

Estudio de adhesivos para la construcción naval mediante análisis térmico y reológico

Autora: Bárbara Sánchez Silva

Tese de doutoramento UDC / 2021

Director: Ramón Pedro Artiaga Díaz

Director e Titor: Jorge José López Beceiro

Programa de doutoramento en Ingeniería Naval e Industrial



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mis directores de tesis Ramón Artiaga Díaz y Jorge López Beceiro el gran apoyo recibido y la oportunidad de aprender de vosotros durante todos estos años.

Por otro lado, me gustaría agradecer a los demás miembros del grupo de investigación PROTERM por dejarme formar parte de esta gran familia.

De igual forma quiero mostrar mi agradecimiento a la Xunta de Galicia por el proyecto Unidad Mixta de Investigación UDC-Navantia [IN853B-2018/02].

Por último, y no por ello menos importante, dar gracias a mi familia, sin la que no podría haber llegado hasta aquí. Gracias a mis padres, Pepe y Maica y a mis hermanas Andrea y Carlota.

RESUMEN

La utilización de adhesivos en el sector de la construcción naval es todavía bastante limitada debido a que es necesario en muchos casos realizar un estudio de todos los parámetros que puedan estar condicionados por el tipo de aplicación para así poder demostrar a las sociedades de clasificación la seguridad de su utilización. Pero más allá de la aprobación por parte de las sociedades de clasificación, en la construcción y habilitación naval es de gran interés conocer el comportamiento que tendrán las uniones adhesivas en distintas condiciones. Las propiedades de las uniones adhesivas dependen, aparte del diseño de la unión, del adhesivo que se utilice, por lo que una completa caracterización mecánica y térmica del adhesivo debe ser un paso inicial en cualquier estudio de uniones adhesivas. Sin embargo, debido a que existen varios tipos de adhesivos con características de curado y de comportamientos muy diferentes, en la actualidad no hay un método único válido para caracterizar cualquier tipo de adhesivo. Por ello, en el presente trabajo para analizar las propiedades térmicas, reológicas y mecánicas de tres adhesivos distintos se han aplicado conjuntamente técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), así como ensayos reológicos para determinar no solo la estabilidad térmica, la Temperatura de transición vítrea (T_g) y el módulo del adhesivo en sí mismo sino también para determinar el comportamiento de estos adhesivos en uniones metal-metal mediante ensayos mecánicos de cizalla y tracción. Con todo ello se pretende mostrar una metodología para la caracterización de adhesivos que facilite la elección del adhesivo atendiendo a su aplicación.

RESUMO

O uso de adhesivos no sector da construción naval aínda é bastante limitado debido a que en moitos casos é necesario realizar un estudo de todos os parámetros que poden estar condicionados polo tipo de aplicación para demostrar ás empresas a clasificación da seguridade da súa uso. Pero máis alá da aprobación das sociedades de clasificación, na construción e construción naval é de grande interese coñecer o comportamento que terán as xuntas adhesivas en diferentes condicións. As propiedades das xuntas adhesivas dependen, ademais do deseño das xuntas, do adhesivo usado, polo que a caracterización mecánica e térmica completa do adhesivo debe ser un paso inicial en calquera estudo das xuntas adhesivas. Non obstante, dado que hai varios tipos de adhesivos con características e comportamentos de curado moi diferentes, actualmente non existe un método único válido para caracterizar ningún tipo de adhesivo. Polo tanto, no presente traballo para analizar as propiedades térmicas, reolóxicas e mecánicas de tres adhesivos diferentes, aplicáronse conxuntamente técnicas de análise termogravimétrica (TGA), calorimetría de barrido diferencial (DSC), así como probas reolóxicas para determinar non só a estabilidade. temperatura, a temperatura de transición vítrea (T_g) e o módulo do propio adhesivo, pero tamén para determinar o comportamento destes adhesivos nas xuntas metal-metal mediante probas de cizallamento mecánico e de tracción. Con todo isto, preténdese amosar unha metodoloxía para a caracterización de adhesivos que facilite a elección do adhesivo segundo a súa aplicación.

ABSTRACT

The use of adhesives in the shipbuilding sector is still quite limited because it is necessary in many cases to study all the parameters that may be conditioned by the type of application in order to be able to demonstrate the safety of their use to classification societies. But beyond the approval by the classification societies, it is of great interest in shipbuilding and ship certification to know how adhesive joints will behave under different conditions. The properties of adhesive joints depend, apart from the joint design, on the adhesive used, so a complete mechanical and thermal characterisation of the adhesive should be an initial step in any study of adhesive joints. However, because there are several types of adhesives with very different curing characteristics and behaviours, there is currently no single valid method to characterise any type of adhesive. Therefore, in this work, in order to analyse the thermal, rheological and mechanical properties of three different adhesives, thermogravimetric analysis techniques (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and rheological tests have been jointly applied to determine not only the thermal stability, the glass transition temperature (T_g) and the modulus of the adhesive itself, but also to determine the behaviour of these adhesives in metal-to-metal joints by means of mechanical shear and tensile tests. The aim is to show a methodology for the characterisation of adhesives that facilitates the choice of adhesive according to its application.

PRÓLOGO

Esta tesis se ha realizado en el marco de la Unidad Mixta de Investigación (UMI) UDC-Navantia, en concreto dentro de la línea de investigación “Adhesivos para la construcción naval”, en el que el principal objetivo es el de implementar uniones adhesivas en las futuras fragatas F110 que desarrollará el astillero.

Durante muchos años el principal proceso que se ha utilizado en la construcción naval para unir diferentes partes estructurales ha sido la soldadura. Sin embargo, el uso de esta técnica presenta varios inconvenientes, tales como el daño que provoca en la superficie de los materiales a unir o un uso limitado de materiales metálicos, lo que puede ocasionar corrosión de las piezas o no permitir la selección de nuevos materiales que podrían favorecer la reducción del peso estructural, algo esencial en el diseño de nuevas embarcaciones.

Por ello es necesario investigar nuevas técnicas de unión para este tipo de estructuras. La unión mediante adhesivos estructurales es una de las opciones más prometedoras. Los adhesivos estructurales permiten unir distintos tipos de materiales previniendo la corrosión galvánica, y evitando que se produzca una localización de los esfuerzos en una zona determinada. Los esfuerzos se distribuyen sobre toda la superficie de unión y el proceso de unión mediante esta técnica presenta una mayor flexibilidad ya que puede ser aplicado en cualquier fase de la construcción con mayor facilidad, menor coste y causando menores daños en los materiales a unir que la técnica de soldadura.

Las características y aplicaciones de los adhesivos estructurales son muy diversas, por lo que resulta una tarea complicada seleccionar qué adhesivo estructural se debe utilizar en cada caso. Es necesario, por tanto, realizar un estudio de las propiedades de los adhesivos y poder determinar cuáles son los más adecuados para su aplicación en la construcción naval.

Por ello se ha decidido realizar esta tesis que pretende facilitar la tarea de selección del adhesivo más conveniente para el diseño de este tipo de aplicaciones, siguiendo una metodología que permite determinar varias propiedades de los adhesivos al aplicar un conjunto de técnicas como el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el estudio reológico y mecánico. Además de cumplir los requisitos estructurales que presenta cada tipo de aplicación adhesiva, es muy importante que en comportamientos reales se mantengan las propiedades de la unión a lo largo del tiempo, por lo que en esta tesis se ha incluido un estudio predictivo del comportamiento de la unión adhesiva basado en el principio de superposición tiempo temperatura (TTS).

ESTRUCTURA DEL MANUSCRITO

El presente manuscrito, resultado de una investigación doctoral enfocada en la caracterización y clasificación de adhesivos como aplicación en la construcción naval, se estructura en cuatro apartados principales, que se detallan brevemente a continuación.

Capítulo 1 Introducción: se analiza el estado del arte de la clasificación además de las diferentes metodologías de caracterización de los adhesivos y se justifica la necesidad de este trabajo de investigación.

Capítulo 2 Materiales y métodos: en esta parte del documento, además de definirse los adhesivos que se han analizado, se recogen las técnicas de caracterización que se han aplicado para poder desarrollar un procedimiento que permita realizar una comparación y clasificación de los adhesivos.

Capítulo 3 Resultados y discusión: aquí se muestran los resultados experimentales y se analizan y discuten en el contexto térmico, mecánico y reológico.

Capítulo 4 Conclusiones: se resume en este apartado las observaciones más relevantes extraídas del análisis de los resultados.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	x
RESUMEN	x
RESUMO	x
ABSTRACT	x
PRÓLOGO	x
ESTRUCTURA DEL MANUSCRITO.....	x
1.1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ADHESIVOS	3
1.2.1 Clasificación en función de su origen.....	3
1.2.2 Clasificación en función del grupo polimérico al que pertenecen desde el punto de vista tecnológico.....	3
1.2.3 Clasificación en función de su uso.....	5
1.2.4 Clasificación en función del método de curado	5
1.2.5 Clasificación en función de sus propiedades mecánicas.....	7
1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS	9
2.1 MATERIALES	17
2.1.1 Sika Fast 5211 NT	17
2.1.2 TEROSON MS.....	18
2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS	20
2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	20
2.2.1.1 Procedimiento	20
2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	21
2.2.2.1 Procedimiento	21
2.2.3 Reología.....	23
2.2.3.1 Procedimiento	23
2.2.4 Ensayos mecánicos.....	26
2.2.4.1 Ensayos a cizalla	28
2.2.4.2 Ensayos a tracción	32
2.2.5 Superposición Tiempo-Temperatura (TTS)	36
2.2.5.1 Procedimiento	36
3 ANÁLISIS Y RESULTADOS	45
3.1 Ensayos TGA	45
3.2 Ensayos DSC	48
3.3 Ensayos Reología.....	55

3.4 Ensayos mecánicos.....	60
3.4.1 Ensayos a cizalla	60
3.4.2 Ensayos a tracción.....	62
3.4.3 Ensayos TTS	64
4 CONCLUSIONES	69
5 REFERENCIAS.....	71
6 ÍNDICE DE FIGURAS	76
7 ÍNDICE DE TABLAS	78
ANEXO 1: RESULTADOS ENSAYOS MECÁNICOS	79
Resultados ensayos cizalla	81
Resultados ensayos tracción	89
ANEXO 2: ARTÍCULOS PUBLICADOS	97

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN

Una tecnología de unión que lleva años desarrollándose en la industria de la automoción y de la aeronáutica y que es susceptible de emplearse también en la industria naval es la unión mediante adhesivo. En línea con ese interés por ampliar el uso de adhesivos a otros campos industriales se ha creado la línea de investigación “Adhesivos en la construcción naval” dentro del proyecto desarrollado por la Unidad Mixta de Investigación (UMI) UDC-Navantia. Esta línea de investigación tiene por objetivo la implementación de uniones adhesivas en las futuras fragatas F-110 que fabricará el astillero, la línea surge de la necesidad de superar algunas limitaciones asociadas a la soldadura, la técnica que ha sido tradicionalmente utilizada en la construcción naval para unir las partes estructurales en una embarcación. La soldadura presenta varias limitaciones, como por ejemplo que mediante esta técnica solo se pueda operar con materiales metálicos quedando excluido el uso de otros materiales que podrían aligerar el peso de las estructuras, disminuyendo con ello el peso total del barco. Otra desventaja que presenta esta técnica es que las operaciones de unión por soldadura contribuyen cerca del 50% del consumo total de horas de personal y del coste de construcción de los buques, no sólo por el coste directo atribuido a las operaciones de unión, sino también debido a las posibles reparaciones que puedan ocasionar el carenado y ajuste "en caliente" a bordo del buque, puesto que suele entrar en conflicto con las operaciones de equipamiento y puede provocar daños en los componentes preinstalados. Por lo tanto, la precisión y la eficiencia de los procesos de unión son impactos clave en la competitividad de un astillero.

El aumento de la productividad suele ser el principal argumento para justificar las inversiones en nuevas técnicas de unión, sin embargo, la calidad de las uniones estructurales también tiene un impacto significativo en el rendimiento estructural y, por tanto, en la seguridad y la eficiencia del buque. Por lo que, para considerar el método de unión adhesiva como una opción válida para el astillero Navantia, se ha realizado a través de la línea de investigación “Adhesivos en la construcción naval” un estudio completo sobre la aplicabilidad de las uniones adhesivas en las fragatas F-110, parte de este estudio es el que se recoge en esta tesis.

El método de la unión adhesiva presenta una serie de ventajas e inconvenientes:

Ventajas	Desventajas
Proporciona una buena relación resistencia-peso	Las superficies de unión deben estar limpias
Se crean grandes áreas que soportan el estrés de manera uniforme	La inspección de las uniones terminadas es generalmente difícil
Aporta una excelente resistencia a la fatiga	Pueden ser necesarios largos tiempos de curado
El calor, si es necesario, es demasiado bajo para afectar a la pieza metálica	Es posible que se requiera calor y presión
Amortigua las vibraciones y absorbe los golpes	Por lo general, es necesario un control estricto del proceso; a veces se requiere una capacitación especial
Minimiza o previene la corrosión galvánica entre metales diferentes	
Une todas las formas y espesores y cualquier combinación de materiales similares o diferentes	
Sella las uniones	

Existen varias aplicaciones potenciales en las que se pueden utilizar los adhesivos como método de unión en la construcción naval. Básicamente hay dos tipos de aplicaciones adhesivas: reparaciones o uniones de estructuras.

Algunos ejemplos de aplicaciones adhesivas son la utilización de parches de composite que se han unido a superestructuras de aluminio para reparación de buques de la Armada Inglesa y australiana.^{1,2} Otro ejemplo es el acristalamiento de ventanas en buques de pasajeros, la aplicación adhesiva se ha convertido en la técnica habitual para este tipo de caso en el que antes se usaban remaches. Otro caso es el de fijar mediante adhesivos el montaje de asientos de pasajeros en cubiertas de aluminio ligero de un ferry³. Un ejemplo más es el del ensamblaje adhesivo de los componentes secundarios barrera de los sistemas de contención de tipo membrana para buques de transporte de GNL (Gas Natural Líquido)⁴.

Un modo de impulsar el desarrollo de las aplicaciones adhesivas en la construcción naval es mediante la formación de grupos de trabajo integrados por astilleros, universidades-centros de investigación, sociedades de clasificación, fabricantes de adhesivos, armadores y en algunos casos socios estratégicos. Así se tiene como ejemplos los proyectos Bondship⁵ y Adhesion⁶.

1.2 CLASIFICACIÓN DE LOS ADHESIVOS

El adhesivo se puede definir como un material polimérico que cuando es aplicado entre dos superficies puede unir ambas y oponer resistencia a su separación ⁷. Existe una amplia gama de adhesivos en el mercado, por lo que es necesario realizar una clasificación de estos productos que facilite la elección del adhesivo más adecuado. Los adhesivos se pueden clasificar de varias formas, en función de la fuente, composición química, en función de su uso, su forma física, el modo de aplicación o según sus propiedades mecánicas.

1.2.1 Clasificación en función de su origen

La clasificación más amplia posible es en función del origen de fabricación de los materiales que forman el adhesivo, éstos pueden ser sintéticos o naturales ⁸.

Natural

Los adhesivos naturales se fabrican a partir de materiales que son subproductos animales o agrícolas.

Sintético

Estos adhesivos se fabrican a partir de materiales sintéticos como polímeros.

1.2.2 Clasificación en función del grupo polimérico al que pertenecen desde el punto de vista tecnológico

En función de las características tecnológicas generales, los adhesivos se pueden dividir en tres grandes tipos o familias ⁸:

Termoestables

Los adhesivos termoestables son materiales que una vez han sido curados, pueden debilitarse cuando se calientan a temperaturas suficientemente altas, pero no pueden ser refundidos o restaurados al estado fluido que existía antes del curado.

Estos sistemas adhesivos se curan mediante una reacción química denominada reticulación. Esta reacción se debe a la unión de dos polímeros lineales dando como resultado un sistema tridimensional de estructura química rígida. Los adhesivos epoxis y de uretano son ejemplos comunes de adhesivos termoestables.

Los adhesivos termoestables pueden encontrarse en el mercado como productos mono o bicomponente. Los sistemas bicomponentes se mezclan en el momento de la aplicación, por lo general curan a temperatura ambiente o temperaturas elevadas. En cambio, los sistemas monocomponentes requieren una temperatura elevada de curado, tienen una vida útil limitada y a menudo requieren refrigeración. En general, estos tipos de adhesivos curan a temperatura ambiente, por reacción química con la humedad del aire, por exposición a la radiación (visible, UV, haz de electrones, etc.), o por catálisis con una superficie de sustrato.

Debido a que las moléculas de las resinas termoestables están densamente entrecruzadas, su resistencia al calor es alta, y muestran poca deformación elástica bajo carga a temperaturas elevadas.

Termoplásticos

Los adhesivos termoplásticos son originalmente polímeros sólidos que se ablandan o funden cuando se calientan. Su estructura molecular es lineal o ramificada. La exposición repetida a altas temperaturas requeridas para la fundición, causan una eventual degradación del material a través de la oxidación, y esto limita el número de ciclos de recalentamiento. Una vez fundido, el material puede aplicarse sobre los sustratos a unir, la adhesión se produce a medida que la masa fundida se solidifica durante el enfriamiento. Los termoplásticos también pueden disolverse en disolvente para producir un fluido que luego se vuelve a endurecer al evaporarse el disolvente.

Los adhesivos termoplásticos tienen una temperatura de funcionamiento más limitada que los termoestables. Aunque ciertos termoplásticos pueden proporcionar una excelente resistencia a la tracción a temperaturas relativamente moderadas, estos materiales no están reticulados y tenderán a deformarse a largo plazo cuando están sometidos a cargas. Esta deformación puede ocurrir a temperatura ambiente o incluso a temperaturas más bajas. Tampoco presentan en general resistencia a los disolventes o a los productos químicos.

Elastómeros

Este tipo de adhesivos están compuestos por resinas poliméricas de gran tenacidad y elongación. Recuperan rápidamente su forma y dimensiones iniciales una vez retirada la carga. Como resultado, los adhesivos elastoméricos tienen grandes características de absorción de energía y ofrecen alta resistencia en diseños de uniones con carga no uniforme. Pueden ser de tipo termoestables o termoplásticos.

Los adhesivos elastoméricos pueden suministrarse como soluciones solventes, dispersiones acuosas, cintas sensibles a la presión y cintas sin disolventes mono- o bicomponentes. Una de las aplicaciones más comunes de este tipo de adhesivos es como selladores o amortiguadores de vibración.

1.2.3 Clasificación en función de su uso

Este tipo de clasificación define a los adhesivos como adhesivos estructurales o no estructurales⁸.

Estructural

Un adhesivo estructural es un agente adhesivo utilizado para transferir las cargas requeridas entre los adherentes de la estructura en cuestión, expuestos a las condiciones normales de servicio⁹. Su función principal es la de mantener la unión y ser capaces de resistir grandes cargas sin deformación.

No estructural

Este tipo de adhesivos no requieren soportar cargas, sino simplemente sujetar las piezas a unir. Los adhesivos no estructurales se deforman bajo una carga moderada y a menudo se degradan por exposiciones ambientales a largo plazo. Se suelen utilizar para fijación temporal o a corto plazo.

1.2.4 Clasificación en función del método de curado

Este tipo de clasificación se basa en función del mecanismo de curado de los adhesivos. Existen varios métodos por los cuales los adhesivos pueden solidificarse¹⁰:

Curado por reacción química. Este tipo de curado se puede producir mediante dos reacciones químicas primarias:

1. Por reacción de condensación, generalmente con agua en forma de subproducto. Este grupo incluye las resinas fenólica y amino. Por lo general, es necesario también aplicar presión para superar los efectos perjudiciales de los subproductos volátiles.

2. Por polimerización de adición, sin formación de subproducto. Dentro de este grupo se encuentran los poliésteres, epoxis, uretanos, cianoacrilatos, anaeróbicos y polímeros curables por radiación. La mayoría de elastómeros y acrílicos también están en esta categoría. En este caso solo es necesario aplicar presión de contacto.

Para lograr el curado de estos sistemas adhesivos, es necesario un agente de curado o catalizador.

La reacción de curado se puede producir a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas dependiendo de la naturaleza de la reacción. En algunos casos, estos adhesivos se curan al activarse con radiación (luz visible, UV u otra forma de energía). Los adhesivos anaeróbicos son catalizados por iones metálicos en la superficie del sustrato y curan rápidamente cuando el aire es excluido de la línea de pegado. Algunos poliuretanos y siliconas se curan reaccionando con la humedad en el aire.

La principal ventaja de los adhesivos que curan mediante este mecanismo es que pueden ser utilizados para uniones relativamente grandes. Proporcionan un alto grado de fuerza cohesiva, resistencia a la temperatura y a los agentes externos. Este tipo de adhesivos pueden ser sistemas mono- o bicomponentes.

Curado por pérdida de disolvente o agua. Los adhesivos compuestos por soluciones solventes o dispersiones acuosas se endurecen por la evaporación de su material portador, ya sea solvente o agua. La función del material portador es simplemente para reducir la viscosidad del adhesivo de modo que pueda ser fácil aplicarlo al sustrato.

Principalmente hay cuatro tipos de adhesivos que se endurecen mediante este mecanismo:

Adhesivos de contacto: el adhesivo se aplica en ambos sustratos. Disolvente y sustratos se acoplan bajo presión de modo que los recubrimientos adhesivos se unen.

Adhesivos sensibles a la presión: el adhesivo se aplica en uno o en ambos sustratos. Los sustratos se pueden acoplar con muy poca presión.

Adhesivos reactivables: el adhesivo se aplica al sustrato, y el disolvente se evapora. En esta etapa el sustrato puede ser almacenado o transportado con un revestimiento adhesivo seco. En el momento que el recubrimiento se humedece con el disolvente, el adhesivo se vuelve pegajoso con características sensibles a la presión.

Adhesivos con disolventes resinosos: el adhesivo es un material resinoso disuelto en el disolvente. Se formulan con una resina termoplástica relativamente rígida y resistente. Las aplicaciones típicas son el pegado de madera, cartón, tela, cuero y otros sustratos porosos. Una vez aplicado el adhesivo, el disolvente se evapora en el aire de modo que la resina entrelaza los poros del sustrato.

Curado por endurecimiento de la masa fundida. Los adhesivos también pueden endurecerse por enfriamiento desde un estado fundido. Los adhesivos termoplásticos son el ejemplo más común de este tipo de adhesivos. Estos adhesivos se ablandan y funden cuando se calientan, y se endurecen cuando se enfrían con el tiempo. El adhesivo en estado fundido debe alcanzar un nivel relativamente bajo de viscosidad para lograr la humectabilidad, y no se debe enfriar demasiado rápido o no tendrá tiempo de impregnar completamente la superficie del sustrato.

Una vez aplicado el adhesivo en estado fundido, los sustratos deben ser unidos inmediatamente. Sin embargo, también se puede aplicar el adhesivo sobre el sustrato, y éste almacenarlo para su posterior activación. Estos sustratos recubiertos pueden ser utilizados posteriormente si se recalientan para ablandar el adhesivo y unir el sustrato bajo una ligera presión.

Una vez endurecido, el adhesivo puede tener varios grados de pegajosidad dependiendo de la formulación. Los ejemplos de adhesivos que curan mediante este método incluyen el etileno, copolímeros de acetato de vinilo, acetatos de polivinilo, polietileno, polipropileno amorfo, copolímeros en bloque (estireno-butadieno caucho), poliamidas y poliéster. En general, las formulaciones de este tipo de adhesivos son sólidos a temperaturas por debajo de los 80°C, y las temperaturas normales de aplicación son de 100-200°C.

1.2.5 Clasificación en función de sus propiedades mecánicas

Otra clasificación se basa en función de las propiedades mecánicas de los adhesivos. Es decir, en qué grado de dureza resisten estos materiales las cargas que se le aplican al sistema adhesivo ¹¹.

Rígidos

Los adhesivos rígidos tienen poca o ninguna elasticidad, por lo que son incapaces de recuperar su forma y dimensiones iniciales una vez retirada la carga a la que han sido sometidos. Se caracterizan por presentar una elevada resistencia mecánica.

Flexibles

Este tipo de adhesivos pueden deformarse y recuperar su forma original. Presentan una alta elongación sin llegar a romperse.

Tenaces

Este tipo de adhesivos presentan propiedades mecánicas intermedias entre los adhesivos rígidos y flexibles.

La Figura 1 muestra las distintas familias de adhesivos clasificados según sean rígidos, tenaces o elásticos.

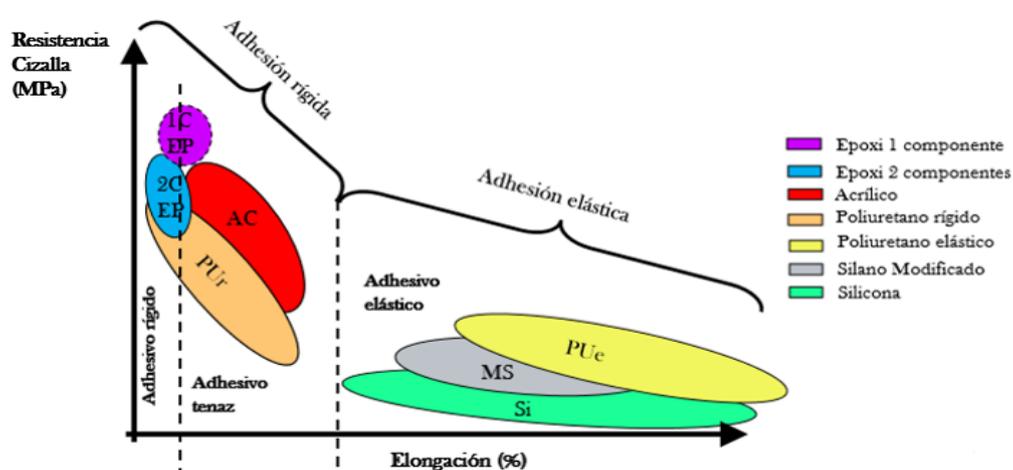


Figura 1: Clasificación de familia de adhesivos en función del tipo de adhesión

Para las aplicaciones adhesivas en construcción naval, los materiales más adecuados son los denominados adhesivos estructurales. Dentro de la gama de adhesivos estructurales, se puede realizar una selección más detallada en función del tipo de adhesión, ya sea rígida, tenaz o elástica, que se requiere en la implementación deseada.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADHESIVOS

Como se ha descrito, existen varias opciones de adhesivos a utilizar, por lo que el desarrollo de una metodología de comparación de adhesivos es una herramienta de clasificación muy útil para discernir la mejor opción adhesiva para cada caso particular.

Para la evaluación de las propiedades del adhesivo en sí mismo existen varias técnicas de estudio, en concreto para el análisis térmico de los adhesivos algunas de las técnicas más empleadas son la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA)¹²⁻²⁴. El TGA mide el cambio de masa mediante una termobalanza, en función de la temperatura o del tiempo, que se produce cuando una muestra es sometida a un programa de temperatura controlada en una atmósfera controlada, como se muestra en el esquema de la Figura 2. Se utiliza un gas de purga para crear la atmósfera controlada, éste gas fluye a través de la balanza formando una atmósfera inerte, si se utiliza nitrógeno, argón o helio; oxidante, al utilizar aire u oxígeno; o bien reductora, mediante un gas con proporción 8 – 10% de hidrogeno en nitrógeno²⁵.

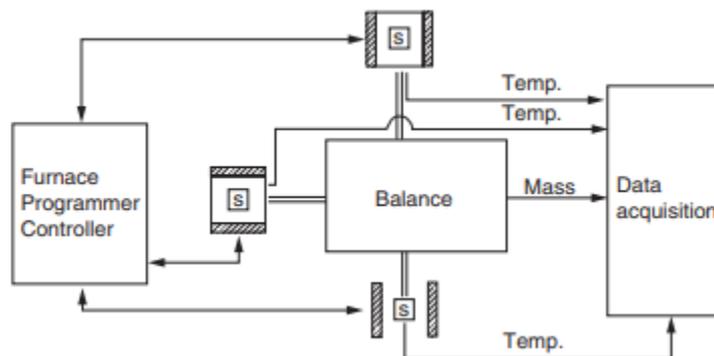


Figura 2: Esquema de un equipo de análisis TGA²⁵.

La temperatura de transición vítrea (T_g), es la temperatura asignada a una región por encima de la cual los materiales amorfos (no cristalinos) son fluidos o gomosos y por debajo de la cual los materiales son inmóviles y rígidos. Al Conocer la T_g de un adhesivo se puede definir su temperatura de trabajo y decidir de este modo si el material es válido o no para determinadas aplicaciones adhesivas.

Este parámetro se puede obtener mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Ésta es una técnica que mide los cambios en el flujo de calor en función de la temperatura en un material y una referencia cuando ambos se calientan, enfrían o se mantienen isotérmicamente, a la vez que registra la temperatura a la que se producen estos cambios. No

existe ningún medidor de flujo de calor que pueda medir directamente el calor que entra o sale de la muestra, por lo que hay que utilizar otras técnicas indirectas para medir el calor. La calorimetría diferencial de barrido es una de estas técnicas; utiliza la diferencia de temperatura desarrollada entre la muestra y una referencia para calcular el flujo de calor. Existen dos tipos de aparatos DSC: de flujo de calor y de compensación de potencia, los de flujo de calor están formados por un único horno con dos sensores de temperatura (o múltiples sensores), uno para la muestra y otro para la referencia. La muestra y referencia se introducen en el equipo, como se muestra en el esquema de la Figura 3, y un gas inerte fluye a través del horno donde tiene lugar el programa de temperaturas requerido. Cuando se produce algún proceso o fenómeno físico/químico que involucre absorción o emisión de calor en la muestra, los sensores registrarán una diferencia de temperatura entre muestra y referencia. Al seguir calentando o enfriando, el proceso físico/químico finalizará, restableciéndose el equilibrio térmico entre muestra y referencia.

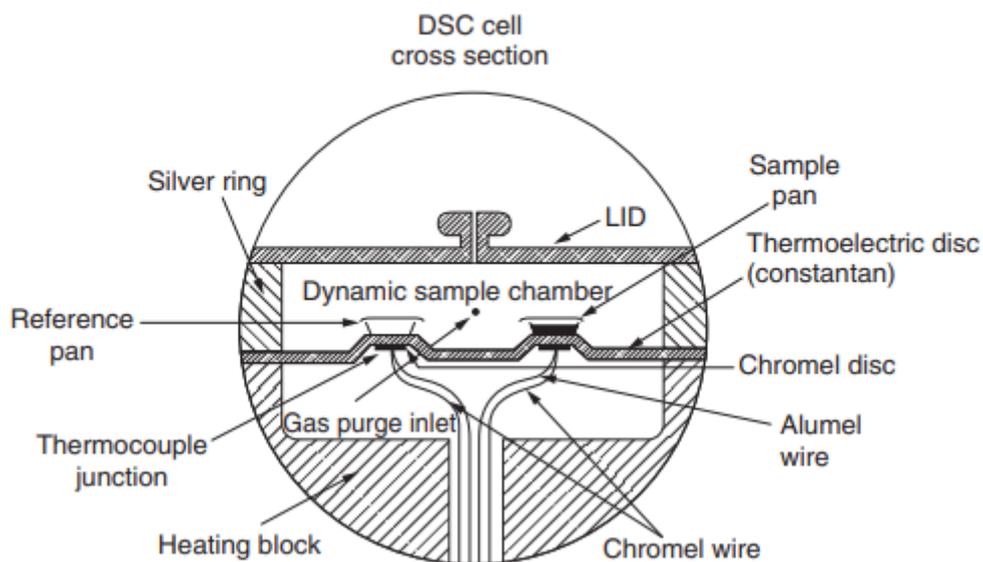


Figura 3: Esquema de un equipo de análisis de DSC ²⁵.

