

INNOVACIONES EN MATERIALES COMPUESTOS DE CORDIERITA Y GRAFENO PARA EL SECTOR AEROESPACIAL

Álvaro García^{1,2}, Javier Hidalgo^{1,2}, Gemma Herranz^{1,2}

¹Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Ciudad Real (ETSII-CR).
Avda. Camilo Jose Cela s/n 13071 Ciudad Real

²Instituto de Investigaciones Energéticas y Aplicaciones industriales (INEI),
C/ Moledores 33, 13005, Ciudad Real, España
Alvaro.Garcia@uclm.es

Resumen: Actualmente, la industria aeroespacial demanda componentes de altas prestaciones con geometrías complejas. Los materiales cerámicos de alto rendimiento se presentan como una alternativa viable a las aleaciones metálicas ligeras gracias a su resistencia a altas temperaturas y elevada dureza. En este trabajo se propone el uso de cordieritas reforzadas con grafeno empleando dos tecnologías: el moldeo por inyección de polvos (*CIM*) y la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*). En este estudio se demostró que las tecnologías de *CIM* y *MEX* permiten la incorporación del óxido de grafeno reducido, observándose una influencia del método de procesado en la distribución del grafeno en la microestructura final y en las propiedades evaluadas, lo que demuestra los complejos efectos de la adición de este refuerzo y el interés de la investigación abierta. Finalmente, se desarrollaron prototipos preliminares para validar la técnica de impresión 3D por extrusión de pellets para el sector aeroespacial.

Palabras clave: Aeroespacial, cordierita, refuerzo con grafeno, moldeo por inyección de polvos, fabricación aditiva

1. INTRODUCCIÓN.

Los requerimientos de los materiales utilizados en el sector aeroespacial son elevados. En cuanto a los componentes estructurales se busca que sean fiables y tengan una alta resistencia específica, siendo el peso un factor muy limitante. Las aleaciones metálicas utilizadas tradicionalmente en el sector aeroespacial, como las de titanio, aluminio o magnesio, presentan coeficientes de expansión térmica relativamente elevados. Esto puede causar problemas en aplicaciones de alta estabilidad dimensional como antenas o lentes de telescopios.

En este contexto, las cerámicas técnicas (alúmina, circonio, carburo de silicio...) surgen como una alternativa viable a las aleaciones metálicas gracias a su ligereza, alta resistencia específica y su buena estabilidad térmica y química. No obstante, estos materiales cerámicos también presentan altos coeficientes de expansión térmica, lo que limita las aplicaciones de estos materiales.

Dentro de los materiales cerámicos, las cordieritas presentan una baja densidad ($2,5 \text{ g/cm}^3$), un CET que puede llegar a ser extremadamente bajo en un elevado rango de temperaturas ($1-2 \cdot 10^{-6}/\text{C}$), y una buena resistencia al choque térmico [1], haciendo de éste un material muy prometedor para diversas aplicaciones aeroespaciales. Sin embargo, sus propiedades mecánicas son más reducidas que otras cerámicas técnicas, lo cual puede limitar su uso en este sector.

Las cordieritas forman parte del diagrama ternario alúmina, silicio y magnesia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$), donde la fase de mayor relevancia para este trabajo es la α -cordierita cuya composición es $2 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-5 SiO}_2\text{-2 MgO}$.

El grafeno presenta propiedades muy interesantes para distintos sectores como su alto módulo de elasticidad (1 TPa) y alta conductividad eléctrica (10^7 S/m) [2]. Su uso como refuerzo tanto en materiales metálicos como en materiales cerámicos es prometedor para incrementar propiedades clave como la resistencia mecánica o incluso para aumentar la tenacidad y resistencia al choque térmico [3]. Además, el grafeno también puede mejorar las propiedades funcionales de la cerámica gracias a su alta conductividad térmica y eléctrica. Dentro de los refuerzos procedentes del grafeno, el rGO presenta propiedades similares al grafeno, pero con un coste de producción menor y se puede fabricar en grandes cantidades.

Uno de los principales retos del uso del grafeno como refuerzo en materiales compuestos es la necesidad de conseguir una buena dispersión en la matriz para conseguir esa mejora de las propiedades.

