

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR DE ELCHE

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA



**"ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA
ADHERENCIA DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS"**



TRABAJO FIN DE GRADO

Septiembre - 2021

AUTOR: Carlos González Romera
DIRECTOR/ES: Francisco Javier Simón Portillo
Miguel Sánchez Lozano

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría agradecer a mi familia, ya que sin ellos todo esto no hubiera sido posible. Gracias por haberme apoyado en todo momento con cada una de las decisiones tomadas y, sobre todo, por haber confiado en mí desde el principio.

Quiero agradecer a mis tutores Simón, Óscar y Miguel por todo su apoyo y buenos consejos que me han dado. Gracias por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo con vosotros, con vuestra ayuda y dedicación todo ha sido mucho más fácil y llevadero.

También agradecer al Centro de Innovación Tecnológica (INESCOP) por la confianza que han depositado en mí al poder realizar prácticas en sus instalaciones y utilizar sus equipos para llevar a cabo la investigación. Gracias a todo el departamento de Física y Adhesivos, pero especialmente al departamento de Adhesivos: Elena, Rosa, Pilar, Mari Ángeles, Saray, Henoc, Carlos y Maira por hacerme sentir siempre como uno más en el equipo de trabajo. Quiero dar las gracias a Rosa y especialmente a Carlos, por haberme ayudado y ser mi mayor apoyo durante todo el transcurso de este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1.INTRODUCCIÓN	17
1.1. Preámbulo.....	17
1.2. Generalidades	18
1.3. Antecedentes	19
1.4. Resumen y objetivos.....	24
2.UNIONES ADHESIVAS.....	28
2.1. Historia y evolución de las uniones adhesivas	28
2.2. Ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas	31
2.3. Clasificación de los adhesivos estructurales	35
2.4. La unión adhesiva y sus mecanismos de unión.....	41
2.5. Teorías de la adhesión	44
2.6. Diseño de uniones adhesivas	48
2.6.1. Tipos de sollicitaciones	49
2.6.2. Tipo de configuraciones típicas	51
2.6.3. Modos de fallo	57
2.7. Aplicaciones de uniones adhesivas estructurales	58
3.TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	61
3.1. Tipos de superficies	62
3.2. Objetivos de los tratamientos superficiales	63
3.3. Clasificación de los tipos de tratamientos superficiales	64
3.3.1. Limpieza superficial con disolventes.....	65
3.3.2. Tratamientos Mecánicos	67
3.3.3. Tratamientos Químicos	69
3.3.4. Tratamiento a la llama	70
3.3.5. Tratamientos con plasma frío	70
3.3.5.1. Tecnologías de plasma frío.....	71
3.3.5.1.1. Descarga Corona	72



ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

3.3.5.1.2. DBD.....	73
3.3.5.1.3. Plasma a baja presión (descarga luminiscente)	73
3.3.5.1.4. Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)	74
3.3.5.2. Tecnología del chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ).....	76
4. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL.....	81
4.1. Materiales empleados como sustratos	81
4.1.1. Aluminio AW-5754.....	81
4.1.2. Poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV)	82
4.2 Adhesivo.....	83
4.2.1. Polímero Silano modificado.....	83
4.3. Aplicación de tratamientos superficiales	84
4.3.1. Tratamiento Mecánico: Chorreado de arena	85
4.3.2. Tratamiento Químico: Imprimación	86
4.3.3. Plasma con plasma frío: Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)	87
4.4. Caracterización de las superficies de los materiales.....	92
4.4.1. Ángulo de contacto y energía superficial libre.....	93
4.4.2. Microscopio de barrido (SEM).....	102
4.4.3. Rugosímetro	103
4.5. Ensayos para la evaluación mecánica de la unión adhesiva	104
4.5.1. Ensayo de cizalladura	105
4.5.1.1. Fabricación de las probetas.....	106
4.5.1.1.1. Preparación y corte de los sustratos.....	106
4.5.1.1.2. Preparación de las superficies de los sustratos.....	107
4.5.1.1.3. Unión de los sustratos.....	108
4.5.1.2. Máquina de ensayos universal	111
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	115
5.1. Selección de las condiciones óptimas del tratamiento con chorro de plasma a presión atmosférica	115
5.2. Resultados microscopio de barrido (SEM) y rugosímetro	133



ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

5.3. Resultados y discusión de los ángulos de contacto y energía superficial libre producidos por los distintos tratamientos superficiales	140
5.4. Resultados y discusión de los ensayos de cizalla. Análisis de posibles correlaciones con la caracterización previa de las superficies	147
6. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN.....	153
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	159