Cuando un sistema termodinámico cambia de una fase a otra como resultado de un cambio de temperatura y/o presión, se denomina transición de fase. En ausencia de reacciones químicas o transiciones de fase, la amplitud de la curva DSC es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra a presión constante. La capacidad térmica indica cuánto calor se necesita para aumentar la temperatura de la muestra temperatura de la muestra en 1°C. Una transición de fase se denomina de primer orden cuando una primera derivada parcial de la energía libre con

una variable termodinámica (por ejemplo, temperatura, presión) presenta una discontinuidad. Estas primeras derivadas son el volumen, la entropía y la entalpía. Así, la fusión, la evaporación, la sublimación, la cristalización, las transiciones cristalinas de cristal a cristal, la condensación y la deposición son transiciones de primer orden. Por otro lado, una transición de fase se denomina transición de segundo orden cuando las primeras derivadas mencionadas son continuas, pero una segunda derivada parcial de la energía libre presenta una discontinuidad. Dado que C_p/T es una de estas segundas derivadas, una ruptura (salto) en la curva $C_p = f(T)$ indica una transición de segundo orden. La transición vítrea es un ejemplo de transición de fase de segundo orden, pero en este caso el aumento de la capacidad calorífica no se produce a una temperatura definida, como exigiría la termodinámica del equilibrio, sino en un intervalo de temperaturas ²⁶.

En un programa de Temperaturas de un DSC estándar, la respuesta que se obtiene de la muestra analizada es la suma de un componente relacionado con la capacidad calorífica de la muestra y un componente relacionado con las transiciones químicas o físicas ²⁶.

La técnica de Modulado de Temperaturas mediante DSC (MT-DSC) permite separar los dos componentes que se obtienen como respuesta del material, por lo que se puede visualizar separadamente el cambio en la capacidad calorífica asociado con procesos tales como el curado de transiciones de vítreas, de los cambios de entalpía que lo acompañan. Los parámetros que se configuran mediante esta técnica son la velocidad de calentamiento, pero también la amplitud (que puede oscilar entre $\pm 0,1 - 10^\circ\text{C}$) y el periodo de la modulación (en un rango de 10-100 s).

La técnica de Modulado de temperaturas es un buen método para la medición del curado, ya que la capacidad térmica subyacente del material puede medirse en función del aumento de la temperatura, durante la reacción de curado. Esto puede proporcionar una línea de base de pico más precisa para la medición de la energía durante el barrido de temperatura ¹⁹.

Las propiedades viscoelásticas de los adhesivos pueden estudiarse mediante reología ²⁷⁻³². Estas propiedades reflejan la relación entre la deformación de un material y la fuerza necesaria para generar esa deformación. La deformación relativa se denomina deformación, que es adimensional, y la fuerza aplicada por unidad de superficie se denomina tensión. Según la ley de Hooke, los sólidos ideales se deforman elásticamente y la tensión es proporcional a la deformación. Al igual que los sólidos, los fluidos sufren deformaciones por cizallamiento y elongación cuando se aplica una tensión. Los fluidos atrapados entre placas paralelas fluyen cuando la velocidad relativa entre las placas, V , es mayor que 0. La velocidad de una placa móvil

sobre otra estacionaria aumenta con la fuerza, F , la distancia de separación, h , e inversamente proporcional a la superficie, A . También depende de la viscosidad del fluido, η :

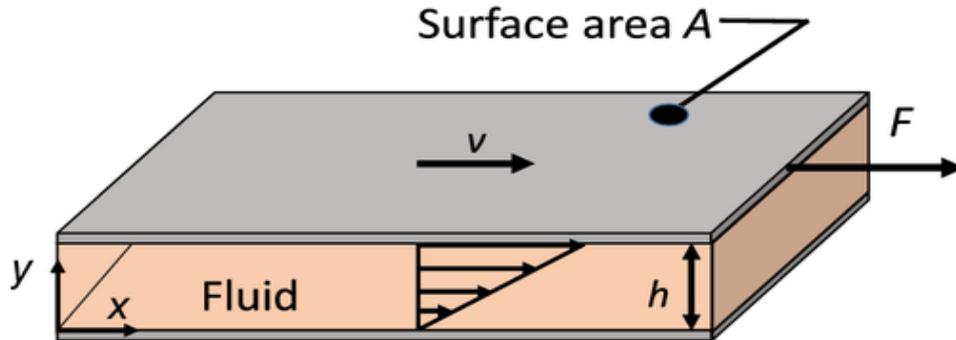


Figura 4: Esquema de un fluido intercalado entre una placa móvil e inmóvil deformada por cizallamiento ³³.

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{V}{h}$$

La fuerza por unidad de superficie se expresa con el símbolo σ , que corresponde a la tensión de cizallamiento y el gradiente de velocidad V/h se expresa como $\dot{\gamma}$ velocidad de cizallamiento, lo que da lugar a la ley de viscosidad de Newton:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Para describir el comportamiento viscoelástico de un adhesivo, se aplica una cizalla sinusoidal y se mide la respuesta del fluido, en la que la deformación o tensión de cizalla viene dada por:

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t$$

Donde γ^0 es la amplitud de la deformación y ω es la frecuencia de las oscilaciones. Para una amplitud de deformación suficientemente pequeña, la respuesta es lineal, y la tensión correspondiente del material viscoelástico es:

$$\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta)$$

donde σ^0 es la amplitud de la tensión y δ es el desplazamiento de fase (ángulo de pérdida mecánica), que es una función de la frecuencia. Tanto δ como la relación de amplitud, σ^0/δ , describen el comportamiento viscoelástico lineal de los fluidos complejos. Este comportamiento se suele expresar en términos del módulo de almacenamiento (G'), es una medida de la energía reversible almacenada (es decir, esta energía puede utilizarse para recuperar parcialmente la deformación), y está relacionado con la rigidez de la muestra,; y del módulo de pérdida (G''), es una medida de la energía perdida disipada en forma de calor a través de la fricción interna y está relacionado con la elasticidad del material.

$$\sigma = \gamma^0 [G'(\omega) \sin \omega t + G''(\omega) \cos \omega t]$$

La relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento es el factor de amortiguación o tangente de pérdida definido por:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

El módulo del adhesivo es un parámetro importante a la hora de decidir las posibles aplicaciones del material. El procedimiento más común para calcular el módulo de un material es el de aplicar una tensión sinusoidal al material y medir la deformación sinusoidal resultante, así como una diferencia de fase (δ).

Por otro lado, las propiedades de flexión, compresión y tracción del adhesivo se pueden analizar mediante una serie de normas estandarizadas, ISO 178, BS 2782, ISO 604, ISO 527, ASTM D638³⁴⁻⁴². Otra opción es evaluar el comportamiento del adhesivo como parte de una unión adhesiva frente a esfuerzos de cizalla y tracción, obteniendo así información sobre el comportamiento, bien sea rígido o flexible, que tendrá el adhesivo en servicio; para ello pueden emplearse normas estandarizadas como ASTM D 1002 y ASTM D897^{43,44}.

Una de las incógnitas que presenta el uso de uniones adhesivas es conocer el comportamiento de la unión con el paso del tiempo, dado que estudiar sus propiedades durante meses, incluso años, se presenta casi inviable a nivel de ensayos de laboratorio, la solución es recurrir a ensayos acelerados en los que se recrean las condiciones a las que se encontrará la unión con el paso del tiempo, lo que permite realizar una predicción futura de la respuesta de la unión adhesiva. Un ejemplo de metodología de predicción a largo plazo de las propiedades de uniones adhesivas es

la técnica de Superposición Tiempo-Temperatura (TTS) ⁴⁵. Normalmente esta técnica se emplea para determinar las propiedades de un material en su rango viscoelástico lineal, pero en algunos casos se aplica para analizar la rotura del material, que queda fuera de este rango. Éste método consiste en relacionar las respuestas mecánicas dependientes del tiempo a una temperatura dada, T , y las respuestas a la temperatura de referencia, T_0 , en base al principio (TTS) en el que se aplica un factor de desplazamiento tiempo-temperatura $a_{T_0}(T)$ establecido por la fórmula:

$$a_{T_0}(T) = \frac{t_s}{t'_s}$$

Donde $t_s = \frac{d_s}{\vartheta}$

d_s : deformación en la carga de rotura

ϑ : velocidad del ensayo

Cuando se realizan ensayos estáticos a varias velocidades de ensayo para un rango de temperaturas, se puede obtener la resistencia estática frente al tiempo de fallo, t_s , a varias temperaturas, que luego se puede aplicar para crear una Master curve de resistencia estática frente al tiempo de fallo reducido, t'_s , a una temperatura de referencia, T_0 , desplazando estas resistencias horizontalmente.

Con el desarrollo de esta Tesis se pretende proponer un método de comparación de adhesivos que combine varias técnicas de análisis y que pueda llegar a utilizarse como un proceso estándar de selección a la hora de diseñar una unión adhesiva.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 MATERIALES

Este estudio se ha focalizado en dos tipos de adhesivos, un adhesivo clasificado como semi-rígido y otro como flexible. Se agruparían de la siguiente forma en la clasificación de adhesivos según sus propiedades mecánicas:

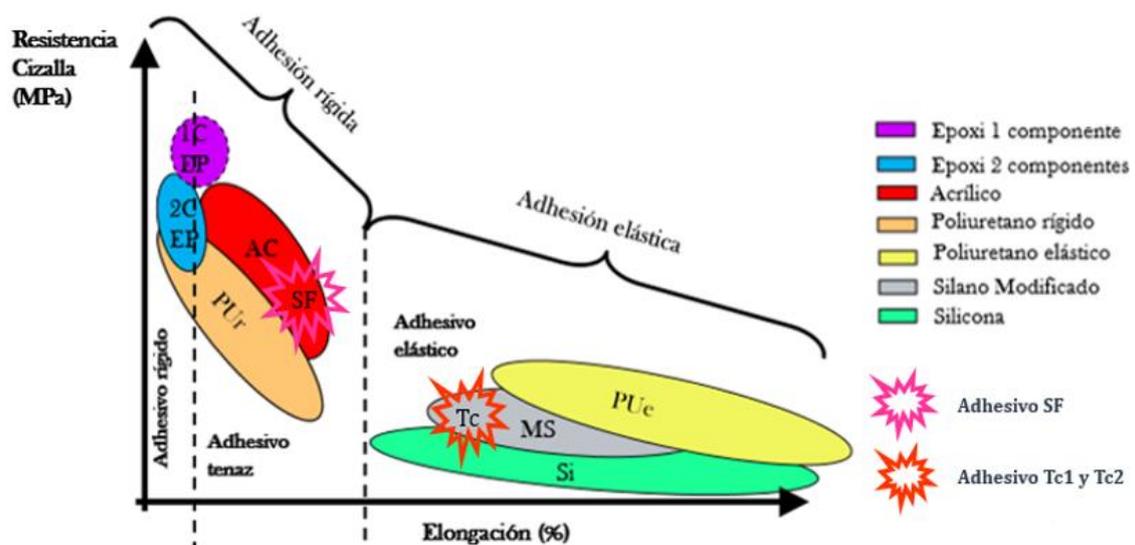
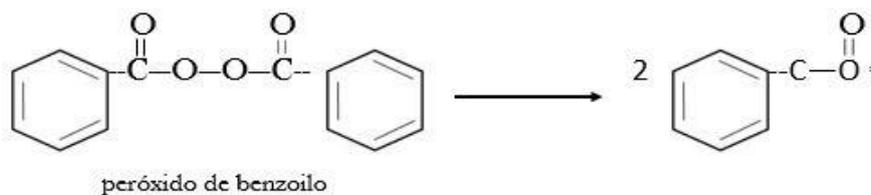


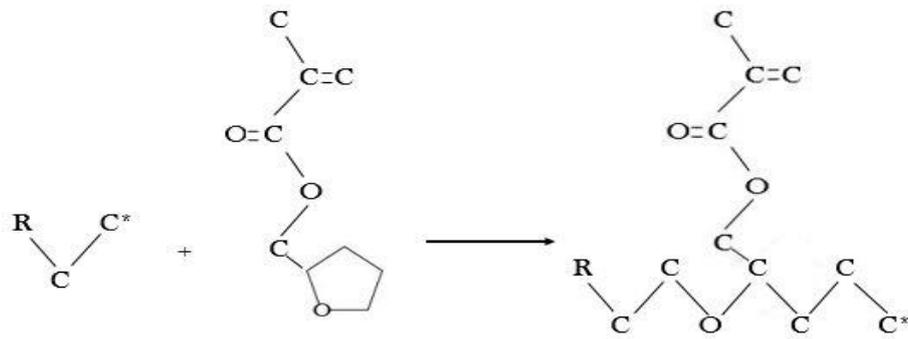
Figura 5: Clasificación de los adhesivos utilizados en este estudio según sus propiedades mecánicas

2.1.1 Sika Fast 5211 NT

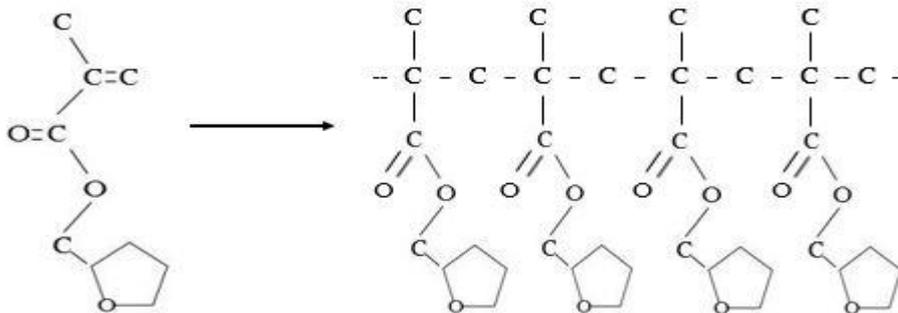
El producto Sika Fast 5211 NT, en adelante SF, es un adhesivo bicomponente en el que el componente A contiene metacrilato de tetrahidrofurfurilo y el componente B contiene peróxido de benzoilo. La reacción de curado transcurre de la siguiente forma ⁴⁶:

El peróxido de benzoilo actúa como iniciador de la reacción de curado provocando la apertura de los anillos de metacrilato de tetrahidrofurfurilo:





A través de un mecanismo de polimerización de radicales libres, el enlace C=C del monómero reacciona con el radical en crecimiento para formar una cadena con grupos laterales de tetrahidrofurfurilo.



El curado del adhesivo no se ve afectado por la humedad del ambiente. Sin embargo, la temperatura si puede afectar a la velocidad de curado, de manera que el adhesivo completará su curado en 20 minutos si la temperatura está comprendida entre 15 – 25 °C, si la temperatura está por encima de este rango, el tiempo de curado disminuirá.

2.1.2 TEROSON MS

Se ha estudiado un adhesivo con base de silano modificado, en las versiones mono- y bicomponente de la misma casa comercial.

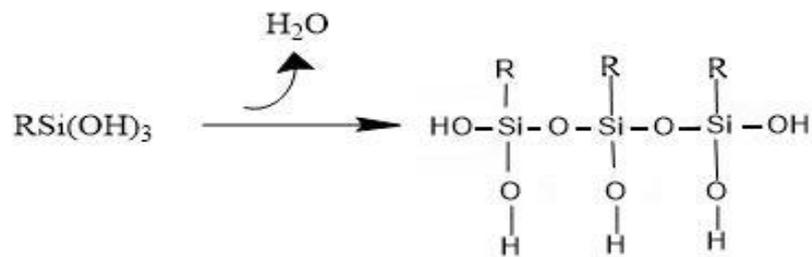
El curado de un adhesivo en base de silano se divide en las siguientes etapas ⁴⁷:

1ª etapa: Hidrólisis del grupo silano:



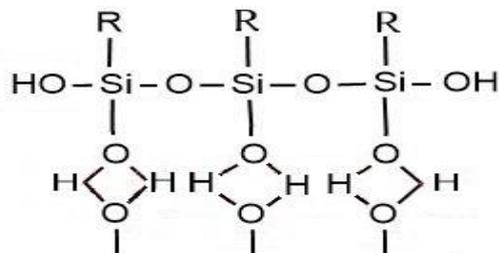
La reacción puede ser iniciada por la humedad del ambiente o por la adición de un segundo componente. Esta reacción comienza en la capa más externa del cordón de adhesivo y continúa hacia el interior del mismo.

2ª etapa: Condensación

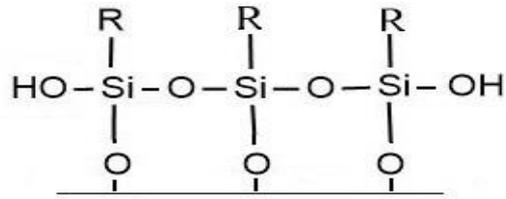


$\text{RSi}(\text{OH})_3$ se condensa para formar oligómeros siloxanos a través de disiloxanos y trisiloxanos. La velocidad a la que se produce la condensación y a la que los oligómeros se vuelven insolubles depende de la concentración de silano, pH de la solución, presencia de sales catalíticas solubles, y el tipo de silano.

3ª etapa: Formación de enlaces de hidrógeno



El grupo silanol hidrolizado reacciona con los grupos inorgánicos de hidróxido para formar enlaces de hidrógeno.

4ª etapa: Polimerización

El adhesivo monocomponente es TEROSON MS 939 FR, en adelante T1c. Este adhesivo cura por reacción con la humedad del ambiente. El curado se completa tras 48 horas aproximadamente.

El adhesivo bicomponente es TEROSON MS 9399, en adelante T2c. Este producto cura al mezclarse los dos componentes, de forma que el adhesivo completará su curado en aproximadamente 4 horas si la temperatura está comprendida entre 15 – 25 °C.

2.2 MÉTODOS DE ANÁLISIS

A continuación, se describen las técnicas analíticas que se utilizaron para comparar las propiedades de los adhesivos mencionados.

2.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) ofrece información sobre la estabilidad térmica y composición del material a analizar.

2.2.1.1 Procedimiento

Para analizar la estabilidad térmica de los adhesivos seleccionados se ha utilizado un equipo simultáneo que combinan la técnica TGA y DSC, modelo TA Instruments SDT 2960 como el que se muestra en la Figura 6.



Figura 6: Analizador térmico simultáneo

El ensayo consiste en una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000°C con un flujo de aire de 100 mL/min y una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las muestras de adhesivo se ensayaron ya curadas.

2.2.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) del material.

2.2.2.1 Procedimiento

Se ha utilizado un equipo TA Instruments MDSC Q2000, como el que se muestra en la Figura 7.



Figura 7: DSC

Las muestras de adhesivo se mezclaron a temperatura ambiente, aproximadamente 20°C, y en las proporciones que indica el fabricante, para seguidamente colocarlas en crisoles Tzero de aluminio e introducirlas en el equipo. El método que se ha llevado a cabo para determinar la Tg de los adhesivos mediante la técnica de DSC es el siguiente:

Para observar la Tg de los adhesivos T1c y T2c se realizó un ensayo de modulado de temperaturas (MTDSC) de los adhesivos previamente curados, para el cual primero se equilibró a una temperatura de -80°C y después se aplicó una rampa de calentamiento hasta 120°C a una velocidad de calentamiento de 2.50°C/min, una amplitud de 0.30°C y un periodo de 60 segundos.

Para el caso del adhesivo T1c se repitió el ensayo a varias humedades y tiempos de curado, puesto que el mecanismo de curado de este adhesivo es mediante reacción con la humedad ambiental; por lo que además de calcular el valor de la Tg, se quiso comprobar si ésta se veía influenciada por el grado de humedad y el tiempo necesario para que el adhesivo inicie el

curado. Se realizó otro ensayo MTDSC de este adhesivo que consistió en una rampa desde 100°C hasta -10°C a una velocidad de 1°C/min y una amplitud de 0.11°C y un periodo de 40 segundos.

El adhesivo SF completa su curado 20 minutos después de que se mezclen los dos componentes del producto. Por lo que además de obtener el valor de la T_g, se pretendió analizar el mecanismo de curado del adhesivo mediante DSC, y por ello el ensayo anteriormente mencionado se modificó de la siguiente forma:

Para poder observar la influencia de la temperatura en el curado del adhesivo, se realizaron ensayos a una velocidad de calentamiento de 20°C/min y después se mantuvo el adhesivo isotérmicamente a diferentes temperaturas, 10, 13.5 y 17.5, durante 1 hora, seguidamente se equilibró a 0°C para poder realizar un modulado de temperaturas en el que se aplicó una rampa de calentamiento desde la temperatura de la isoterma hasta 120°C a una velocidad de calentamiento de 2.50°C/min, una amplitud de 0.30°C y un periodo de 60 segundos.

La velocidad, tanto de calentamiento como de enfriamiento, es otro de los factores que se ha analizado mediante ensayos de rampas de calentamiento desde -60°C hasta 125°C a diferentes velocidades de calentamiento, 5, 10, 20 y 30°C/min; y un ensayo de rampas de enfriamiento desde 150°C hasta 0°C a diferentes velocidades de 10, 20 y 30 °C/min.

2.2.3 Reología

El estudio reológico permite determinar las propiedades viscoelásticas de los adhesivos.

2.2.3.1 Procedimiento

El equipo utilizado para llevar a cabo los ensayos reológicos ha sido un reómetro TA Instruments Discovery Hybrid Rheometer DHR-2, como el que se muestra en la Figura 8.



Figura 8: Reómetro

La geometría utilizada fue de plato-plato paralelos de 25 mm, como la que se muestra en la Figura 9.



Figura 9: Geometría plato-plato de 25 mm

Las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento que se explica a continuación. Se coloca una cantidad de adhesivo en el plato inferior, se baja el plato superior hasta que toca el adhesivo y se fija el hueco entre los dos platos que determina el espesor de adhesivo que se va a analizar, después se retira el exceso de muestra y se puede proceder al experimento.

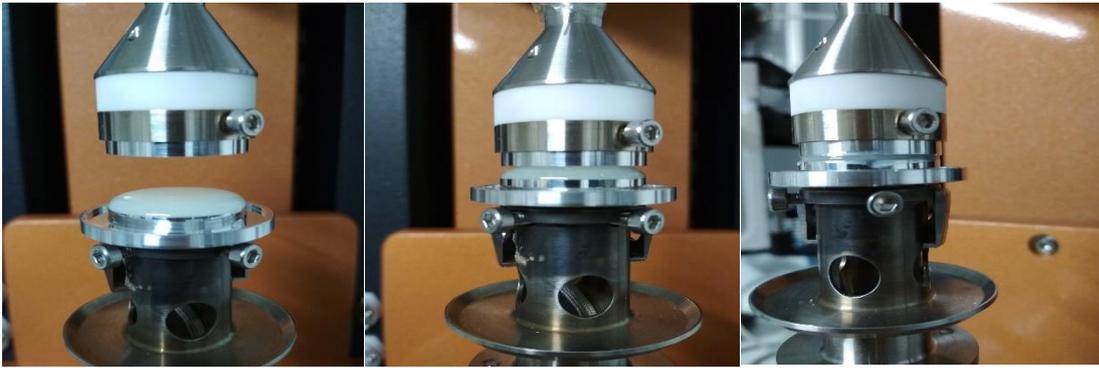


Figura 10: Preparación del adhesivo en el reómetro

Los ensayos reológicos siguieron la siguiente metodología:

Se estudió el curado de los diferentes adhesivos mediante un ensayo multifrecuencia a 1, 3 y 10 Hz, fuerza axial constante a 0 N y una sensibilidad de 0.1 N. A las muestras de 2 mm de espesor de adhesivo, se les estableció un límite de cambio de espesor durante los experimentos de 2000 μm .

Para determinar la tensión necesaria para el ensayo de curado se realizaron ensayos previos de barridos logarítmicos de entre $10^{-3}\%$ y 100% de tensión, a temperatura ambiente y frecuencia de 1Hz. De manera que se eligieron los siguientes valores 0.42%, 0.15% y 0.04% para los adhesivos T1c, T2c y SF respectivamente.

A las muestras ya curadas se las sometió a un segundo ensayo para determinar la región viscoelástica lineal de cada adhesivo. Para llevar a cabo este ensayo se realizaron barridos logarítmicos de entre 10 y 10000 μNm de torsión a temperatura ambiente y frecuencia de 1Hz. Este ensayo permite determinar la torsión necesaria para realizar un último ensayo de temperatura, que consistió en una rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta 120°C, a una velocidad de calentamiento de 1°C/min, frecuencia de 1 Hz y a las tensiones de 4000 μNm para T1c, 1500 μNm para T2c y 1600 μNm para SF.

Para comprobar la existencia de una segunda Tg del adhesivo T1c, se llevaron a cabo ensayos de relajación de tensiones a 40°C y 90°C, con una fuerza axial de 0 N y una tensión de 0.18%.

2.2.4 Ensayos mecánicos

Se han seguido las normas ASTM D1002 y ASTM D897^{43,44} para los ensayos de cizalla y tracción respectivamente.

Para la obtención de la resistencia mecánica de las uniones creadas mediante los adhesivos SF, T1c y T2c, se empleó una máquina universal de ensayos Servosis ME 402/10. Se utilizó la célula de carga INTERFACE modelo 1220 AE-25 K con una fuerza nominal de 100 kN para realizar los ensayos.

Los sustratos que se han utilizado para crear las uniones adhesivas están fabricados en acero calidad Naval. Este acero presenta un límite elástico mínimo, Re, de 235 N/mm² y una carga de rotura por tracción, Rm, entre 400-490 N/mm².

Antes de realizar el pegado de las piezas, se debe aplicar sobre la superficie de los sustratos un promotor de la adhesión, estos productos son soluciones alcohólicas que contienen sustancias que activan las superficies antes del pegado. Se han empleado diferentes promotores específicos para cada adhesivo:

- Para formar las uniones con el adhesivo SF, se utilizó el producto SIKA Aktivator 205,
- Para crear las uniones con los adhesivos T1c y T2c, se empleó el producto TEROSON SB 450.

La aplicación del adhesivo se realizó utilizando una pistola, manual o neumática según el tipo de adhesivo que se utilizó. Para la aplicación del adhesivo SF, se utilizó una pistola neumática específica para el producto como la que se muestra en la Figura 11.



Figura 11: Pistola neumática para la aplicación del adhesivo SF

Mientras que para la aplicación de los adhesivos T1c y T2c, se utilizó una pistola manual como la que se muestra en la Figura 12.



Figura 12: Pistola manual para la aplicación de los adhesivos T1c y T2c

2.2.4.1 Ensayos a cizalla

Para realizar estos ensayos se elaboraron una serie de probetas de acuerdo con la norma ASTM D1002-10. La Figura 13 muestra las probetas, los moldes donde se colocan las piezas para realizar el pegado y los espaciadores y pesos que controlan el espesor del adhesivo:



Figura 13: Útiles para los ensayos de cizalla

Las probetas se pulieron con una lija muy fina y se limpiaron con acetona. Una vez que las piezas están limpias, se les aplica el promotor de la adhesión. Pasados 15 minutos se puede proceder a pegar las piezas.

El espesor del adhesivo que se mantuvo entre las probetas es de 1 mm en todas las uniones. Para asegurar un control del espesor del adhesivo se utilizó un espaciador que se coloca entre las probetas como se muestra en la Figura 14:

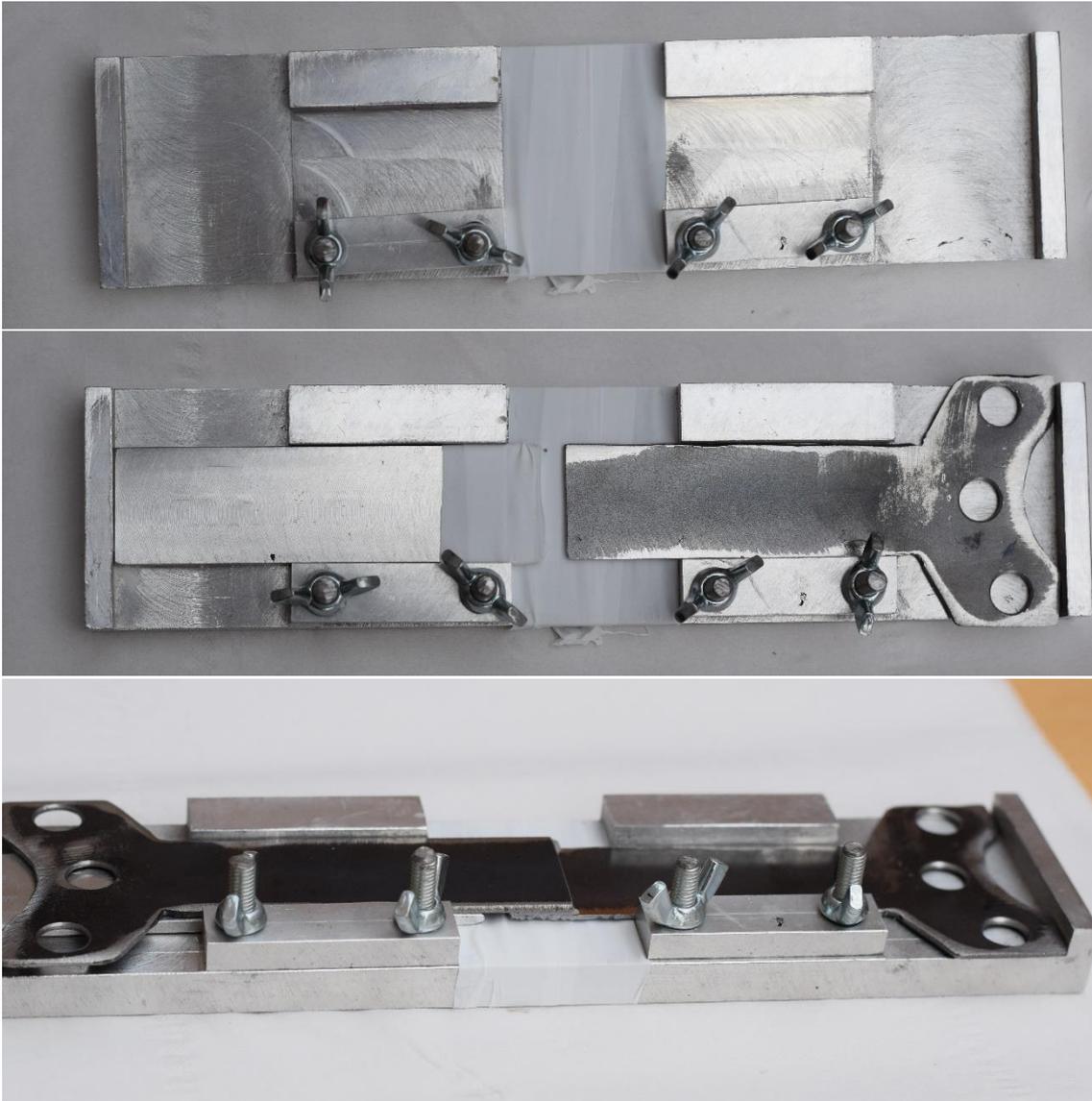


Figura 14: Sistema de control del espesor del adhesivo en la unión de las probetas que se ensayan a cizalla

Mediante este sistema se ha mantenido en todas las uniones una longitud de solape de 12,7 mm. Las dimensiones de cada probeta se muestran en la Figura 15:

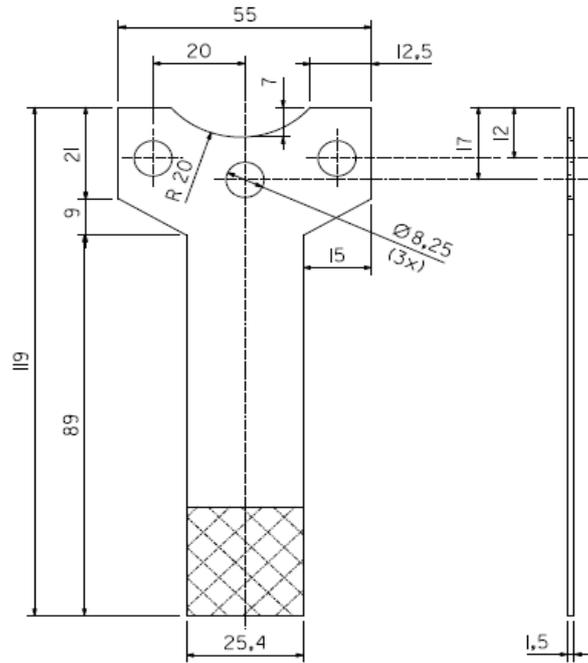


Figura 15: Dimensiones en mm de la probeta para ensayo de cizalla

Por lo que el área de unión adhesiva es de 322,6 mm².