Por otro lado, los componentes para aplicaciones aeroespaciales requieren de una gran complejidad geométrica lo cual limita el uso de las técnicas de procesamiento tradicional de las cerámicas como el prensado en seco o el colaje. Técnicas de fabricación avanzadas como el moldeo por inyección de polvos (*PIM*) o la fabricación aditiva permiten obtener las complejas geometrías requeridas por el sector.

En este trabajo se aborda la fabricación de componentes aeroespaciales de cordierita reforzada con óxido de grafeno reducido (rGO). Las dos técnicas de fabricación utilizadas son el moldeo por inyección de polvos aplicado a cerámicas (*CIM*) y la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*).

El moldeo por inyección de polvos cerámicos (*CIM*) es una tecnología que permite la fabricación en serie de piezas de gran complejidad geométrica y excelente acabado superficial. Se trata de un método de fabricación avanzado con décadas de desarrollo y tiene un papel importante en muchos sectores como la automoción, la biomedicina o la electrónica.

Se trata de un método basado en la pulvimetalurgia. El material cerámico, en forma de polvo, se mezcla con un sistema ligante compuesto por varios polímeros. La mezcla, denominada *feedstock*, se puede inyectar en un molde a la temperatura de fusión del sistema ligante. Una vez se le ha dado la forma deseada al componente mediante la inyección, el sistema ligante es eliminado mediante un proceso térmico, catalítico o por disolución en agua dependiendo de la naturaleza del sistema ligante. Finalmente, la pieza se somete a un proceso de sinterización a alta temperatura en el que se producen fenómenos de difusión de masa que densifican la pieza hasta obtener un componente cerámico denso.

En cuanto a la impresión 3D por extrusión de pellets (*MEX*), se trata de un proceso con una gran sinergia con el *CIM* ya que se pueden utilizar los mismos *feedstocks* en ambos procesos, sustituyendo la inyección por un proceso de impresión 3D con un cabezal extrusor de pellets. Esta sinergia permite realizar el desarrollo del componente en esta tecnología antes de dar el salto a la producción masiva de componentes mediante *CIM*.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En este trabajo se estudia el efecto de la adición del rGO a las propiedades de la cordierita fabricadas por *CIM* y *MEX*, así como la realización de algunos prototipos representativos del sector aeroespacial mediante impresión 3D.

Para la incorporación del grafeno se han estudiado dos métodos, ambos basados en la incorporación del rGO en uno de los componentes del sistema ligante, la cera parafina, la cual es el componente mayoritario del sistema ligante. En un primer procedimiento denominado cubitos (CUB), el mezclado del rGO en la parafina fundida se realiza de manera manual mientras que en el método ultrasonidos (ULT) se procede a ultrasonificar la parafina fundida y el grafeno durante treinta minutos.

En primer lugar, se realizaron pruebas mediante ambos métodos con un 0.25% en peso de rGO, en relación con la masa de cordierita, y una vez determinado el procedimiento que conseguía mejores resultados, se aumentó la carga hasta el 0.5% de rGO.

El sistema ligante utilizado está formado mayoritariamente por cera parafina que da fluidez al *feedstock*, polietileno de alta densidad (HDPE) que otorga resistencia, y ácido esteárico, que actúa como surfactante y permite el mezclado de los distintos componentes. Estos materiales se mezclan con el polvo cerámico, que ocupa el 63% en volumen de la mezcla. Fue necesario reducir este valor de carga cerámica hasta el 60% en las piezas impresas ya que el motor del

extrusor no era capaz de proporcionar el par necesario para una correcta impresión.

Una vez mezclado el *feedstock* se procedió a su inyección o impresión, donde se fabricaron piezas para el ensayo de resistencia a flexión con un tamaño de 66x12x4.5 mm. Una vez conformadas las piezas, estas se sumergen en un baño de heptano a 60°C durante 5 horas para eliminar la cera parafina, seguida de una eliminación térmica hasta los 470°C en atmósfera de nitrógeno para eliminar el resto de los componentes del sistema ligante. Finalmente se realiza la sinterización en vacío a 1340°C para obtener la pieza final cerámica.

3. RESULTADOS.

Para una mejor interpretación de los resultados obtenidos en este trabajo, estos se van a dividir en cuatro bloques: procesamiento de las piezas, análisis microestructural, ensayos mecánicos e impresión de prototipos.