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Posicionamiento de los adhesivos frente a otros métodos de unión	17
Figura 2. Acuerdo ambiental internacional que logró la ratificación universal para proteger la capa de ozono de la tierra	18
Figura 3. Aplicación chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)	19
Figura 4. Estados de la materia.....	20
Figura 5. Especies reactivas del plasma.....	21
Figura 6. Distintos tipos de plasma clasificados por los valores de dos de sus magnitudes más características: el número de electrones por centímetro cúbico y la energía electrónica media	23
Figura 7. Distribución de tensiones en los principales métodos de unión.....	33
Figura 8. Distribución de la tensión a lo largo de la superposición de la unión para un adhesivo rígido y flexible	36
Figura 8. Esquema básico de una unión adhesiva	41
Figura 9. Diferenciación entre las fuerzas de adhesión y cohesión.....	42
Figura 10. Esquema de una unión adhesiva metal-metal. a) Capa adhesivo entre dos adherentes, B) Analogía entre las distintas zonas de una unión adhesiva y los eslabones de una cadena	43
Figura 11. Factores que intervienen en la producción de una junta efectiva	43
Figura 12. Modelo de adhesión mecánica.....	44
Figura 13. Ejemplos de (a) buena y (b) mala mojabilidad por un adhesivo que se extiende sobre una superficie	45
Figura 14. Modelo de adhesión por difusión.....	45
Figura 15. Teoría de adhesión electrostática	46
Figura 16. Teoría de la adsorción termodinámica o mojabilidad	47
Figura 17. Teoría de la quimisorción.....	47

Figura 18. Modelo de la capa límite débil, 7 clases diferentes: 1) poros, 2) y 3) impurezas en la interfase, de 4) a 7) reacciones entre los sustratos y el medio.....	48
Figura 19. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de compresión.....	49
Figura 20. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de tracción.....	49
Figura 21. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de cizalladura.....	50
Figura 22. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de pelado.....	50
Figura 23. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de clivaje o desgarro.....	50
Figura 24. Configuraciones típicas para sustratos planos.....	52
Figura 25. Uniones adhesivas a tope.....	52
Figura 26. Uniones adhesivas tubulares.....	53
Figura 27. Aumento del espesor en el borde de la unión.....	54
Figura 28. Biselado.....	54
Figura 29. Uniones adhesivas a solape.....	55
Figura 30. Uniones adhesivas en T y en esquina.....	56
Figura 31. Ejemplos de diseños óptimos en uniones adhesivas.....	56
Figura 32. Modos de fallo de las uniones adhesivas.....	58
Figura 33. Aplicaciones con adhesivos estructurales.....	59
Figura 34. Posibles capas superficiales en un metal.....	62
Figura 35. Posibles capas superficiales en un polímero.....	63
Figura 36. Aplicación gráfica de la limpieza superficial con disolventes.....	66
Figura 37. Limpieza superficial con baño de ultrasonidos.....	66
Figura 38. Limpieza de superficie mediante frotado con disolvente.....	67

Figura 39. Algunos tipos de tratamientos mecánicos: a) estropajo de aluminio, 2) granallado y 3) chorreado	69
Figura 40. Funcionamiento de un sistema de descarga corona	72
Figura 41. Funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica	73
Figura 42. Funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión	74
Figura 43. Funcionamiento de un sistema de chorro de plasma atmosférico (APPJ)	75
Figura 44. Posibles modificaciones que ocurren en la superficie del material durante el tratamiento con chorro de plasma atmosférico.....	77
Figura 45. Codificación internacional de las aleaciones de aluminio.....	81
Figura 46. Salchicha de 570 ml y pistola mecánica para aplicación del adhesivo	84
Figura 47. Diversos tratamientos superficiales aplicados a los materiales utilizados en este estudio	85
Figura 48. Máquina de chorreado de arena utilizada en este estudio	86
Figura 49. Sistema de chorro de plasma atmosférico Diener PlasmaBeam.....	87
Figura 50. Partes que componen el chorro el sistema de chorro de plasma a presión atmosférica.....	90
Figura 51. Mesa de trabajo y brazo robótico colaborativo facilitado por INESCOP	91
Figura 52. Líneas de trayectoria y aplicación del plasma atmosférico sobre la superficie de AW-5754	92
Figura 53. Técnicas de caracterización aplicadas sobre cada uno de los materiales de estudio	93
Figura 54. Ángulo de contacto de un líquido sobre la superficie de un sustrato (fenómeno de mojabilidad).....	95
Figura 55. Clasificación de los materiales en función del ángulo de contacto obtenido con agua	96
Figura 56. Goniómetro utilizado para la obtención de los ángulos de contacto.....	97