Una vez pegadas las probetas y habiendo esperado el tiempo de curado correspondiente para cada adhesivo, éstas se colocan en las mordazas para realizar los test en la máquina de ensayos como se muestra en la Figura 16.

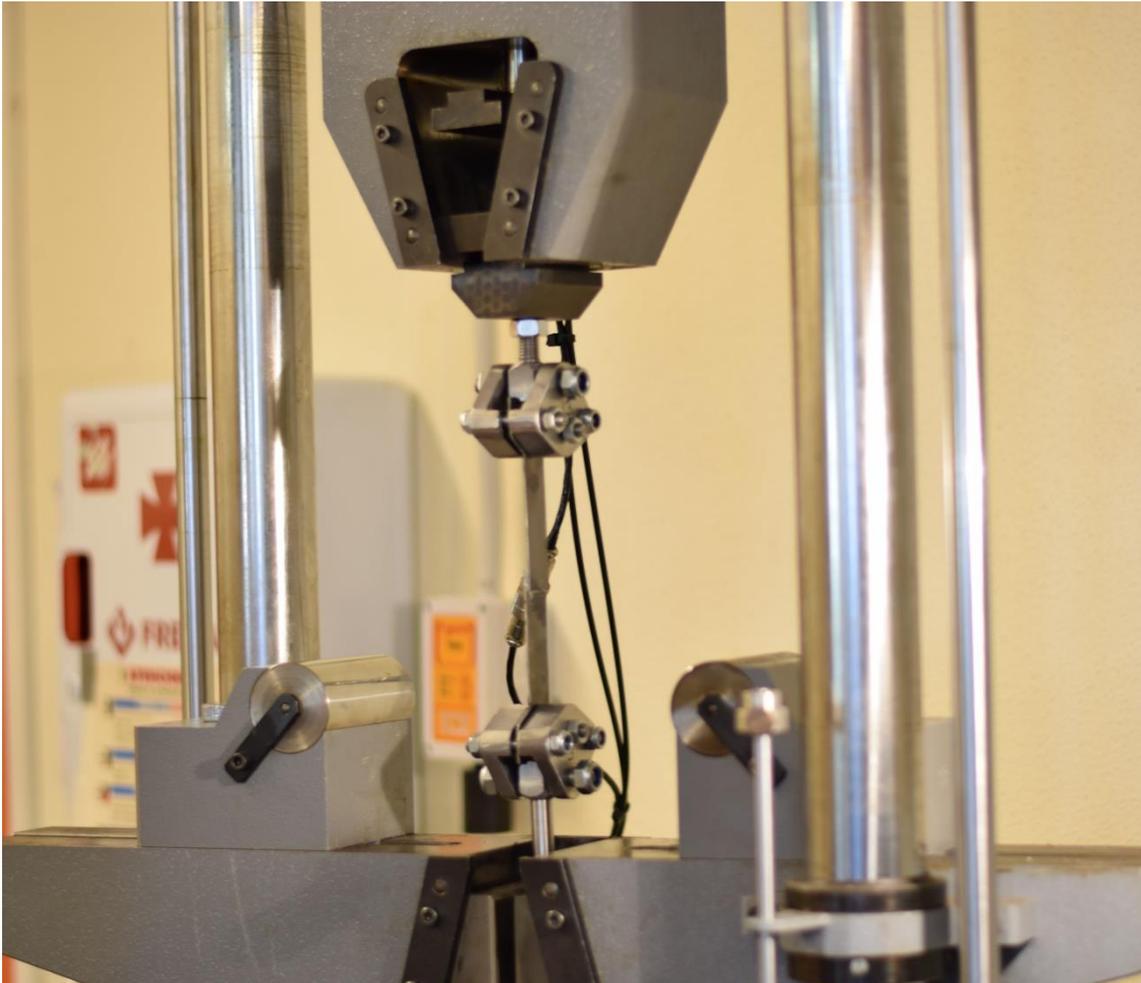


Figura 16: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de cizalla

Se ensayaron un total de 10 uniones adhesivas para cada tipo de adhesivo. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min.

2.2.4.2 Ensayos a tracción

Para realizar estos ensayos se elaboraron una serie de probetas de acuerdo con la norma ASTM D897-08. La Figura 17 muestra las probetas y los espaciadores que se utilizan para controlar el espesor del adhesivo.



Figura 17: Útiles para los ensayos de tracción

Las probetas se pulieron con una lija muy fina y se limpiaron con acetona. Una vez que las piezas están limpias, se les aplica el promotor de la adhesión. Pasados 15 minutos se puede proceder a pegar las piezas.

El espesor del adhesivo mantenido entre las probetas es de 1 mm en todas las uniones. El control del adhesivo se consigue mediante un espaciador que se coloca entre las probetas como se muestra en la Figura 18 y 19:



Figura 18: Sistema de control del espesor del adhesivo en la unión de las probetas que se ensayan a tracción



Figura 19: Probetas unidas mediante un espesor de 1 mm de adhesivo

Las dimensiones de cada probeta se muestran en la Figura 20 y 21:

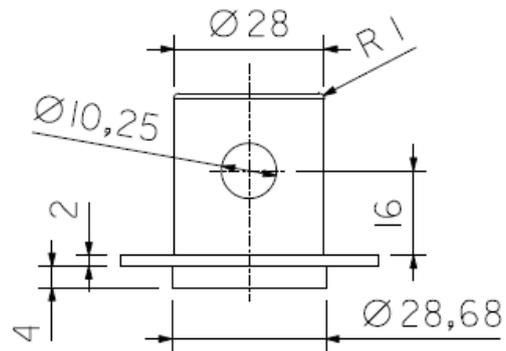


Figura 20: Dimensiones en mm de la probeta superior para ensayo de tracción

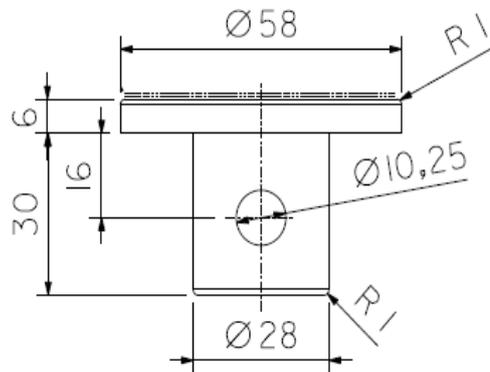


Figura 21: Dimensiones en mm de la probeta inferior para ensayo de tracción

Por lo que el área de unión adhesiva es de 646 mm².

Una vez pegadas las probetas, las uniones se colocan en las mordazas adaptadas a la máquina de ensayos como se muestra en la Figura 22.



Figura 22: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de tracción

Se ensayaron un total de 10 uniones adhesivas para cada tipo de adhesivo. Los ensayos se realizaron a una velocidad de 1 mm/min.

2.2.5 Superposición Tiempo-Temperatura (TTS)

Aplicando el principio de Superposición Tiempo-Temperatura (TTS) se puede determinar el comportamiento mecánico a largo plazo de uniones adhesivas.

2.2.5.1 Procedimiento

Las uniones adhesivas se ensayaron dentro de una estufa que va acoplada a la máquina universal de ensayos como se muestra en la Figura 23:



Figura 23: Estufa acoplada a la máquina universal de ensayos

El adhesivo utilizado para crear las uniones adhesivas fue Sika Fast 5211 NT. La Figura 24 muestra las probetas, fabricadas en acero calidad Naval, que se utilizaron para crear las uniones:



Figura 24: Piezas para crear las uniones adhesivas

Las probetas se pulieron con una lija muy fina y se limpiaron con acetona. Una vez que las piezas están limpias, se les aplica el promotor de la adhesión SIKA Aktivator 205. Pasados 15 minutos se puede proceder a pegar las piezas.

El espesor del adhesivo mantenido entre las probetas es de 0,1 mm en todas las uniones. El control del adhesivo se consigue mediante un anillo situado en la parte inferior de la pieza que se muestra en la Figura 25:

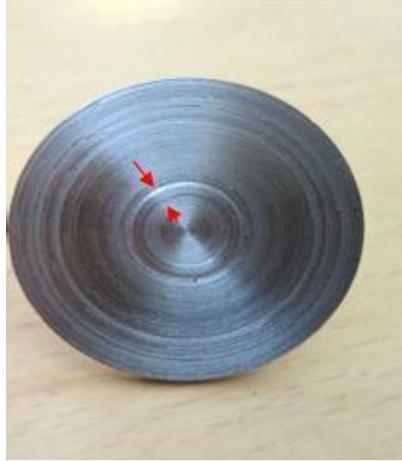


Figura 25: Sistema de control del espesor de adhesivo incorporado en la pieza a pegar

Las dimensiones de cada pieza se muestran en la Figura 26 y 27:

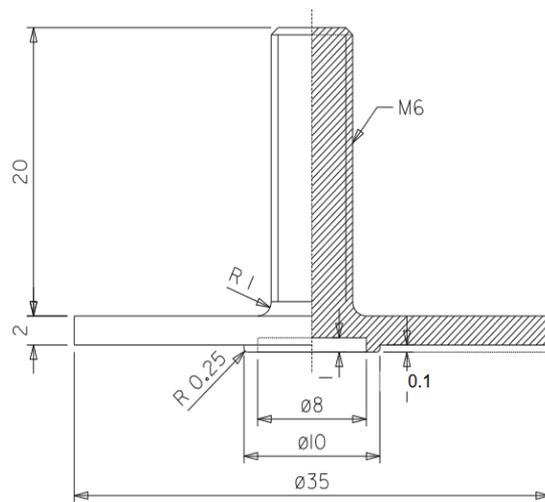


Figura 26: Dimensiones en mm de la pieza superior para ensayo TTS

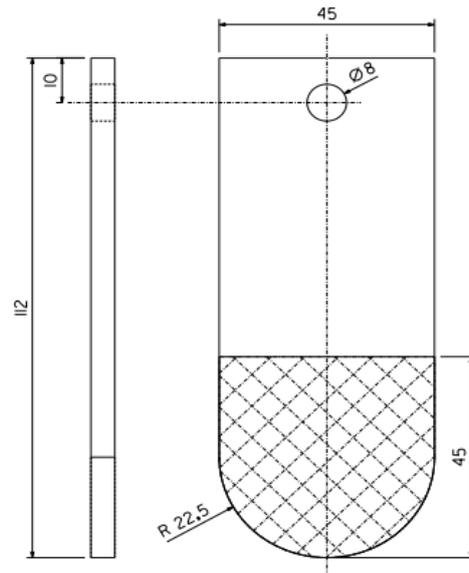


Figura 27: Dimensiones en mm de la pieza parte inferior par ensayo TTS

Por lo que el área de unión adhesiva es de 962,11 mm².

Una vez pegadas las probetas, las uniones se colocan en las mordazas adaptadas a la máquina de ensayos como se muestra en la Figura 28.

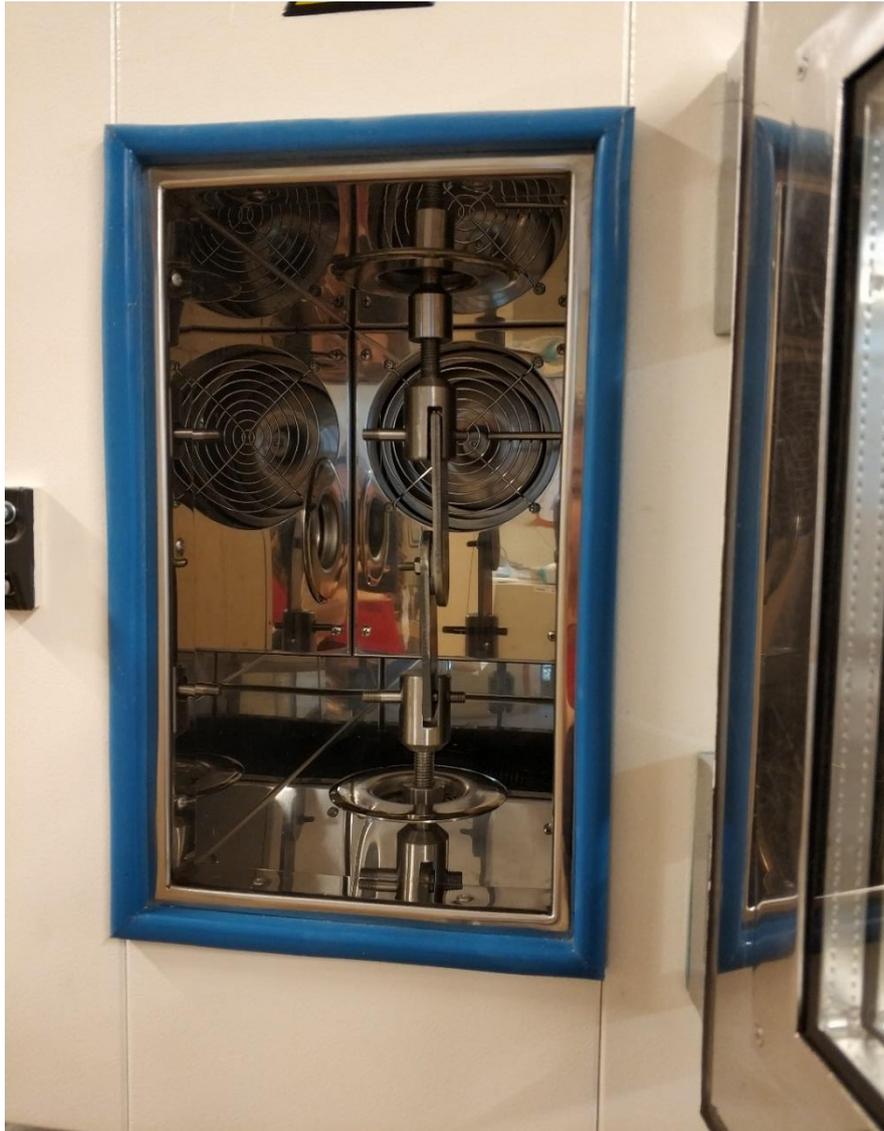


Figura 28: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de TTS

Las uniones adhesivas se ensayaron a 20, 25, 30, 35, 40, 50, 55, 60, 70, 75 y 80 °C. Para cada temperatura se llevaron a cabo ensayos de cizalla a las siguientes velocidades: 15, 10.2, 5.1, 1.08 y 0.36 mm/min.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3 ANÁLISIS Y RESULTADOS

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de cada uno de los ensayos descritos anteriormente.

3.1 Ensayos TGA

La Figura 29 muestra la degradación térmica del adhesivo T1c.

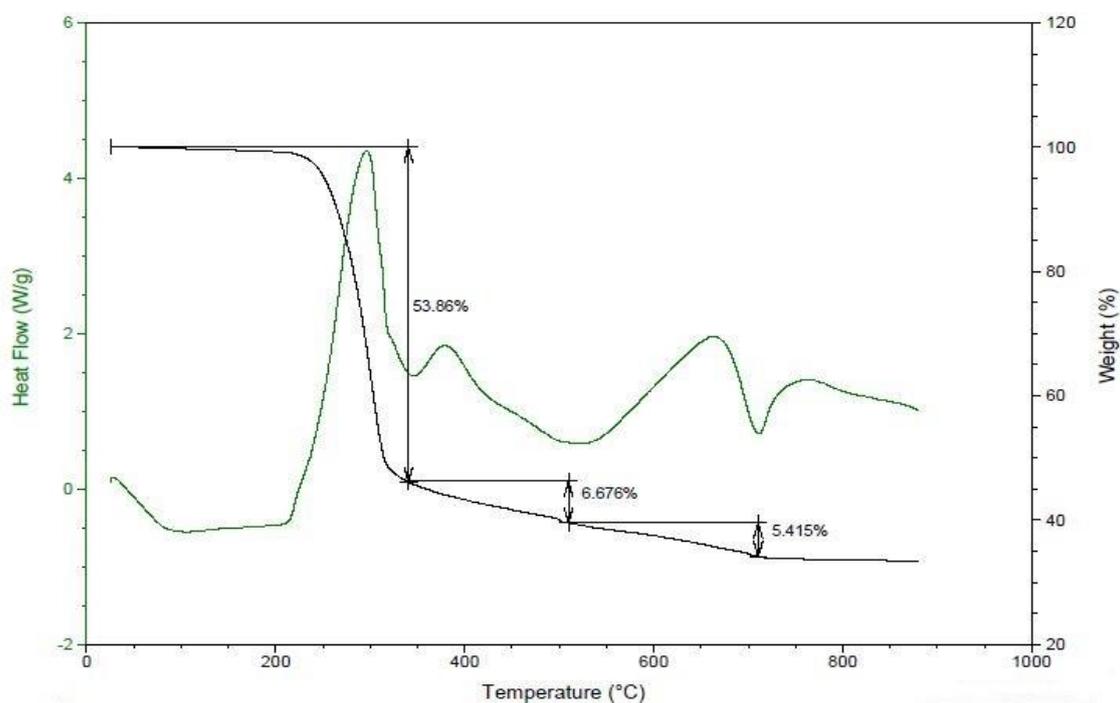


Figura 29: Degradación térmica del adhesivo T1c

El adhesivo comienza a descomponerse a partir de los 215°C aproximadamente, antes de alcanzar los 400°C, el adhesivo pierde el 53,86% de su masa, cuando alcanza los 520°C pierde otro 6,68% de su masa y al llegar a los 712°C aproximadamente pierde otro 5,42% de la masa.

La Figura 30 muestra la descomposición térmica del adhesivo T2c.

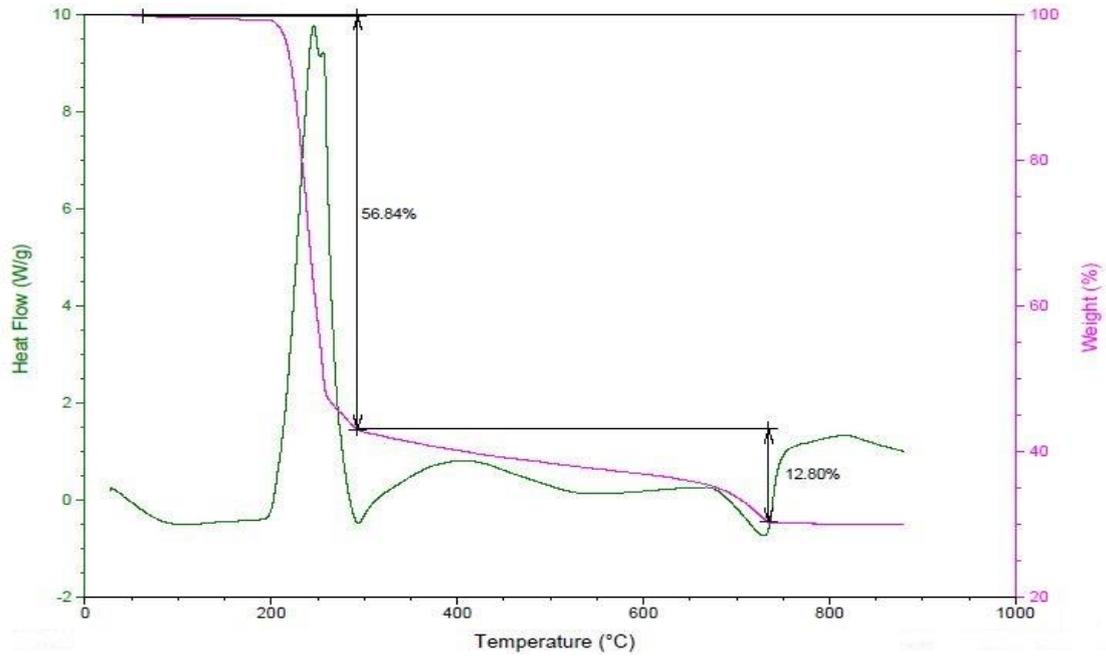


Figura 30: Degradación térmica del adhesivo T2c

El adhesivo comienza a degradarse a partir de los 183°C aproximadamente y pierde un 56.84% de su masa cuando alcanza los 292°C, cuando alcanza los 732°C pierde otro 12,80% de su masa.

La Figura 31 muestra la descomposición térmica del adhesivo SF.

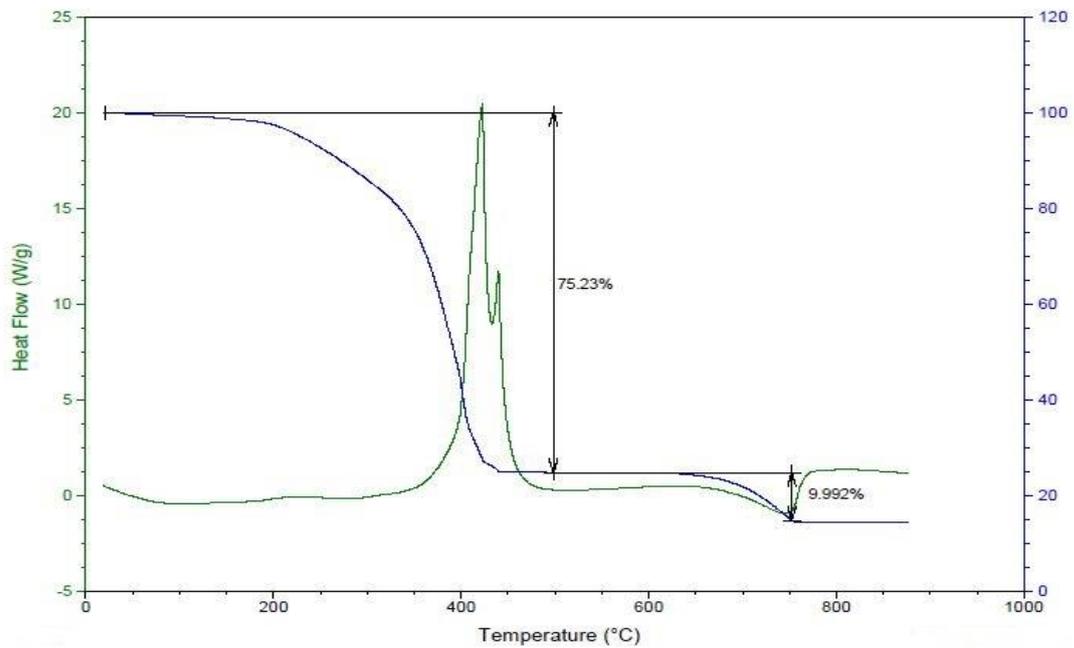


Figura 31: Degradación térmica del adhesivo SF

El adhesivo comienza a degradarse a partir de los 160°C aproximadamente y pierde un 75,23% de su masa cuando alcanza los 510°C, al llegar a 756°C aproximadamente pierde otro 9,99% de su masa.

La Figura 32 muestra una comparativa de la descomposición térmica de los adhesivos T1c, T2c y SF.

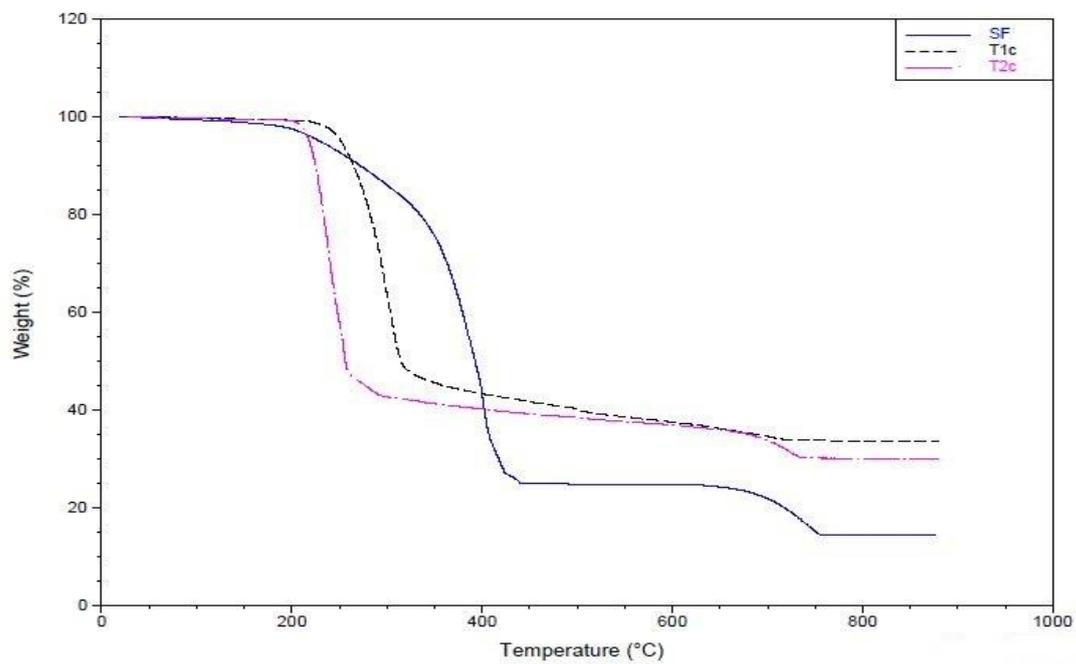


Figura 32: Comparativa de la degradación térmica de los adhesivos SF, T1c y T2c

Como se puede observar, el adhesivo SF comienza a descomponerse térmicamente a temperaturas más bajas que los demás adhesivos, sin embargo, se mantiene estable hasta los 510°C aproximadamente que es cuando pierde la mayor parte de su peso, mientras que los adhesivos T2c y T1c pierden casi el 60% de su masa a los 292°C y 316°C respectivamente.

3.2 Ensayos DSC

La Figura 33 muestra el ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento de una muestra del adhesivo T1c. Se observa un cambio en la CP, a unos $0.44 \text{ J/g } ^\circ\text{C}$ aproximadamente, que se corresponde con el proceso de transición vítrea en torno a -69.5°C , se aprecia además una fusión a 77°C y una cristalización del adhesivo a 56.7°C que pueden ser debidas al componente retardante de llama del adhesivo. No se aprecian señales térmicas de la reacción de curado, lo que era de esperar ya que es un adhesivo que cura por reacción con la humedad ambiental.

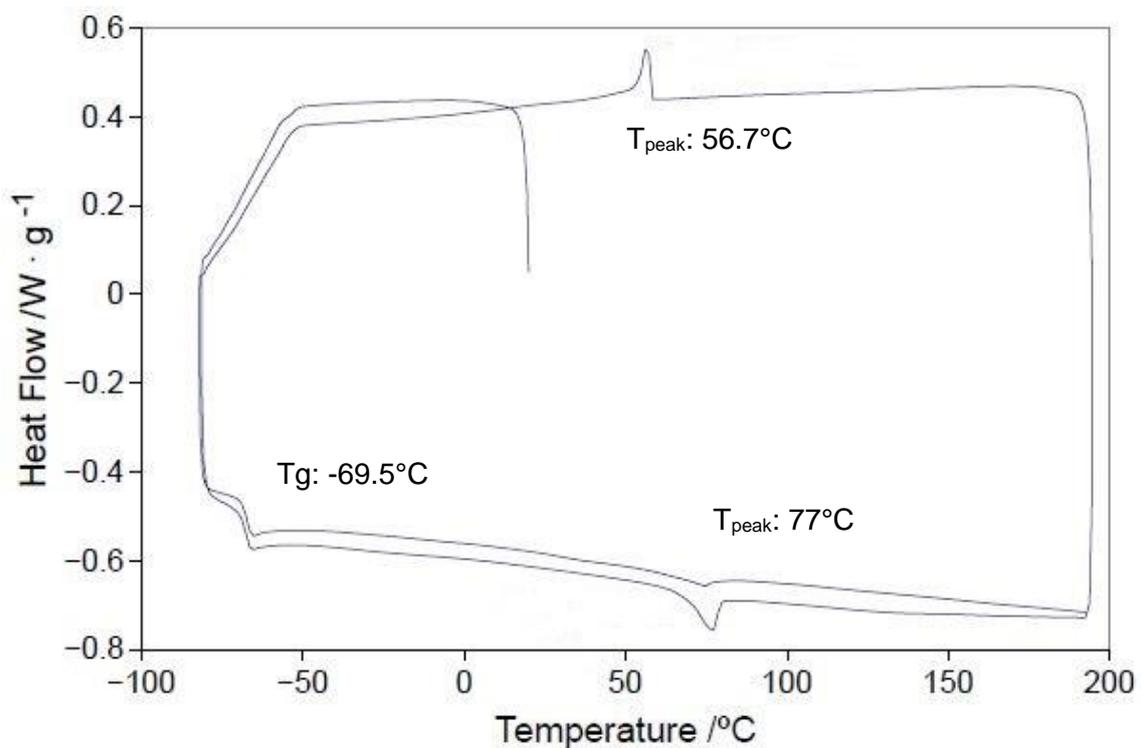


Figura 33: Resultados DSC del ciclo calentamiento-enfriamiento-calentamiento de una muestra de adhesivo T1c

Puesto que el curado del adhesivo T1c se produce por reacción con la humedad ambiental, se realizaron ensayos de DSC para comprobar la influencia del grado de humedad y el tiempo al que el adhesivo está expuesto a esa humedad, sobre la temperatura de transición vítrea del adhesivo. La Figura 34 muestra los resultados de estos ensayos, en la que se refleja que el valor de la T_g del adhesivo no se ve afectada por las condiciones de curado.