3.1 Procesamiento de las piezas.

Durante el proceso de mezclado, que se realiza en una mezcladora de rotores, se registra el par que realizan estos frente al tiempo. En la Figura 1 se muestran estos datos para las mezclas con un 63 vol.% de cordierita.

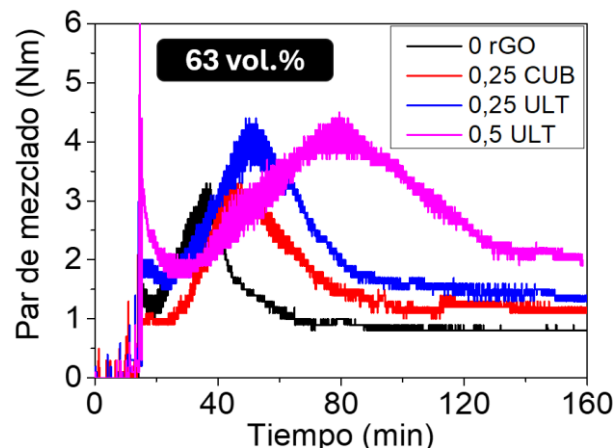


Figura 1. Par de mezclado de las mezclas con un 63 vol.% de cordierita.

Como se puede ver, las mezclas muestran un comportamiento similar tras la adición de los componentes durante los primeros 15 minutos, el par de mezclado aumenta hasta un máximo que luego estabiliza a un valor constante al que llamamos par de estabilización, lo que indica que el *feedstock* ya se ha mezclado de manera homogénea. Al aumentar la cantidad de rGO se observa un aumento de este par ya que se está aumentando la viscosidad del *feedstock* al añadir el polvo de grafeno. Cabe destacar que la mezcla realizada por ultrasonidos presenta un par ligeramente mayor para el valor de carga de 0.25% de rGO, esto podría indicar que el grafeno se encuentra mejor disperso lo que aumentaría la viscosidad de la mezcla y por tanto el par de mezclado [4].



Figura 2. Probeta de flexión inyectada (arriba) e impresa (abajo) con un 0.25% de rGO.

En la Figura 2 se muestra una probeta de flexión realizada por los dos métodos de fabricación. Se realizaron 8 probetas para cada material y método de fabricación, 5 para el ensayo de resistencia a flexión y otras 3 para el choque térmico. Posteriormente se realizan los procesos de eliminación y sinterización que se han mencionado en el apartado 2 para obtener la probeta final sinterizada. Una medida importante para los procesos pulvimetalúrgicos es la densidad, puesto que se parte del material en forma de polvo y la sinterización puede no llegar a ser completa si no se han elegido correctamente los parámetros durante el proceso. En la Figura 3 se muestra la densidad, medida mediante una balanza de Arquímedes, de las piezas obtenidas por inyección.

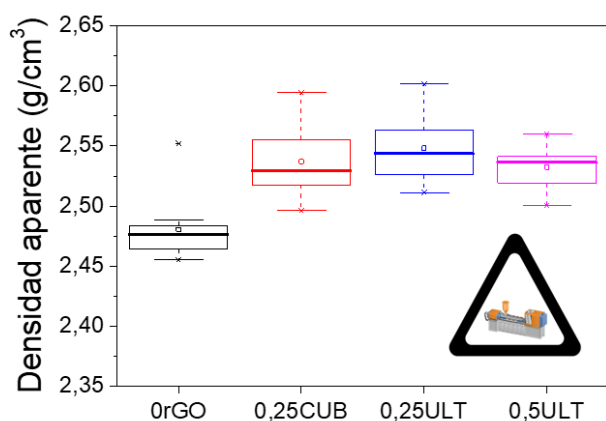


Figura 3. Medidas de densidad de las piezas obtenidas por inyección

Es destacable el aumento de densidad que se observa con la adición del grafeno, si bien este no parece cambiar significativamente con la carga o el método de dispersión. Este aumento se puede deber a que el grafeno actúe como agente promotor de la sinterización o a que la presencia de grafeno aumente el empaquetamiento del material durante la inyección e impresión gracias a su lubricidad, mejorando así la densidad de las piezas tras el conformado y, por tanto, aumentando la densidad final también.

