evitando también la propagación de grietas. Las utilizadas en M.C. avanzados son matrices poliméricas, fundamentalmente resinas epoxi y poliéster (termoestable), aunque para determinadas aplicaciones se usan otras matrices poliméricas como las poliamidas, sulfuros de polifenileno o polisulfonas (termoplásticos).

Fibras de altas características: son las utilizadas en M.C. avanzados. Se comercializan en forma de preimpregnado y se conoce con el nombre de “pre-preg” a fin de asegurar el contenido homogéneo de la fibra en el laminado (~65 %).

Las fibras (también se reconocen como hilos o hebras), son agrupaciones de unos 3.000 filamentos cada uno de diámetro próximo a 10 micras.

A excepción del sector aeronáutico, el mayor consumo mundial se produce en fibra de vidrio “E” que da la mejor relación propiedades/coste.

Solo en el caso de matrices cerámicas o metálicas con temperaturas de servicio superiores a 500 °C es necesario considerar fibras especiales, como las de aluminio o titanio para las que la reactividad fibra/matriz es mínima.

Fibras de vidrio: Se fabrican a partir del vidrio fundido pasando por hileras de gravedad a una determinada temperatura y estiradas en caliente por bobinado a alta velocidad. En el proceso de hilado no cambia la estructura amorfa.

Simultáneamente con el estiramiento se produce el “ensimaje” de las fibras, que consiste en un tratamiento químico superficial que les proporciona mayor resistencia a la tracción de la fibra de vidrio, en ausencia de defectos superficiales y la notoria pérdida de resistencia (el 50 %) debido a la fricción entre fibras, que se origina en la manipulación. Su carácter amorfo justifica su bajo módulo elástico, sin que sean previsibles mejoras sustanciales. A diferencia de las fibras de carbono y kevlar, las fibras de vidrio son isotropas, consecuencia directa de la estructura tridimensional de la red de vidrio. La resistencia disminuye cuando las fibras se ensayan en ambiente húmedo, debido a la absorción de agua por parte de la superficie del vidrio. Cuando se necesita gran resistencia a la humedad se prefiere un vidrio de boro-silicato; este tiene un contenido de álcalis menor del 0,8 % en todas sus aplicaciones puede considerarse como intocable por el agua. Generalmente se le conoce con el nombre de vidrio de graduación “E” o “Eléctrico”.

Fibras de carbono: También llamadas de grafito, corresponden a una estructura cristalina fuertemente orientada. En su fabricación se parte de una fibra orgánica, poliacrilonitrilo, que se somete a tres etapas (oxidación, carbonización y grafificación). En la 3ª etapa, grafitización, se reorganiza la estructura del carbono, logrando la del grafito. Cuando más elevada es la temperatura, las fibras obtenidas son de mayor módulo elástico y menor resistencia. En el grafito los átomos de las capas o planos base, se mantienen unidos por enlaces covalentes muy fuertes existiendo fuerzas débiles de Van der Waals entre las capas. Esto significa que las unidades de cristal básico son altamente anisótropas.

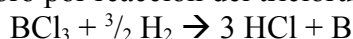
A efectos de comparación, un material compuesto constituido por fibra de carbono de alta resistencia y matriz epoxi, con volumen de fibra del 60 % y en configuración cuasiisótropa, tiene una característica y rigidez equivalentes a una aleación de aluminio de uso aeronáutico con un ahorro en peso del 30 %.

El bajo alargamiento a rotura de estas fibras es fuente de problemas pero da como contrapartida un excelente comportamiento a fatiga.

Aramidas: Las aramidias o poliamidas aromáticas de las que el kevlar (nombre comercial registrado por Dupont) es la más conocida, son fibras orgánicas sintéticas que debido a la gran orientación tienen un módulo y resistencia muy superior a las restantes fibras orgánicas. Estas fibras son tenaces, tienen una buena estabilidad térmica y química y la máxima resistencia específica entre todas las fibras actuales, lo que hace que sea la fibra de elección en aplicaciones tales como depósitos presurizados en aeronáutica. Los aspectos negativos del kevlar podrían resumirse en una mala resistencia a compresión y gran absorción de humedad (hasta un 5 %) causando problemas de durabilidad en la interfase fibra/matriz.

Fibras de boro: Se obtiene por depósito de boro en fase vapor, sobre un filamento de wolframio (o sílice) a 1300 °C con diámetros de unas centésimas de mm y en atmósfera de hidrógeno para eliminar contaminantes superficiales.

En el reactor se obtiene el boro por reacción del tricloruro según la reacción:



Depositándose el boro sobre el alambre. Así se obtienen filamentos de 0,1 a 0,2 mm de diámetro, en los que el boro queda bien adherido al wolframio a través de boruros de wolframio (WB, W₂B₅, WB₄). La calidad de las fibras de boro depende del diámetro, forma y composición del hilo, de las condiciones del reactor y de la uniformidad de la fibra obtenida. Las propiedades más relevantes de la fibra de boro son una excelente rigidez por unidad de masa y una buena conductividad térmica. Actualmente se utilizan sobre todo en M.C. de matriz metálica.

Matrices: La misión fundamental de la matriz, como ya comentamos anteriormente, es envolver y transferir carga de unas fibras a otras, mantener su alineación y proteger a las fibras del deterioro mecánico y químico. Las fibras solas sometidas a compresión, no soportan ninguna carga, produciéndose micropandeo. La matriz hace de soporte lateral elástico, impidiendo este modo de fallo. Para conseguir esta sustentación lateral de las filas, se precisa un alto módulo elástico de la matriz. La humedad absorbida por la matriz, y la temperatura, disminuyen el módulo elástico, siendo esta disminución muy brusca a partir de la temperatura de transición vítrea, que impone la temperatura máxima de servicio del material.