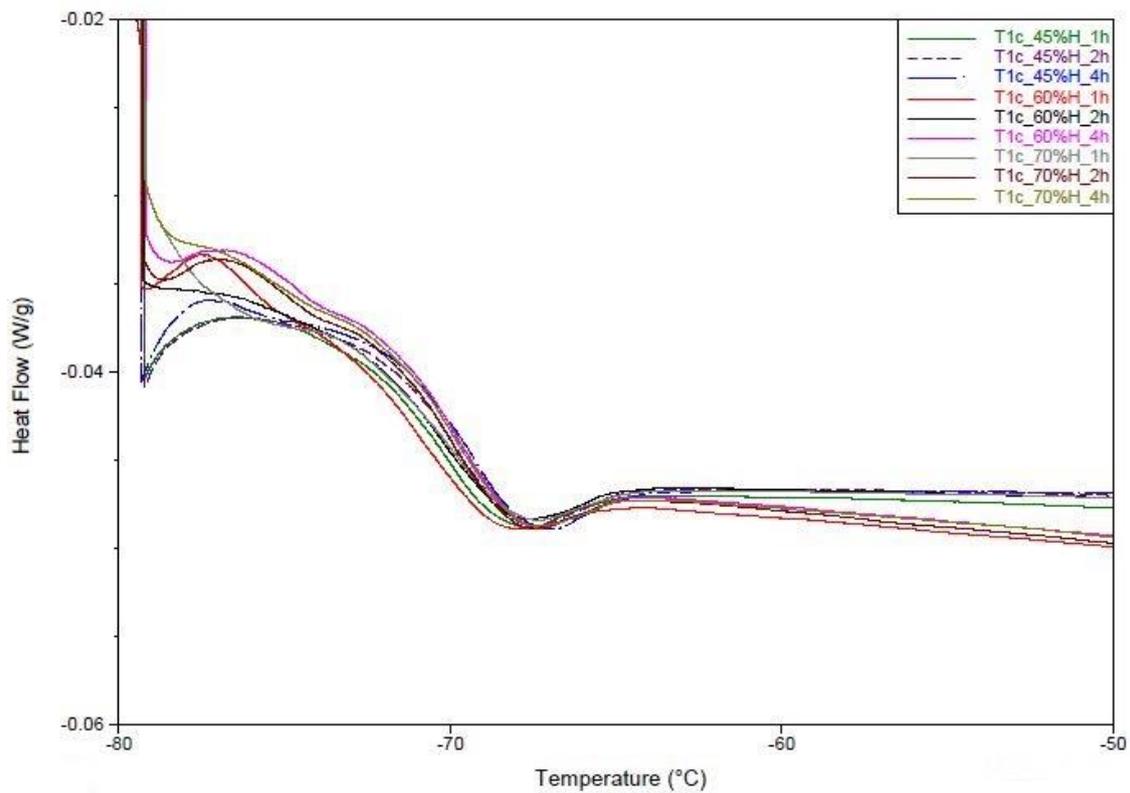


Figura 34: Tg del adhesivo T1c curado a diferentes humedades y tiempos de exposición

La Figura 35 muestra el ciclo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento del adhesivo T2c. No se observan señales térmicas del proceso de curado y tampoco se producen procesos de fusión ni de cristalización a diferencia del adhesivo T1c. Tampoco se puede apreciar el proceso de transición vítrea del adhesivo, sin embargo, considerando que es un adhesivo flexible con propiedades mecánicas similares al adhesivo T1c, podría suponerse que el valor de la T_g pueda estar en torno a -70°C.

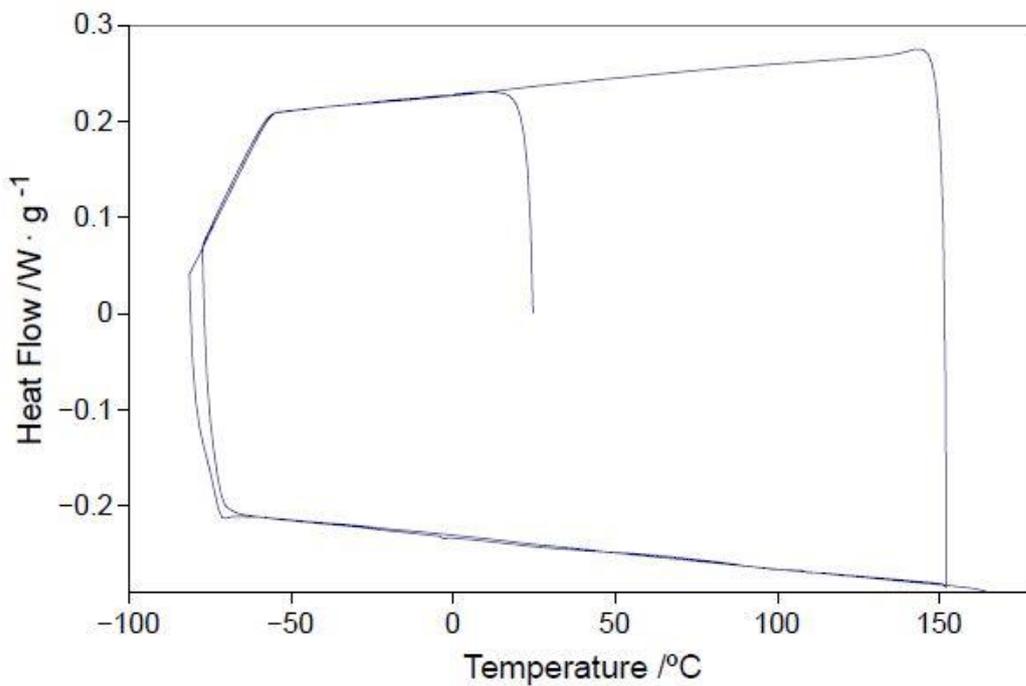


Figura 35: Resultados DSC del ciclo calentamiento-enfriamiento-calentamiento de una muestra de adhesivo T2c

Como se describió anteriormente, la polimerización del adhesivo SF se produce mediante radicales libres, algo que se ve reflejado en la Figura 36, que muestra el curado isotérmico del adhesivo a diferentes temperaturas de isoterma, se obtiene un resultado característico de las reacciones de curado autocatalítico ⁴⁸⁻⁵⁰.

Se puede observar cómo la altura del pico de curado aumenta y la anchura de pico disminuye a medida que aumenta la temperatura de la isoterma de curado. Sin embargo, para un sistema de curado rápido como éste, la anchura de pico puede verse afectada significativamente si no se controlan algunos factores como por ejemplo el tiempo que transcurre desde el momento en que se mezclan los dos componentes hasta el inicio del proceso isotérmico en el DSC.

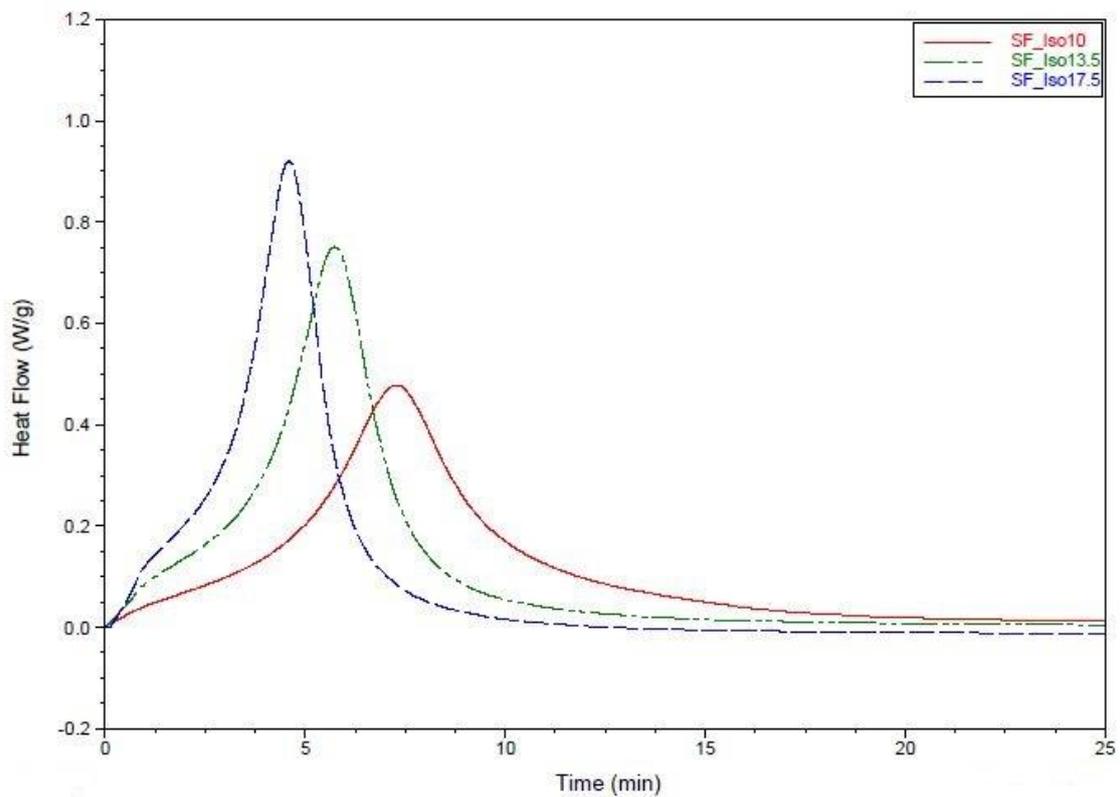


Figura 36: Resultados de DSC del adhesivo SF a diferentes temperaturas de isoterma de curado y con la misma velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las curvas se han movido horizontalmente para enlazar el inicio de todas las isotermas

La Figura 37 muestra los resultados de las rampas de calentamiento aplicadas después de las diferentes isotermas de curado. Se puede observar un proceso de transición vítrea seguido de un proceso exotérmico que se corresponde con un curado residual. Se produce un cambio de pendiente aproximadamente a 55°C, que se corresponde con la transición vítrea de la muestra totalmente curada, y un pequeño pico endotérmico a unos 100°C, que se comentará más adelante.

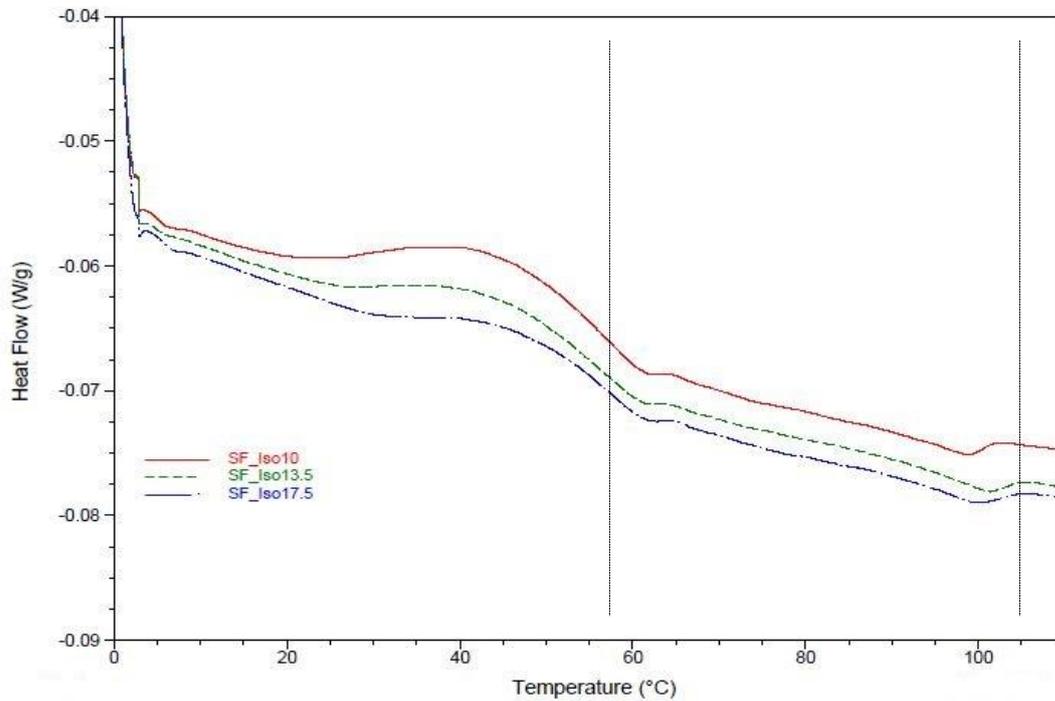


Figura 37: Tg del adhesivo SF a diferentes isothermas de curado

La Figura 38 muestra el curado del adhesivo SF a varias velocidades de calentamiento. Se puede observar que el pico de la reacción de curado aumenta y se mueve hacia la derecha a medida que aumenta la velocidad de calentamiento.

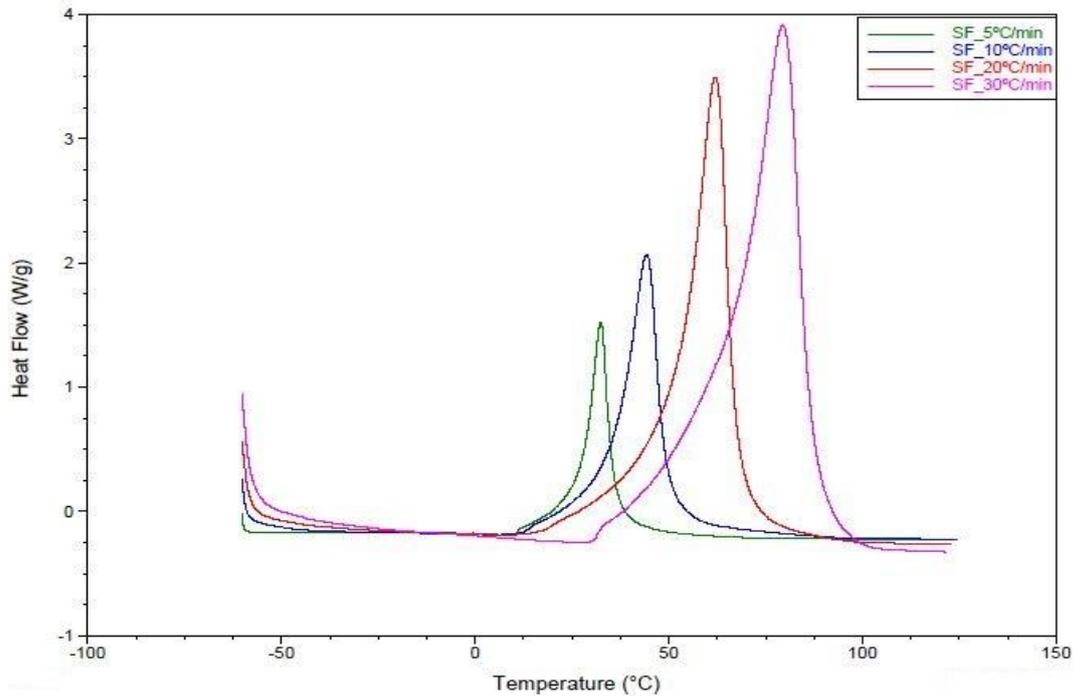


Figura 38: Resultados de DSC del curado del adhesivo SF a diferentes velocidades de calentamiento

La Figura 39 muestra un cambio de pendiente relacionado con la transición vítrea en aproximadamente 55°C. La transición vítrea parece cubrir un amplio rango de temperaturas presentando un cambio moderado en el flujo de calor, y como cabía esperar, no hay rastros de ningún curado residual. Para mostrar la reversibilidad del proceso de fusión a 100°C, se ha incluido un segmento de la curva de enfriamiento a una velocidad de 30°C/min, que pretende mostrar que se produce un proceso de cristalización. Sin embargo, la intensidad del pico es demasiado débil para poder observarlo mediante un ensayo en modo modulado ya que la sensibilidad disminuye al disminuir la velocidad de calentamiento, incluso cuando se aplica una velocidad de calentamiento de 5°C/min, velocidad relativamente alta para modulación.

De modo que se realizó un experimento adicional con una gran cantidad de muestra a la que se sometió a diferentes velocidades de enfriamiento. La Figura 40 muestra los resultados de este ensayo, en la que se puede observar un pico que puede corresponderse con la fusión de cualquier relleno o aditivo del adhesivo que se derrita alrededor del 100°C. El tamaño del pico es mayor para una velocidad de enfriamiento de 20°C/min, y disminuye cuando se aumenta o disminuye la velocidad de enfriamiento. Esto es así porque a velocidades de enfriamiento bajas el proceso es demasiado lento para ser detectado por el equipo, mientras que a velocidades de enfriamiento más elevadas no se posee el tiempo suficiente para que la muestra cristalice.

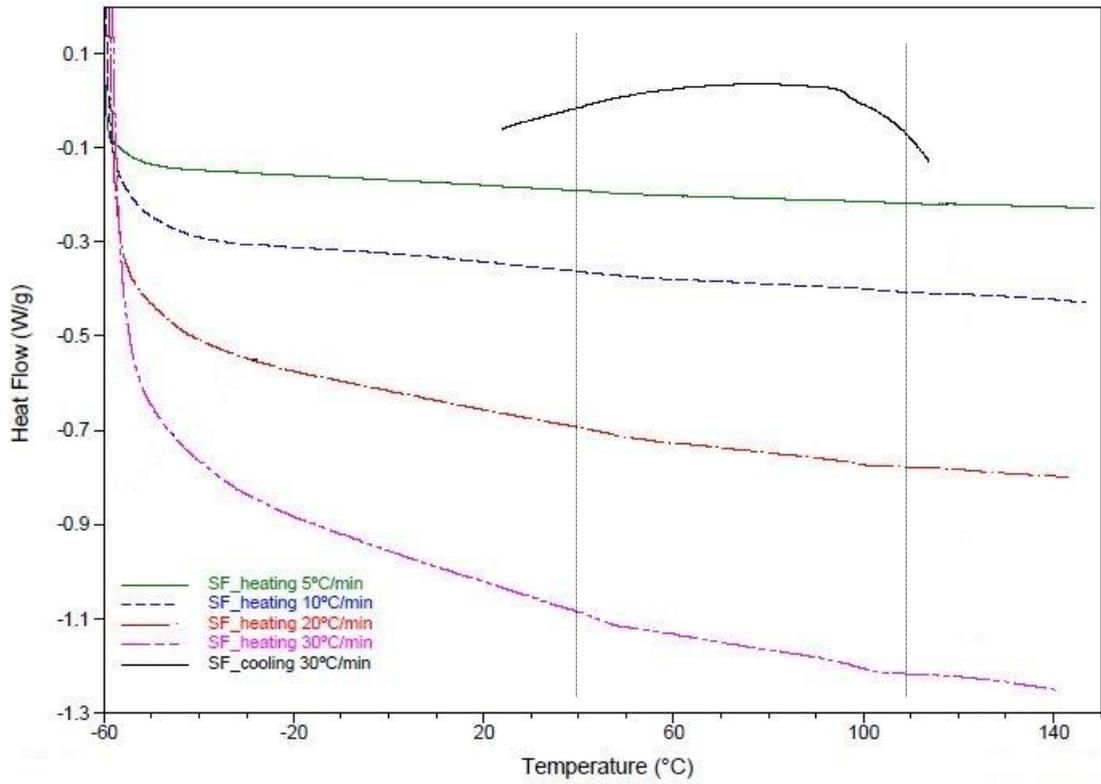


Figura 39: Tg del adhesivo SF a diferentes velocidades de calentamiento

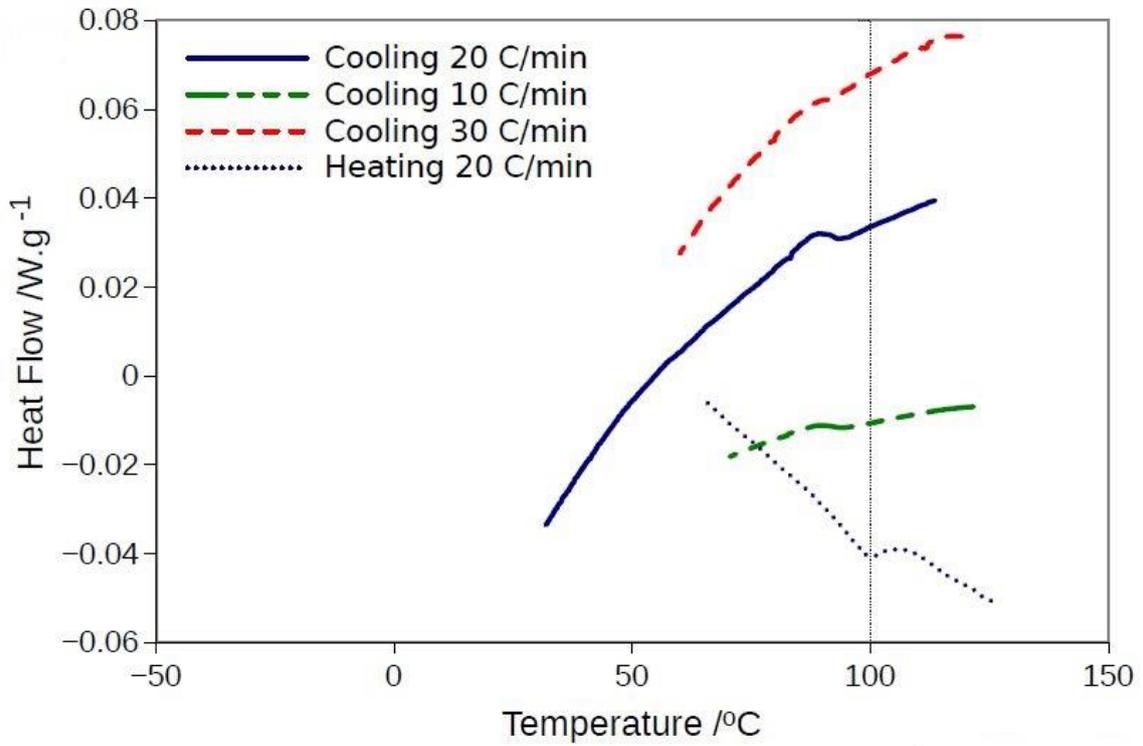


Figura 40: Resultados de DSC del adhesivo SF a diferentes velocidades de enfriamiento y calentamiento

3.3 Ensayos Reología

La Figura 41 muestra el ensayo de curado del adhesivo T1c. Durante el experimento el adhesivo sufre una contracción del 0,65%. La mayor parte de la contracción tiene lugar durante las primeras 3 horas. No se observa gelificación del material puesto que $\tan\delta$ permanece dependiente de la frecuencia, se mantiene la relación $\tan\delta$ 10 Hz > $\tan\delta$ 3 Hz > $\tan\delta$ 1 Hz durante todo el experimento. Sin embargo, se produce un aumento del módulo G' hasta los 0.96 MPa. El valor de G' se mantiene mayor que G'' durante todo el experimento, esto puede deberse a que el adhesivo contiene una gran cantidad de aditivos.

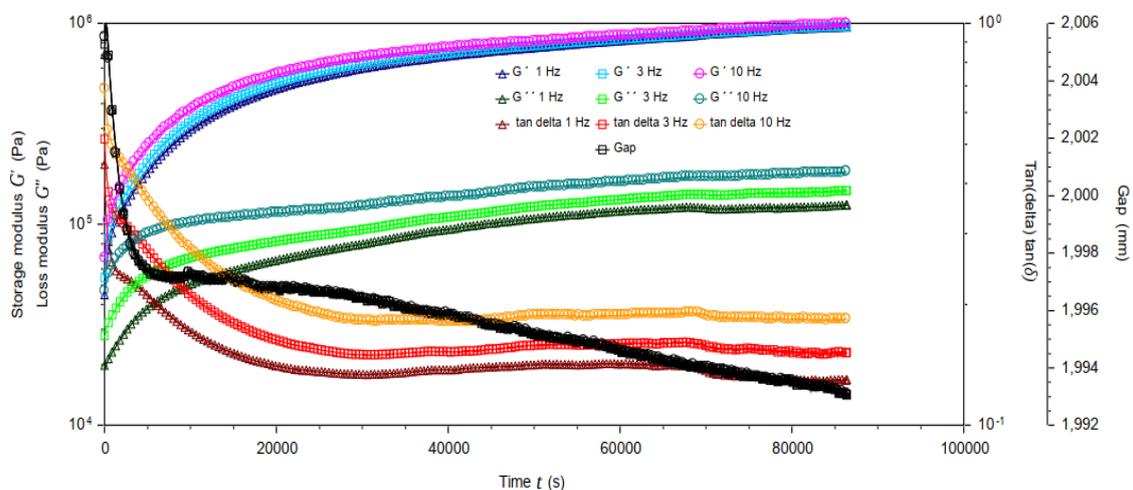


Figura 41: Curado multifrecuencia del adhesivo T1c

La Figura 42 muestra el curado del adhesivo T2c. Durante el ensayo el adhesivo experimenta una contracción del 0,89%. El adhesivo se contrae a lo largo de todo el experimento, no deja de hacerlo hasta el final del ensayo. En este caso, tampoco se observa gelificación del material, puesto que aquí también se mantiene la relación $\tan\delta$ 10 Hz > $\tan\delta$ 3 Hz > $\tan\delta$ 1 Hz durante todo el experimento. No obstante, se produce un incremento del módulo G' hasta los 1.2 MPa.

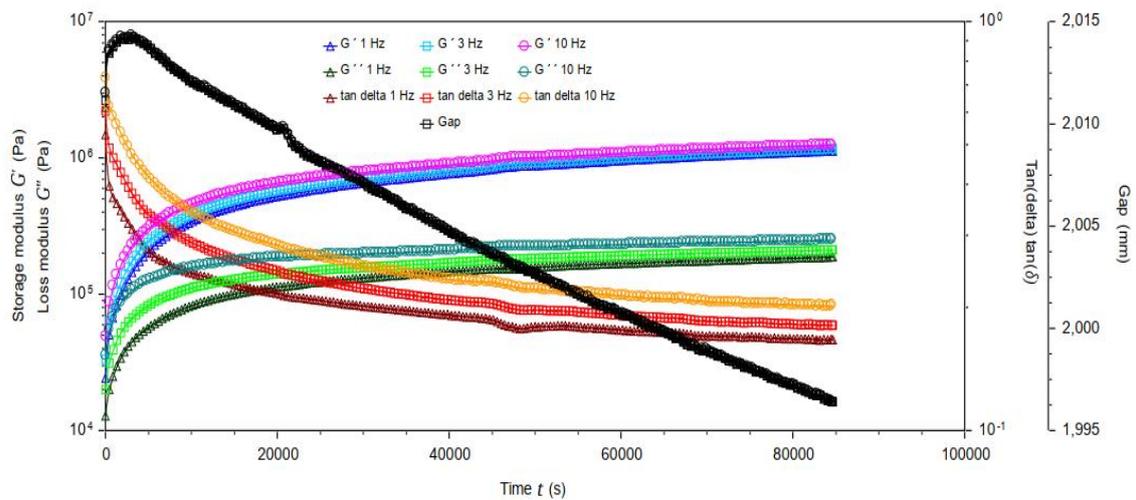


Figura 42: Curado multifrecuencia del adhesivo T2c

La Figura 43 muestra el ensayo de curado del adhesivo SF. A lo largo el ensayo el adhesivo se contrae un 5,39%. En este caso si se produce gelificación del material, siguiendo el criterio de Winter Chambon ^{17,18}, se puede observar como a los 155 segundos, $\tan\delta$ se vuelve independiente de la frecuencia y se produce un cruce entre las curvas de 10 Hz, 3Hz y 1 Hz. Se observa además la vitrificación del material como el pico de $\tan\delta$ que se produce después de la gelificación. La vitrificación está asociada a la Temperatura de transición vítrea, T_g , que se produce cuando T_g aumenta hasta ser igual que la Temperatura de curado del material ⁵¹. Este material es un adhesivo rígido que alcanza un valor de G' de 3.4 MPa en aproximadamente 13 minutos.

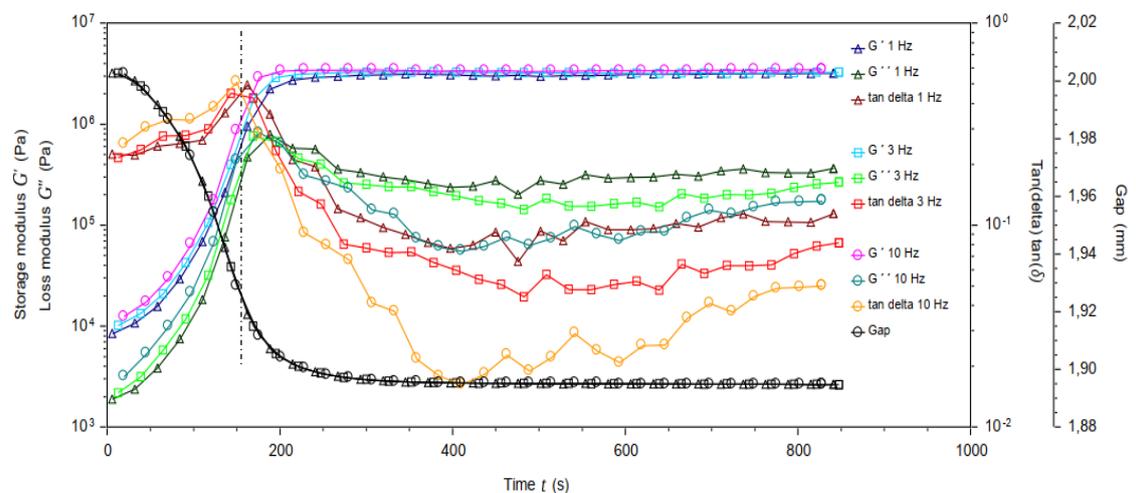


Figura 43: Curado multifrecuencia del adhesivo SF

Habiendo realizado el ensayo de curado para cada adhesivo, se realiza entonces una rampa de temperatura para poder observar las propiedades de los materiales ya curados. Para saber en qué condiciones de torsión se puede realizar el ensayo de temperatura, se realiza previamente un barrido de torsión y se elige el valor de la región lineal del material.

La Figura 44 muestra los resultados del ensayo de temperatura de los adhesivos T1c y T2c. En el caso del adhesivo T2c, las señales G' y G'' no muestran variaciones significativas durante el experimento. Lo que supone que este adhesivo pueda utilizarse en aplicaciones donde puede haber grandes cambios de temperatura, sin que el material se vea alterado por ello. Sin embargo, el adhesivo T1c si muestra un ligero descenso de ambas señales, G' y G'' , cuando alcanza los 60°C , y desciende con mayor intensidad hasta aproximadamente los 80°C . A partir de esta temperatura se mantiene un valor constante hasta el final del experimento. Para discernir si este cambio en las señales en el rango de temperaturas de $60\text{-}80^{\circ}\text{C}$ puede deberse a un pequeño proceso de fusión o bien a una transición vítrea, se realizan dos ensayos de relajación en el reómetro y un Modulado de Temperatura en el DSC (MTDSC), que se describen a continuación.

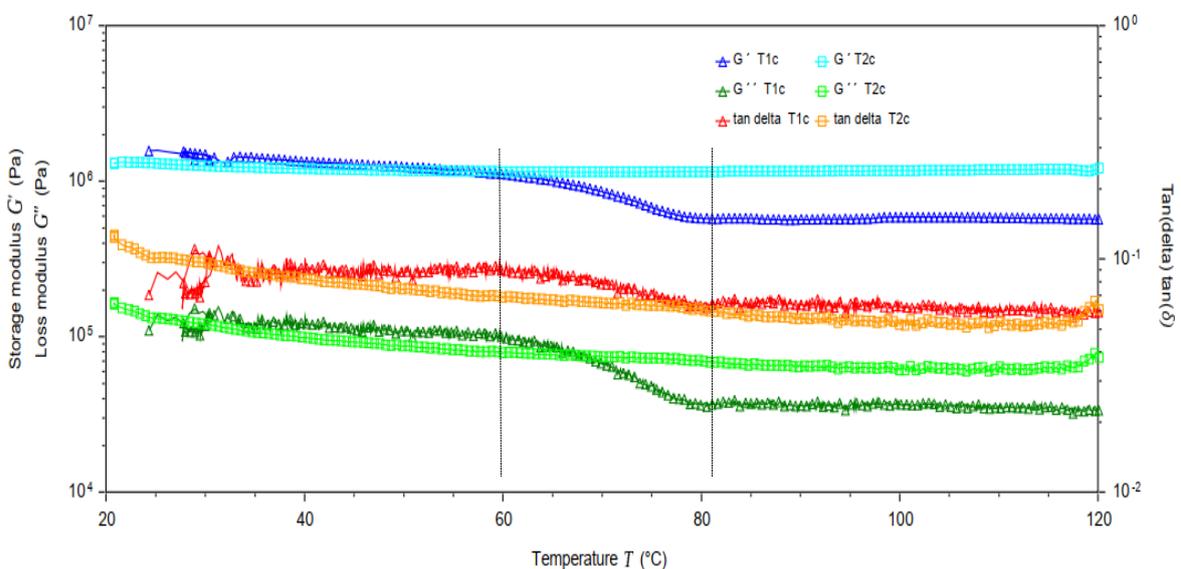


Figura 44: Ensayo de temperatura de los adhesivos T1c y T2c

La Figura 45 muestra el valor de G' obtenido de los experimentos de relajación a 40°C y 90°C . Los cambios de temperatura que se puedan producir cerca de la Temperatura de transición vítrea de un grado, pueden cambiar el tiempo de relajación en décadas, lo que se correspondería a las energías de activación aparentes que son de dos o más órdenes de magnitud mayores que

la energía de enlace de van der Waals entre las moléculas ⁵². Por lo tanto, cuando se produce una transición vítrea, los tiempos de relajación deben ser de ordenes muy diferentes. Esto no ocurre en los ensayos de relajación del adhesivo T1c, se puede observar que los tiempos de relajación a temperaturas justo por debajo y por encima de la transición son de aproximadamente el mismo orden de magnitud.