3.2 Análisis microestructural.

En la Figura 4 se muestra una micrografía SEM junto al mapeo elemental de carbono realizado por EDX para una probeta con grafeno. En ella se puede observar una lámina de grafeno en la superficie de fractura de una probeta de flexión.

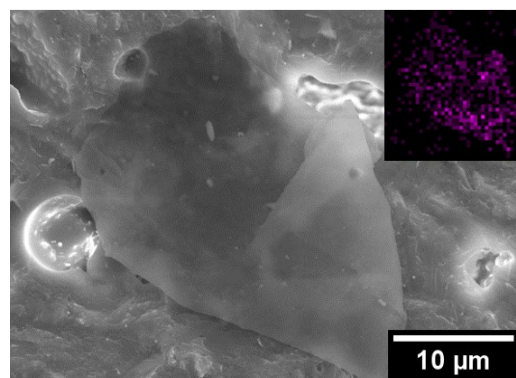


Figura 4. Micrografía SEM de una lámina de grafeno con mapeo elemental de carbono por EDX.

La técnica más idónea para confirmar la presencia de grafeno es la espectroscopía RAMAN, ya que las estructuras gráficas como el rGO presentan dos picos muy característicos conocidos como banda D y G. En la Figura 5 se muestra el espectro RAMAN para dos probetas con y sin grafeno.

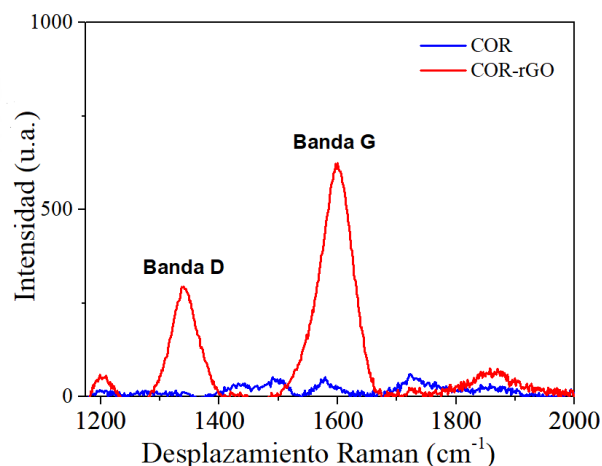


Figura 5. Espectro RAMAN de probetas sinterizadas con y sin grafeno.

Este espectro nos permite confirmar que en las probetas sinterizadas se mantienen las dos bandas características tras el proceso de sinterización y, por tanto, confirmando la presencia de grafeno en las piezas finales.

3.3 Ensayos mecánicos.

Se han realizado ensayos a flexión para caracterizar la influencia de la presencia del grafeno en las propiedades mecánicas. Se han realizado ensayos de las probetas tanto inyectadas como impresas para las distintas cantidades de carga de grafeno y métodos de dispersión empleados. En la Figura 6 se muestran los resultados para las probetas impresas obteniendo resultados análogos para las inyectadas.

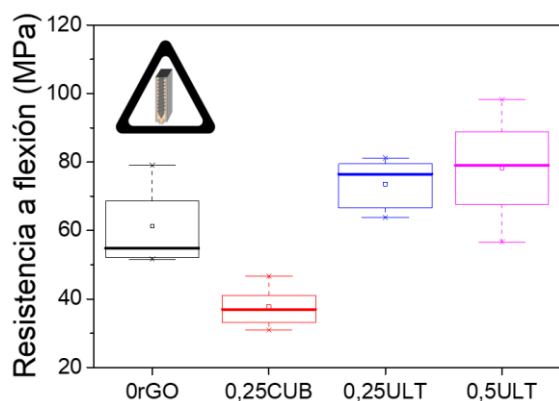


Figura 6. Ensayo de resistencia a la flexión de las probetas impresas.

Comparando los dos métodos de dispersión del grafeno se puede ver como el procesado con ultrasonidos obtiene mejores resultados que el método cubitos y el valor base de la cordierita. También se observa cómo el aumento de carga de grafeno hasta el 0,5% de rGO no supone una mejora significativa, sino que se produce un aumento de la dispersión de los resultados.