Figura 57. Jeringuilla con 4 μ l de agua destilada y deposición de 3 gotas sobre la superficie de una muestra de AW-5754.....	98
Figura 58. Algunos modelos matemáticos para obtener la energía superficial libre de un material	99
Figura 59. Microscopio de barrido (SEM) utilizado en este proyecto.....	103
Figura 60. Rugosímetro utilizado en este proyecto	104
Figura 61. Esquema del sistema para el ensayo a cizalla o cortadura de una unión adhesiva	105
Figura 62. Configuración y dimensiones en mm de las probetas SLJ a estudiar	106
Figura 63. Sustratos de aluminio AW-5754 y PRFV que componen las probetas.....	107
Figura 64. Molde utilizado para realizar la configuración SLJ	109
Figura 65. Pasos realizados para formar la unión adhesiva con configuración SLJ.....	110
Figura 66. Esquema de la configuración SLJ en el molde.....	111
Figura 67. Pletinas de acero adheridas a los sustratos, en este caso de aluminio AW-5754.....	111
Figura 68. Instron 3366 utilizada en este estudio	112
Figura 69. Utillaje y topes para evitar momentos flectores... 113C:\Users\laxur\Desktop\tfg vehiculos\REDACCION FINAL\FINAL V.6.docx - _Toc79604221	113
Figura 70. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 5 mm y sin tratamiento	120
Figura 71. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y sin tratamiento	121
Figura 72. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 15 mm y sin tratamiento	123

Figura 73. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 5 mm y sin tratamiento	124
Figura 74. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y sin tratamiento	125
Figura 75. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 15 mm y sin tratamiento	127
Figura 76. Gráfica comparativa de los valores obtenidos en energía superficial para el aluminio AW-5754 con y sin tratamiento de plasma atmosférico.....	130
Figura 77. Gráfica comparativa de los valores obtenidos en energía superficial para el PRFV con y sin tratamiento de plasma atmosférico.....	132
Figura 78. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio AW-5754 después de la aplicación de diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	142
Figura 79. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después de la aplicación de diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	143
Figura 80. Gráfica comparativa de la variación de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-5754 con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	145
Figura 81. Gráfica comparativa de la variación de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del PRFV con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento	145
Figura 82. Gráfica comparativa con la correlación entre ángulos de contacto y tensión de cizalla para diferentes tratamientos superficiales en sustratos de aluminio AW-5754	145
Figura 83. Gráfica comparativa con la correlación entre ángulos de contacto y tensión de cizalla para diferentes tratamientos superficiales en sustratos de PRFV	145

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Fechas aproximadas de la disponibilidad comercial de adhesivos estructurales	31
Tabla 2. Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma frío	71
Tabla 3. Resumen comparativo de las principales características de las distintas tecnologías de plasma frío	76
Tabla 4. Propiedades físicas, propiedades mecánicas y composición química	82
Tabla 5. Propiedades características del poliéster reforzado con fibra de vidrio	83
Tabla 6. Datos técnicos del adhesivo de silano modificado Teroson MS 939	84
Tabla 7. Datos característicos de la imprimación Sika primer-207	87
Tabla 8. Datos técnicos del sistema de chorro de plasma a presión atmosférica	89
Tabla 9. Parámetros de trabajo utilizado con la tecnología del chorro de plasma a presión atmosférica	91
Tabla 10. Componente polar, dispersiva y energía superficial total del agua destilada y DIM	98
Tabla 11. Tratamientos aplicados a los sustratos de las probetas SLJ y su designación	108
Tabla 12. Ángulos de contacto con agua destilada y DIM en aluminio AW-5754	115
Tabla 13. Ángulos de contacto en poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV)	115
Tabla 14. Ángulos de contacto en adhesivo de silano modificado Terostat 9220	116
Tabla 15. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 5 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento	117
Tabla 16. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 10 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento	117