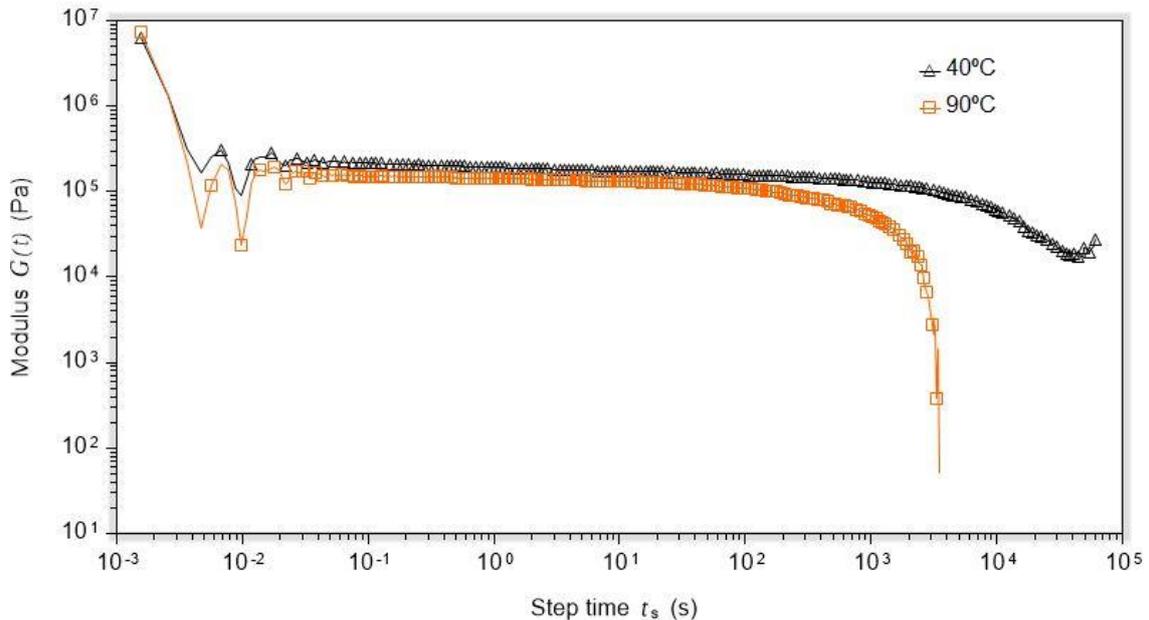


Figura 45: Ensayos de relajación a 40° y 90° del adhesivo T1c

La Figura 46 muestra el ensayo de Modulado de Temperaturas de DSC (MTDSC) del adhesivo T1c. Se puede observar un proceso exotérmico en el ciclo de enfriamiento que se corresponde con la cristalización del adhesivo, sin embargo, no se aprecian cambios en la señal de inversión de flujo de calor. En el caso de que hubiera una segunda Tg del adhesivo a una temperatura más elevada, se debería observar un cambio en la señal del flujo inverso debido al cambio en la capacidad calorífica correspondiente a la transición vítrea.

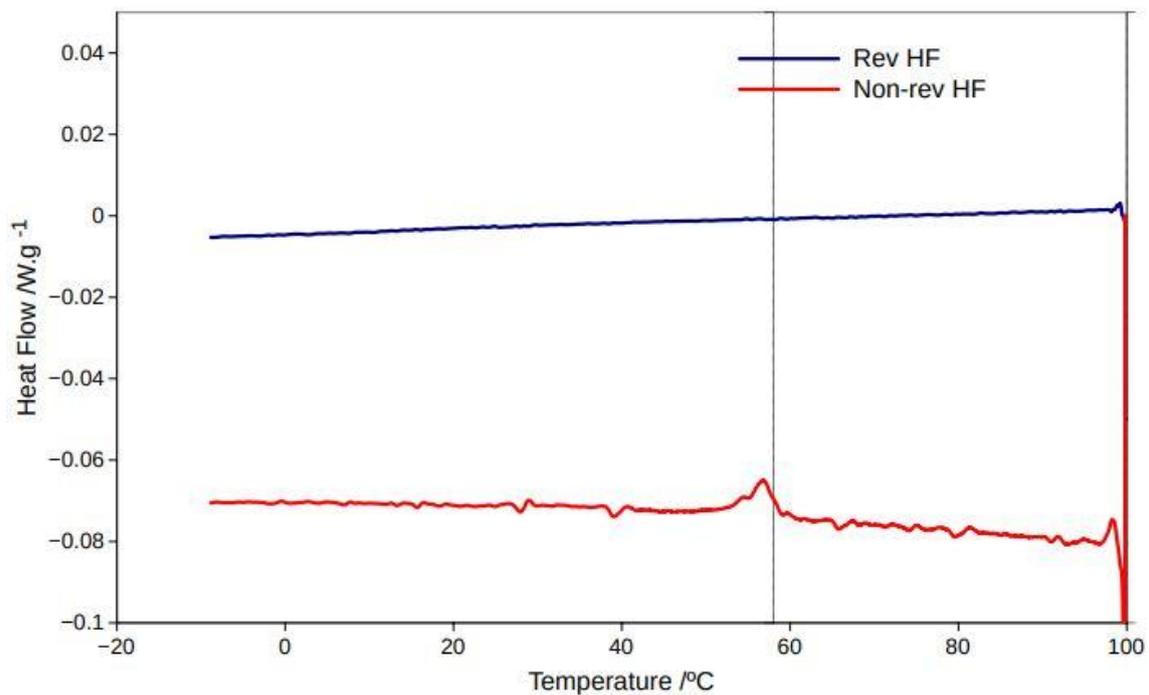


Figura 46: Ensayo MTDSC del adhesivo T1c

La Figura 47 muestra el ensayo de temperatura del adhesivo SF. Se puede observar una relajación desde Temperatura ambiente hasta los 120°C que alcanza el experimento. Esta relajación se debe a la transición vítrea del material y se ve reflejada en las señales de G' , G'' y $\tan \delta$. La T_g se ve modificada levemente según el grado de curado del material que son los siguientes: el material ensayado después de curarse durante 1 hora, un segundo ensayo de la misma muestra y un nuevo material ensayado después de curarse durante 24 horas. El valor de la T_g del material que se ha curado durante 1 hora es de 60,2°C, mientras que si el material se deja curar durante 24 horas alcanza un valor de T_g de 62,6°C, bastante similar al valor obtenido del segundo ensayo del material que se curó durante 1 hora. Se observa, además, que el módulo G' prácticamente no varía del primer al segundo ensayo de temperatura de la misma muestra que se curó inicialmente durante 1 hora. Esto indica que incluso aunque el material no esté completamente curado después de 1 hora a temperatura ambiente, su comportamiento mecánico es prácticamente el mismo que el de un adhesivo totalmente curado.

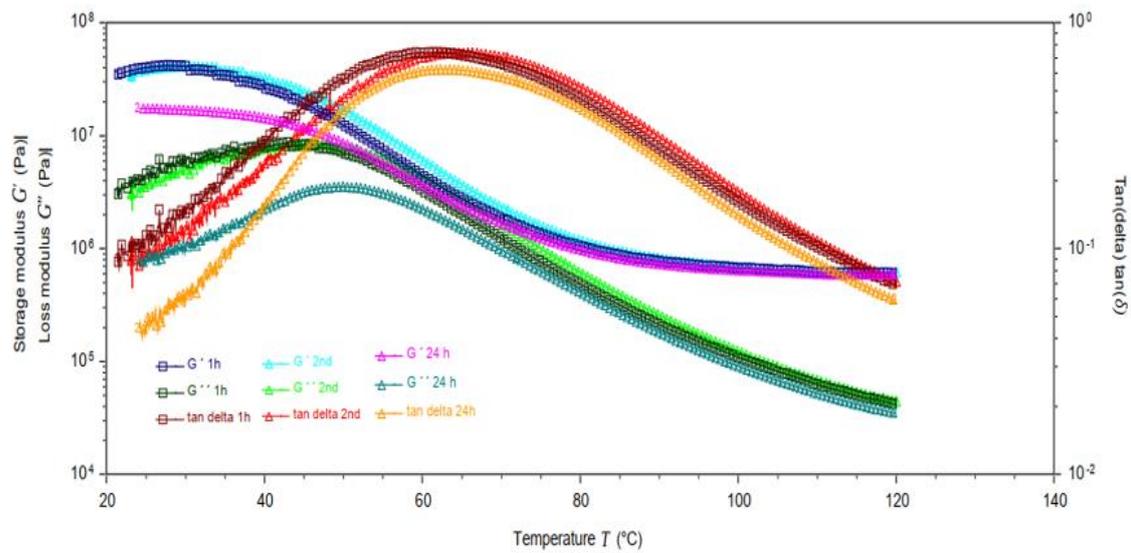


Figura 47: Ensayo de temperatura del adhesivo SF de muestra después de 1 hora, segundo test de la misma muestra y otra muestra que fue curada durante 24 horas

3.4 Ensayos mecánicos

Se presentan los resultados obtenidos tanto de los ensayos de cizalla como de los de tracción para cada tipo de adhesivo.

3.4.1 Ensayos a cizalla

La Figura 48 muestra los resultados de los ensayos a cizalla de las uniones adhesivas creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c.

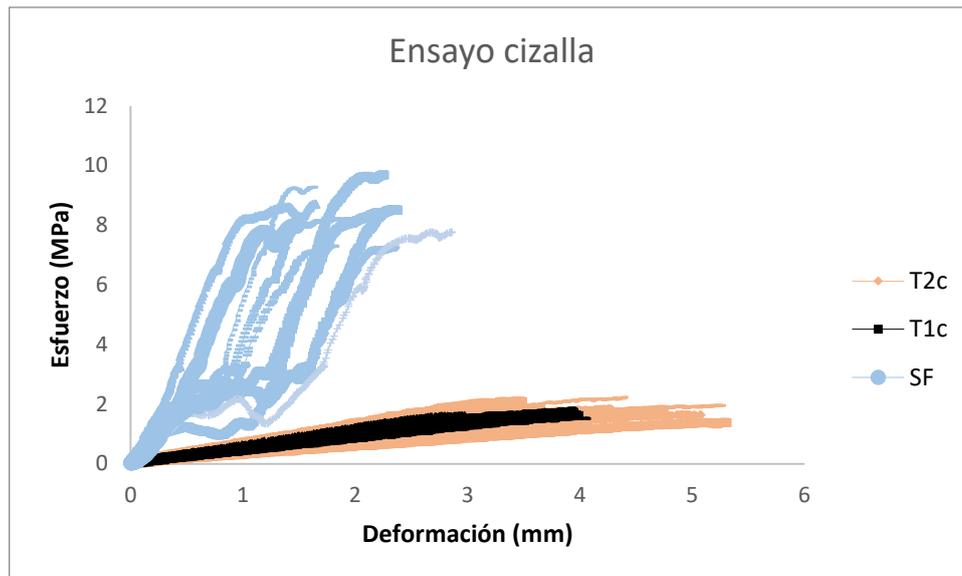


Figura 48: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de cizalla de uniones creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c

Como se puede observar, las uniones con el adhesivo SF presentan una mayor resistencia que las uniones con los adhesivos T1c y T2c. Sin embargo, la elasticidad es mayor para las uniones con los adhesivos T1c y T2c que en el caso de las uniones con el adhesivo SF.

La Figura 49 muestra con más detalle la diferencia entre los ensayos de cizalla de las uniones con los adhesivos T1c y T2c

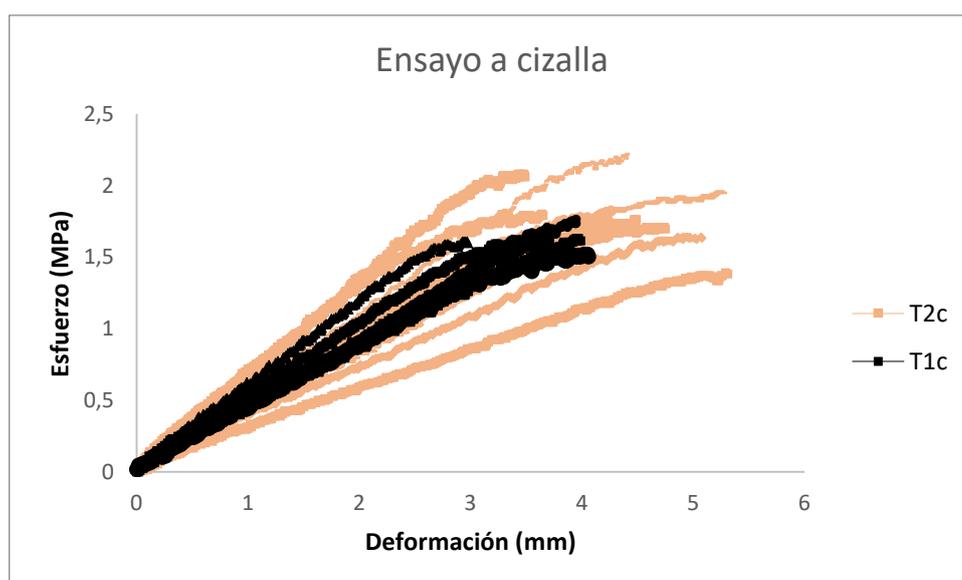


Figura 49: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de cizalla de uniones creadas con los adhesivos T1c y T2c

La diferencia al utilizar los adhesivos T1c y T2c es mínima, aunque se puede apreciar una mayor resistencia y elasticidad en las uniones con el adhesivo T2c. Al utilizar el adhesivo T1c se obtiene menor variabilidad de los resultados.

La Tabla 1 muestra un resumen de los valores de resistencia de las uniones con los 3 adhesivos cuando son sometidas a ensayos de cizalla.

Tabla 1: Valores de resistencia del ensayo de cizalla de las uniones creadas con los diferentes adhesivos

Adhesivo	Resistencia máxima (MPa)	Resistencia mínima (MPa)	Resistencia media (MPa)
SF	9,69	7,26	8,31
T1c	1,91	1,52	1,71
T2c	2,22	1,39	1,82

3.4.2 Ensayos a tracción

La Figura 50 muestra los resultados de los ensayos a tracción de las uniones adhesivas creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c.

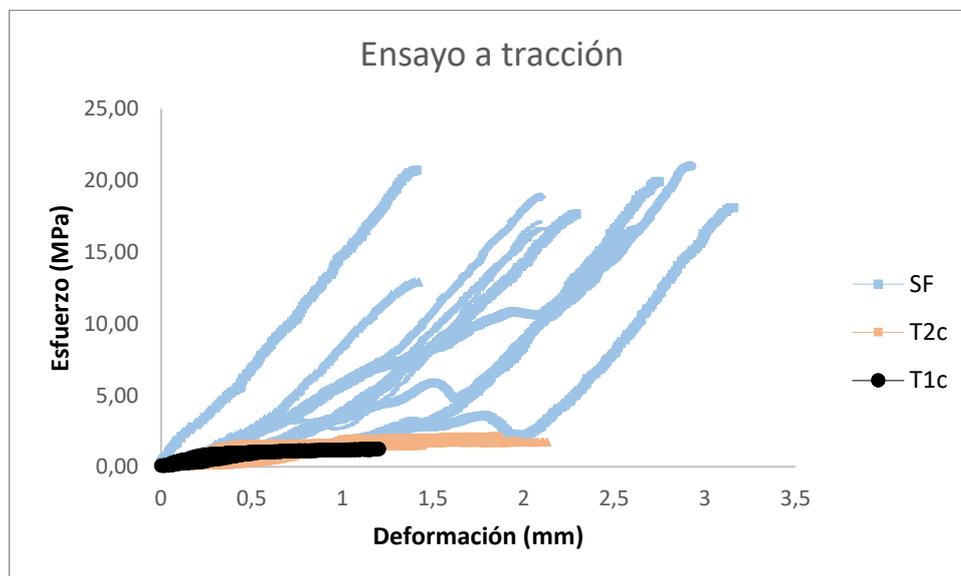


Figura 50: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de tracción de uniones creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c

Al igual que en los ensayos de cizalla, en este caso también se obtienen valores de resistencia superiores cuando se utiliza el adhesivo SF que en el caso de las uniones con los adhesivos T1c y T2c. Los valores de resistencia de las uniones con el adhesivo SF son muy variables, por lo que no se puede constatar si la elasticidad es mayor o menor que para el caso de las uniones con los adhesivos T1c y T2c.

La Figura 51 muestra con más detalle la diferencia entre los ensayos de tracción de los adhesivos T1c y T2c.



Figura 51: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de tracción de uniones creadas con los adhesivos T1c y T2c

Se aprecia una clara diferencia entre ambos adhesivos en las uniones que son sometidas a ensayos de tracción. Se puede observar una mayor resistencia y elasticidad en las uniones con el adhesivo T2c que para las uniones con el adhesivo T1c.

La Tabla 2 muestra un resumen de los valores de resistencia de las uniones con los 3 adhesivos cuando son sometidas a ensayos de tracción.

Tabla 2: Valores de resistencia del ensayo de tracción de las uniones creadas con los diferentes adhesivos

Adhesivo	Resistencia máxima (MPa)	Resistencia mínima (MPa)	Resistencia media (MPa)
SF	21,02	12,92	17,95
T1c	1,28	1,07	1,18
T2c	2,12	1,49	1,69

3.4.3 Ensayos TTS

La Tabla 3 muestra un resumen de los valores de resistencia de las uniones adhesivas sometidas a un ensayo TTS.

Tabla 3: Resultados de la resistencia de las uniones adhesivas sometidas a ensayo TTS

Temperatura (°C)	Velocidad (mm/min)	Carga de rotura (kN)	Resistencia (MPa)	Desplazamiento (mm)	ts (min)	log ts (min)	Log $a_{r0}(T)$
20	15	9,09	9,45	3,1	0,21	-0,68	0
	10,2	9,02	9,37	4,1	0,40	-0,40	
	5,1	8,98	9,33	3,5	0,69	-0,16	
	1,08	8,27	8,6	3,1	2,87	0,46	
	0,36	7,42	7,71	3,5	9,72	0,99	
25	15	8,54	8,88	3,6	0,24	-0,62	0,46
	10,2	8,46	8,79	3,8	0,37	-0,43	
	5,1	8,54	8,88	3,5	0,69	-0,16	
	1,08	7,72	8,02	3,2	2,96	0,47	
	0,36	6,75	7,02	3,2	8,89	0,95	
30	15	8,12	8,44	3,3	0,22	-0,66	1,35
	10,2	7,66	7,96	3,4	0,33	-0,48	
	5,1	7,31	7,6	4,2	0,82	-0,08	
	1,08	5,71	5,93	2,6	2,41	0,38	
	0,36	5,22	5,43	2,8	7,78	0,89	
35	15	7,88	8,19	3,3	0,22	-0,66	1,67
	10,2	7,36	7,65	4,1	0,27	-0,56	
	5,1	6,66	6,92	3,1	0,61	-0,22	
	1,08	5,56	5,78	2,9	2,68	0,43	
	0,36	4,75	4,94	3	8,33	0,92	
40	15	5,29	5,5	3	0,2	-0,70	2,79
	10,2	5,06	5,26	3,2	0,31	-0,50	
	5,1	4,73	4,92	2,7	0,53	-0,28	
	1,08	3,49	3,63	3,7	3,43	0,53	
	0,36	2,93	3,04	3,3	9,17	0,96	
50	15	4,45	4,62	2,5	0,17	-0,78	3,7
	10,2	4,01	4,17	2,4	0,23	-0,63	
	5,1	3,55	3,69	2,9	0,57	-0,24	
	1,08	2,86	2,97	2,2	2,04	0,31	
	0,36	2,75	2,86	2	5,56	0,74	
55	15	3,94	4,1	2,7	0,18	-0,74	4,13
	10,2	3,91	4,06	2,3	0,22	-0,65	
	5,1	2,96	3,08	3	0,59	-0,23	
	1,08	2,57	2,67	1,9	1,76	0,24	
	0,36	1,74	1,81	2	5,56	0,74	

60	15	2,48	2,58	3,2	0,21	-0,67	5,1
	10,2	2,31	2,4	2,9	0,28	-0,55	
	5,1	2,07	2,15	2,6	0,51	-0,29	
	1,08	1,71	1,78	2,9	2,68	0,43	
	0,36	1,32	1,37	2	5,56	0,74	
70	15	1,67	1,74	2,7	0,18	-0,74	6,36
	10,2	1,63	1,69	2,4	0,23	-0,63	
	5,1	1,46	1,52	2,2	0,43	-0,36	
	1,08	1,37	1,42	2,2	2,04	0,31	
	0,36	0,90	0,94	1,5	4,17	0,62	
75	15	1,75	1,82	2,5	0,17	-0,78	6,85
	10,2	1,46	1,52	2	0,2	-0,71	
	5,1	1,62	1,68	2,1	0,41	-0,38	
	1,08	1,34	1,39	1,8	1,67	0,22	
80	15	1,26	1,31	1,9	0,13	-0,90	8,04
	10,2	1,21	1,26	2,4	0,23	-0,63	
	5,1	1,20	1,25	2,5	0,49	-0,31	
	1,08	0,83	0,86	1,6	1,48	0,17	

En la Figura 52 se puede observar el factor de desplazamiento tiempo-temperatura en función de la temperatura

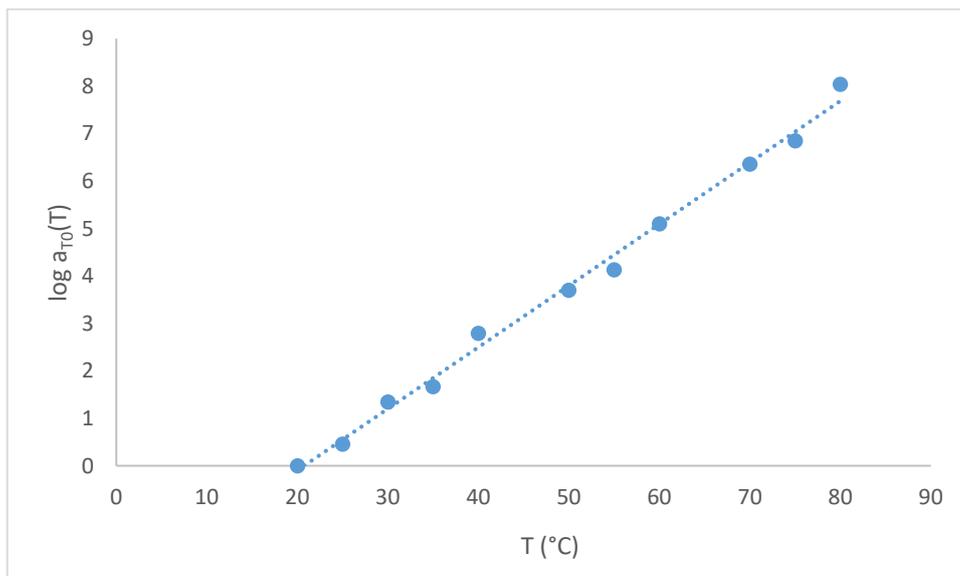


Figura 52: Factor de desplazamiento tiempo-temperatura

A partir de los datos obtenidos se puede crear una Master curve en la que se toma de referencia la temperatura de 20°C, por lo que los valores de resistencia a la temperatura de 20°C se mantienen fijos mientras que los valores de resistencia a las demás temperaturas se mueven horizontalmente, de modo que se crea así una Master curve como la que se muestra en la Figura 53.

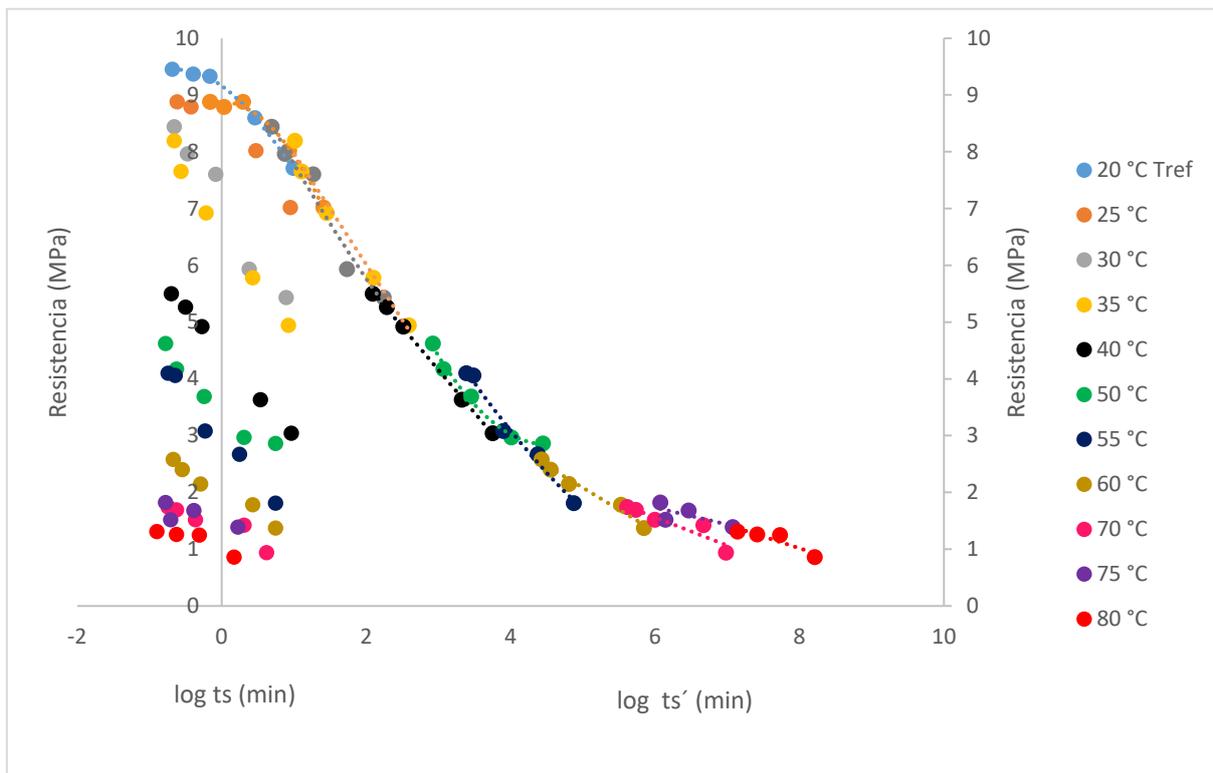


Figura 53: Master curve del ensayo TTS

A partir de la Master Curve se puede predecir la evolución de la resistencia de la unión adhesiva con el tiempo cuando ésta se encuentra en unas condiciones de temperatura dada, en este caso si la unión adhesiva permanece a una temperatura de 20°C la resistencia de la unión descenderá desde un valor de 9,45 MPa hasta un valor de 1,3 MPa después de que hayan transcurrido 26 años.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4 CONCLUSIONES

Se puede concluir que para poder clasificar varios adhesivos y decidir cuál de ellos es el más idóneo para un tipo de aplicación, resulta muy útil seguir una metodología similar a la utilizada en este trabajo. A través de esta investigación doctoral se ha demostrado que las técnicas de análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), el estudio reológico, los ensayos mecánicos, tanto de cizalla como de tracción, y los ensayos de predicción a largo plazo, son algunos de los métodos más adecuados para realizar la evaluación de varios adhesivos.

Mediante los ensayos mecánicos, se ha podido comparar la elongación de cada uno de los tres adhesivos analizados, además de la resistencia que pueden presentar en uniones metal-metal. Se ha podido realizar además una predicción de la evolución de esta resistencia a lo largo del tiempo. La técnica TGA ha permitido llevar a cabo un estudio preliminar para conocer la estabilidad térmica de cada material y saber así los rangos de temperatura en los que se pueden realizar los ensayos mediante las técnicas de DSC y reología, además de dar información sobre el contenido de rellenos o aditivos que pueda contener el adhesivo, factor clave para comprender algunas de sus condiciones térmicas.

En aplicaciones en las que el rendimiento mecánico es uno de los factores clave a determinar, la reología es una de las herramientas más útiles para cualquier tipo de adhesivo. Algunos reómetros permiten realizar un seguimiento de la contracción que pueda sufrir el adhesivo durante el proceso de curado, además de determinar los módulos e identificar también el punto de gel. Esta técnica permite también observar los efectos de la temperatura sobre las propiedades mecánicas del material curado e identificar su transición vítrea en casos en los que sería difícil hacerlo mediante DSC. En esos casos difíciles se pueden incluir algunos adhesivos complejos, en los que la observación por DSC no permite identificar claramente la transición vítrea, y materiales altamente cristalinos en los que la proporción de masa amorfa es muy pequeña.

El estudio reológico también presenta algunas limitaciones que dependen del modelo de reómetro y sus opciones. En esta investigación, por ejemplo, no fue posible realizar ensayos reológicos a baja temperatura con platos desechables. Este inconveniente se pudo solventar utilizando una técnica complementaria como es el DSC, puesto que permite alcanzar fácilmente niveles bajos de temperatura. Algo que puede resultar muy útil para el estudio de adhesivos flexibles con transiciones vítreas muy por debajo de la temperatura ambiente. Un ejemplo más

de que la técnica de DSC es compatible con la reología es que el adhesivo puede contener varios componentes cristalinos que cuando se derriten pueden producir una caída del módulo, que mediante la reología pueda parecer un proceso de transición vítrea pero que mediante el DSC se puede comprobar que tipo de proceso puede ser el causante de este cambio. Esta comprobación puede realizarse, como se ha demostrado, con un ciclo de calor-frío en DSC que permite claramente identificar un proceso de fusión-cristalización. En principio, la modulación de temperaturas en el DSC (MTDSC) puede ofrecer una visión adicional en el enfriamiento, ya que permite la separación del flujo de calor en las señales de inversión y no inversión. Sin embargo, la sensibilidad asociada a las tasas de calentamiento relativamente bajas requeridas en el MTDSC puede ser demasiado baja para analizar los componentes minoritarios del adhesivo. La mejor forma de ver el efecto de la temperatura en la velocidad de reacción de las reacciones exotérmicas es utilizando la técnica de DSC, siempre y cuando el proceso de curado del adhesivo pueda realizarse sin presencia de humedad, como es el caso de adhesivos de polímero modificado con silano donde no se han observado las reacciones exotermas de curado mediante esta técnica.