Con matrices frágiles, golpes de baja energía, en laminados de matriz polimérica reforzados con fibras, provocan delaminaciones que hacen que la resistencia a la compresión del laminado disminuya hasta un 30 %. La evolución de M.C. es hacia matrices de mayor tenacidad, aunque este requerimiento es contradictorio al anteriormente mencionado, del alto módulo elástico.

Se definen tres grandes grupos de matrices: poliméricas, cerámicas y metálicas. Salvo aplicaciones concretas, las matrices cerámicas y metálicas están en fase de desarrollo industrial con problemas en la procesabilidad (por las altas temperaturas requeridas) y en la adhesividad y reactividad fibra/matriz. Los termoplásticos convencionales (polipropileno, nylon, etc.) se emplean con fibra corta, para parachoques, etc., por facilidad de producción en grandes series, no son utilizados en M.C. avanzados por su bajo módulo y poca resistencia a disolventes. Termoplásticos avanzados (polisulfatos, polietercetonas) con propiedades de servicio equivalentes a los actuales epoxi, están desarrollados, aunque no se ha desarrollado su implantación industrial.

Las matrices más comunes son termoestables, tipo poliéster para aplicaciones de bajo coste y tipo epoxi para las aplicaciones de altas características. Las termoestables, resinas, antes de su curado o entrecruzamiento, se componen de oligómeros lineales reactivos; el tamaño de estas cadenas hará que el producto sea más o menos viscoso e incluso sólido a temperatura ambiente.

Resinas de poliéster insaturado: En ellas el entrecruzamiento se produce por apertura de dobles enlaces incluidos en la cadena, uniéndose a monómeros vinílicos (estireno, metacrilato) que van mezclados con la resina. Se utilizan iniciadores vía radical, pudiendo encogerse la temperatura de curado por la selección del peróxido y variar el tiempo gel, en función de la concentración del iniciador y/o acelerador. Experimentan contracción durante el curado. (= 6 %) y normalmente son inflamables, existiendo variedades autoextinguibles.

Resinas epoxi: Entrecruzan por reacción de los terminales epoxi del oligómero con aminas o anhídros. En preimpregnados ambos compuestos están premezclados, siendo la reacción razonablemente rápida a temperaturas elevadas (120 a 180 °C). A fin de evitar la reticulación parcial durante el almacenamiento, es preciso conservarlas en cámaras frigoríficas. Para curado a temperatura ambiente se suministran los componentes por separado, debiendo mezclarse en proporciones estequiométricas indicadas por el fabricante. Su contracción de curado es baja (= 2 %) y presentan mayor resistencia térmica y mejores propiedades adhesivas que los poliéster. Es posible escoger desde variedades flexibles y tenaces a variedades de mayor módulo, pero inevitablemente frágiles. Con matrices de poliimidas puede llegarse a temperaturas de servicio próximas a 300 °C que representan el límite actual de la utilización industrial de matrices poliméricas.

Limitaciones de los M.C.: Quizás una de las principales limitaciones que presentan los materiales compuestos además del coste, es su poca tolerancia al daño y

reparabilidad limitadas. La tolerancia al daño se define como la capacidad de la estructura para resistir las cargas de diseño especificadas, después de suplir daños accidentales (impactos) o de servicio (ambiente, fatiga). Los laminados son susceptibles a denominación por impacto, que pueden iniciar un modo de fallo catastrófico, las matrices actuales están modificadas para mejorar la tenacidad sin perjudicar su resistencia en calor húmedo.

Métodos de fabricación en Materiales Compuestos avanzados: Los métodos industriales de fabricación de materiales compuestos exigen de una máquina desarrollada especialmente en algunos casos o adaptada de procesos en materiales metálicos.

En cualquier caso, se caracterizan por una eliminación de las operaciones de acabado y por la imposibilidad de corrección de forma de la pieza terminada. Exigen condiciones de trabajo más estrictas: humedad, temperatura, limpieza. En la fabricación de laminados de altas características o avanzadas, los métodos de fabricación más utilizados son: (1) contacto en autoclave, (2) compresión en caliente, (3) bobinado y pultrusión. El método de contacto en autoclave es el método más apropiado para la fabricación de estructuras primarias y prácticamente el único utilizado por la industria aeronáutica. Con curado en autoclave se consigue el volumen de fibra óptimo (70 %) ausencia de huecos en el laminado (< 10 %) y máximo control de la direccionalidad de los refuerzos (precisión ± 1 grado). Las condiciones de curado varían dependiendo del material compuesto fibra/resina. Los M.C. epoxi/fibra de carbono se utilizan principalmente en la industria aeroespacial donde la gran resistencia, tenacidad y ligereza de los materiales pueden ser aprovechadas al máximo. Por ejemplo, este material se utiliza para las alas y parte del timón de los aviones y las puertas de compartimento de carga de lanzaderas espaciales. Los estudios de coste han previsto la versatilidad de estos materiales en la industria del automóvil.

Finalmente añadir que cualquier método de fabricación debe asegurar la calidad del M.C. El control de calidad debe seguir las etapas en (1) Producción del laminado, (2) Validez de la materia prima, (3) Caracterización del preimpregnado incluyendo e inspección visual, ensayos físicos y ensayos químicos, (4) Efectos del utillaje en la fabricación de los M.C., (5) Control dinámico del proceso de curado.

- Todos los procedimientos de ensayo para el aseguramiento de la calidad están recogidos en la American Society for Testing Materials (A.S.T.M.).