Tabla 17. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 15 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento.....	118
Tabla 18. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 5 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento.....	118
Tabla 19. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 10 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento.....	119
Tabla 20. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 15 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento.....	119
Tabla 21. Valores de las energías superficiales y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-5754 con y sin tratamiento de plasma atmosférico.....	129
Tabla 22. Valores de las energías superficiales y sus componentes polares y apolares del PRFV con y sin tratamiento de plasma atmosférico.....	131
Tabla 23. Valor de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del adhesivo de silano modificado Teroson MS 939.....	133
Tabla 24. Datos de rugosidad máxima y promedio acompañado de una imagen SEM para los distintos tratamientos de plasma atmosférico y sin tratamiento.....	136
Tabla 25. Datos de rugosidad máxima y promedio acompañado de una imagen SEM para los distintos tratamientos de plasma atmosférico y sin tratamiento.....	139
Tabla 26. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con diversos tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	140
Tabla 27. Ángulos de contacto para el PRFV con diversos tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	141
Tabla 28. Valores de las energías superficiales libres y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-554 con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento.....	144

Tabla 29. Valores de las energías superficiales libres y sus componentes polares y apolares del PRFV con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento	144
Tabla 30. Comparación de fuerza de cizalla, tensión de cizalla y modos de fallo entre probetas de SLJ con diferentes tratamientos superficiales en sustratos de aluminio AW-5754.....	145
Tabla 31. Comparación de fuerza de cizalla, tensión de cizalla y modos de fallo entre probetas de SLJ con diferentes tratamientos superficiales en sustratos de PRFV	145





ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE
ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

1.1. Preámbulo

Los adhesivos forman parte integrante de nuestra época, recurriéndose a su uso en multitudes de campos y aplicaciones, que abarcan desde sencillos trabajos domésticos, hasta complejas aplicaciones en sectores industriales considerados como vanguardistas.

La industria aeronáutica introduce, por los años 40, el concepto de adhesivo como elemento de unión estructural, haciendo posibles proyectos de difícil ejecución con métodos tradicionales de unión (tornillos, remaches, soldadura,). A partir de ese momento, los adhesivos como método de unión/sellado empiezan a competir con otros métodos de unión en el mundo industrial, como a continuación se muestra:



Figura 1. Posicionamiento de los adhesivos frente a otros métodos de unión

Cabe destacar que el sector de los adhesivos está en pleno crecimiento y su desarrollo será muy importante en los próximos años, dado que ofrece rendimientos similares y en ocasiones superiores a los de otras soluciones para el ensamblaje y el sellado con importantes ventajas en cuanto al ahorro en peso y tiempo, que se traduce en menores costes y mayor productividad.

1.2. Generalidades

Generalmente, las uniones son consideradas como operaciones secundarias. Pero estas operaciones de unión y ensamblaje suponen hasta un 50% de los costes totales de fabricación, siendo el otro 50% los costes de materiales y fabricación. Por ello es importante su investigación y optimización para el ahorro en tiempos y costes.

Con frecuencia los fabricantes utilizan materiales de sustrato y agentes de unión que no presentan buena adhesión o afinidad entre ellos produciendo fallas de productos, desperdicios, defectos, reclamaciones y devoluciones de clientes. Afortunadamente, existen algunas medidas que pueden implementarse para resolver el problema de la mala adhesión como son la utilización de diferentes tratamientos superficiales, con el fin de incrementar la afinidad de los adhesivos con la superficie del sustrato.

Los tratamientos superficiales tradicionales que se suelen usar son la limpieza con disolventes, tratamientos físicos y químicos. Aunque con la aplicación de estos tratamientos se cumplen con los requisitos mínimos de calidad, en algunos de ellos se hace necesario el uso de productos químicos que propician la emisión de compuestos orgánicos volátiles que suponen un riesgo tanto para la salud de los trabajadores como para el medio ambiente.

Durante los últimos siglos, la gran industria ha mostrado poco o ningún interés por el cuidado por la calidad ambiental y la calidad de la salud de los trabajadores, tendencia que ha cambiado drásticamente en las últimas décadas. De hecho, la eliminación y sustitución de las sustancias químicas peligrosas presentes en la industria y en los artículos que produce se está convirtiendo en la piedra angular de la legislación y los programas dirigidos a la protección de la salud de los trabajadores y el medio ambiente en los países económica y socialmente más desarrollados. Un ejemplo de donde se trata esta actuación activa pueden ser el protocolo de Montreal [25].