5 REFERENCIAS

1. Allan, R. C., Bird, J. & Clarke, J. D. Use of adhesives in repair of cracks in ship structures. *Mater. Sci. Technol.* **4**, 853–859 (1988).
2. Grabovac, I. & Whittaker, D. Application of bonded composites in the repair of ships structures – A 15-year service experience. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **40**, 1381–1398 (2009).
3. Anon. Sonderfahrzeugbau: Kleben als Alternative zum Nieten oder Schweißen (Adhesive bonding as alternative to riveting or welding – in German). *Adhäsion KLEBEN & DICHTEN. Das Fachmagazin für industrielle Kleb- und Dichttechnik* vol. 42 4 (1998).
4. Weitzenböck, J. R. Adhesive bonding of containment systems for LNG carriers. in (2007).
5. Weitzenböck, J. R. & McGeorge, D. *BONDSHIP guidelines: code*. (Det Norske Veritas, 2005).
6. Bouwman, P.C. Appendices. (TU Delft University of Technology, 2010).
7. Adams, R. D., Comyn, J. & Wake, W. C. *Structural adhesive joints in engineering*. (Chapman & Hall, 1997).
8. *Adhesives technology handbook*. (William Andrew Pub, 2008).
9. American Society for Testing and Materials & ASTM International. *Annual book of ASTM standards 2017. Section 15, Section 15*,. (2017).
10. Edward M. Petrie. *Handbook of Adhesives and Sealants*. (McGraw-Hill handbooks, 2007).
11. Shields, J. *Adhesives Handbook*. (Elsevier Science, 2014).
12. Cui, Y. & Frank, S. G. Characterization of supersaturated lidocaine/polyacrylate pressure sensitive adhesive systems: Thermal analysis and FT-IR. *J. Pharm. Sci.* **95**, 701–713 (2006).
13. Kong, X., Liu, G. & Curtis, J. M. Characterization of canola oil based polyurethane wood adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **31**, 559–564 (2011).

14. Park, B.-D., Riedl, B., Bae, H.-J. & Kim, Y. S. Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehyde (PF) Adhesives. *J. Wood Chem. Technol.* **19**, 265–286 (1999).
15. Park, C.-H., Lee, S.-W., Park, J.-W. & Kim, H.-J. Preparation and characterization of dual curable adhesives containing epoxy and acrylate functionalities. *React. Funct. Polym.* **73**, 641–646 (2013).
16. Pathak, S. K. & Rao, B. S. Structural effect of phenalkamines on adhesive viscoelastic and thermal properties of epoxy networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 4741–4748 (2006).
17. Chambon, F. & Winter, H. H. Linear Viscoelasticity at the Gel Point of a Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry. *J. Rheol.* **31**, 683–697 (1987).
18. Winter, H. H. & Chambon, F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. *J. Rheol.* **30**, 367–382 (1986).
19. Gabbott, P. *Principles and applications of thermal analysis*. (Blackwell Pub, 2010).
20. Khan, M. A., Ashraf, S. M. & Malhotra, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. *Int. J. Adhes. Adhes.* **24**, 485–493 (2004).
21. Ozturk, B. *et al.* Characterization of adhesives and interface strength for automotive applications. in *2012 13th International Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems 1/4-4/4* (IEEE, 2012). doi:10.1109/ESimE.2012.6191807.
22. Engozogho Anris, S. P. *et al.* Development of green adhesives for fiberboard manufacturing, using okoume bark tannins and hexamine – characterization by ¹H NMR, TMA, TGA and DSC analysis. *J. Adhes. Sci. Technol.* **35**, 436–449 (2021).
23. Hazwan Hussin, M., Aziz, A. A., Iqbal, A., Ibrahim, M. N. M. & Latif, N. H. A. Development and characterization novel bio-adhesive for wood using kenaf core (*Hibiscus cannabinus*) lignin and glyoxal. *Int. J. Biol. Macromol.* **122**, 713–722 (2019).

24. Bahattab, M. A., Donate-Robles, J., García-Pacios, V. & Miguel Martín-Martínez, J. Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size. *Int. J. Adhes. Adhes.* **31**, 97–103 (2011).
25. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications.* (John Wiley, 2009).
26. *Principles of thermal analysis and calorimetry.* (Royal Society of Chemistry, 2002).
27. Moubarik, A., Allal, A., Pizzi, A., Charrier, F. & Charrier, B. Characterization of a formaldehyde-free cornstarch-tannin wood adhesive for interior plywood. *Eur. J. Wood Wood Prod.* **68**, 427–433 (2010).
28. Torró-Palau, A. M., Fernández-García, J. C., César Orgilés-Barceló, A. & Martín-Martínez, J. M. Characterization of polyurethanes containing different silicas. *Int. J. Adhes. Adhes.* **21**, 1–9 (2001).
29. Dealy, J. M. & Broadhead, T. O. Rheometry for Process Control. in *Techniques in Rheological Measurement* (ed. Collyer, A. A.) 285–331 (Springer Netherlands, 1993). doi:10.1007/978-94-011-2114-9_10.
30. Mo, X. & Sun, X. S. Soy proteins as plywood adhesives: formulation and characterization. *J. Adhes. Sci. Technol.* **27**, 2014–2026 (2013).
31. Tenorio-Alfonso, A., Pizarro, M. L., Sánchez, M. C. & Franco, J. M. Assessing the rheological properties and adhesion performance on different substrates of a novel green polyurethane based on castor oil and cellulose acetate: A comparison with commercial adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* **82**, 21–26 (2018).
32. Ghosh, S., Cabral, J. D., Hanton, L. R. & Moratti, S. C. Strong poly(ethylene oxide) based gel adhesives via oxime cross-linking. *Acta Biomater.* **29**, 206–214 (2016).
33. Osswald, T. & Rudolph, N. *Polymer rheology: fundamentals and applications.* (Hanser, 2014).

34. Wytch, R., Mitchell, C. B., Wardlaw, D., Ledingham, W. M. & Ritchie, I. K. Mechanical assessment of polyurethane impregnated fibreglass bandages for splinting. *Prosthetics and Orthotics International* **11**, 128–134 (1988).
35. Lucas F. M. da Silva, R. A. M. da Silva, J.A.G. Chousala, A. M.G. Pintob. Alternative Methods to Measure the Adhesive Shear Displacement in the Thick Adherend Shear Test. *Journal of Adhesion Science and Technology* **22**, 15–29 (2008).
36. Stewart, I., Chambers, A. & Gordon, T. The cohesive mechanical properties of a toughened epoxy adhesive as a function of cure level. *Int. J. Adhes. Adhes.* **27**, 277–287 (2007).
37. Toldy, A., Szolnoki, B. & Marosi, Gy. Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 371–376 (2011).
38. Saldanha, D. F. S. *et al.* Mechanical characterization of a high elongation and high toughness epoxy adhesive. *Int. J. Adhes. Adhes.* **47**, 91–98 (2013).
39. Lucas F. M. da Silva & Adams, R. D. Measurement of the mechanical properties of structural adhesives in tension and shear over a wide range of temperatures. *J. Adhes. Sci. Technol.* **19**, 109–141 (2005).
40. Wetzel, B., Rosso, P., Hauptert, F. & Friedrich, K. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening mechanisms. *Eng. Fract. Mech.* **73**, 2375–2398 (2006).
41. España, J. M., Sánchez-Nacher, L., Boronat, T., Fombuena, V. & Balart, R. Properties of Biobased Epoxy Resins from Epoxidized Soybean Oil (ESBO) Cured with Maleic Anhydride (MA). *J. Am. Oil Chem. Soc.* **89**, 2067–2075 (2012).
42. Łukaszczuk, J., Janicki, B. & Kaczmarek, M. Synthesis and properties of isosorbide based epoxy resin. *Eur. Polym. J.* **47**, 1601–1606 (2011).
43. D14 Committee. *Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal)*. <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D1002-10> doi:10.1520/D1002-10.

44. D14 Committee. *Test Method for Tensile Properties of Adhesive Bonds*. <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D897-08R16> doi:10.1520/D0897-08R16.
45. Miyano, Y., Nakada, M., McMurray, M. K. & Muki, R. Prediction of Flexural Fatigue Strength of CRFP Composites under Arbitrary Frequency, Stress Ratio and Temperature. *J. Compos. Mater.* **31**, 619–638 (1997).
46. Full, A. P. *et al.* Polymerization of tetrahydrofurfuryl methacrylate in three-component anionic microemulsions. *Macromolecules* **25**, 5157–5164 (1992).
47. *Handbook of adhesive technology*. (M. Dekker, 2003).
48. Hayaty, M., Beheshty, M. H. & Esfandeh, M. Isothermal differential scanning calorimetry study of a glass/epoxy prepreg. *Polym. Adv. Technol.* **22**, 1001–1006 (2011).
49. Keenan, M. R. Autocatalytic cure kinetics from DSC measurements: Zero initial cure rate. *J. Appl. Polym. Sci.* **33**, 1725–1734 (1987).
50. Lee, J.-Y., Shim, M.-J. & Kim, S.-W. Autocatalytic cure kinetics of natural zeolite filled epoxy composites. *Mater. Chem. Phys.* **48**, 36–40 (1997).
51. *Thermal analysis: fundamentals and applications to material characterization: proceedings of the international seminar: thermal analysis and rheology. Ferrol, Spain, 30 Juny-4 July 2003*. Universidade da Coruña (2003).
52. Roland, C. M. Characteristic relaxation times and their invariance to thermodynamic conditions. *Soft Matter* **4**, 2316 (2008).

6 ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Clasificación de familia de adhesivos en función del tipo de adhesión	8
Figura 2: Esquema de un equipo de análisis TGA.....	9
Figura 3: Esquema de un equipo de análisis de DSC.....	10
Figura 4: Esquema de un fluido intercalado entre una placa móvil e inmóvil deformada por cizallamiento.....	12
Figura 5: Clasificación de los adhesivos utilizados en este estudio según sus propiedades mecánicas.....	17
Figura 6: Analizador térmico simultáneo.....	21
Figura 7: DSC.....	22
Figura 8: Reómetro.....	24
Figura 9: Geometría plato-plato de 25 mm.....	24
Figura 10: Preparación del adhesivo en el reómetro.....	25
Figura 11: Pistola neumática para aplicación del adhesivo SF.....	27
Figura 12: Pistola manual para la aplicación de los adhesivos T1c y T2c.....	28
Figura 13: Útiles para los ensayos de cizalla.....	29
Figura 14: Sistema de control del espesor del adhesivo en la unión de las probetas que se ensayan a cizalla.....	30
Figura 15: Dimensiones en mm de la probeta para ensayo de cizalla.....	31
Figura 16: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de cizalla.....	32
Figura 17: Útiles para los ensayos de tracción.....	33
Figura 18: Sistema de control del espesor del adhesivo en la unión de las probetas que se ensayan a tracción.....	34
Figura 19: Probetas unidas mediante un espesor de 1 mm de adhesivo.....	34
Figura 20: Dimensiones en mm de la probeta superior para ensayo de tracción.....	35
Figura 21: Dimensiones en mm de la probeta inferior para ensayo de tracción.....	35
Figura 22: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de tracción.....	36
Figura 23: Estufa acoplada a la máquina universal de ensayos.....	37
Figura 24: Piezas para crear las uniones adhesivas.....	38
Figura 25: Sistema de control del espesor de adhesivo incorporado en la pieza a pegar.....	39
Figura 26: Dimensiones en mm de la pieza superior para ensayo TTS.....	39
Figura 27: Dimensiones en mm de la pieza parte inferior par ensayo TTS.....	40
Figura 28: Colocación de las probetas unidas en la mordaza adaptada para el ensayo de TTS.....	41
Figura 29: Degradación térmica del adhesivo T1c.....	45
Figura 30: Degradación térmica del adhesivo T2c.....	46
Figura 31: Degradación térmica del adhesivo SF.....	46
Figura 32: Comparativa de la degradación térmica de los adhesivos SF, T1c y T2c.....	47
Figura 33: Resultados DSC del ciclo calentamiento-enfriamiento-calentamiento de una muestra de adhesivo T1c.....	48
Figura 34: Tg del adhesivo T1c curado a diferentes humedades y tiempos de exposición.....	49
Figura 35: Resultados DSC del ciclo calentamiento-enfriamiento-calentamiento de una muestra de adhesivo T2c.....	50
Figura 36: Resultados de DSC del adhesivo SF a diferentes temperaturas de isoterma de curado y con la misma velocidad de calentamiento de 20°C/min. Las curvas se han movido horizontalmente para enlazar el inicio de todas las isotermas.....	51

Figura 37: Tg del adhesivo SF a diferentes isotermas de curado.....	52
Figura 38: Resultados de DSC del curado del adhesivo SF a diferentes velocidades de calentamiento.....	53
Figura 39: Tg del adhesivo SF a diferentes velocidades de calentamiento.....	54
Figura 40: Resultados de DSC del adhesivo SF a diferentes velocidades de enfriamiento y calentamiento.....	54
Figura 41: Curado multifrecuencia del adhesivo T1c.....	55
Figura 42: Curado multifrecuencia del adhesivo T2c.....	56
Figura 43: Curado multifrecuencia del adhesivo SF.....	56
Figura 44: Ensayo de temperatura de los adhesivos T1c y T2c.....	57
Figura 45: Ensayos de relajación a 40° y 90° del adhesivo T1c.....	58
Figura 46: Ensayo MTDSC del adhesivo T1c.....	59
Figura 47: Ensayo de temperatura del adhesivo SF de muestra después de 1 hora, segundo test de la misma muestra y otra muestra que fue curada durante 24 horas.....	60
Figura 48: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de cizalla de uniones creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c.....	61
Figura 49: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de cizalla de uniones creadas con los adhesivos T1c y T2c.....	61
Figura 50: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de tracción de uniones creadas con los adhesivos SF, T1c y T2c.....	62
Figura 51: Diagrama esfuerzo-deformación de los ensayos de tracción de uniones creadas con los adhesivos T1c y T2c.....	63
Figura 52: Factor de desplazamiento tiempo-temperatura.....	65
Figura 53: Master curve del ensayo TTS.....	66

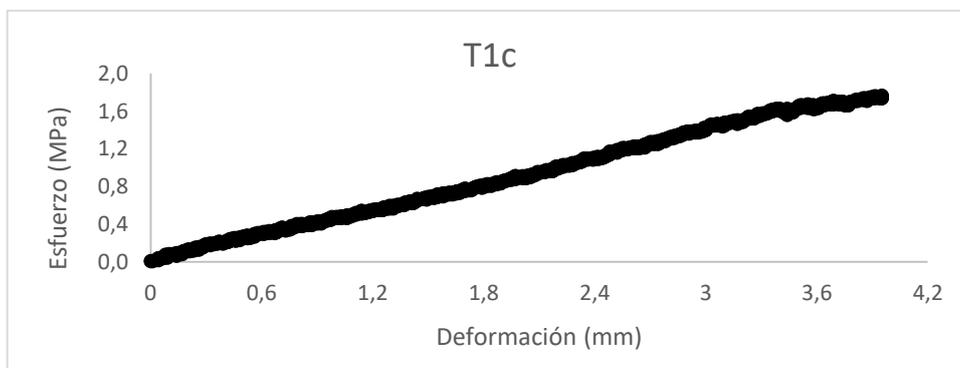
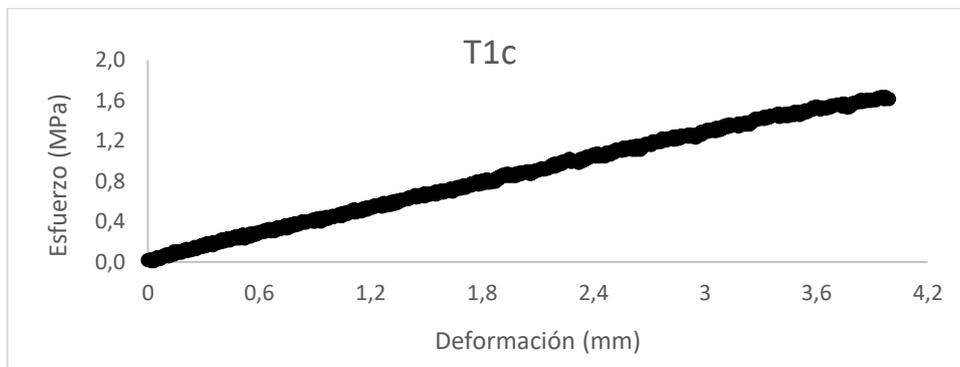
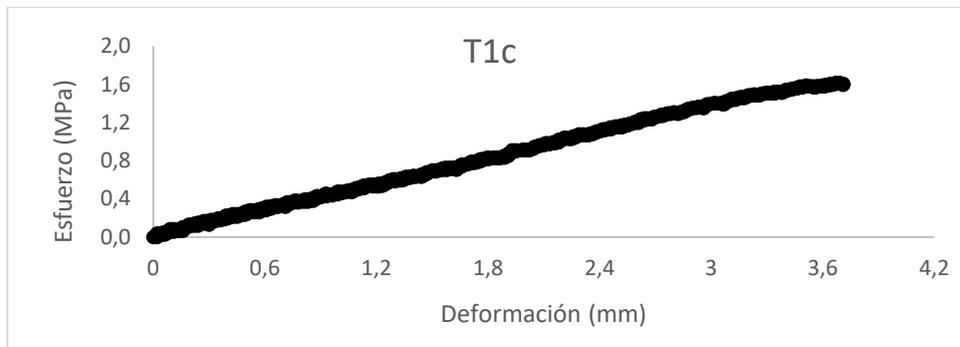
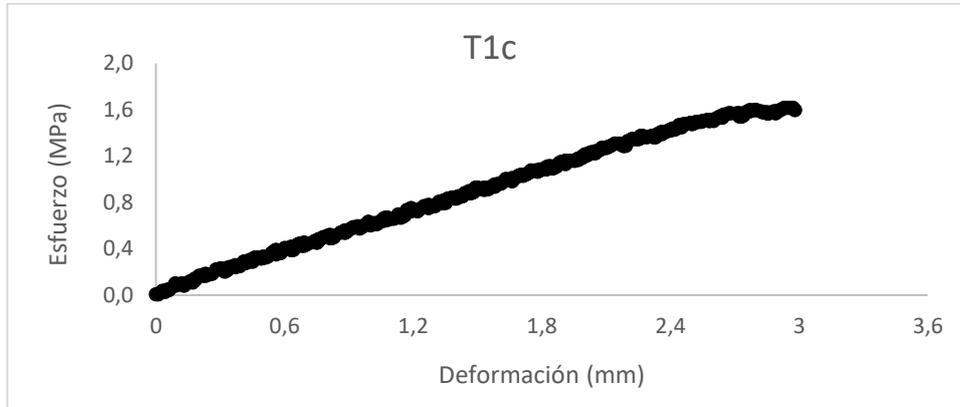
7 ÍNDICE DE TABLAS

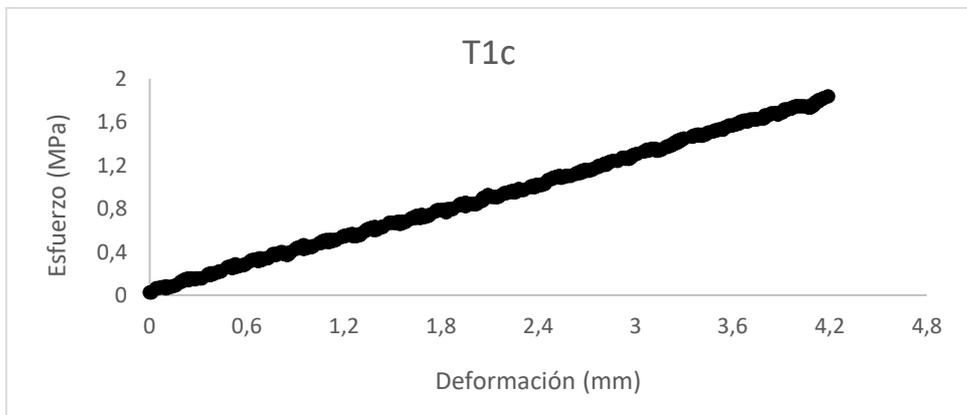
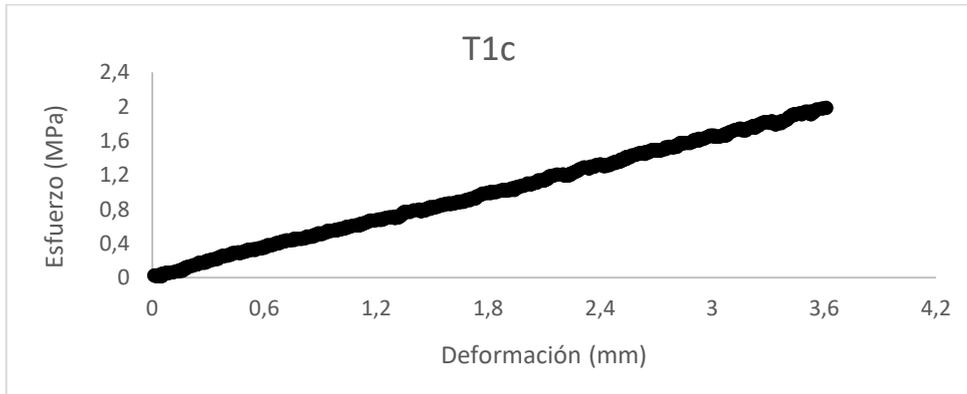
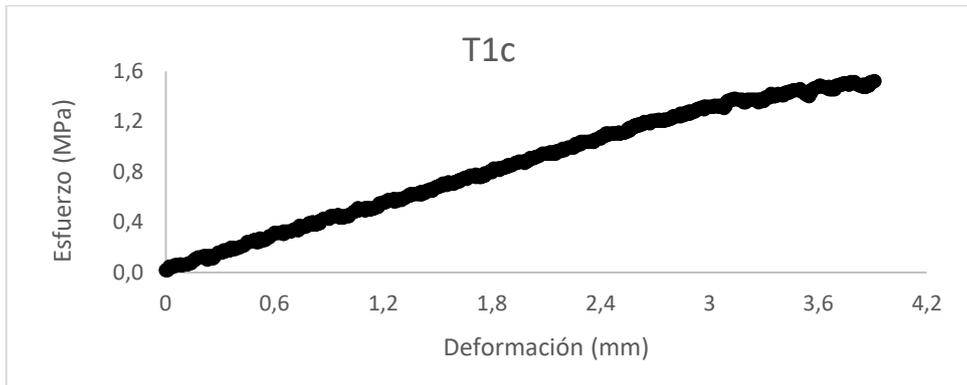
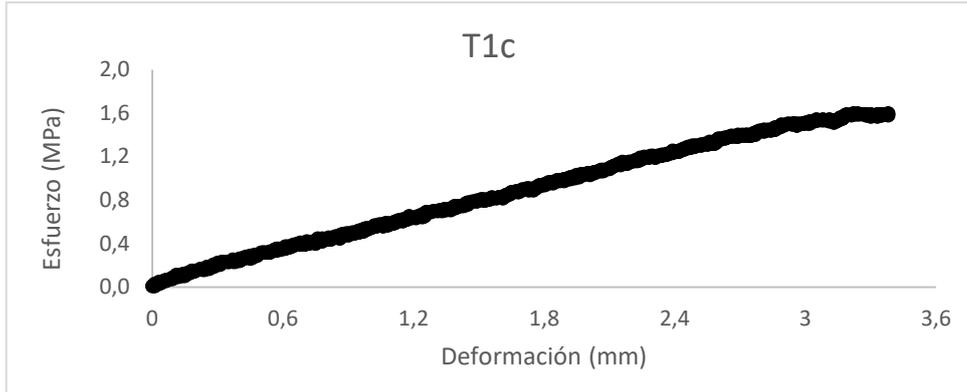
Tabla 1: Valores de resistencia del ensayo de cizalla de las uniones creadas con los diferentes adhesivos.....	62
Tabla 2: Valores de resistencia del ensayo de tracción de las uniones creadas con los diferentes adhesivos.....	63
Tabla 3: Resultados de la resistencia de las uniones adhesivas sometidas a ensayo TTS	64

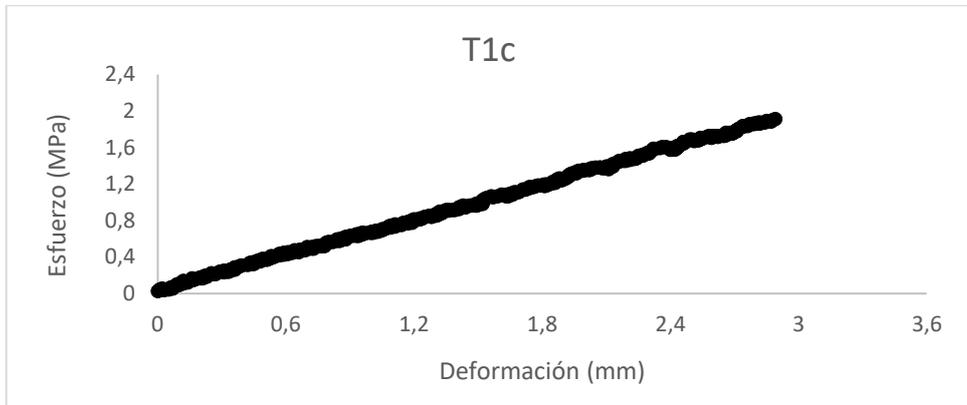
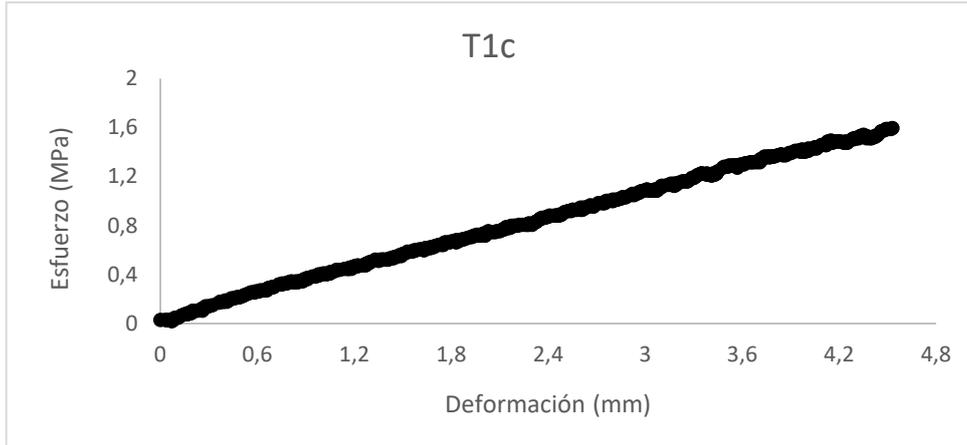
ANEXO 1: RESULTADOS ENSAYOS MECÁNICOS

Resultados ensayos cizalla

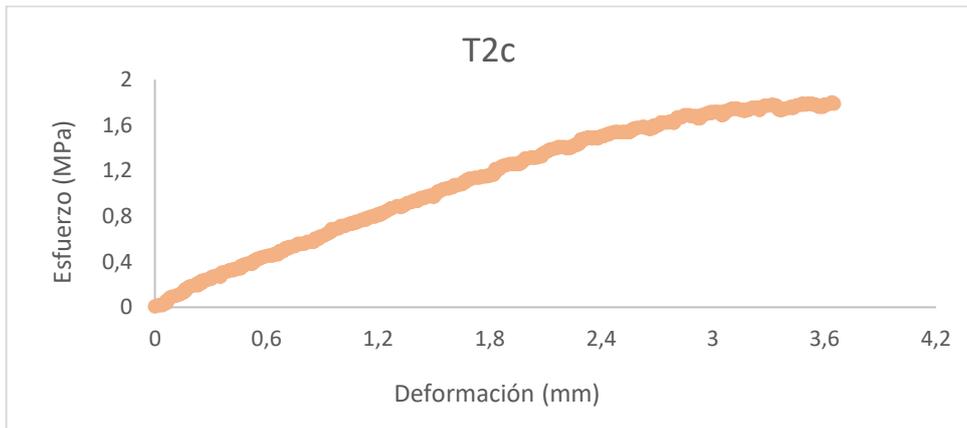
Unión con adhesivo T1c

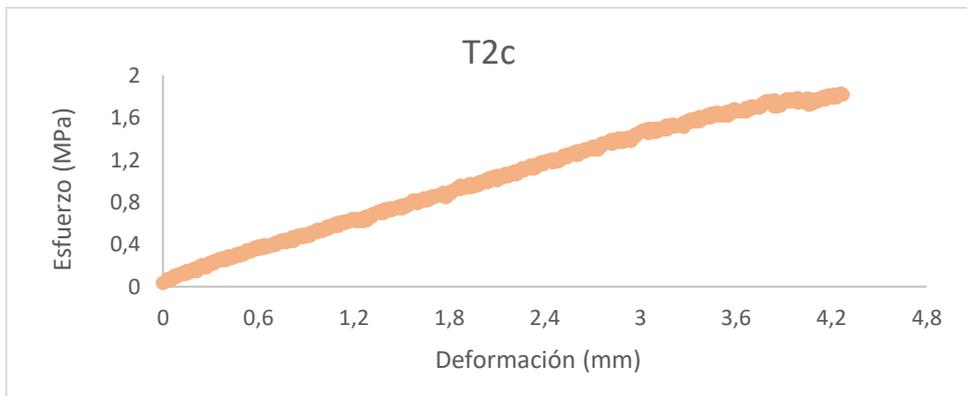
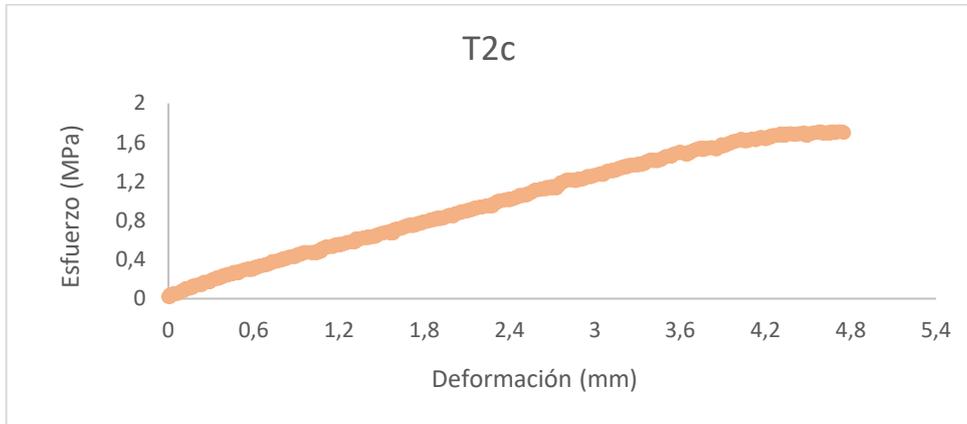
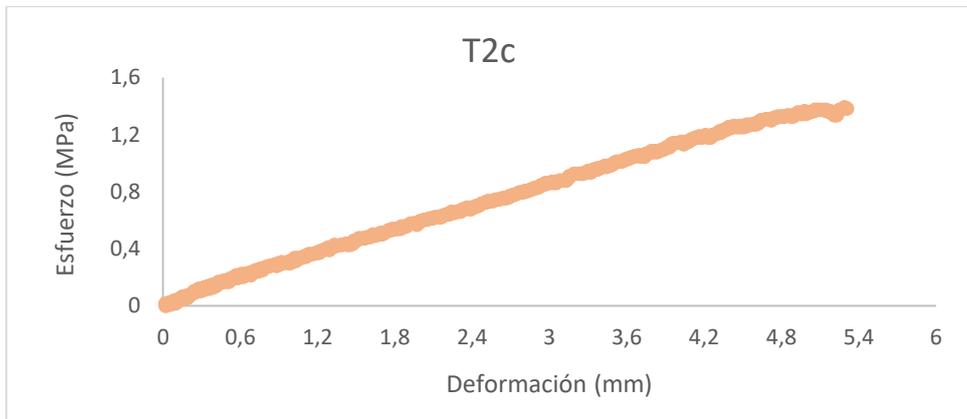
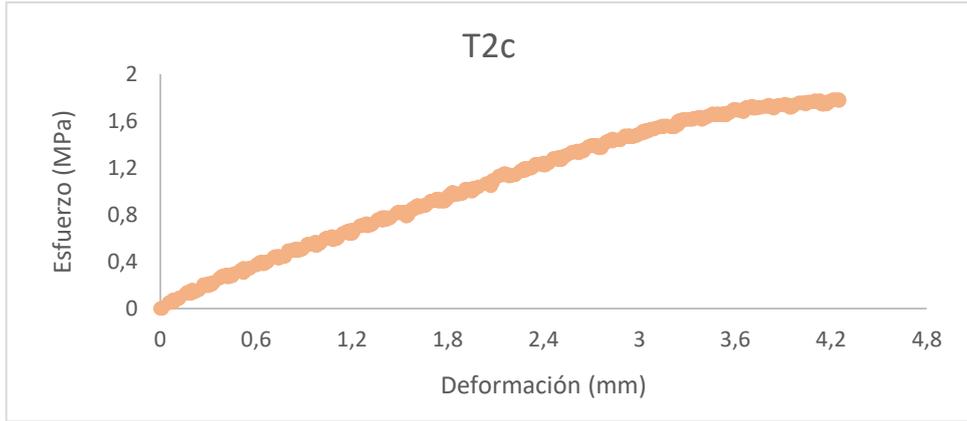