Estos resultados podrían indicar que el método ultrasonidos sí que supone una mejor dispersión del grafeno en la pieza final obteniendo esa mejora en los valores de flexión. Sin embargo, al aumentar la cantidad de grafeno se empezaría a producir aglomeraciones de grafeno.

Otro de los resultados más interesantes que se desprenden de este trabajo son los ensayos de choque térmico que se recoge para las piezas inyectadas en la Figura 7. En estos ensayos, se evalúa la resistencia a flexión tras someter a la probeta a un choque térmico en agua desde 300°C.

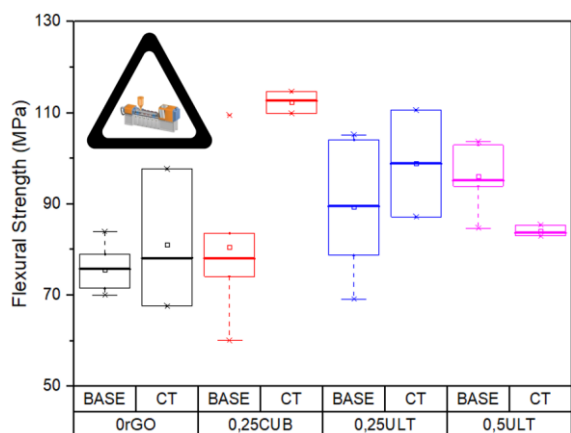


Figura 7. Ensayo de choque térmico de las probetas inyectadas.

Como se puede observar, las probetas sin grafeno presentan un buen comportamiento frente al choque térmico, si bien se observa un aumento de la variabilidad en los resultados. El resultado más llamativo es el aumento que se observa para las probetas con un 0,25% de grafeno, siendo el valor de resistencia a flexión mayor tras el ensayo de choque térmico.

Posiblemente, las tensiones residuales térmicas que se producen durante el ensayo pueden afectar a los mecanismos de endurecimiento que se producen durante la fractura [5]. No obstante, el aumento de carga de grafeno cambia este fenómeno lo que apuntaría a una mayor presencia de aglomerados de grafeno.

3.4 Impresión de prototipos.

En este trabajo se realizaron dos prototipos de componentes aeroespaciales. Uno de ellos, propuesto como parte de la colaboración del Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA), se trata del soporte de una lente que forma parte de un equipo de alta precisión que iría montado sobre el Rover Rosalind Franklin.

4.- CONCLUSIONES.

- La combinación del análisis de carbono, espectroscopía Raman y microscopía electrónica han permitido caracterizar el rGO durante los diferentes estadios del proceso, validando esta combinación de técnicas como método de control del rGO.
- Se han evaluado significativas mejoras en las propiedades mecánicas de las piezas con rGO. En concreto se ha evaluado la resistencia a flexión (mejora del 27%), microdureza (mejora del 20%) y la resistencia a la fractura (mejora de hasta un 80%). Se ha confirmado el efecto del grafeno sobre las propiedades de material, así como la complejidad de este efecto en propiedades como la resistencia al choque térmico.
- Se han realizado dos prototipos de componentes para el sector aeroespacial mediante la impresión por extrusión de pellets. Estos prototipos han permitido validar la técnica de procesado.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Kuscer, I. Bantan, M. Hrovat, B. Malič, "The microstructure, coefficient of thermal expansion and flexural strength of cordierite ceramics prepared from alumina with different particle sizes", Journal of the European Ceramic Society, 2017.
- [2] Gómez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K. "Elastic properties of chemically derived single graphene sheets", Nano letters, 2008.
- [3] Hidalgo, J.; González-Velázquez, V.; Naranjo, J. A.; Berges, C.; Vázquez, E.; Herranz, G. "Towards mass production of graphene-reinforced Inconel 718 by powder injection moulding.", Results in Engineering 22, 2024.
- [4] Hu, X.; Yin, D.; Chen, X.; Xiang, G., "Experimental investigation and mechanism analysis: Effect of nanoparticle size on viscosity of nanofluids", Journal of Molecular Liquids, 2020.
- [5] Tan, H.; Yang, W., "Toughening mechanisms of nano-composite ceramics", 1998.t