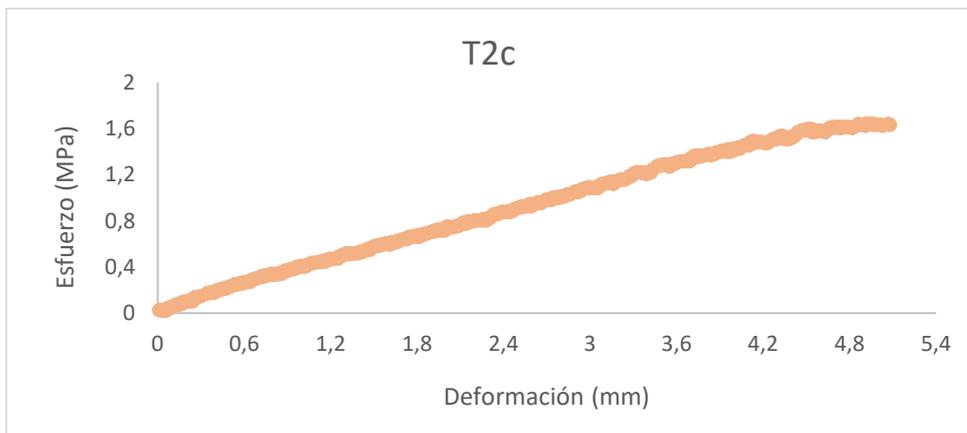
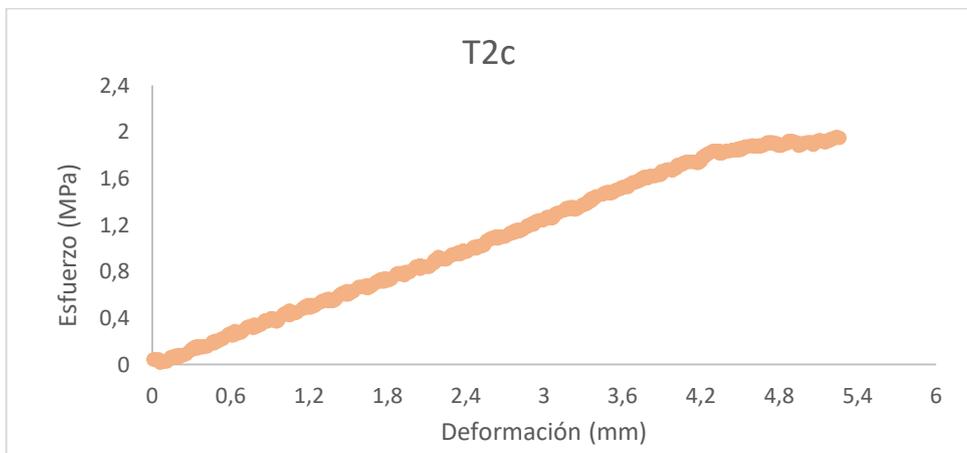
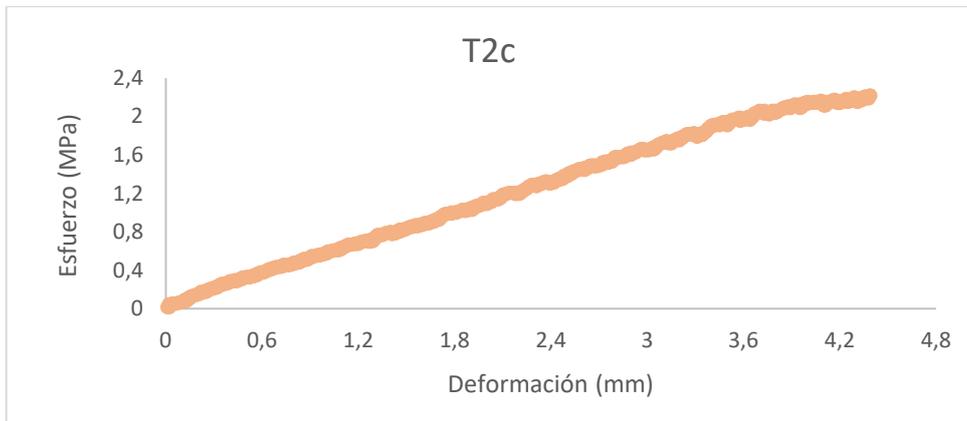
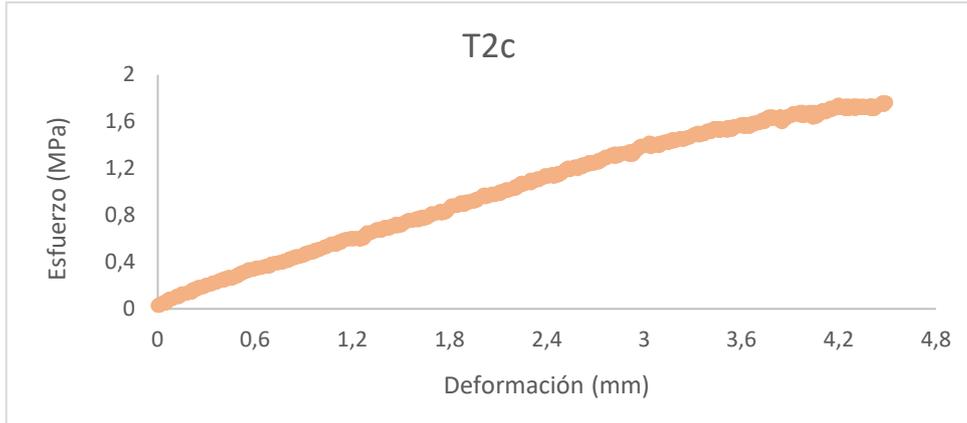


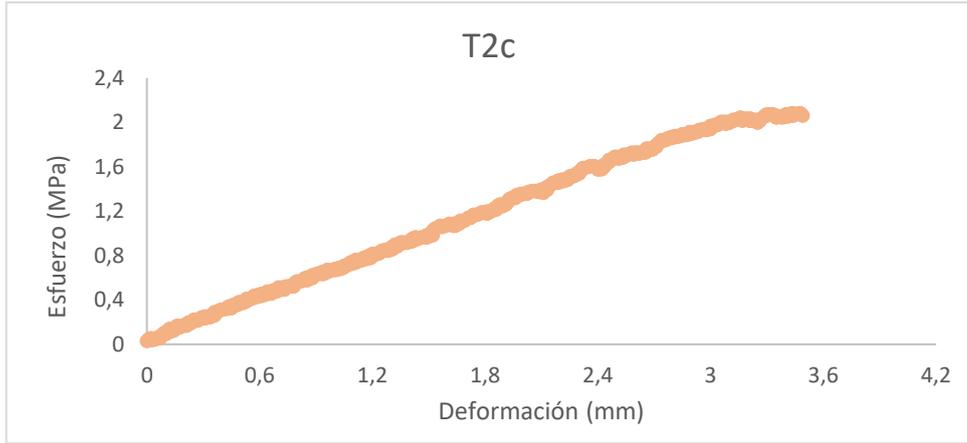


Unión con adhesivo T2c

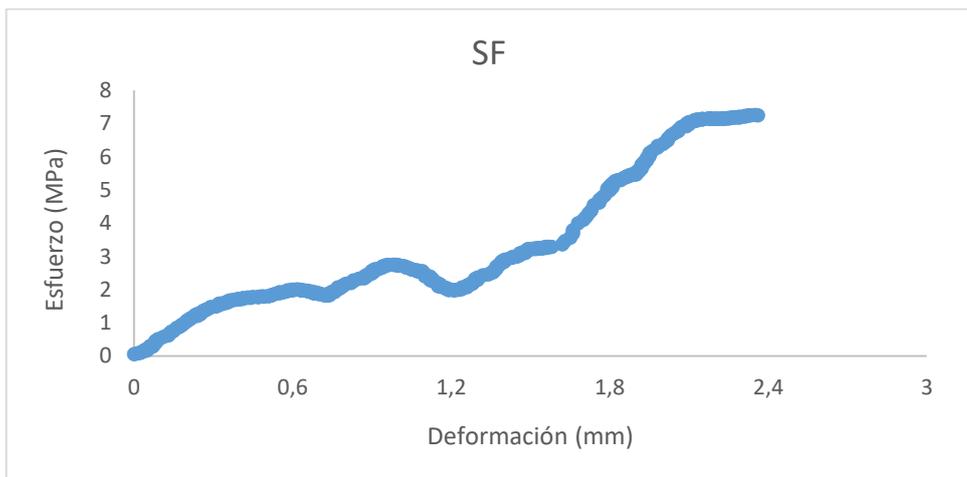
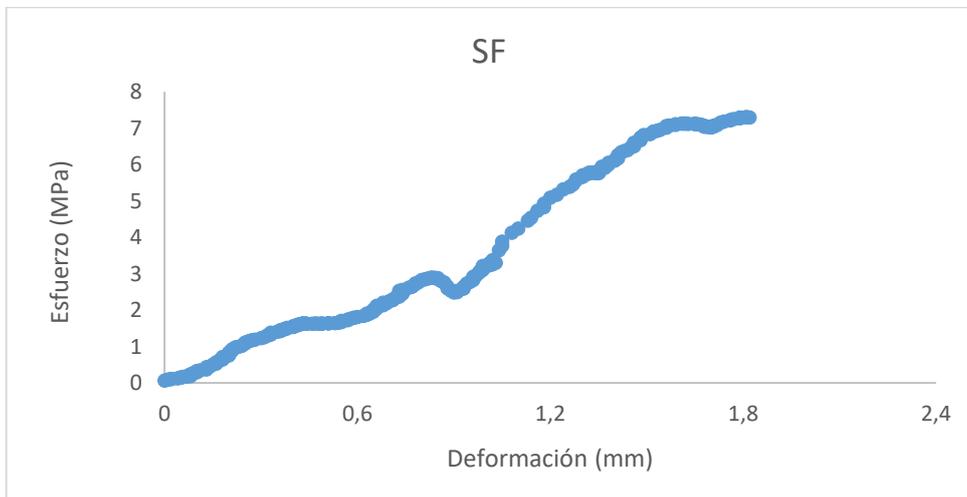


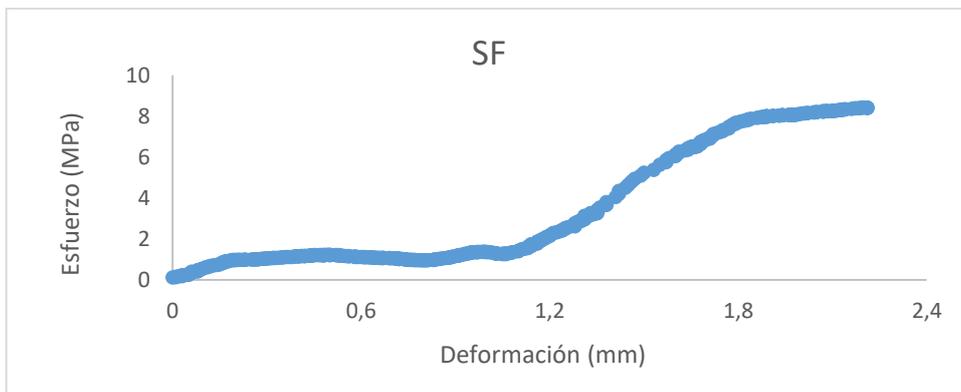
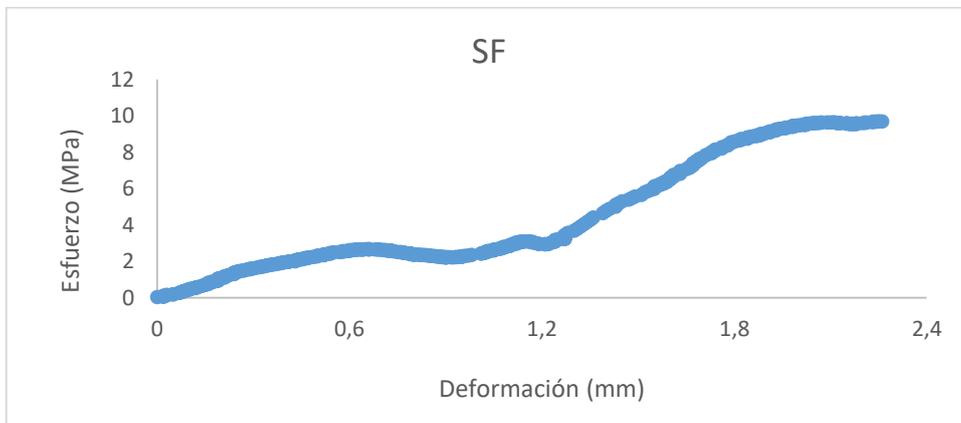
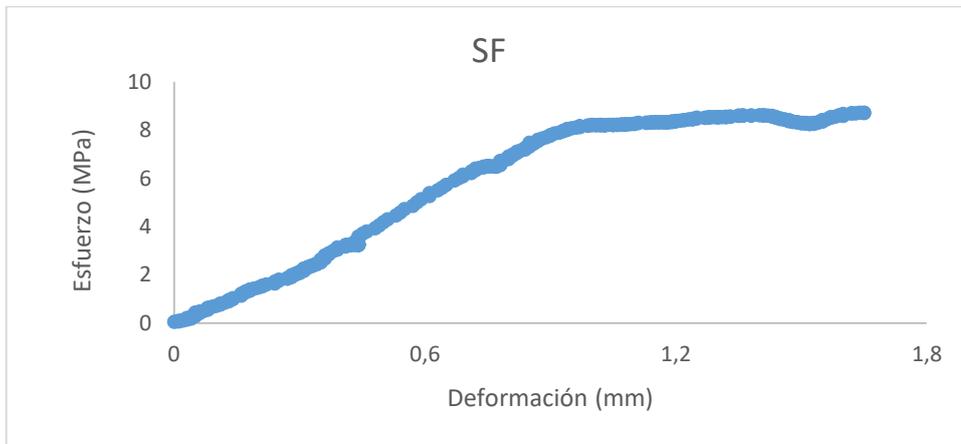
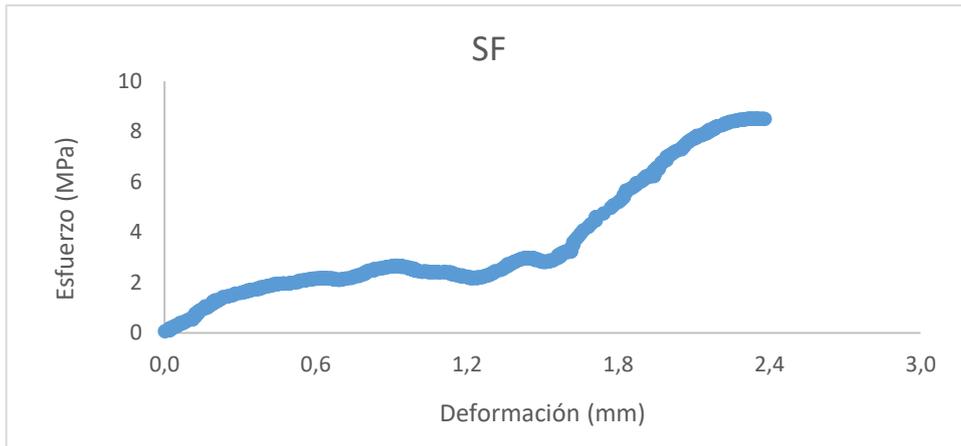


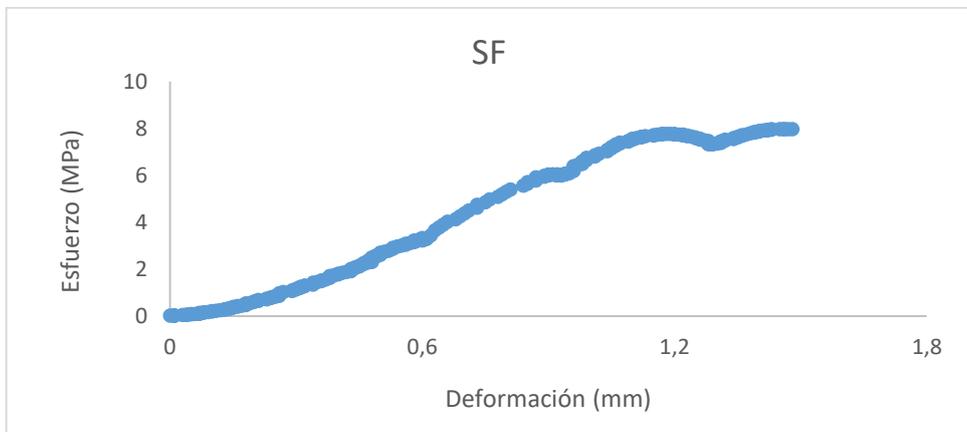
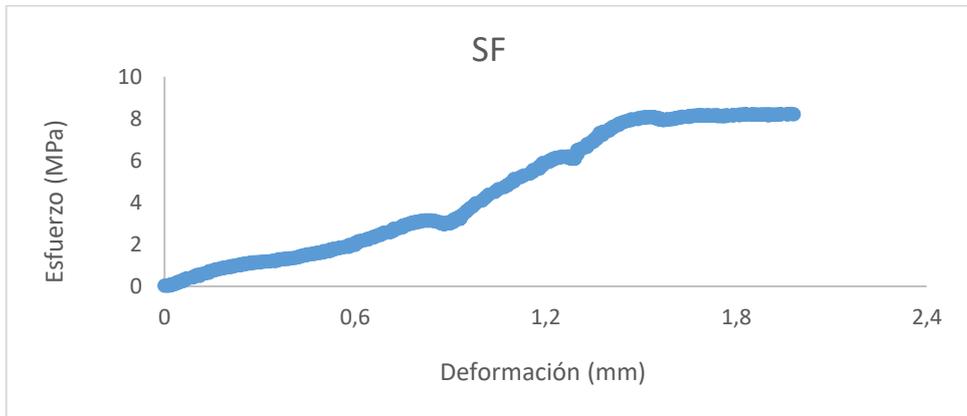
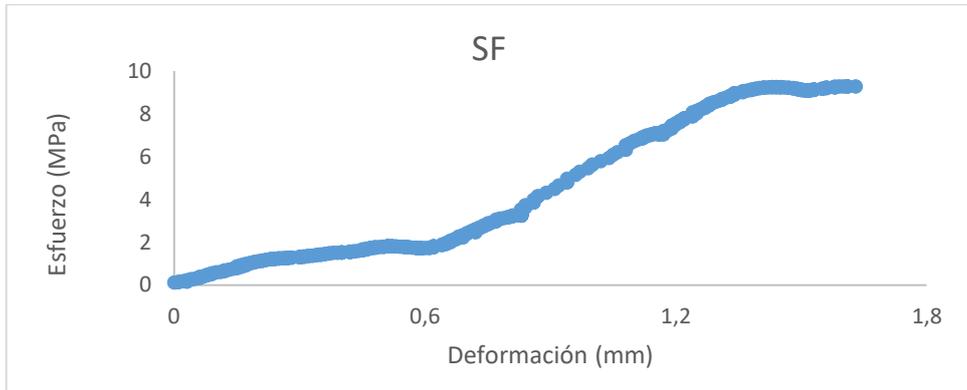
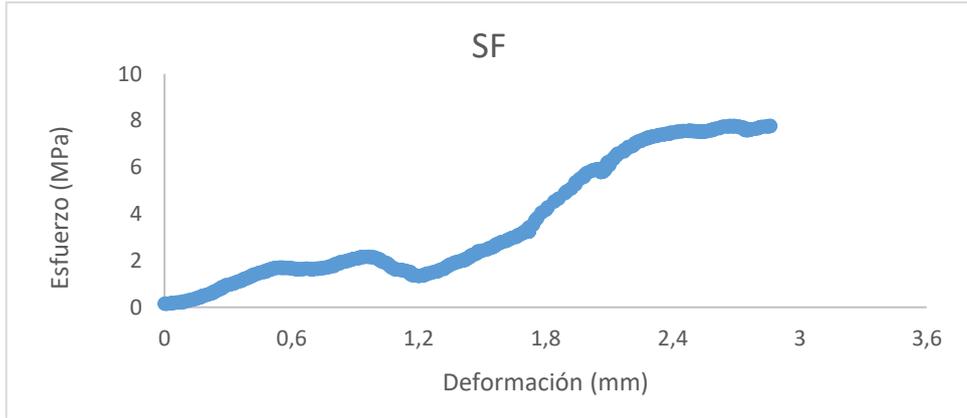




Unión con adhesivo SF

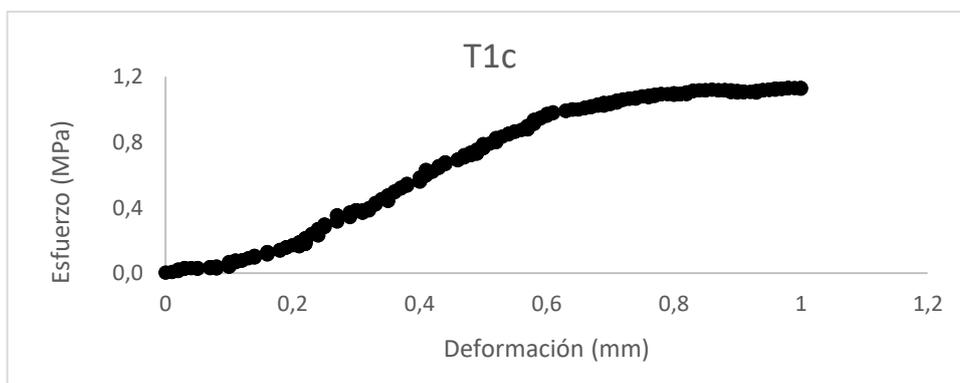
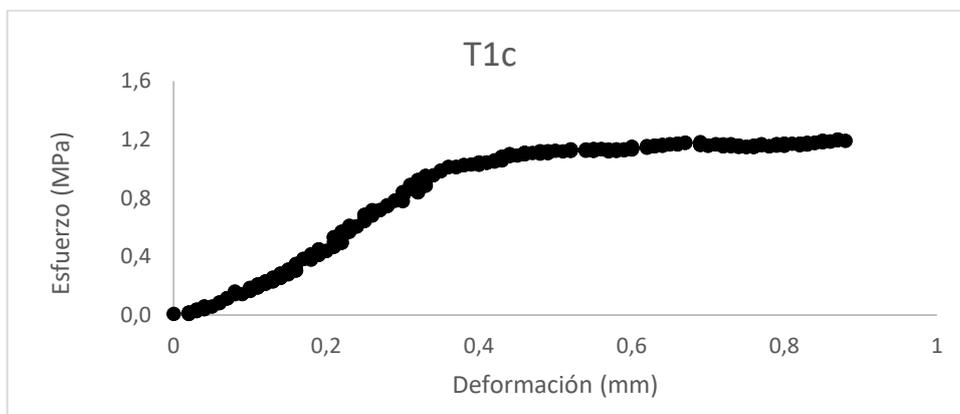
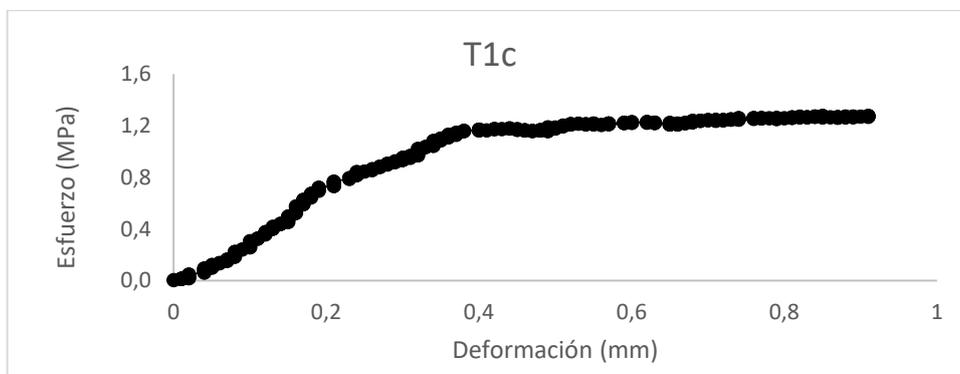
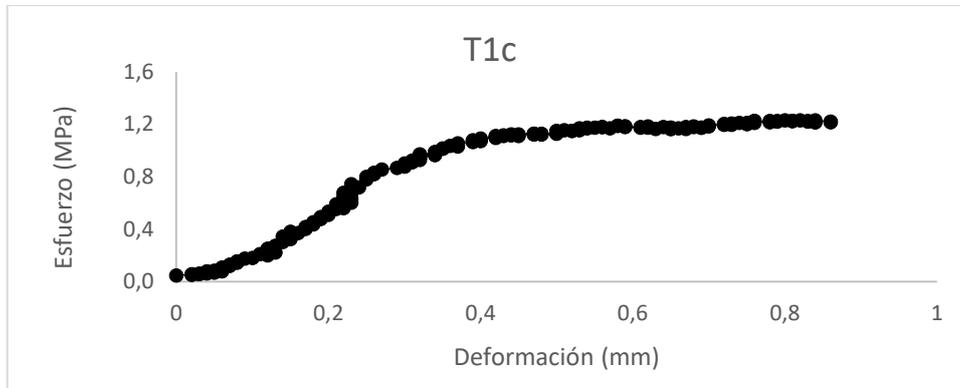


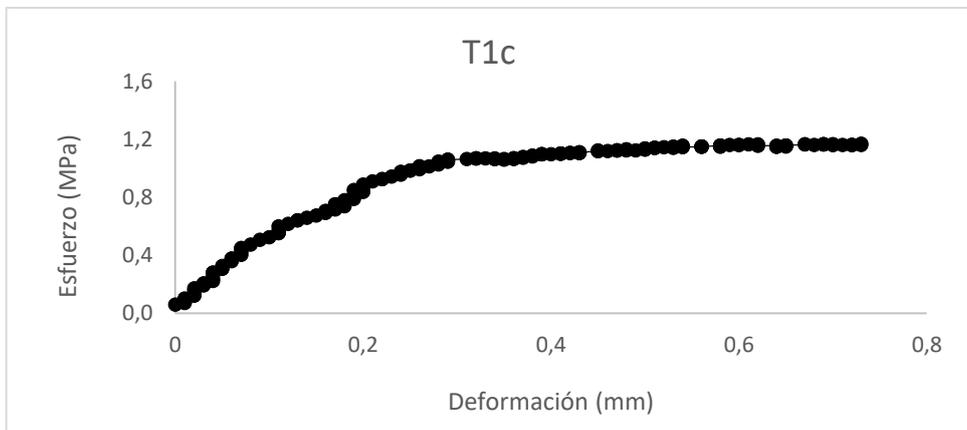
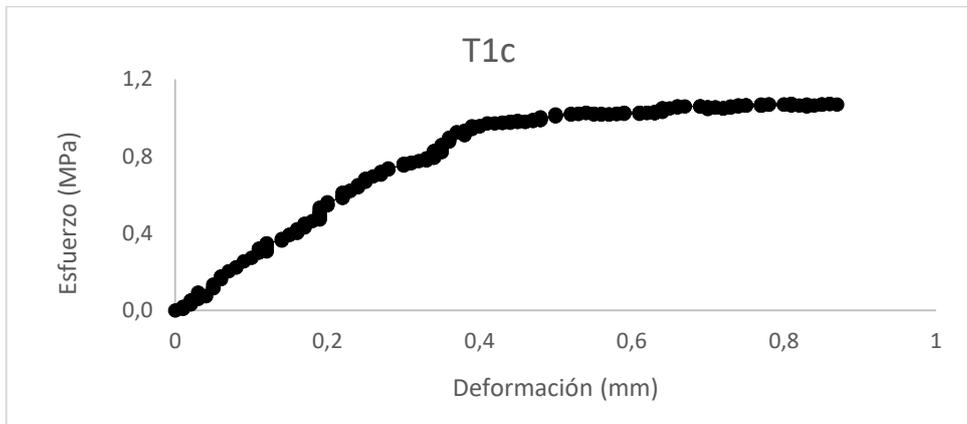
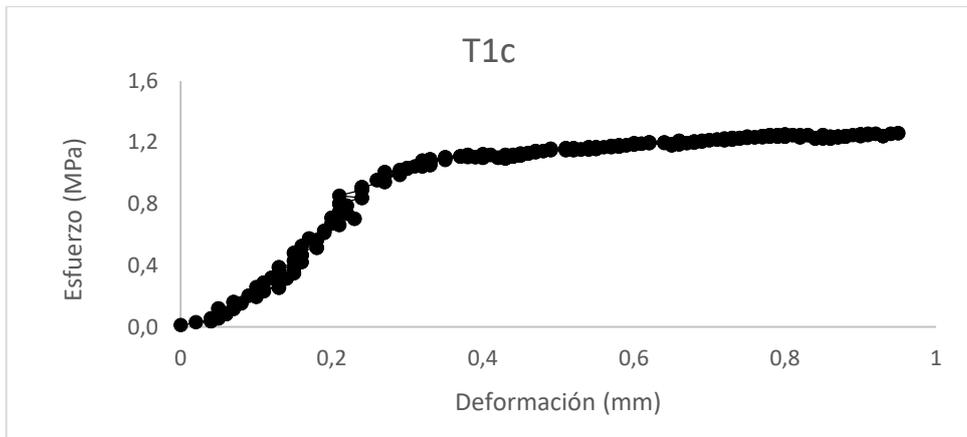
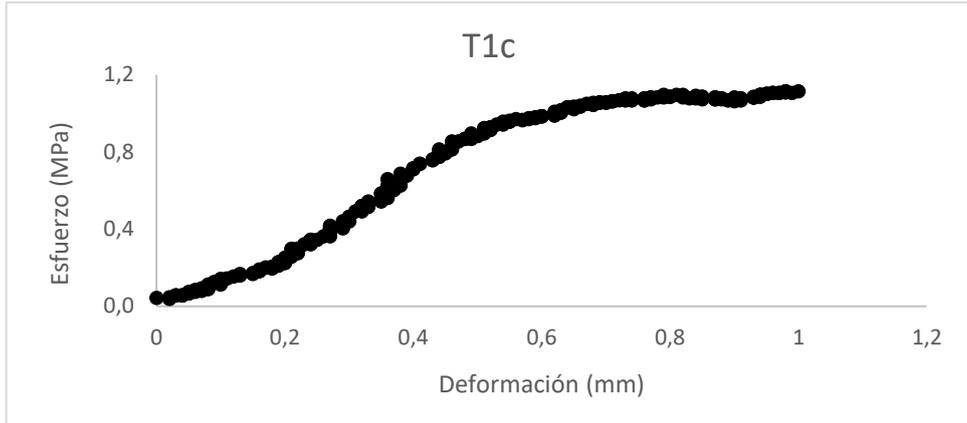


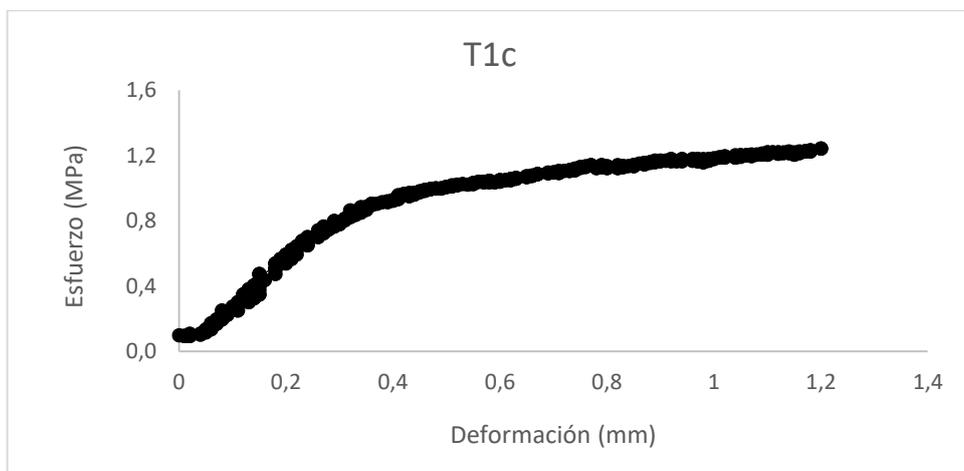
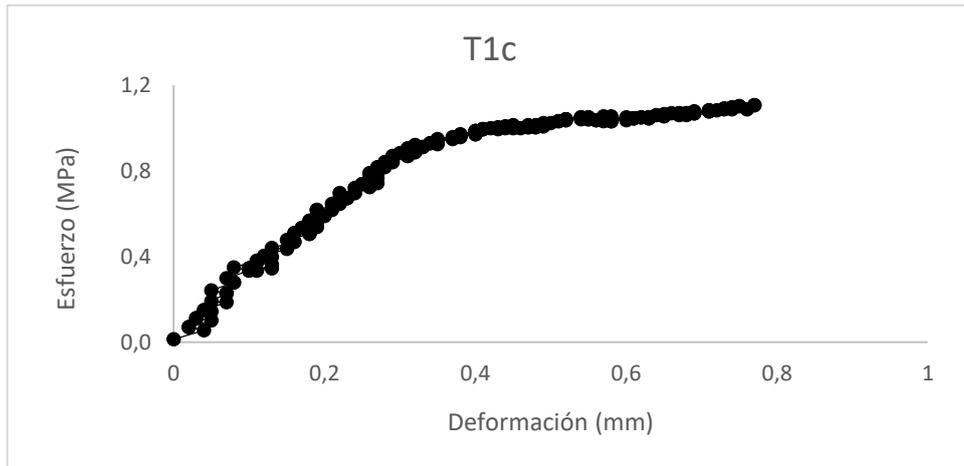


Resultados ensayos tracción

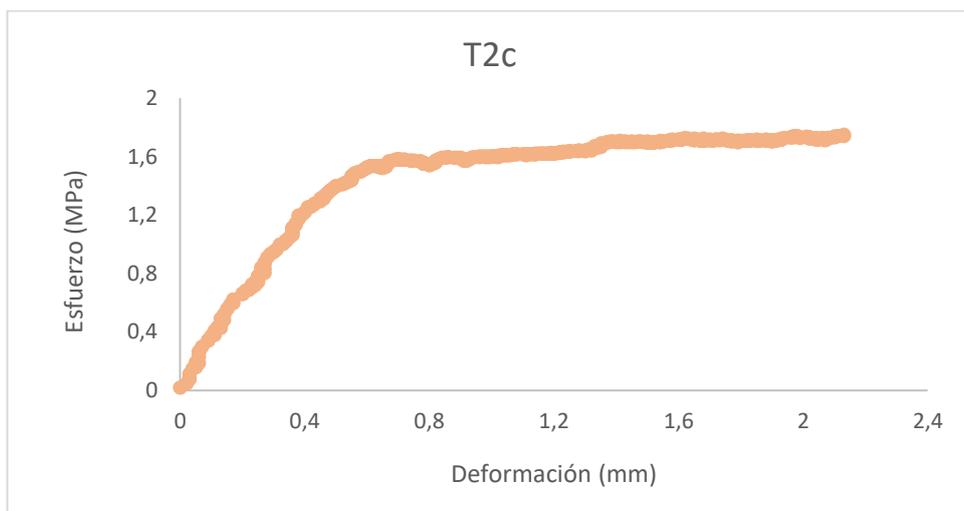
Unión con adhesivo T1c

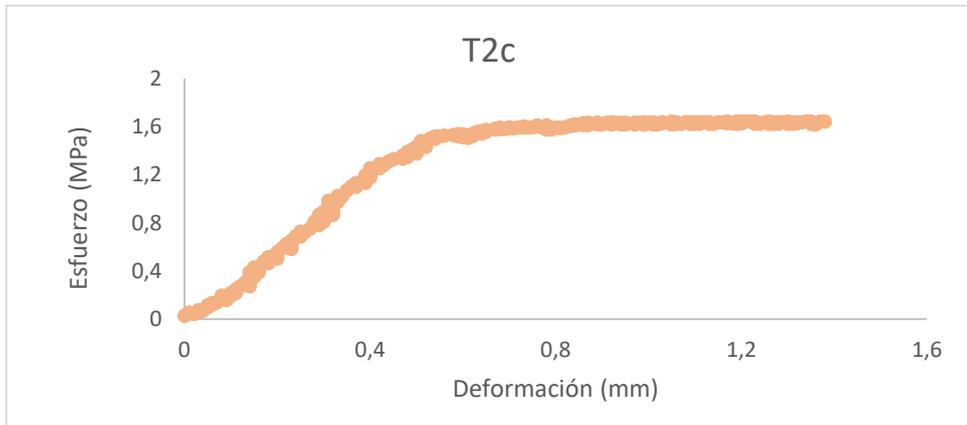
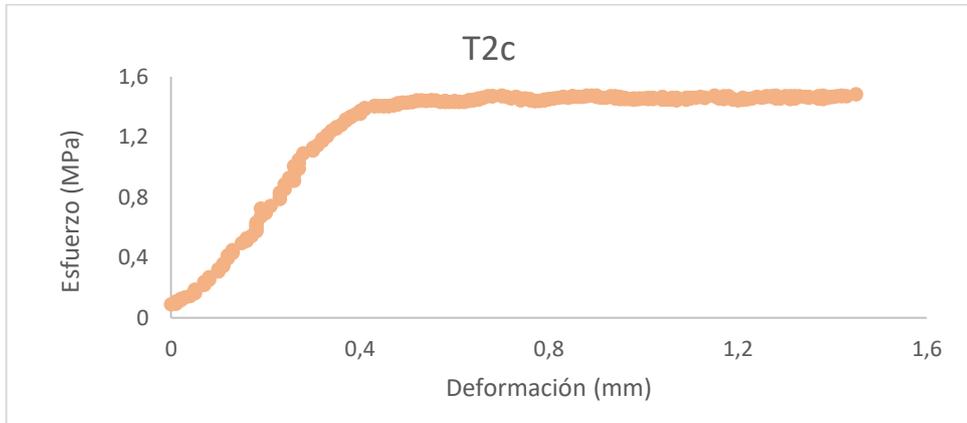
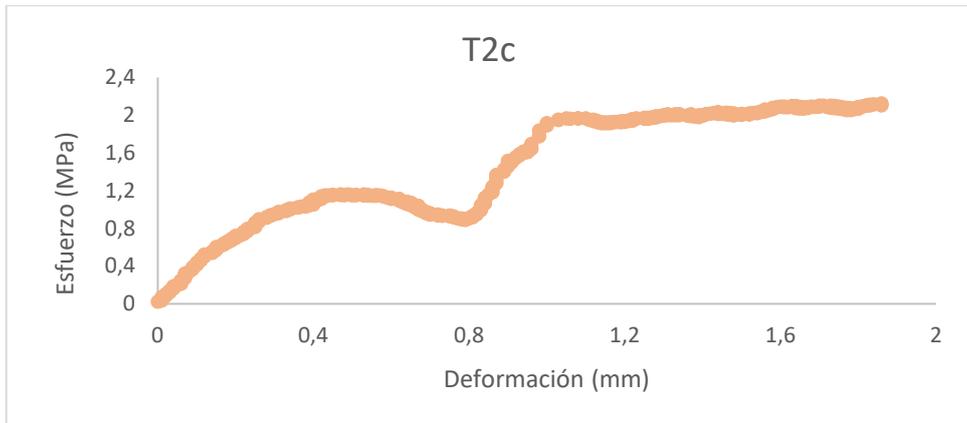
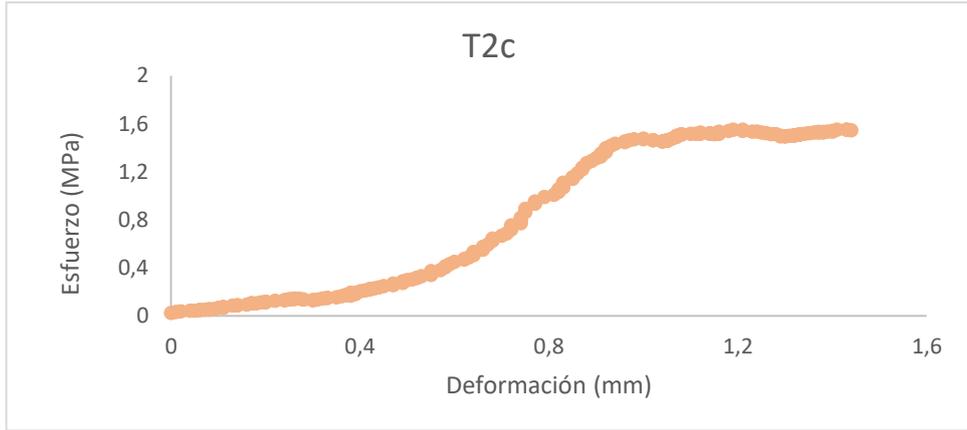


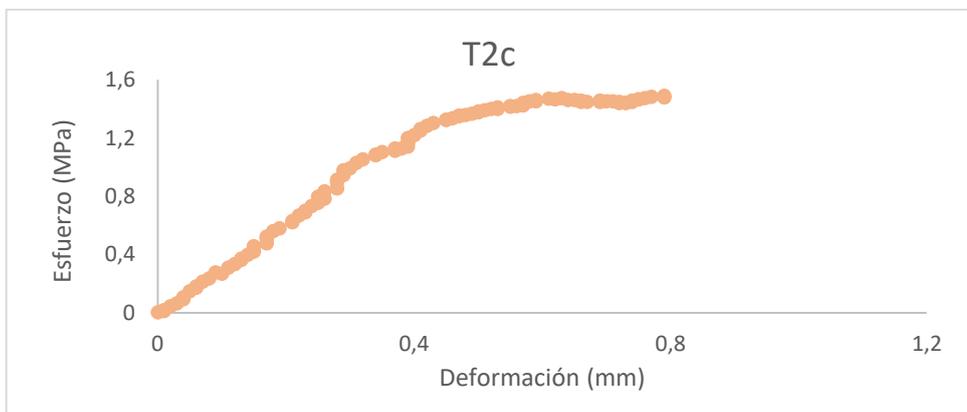
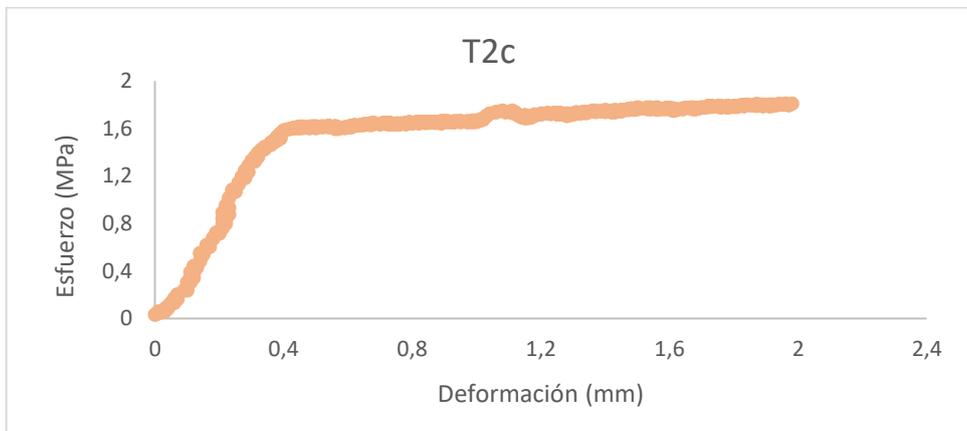
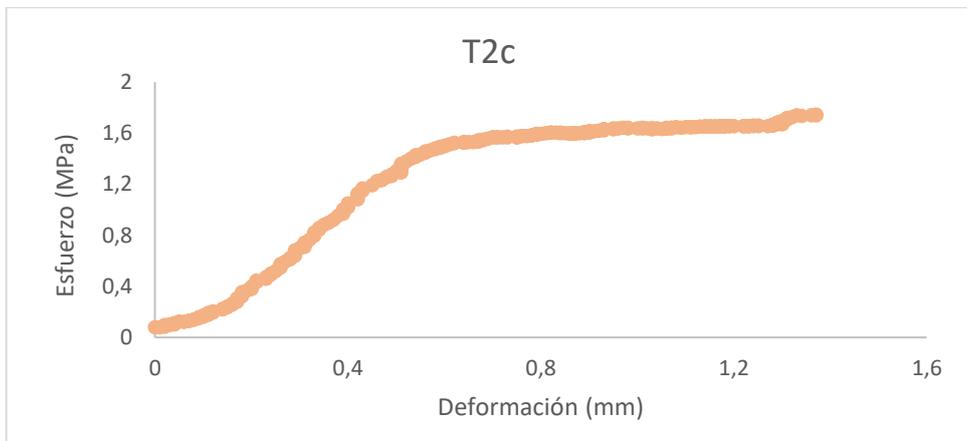
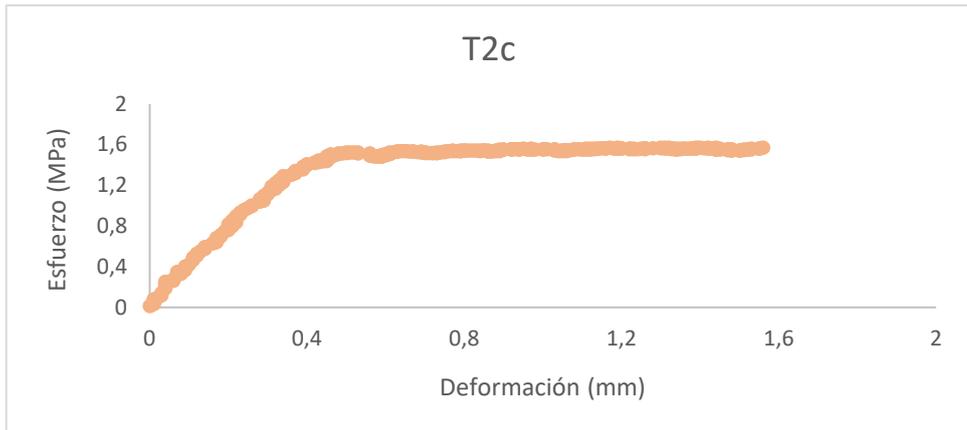


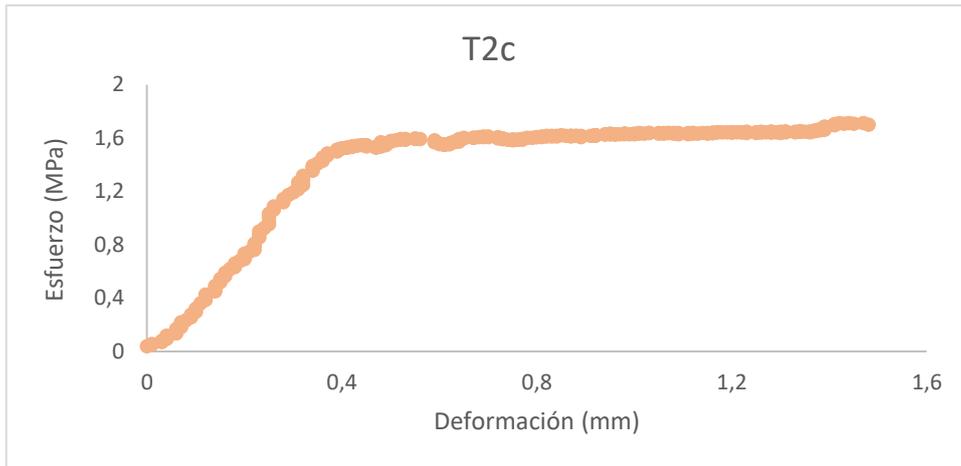


Unión con adhesivo T2c

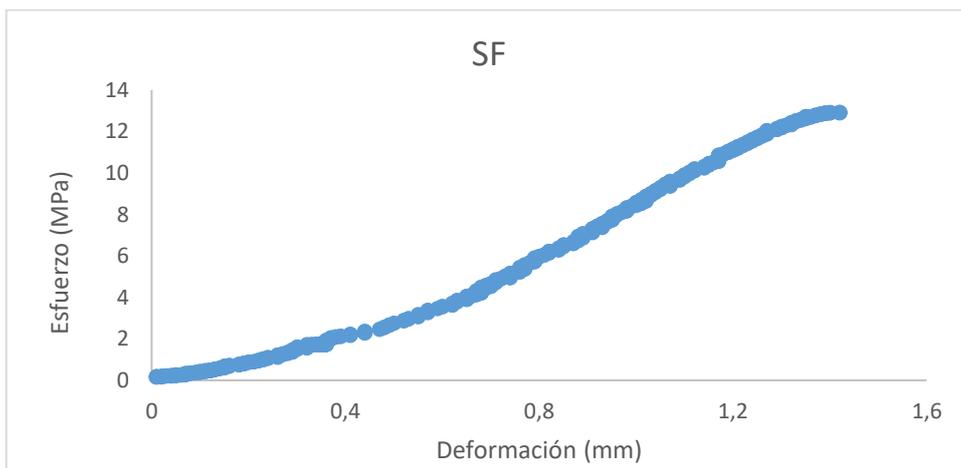
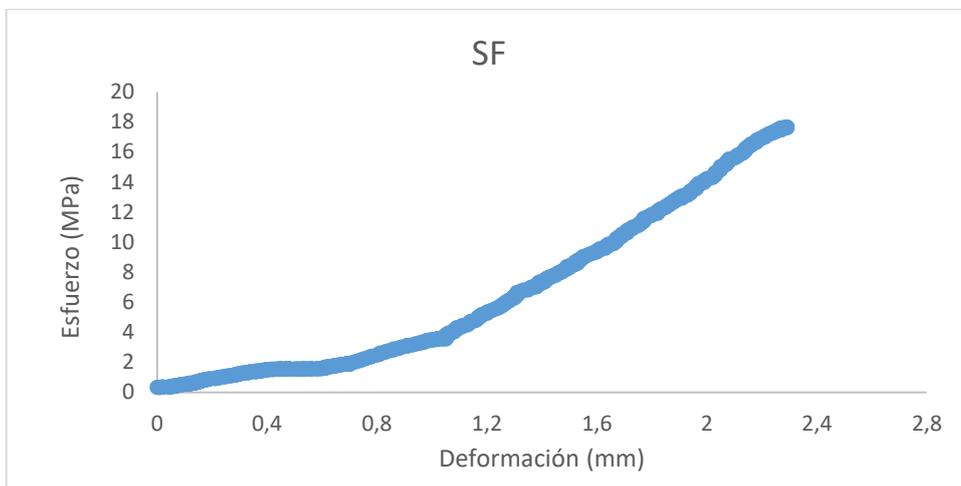


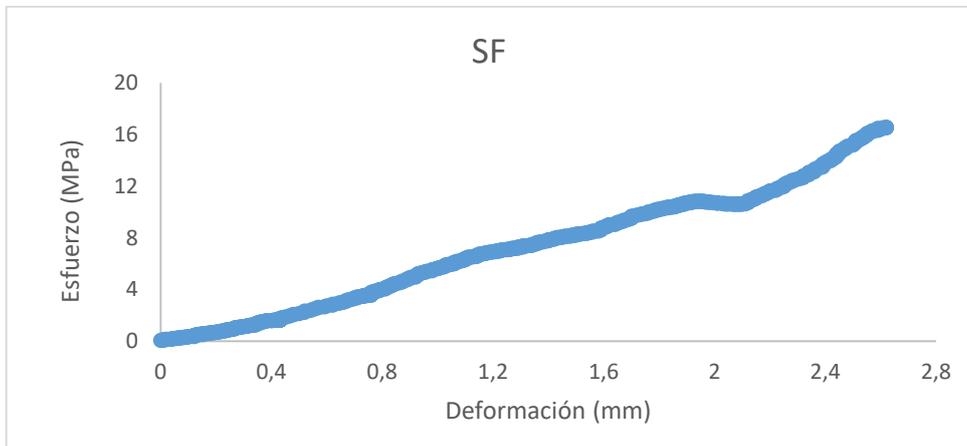
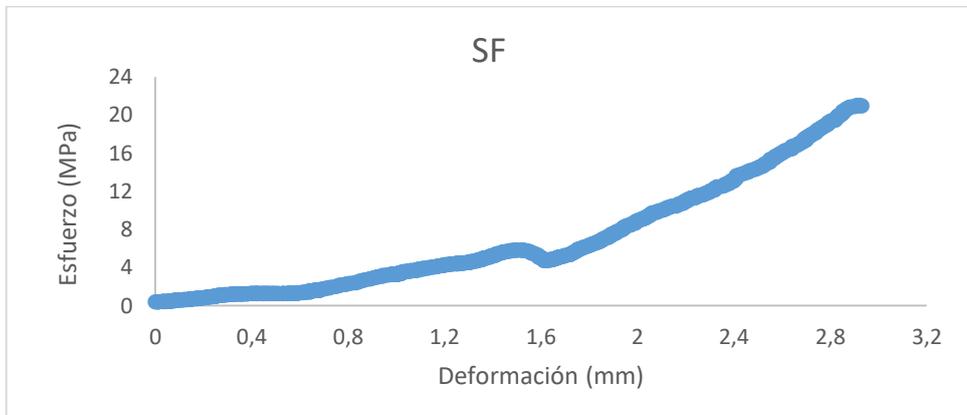
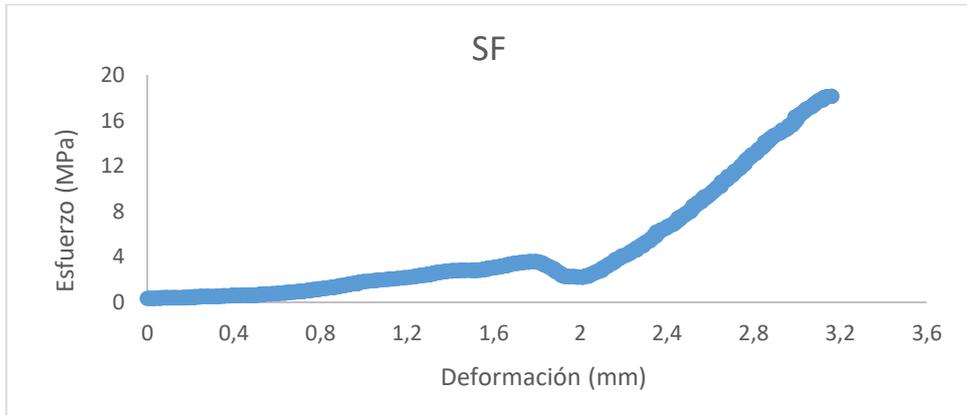
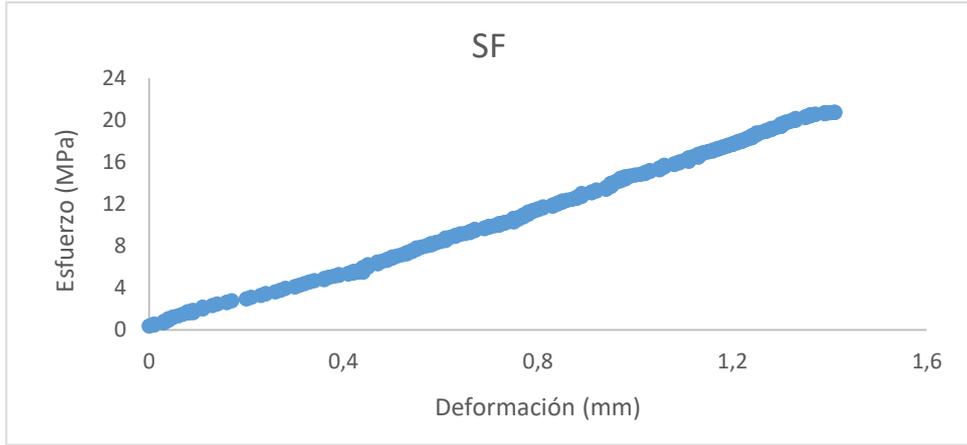


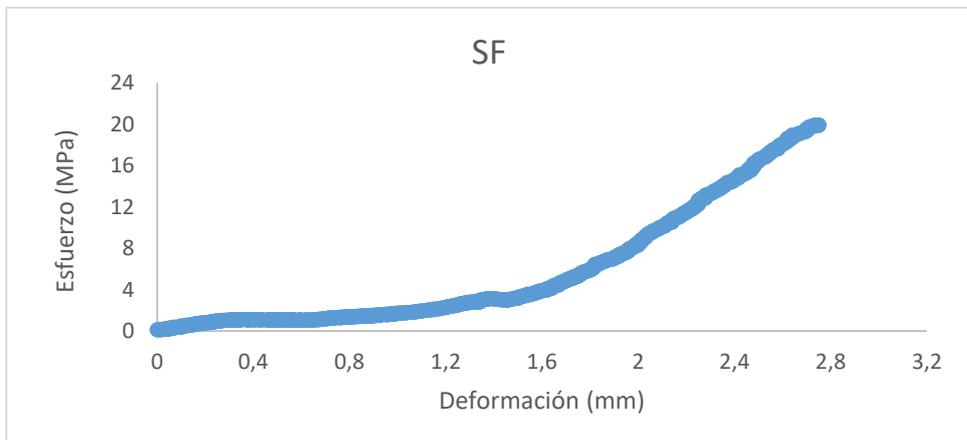
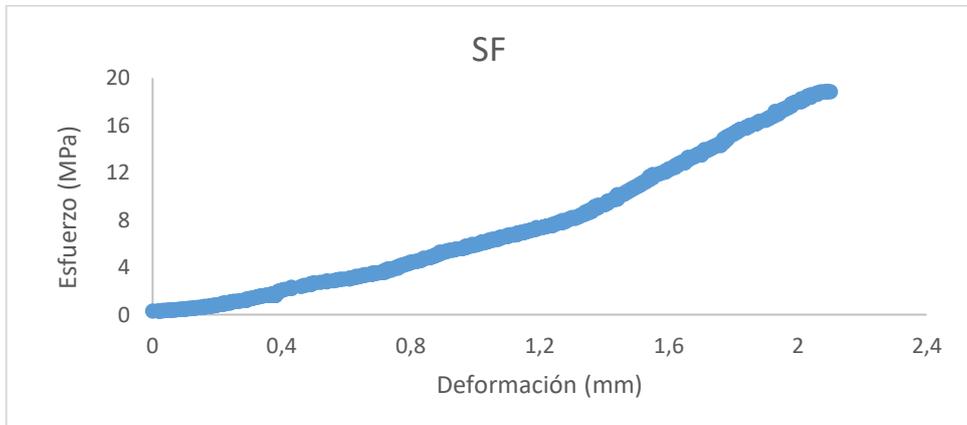
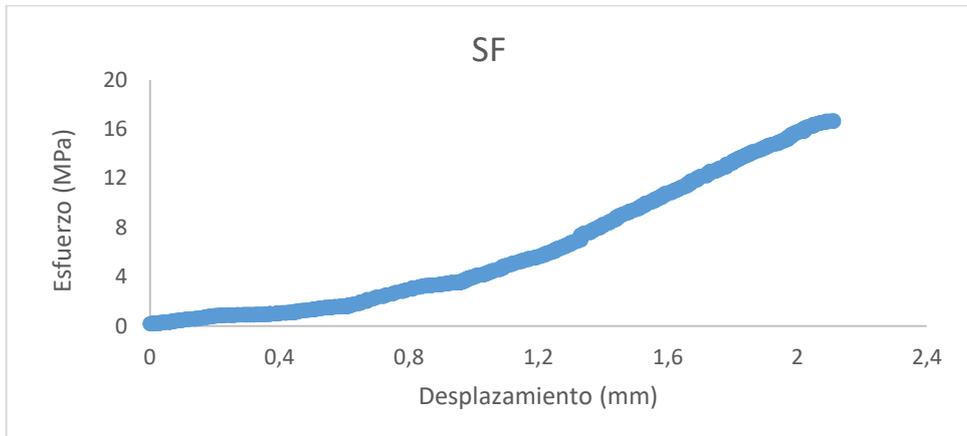
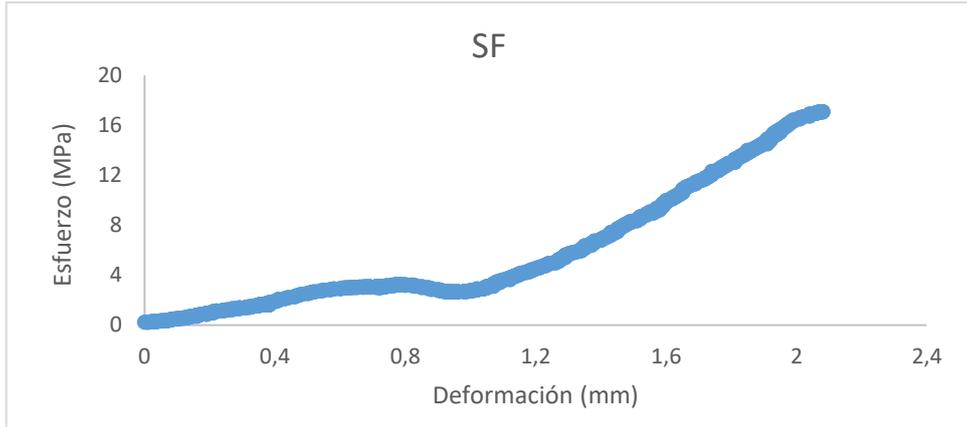




Unión con adhesivo SF







ANEXO 2: ARTÍCULOS PUBLICADOS

Referencia bibliográfica de los artículos publicados:

Díaz-Díaz, A., Sánchez-Silva, B., Tarrío-Saavedra, J., López-Beceiro, J., Gómez-Barreiro, S., Artiaga, R. Evaluation of the Curing of Adhesive Systems by Rheological and Thermal Testing. *J. Vis. Exp.* (161), e61468, doi:10.3791/61468 (2020).

Sánchez-Silva, B., Díaz-Díaz, A., Tarrío-Saavedra, J. et al. Thermal and rheological comparison of adhesives. *J Therm Anal Calorim* 138, 3357–3366 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08882-6>