Figura 2. Acuerdo ambiental internacional que logró la ratificación universal para proteger la capa de ozono de la tierra

Por tanto, en los últimos años, el uso de algunos métodos basados en el uso de una descarga eléctrica sobre un gas (tratamientos con plasma frío)[1] se han consolidado como tratamientos superficiales ya que alcanzan de modo efectivo muchas de las funciones logradas por otros métodos, con la enorme ventaja de apenas producir residuos tóxicos (eficiencia ambiental) que podrían contribuir a los problemas de contaminación ya existentes (lluvia ácida, efecto invernadero, óxidos de nitrógeno, etc.), con lo que conlleva una reducción en el gasto de tiempo y costo de los procesos industriales debido a lo caro que suele ser la gestión de esos residuos y el peligro que conlleva su manipulación.

Dentro de estas alternativas que presentan los tratamientos con plasma frío, nos centramos concretamente en este estudio en la tecnología chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ).



Figura 3. Aplicación chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

1.3. Antecedentes

Todos conocemos los tres estados de la materia típicos, sólido, líquido y gaseoso, pero añadiendo energía a un gas se ionizará parcial o totalmente, esto es,

arrancaremos electrones de los átomos o moléculas que lo constituyen. De esta forma alcanzamos el cuarto estado de la materia, el plasma, que fue postulado por William Crookes en 1879 y fue acuñado por primera vez en un texto científico por Irving Langmuir en 1920. El plasma está constituido por electrones libres, átomos y moléculas (partículas eléctricamente neutras) e iones (dotados de carga positiva y negativa). A escala macroscópica los plasmas son eléctricamente neutros, ya que el número de cargas positivas y negativas es similar, pero tienen la peculiaridad de conducir la electricidad



El plasma forma el estado de agregación más abundante en la naturaleza. De hecho, la mayor parte de la materia en el universo visible se encuentra en estado de plasma (99%). Algunos ejemplos producidos artificialmente como tubos fluorescentes (iluminación bajo consumo), el interior de reactor de fusión o la materia generada de la propulsión de cohetes. Y otros presentes en la naturaleza y espacio, como fuego, rayos, aurora boreal, viento solar o nebulosas intergalácticas [26].

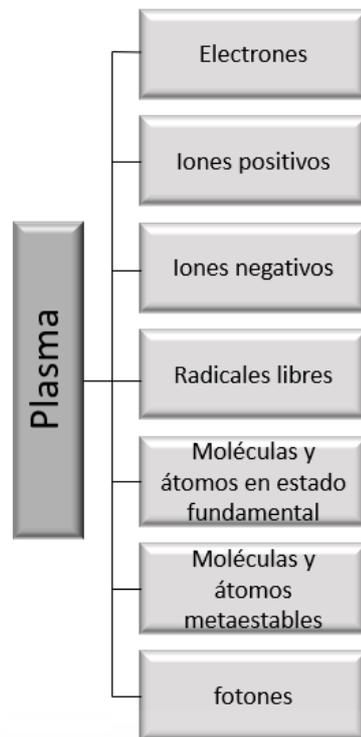


Figura 5. Especies reactivas del plasma

Clasificar la diversidad de los tipos de plasma [3] que existen en la naturaleza o que se pueden generar de forma artificial no es fácil, ya que resulta complicado escoger parámetros aislados que nos sirvan de criterio para establecer las diferencias.

Principalmente, el plasma se clasifica atendiendo a dos características principales: la densidad de electrones y la temperatura. La primera, se basa en la cantidad de electrones (y de iones positivos) que hay en un centímetro cúbico del plasma, determinando el grado de ionización del gas y la segunda atendiendo al equilibrio térmico, es decir, si la temperatura de las partículas que lo componen tiene la misma temperatura o no. Los plasmas se pueden clasificar en:

- ▶ Plasmas alta temperatura o fusión. Creados por el calentamiento de un gas hasta que los electrones tienen energía suficiente para liberarse de los átomos y la ionización del gas es completa. La temperatura de los electrones y las especies pesadas (iones y partículas neutras) es la misma, están en equilibrio térmico, y rondan sobre los millones de grados ($10^7 - 10^9$) °C. Este tipo de plasma es el

que se asocia a la astronomía o astrofísica y a los generados experimentalmente en los dispositivos de fusión nuclear. Se consigue con altas temperaturas y tienen un alto grado de densidad de electrones, incluso cercanos al 100% de ionización. Y las especies activas (electrones, iones y neutrones) se encuentran en un estado de equilibrio termal, un ejemplo de ello es el Sol.

$$\text{Densidad electrónica } (n_e \geq 10^{20} / m^3)$$

- ▶ Plasma de baja temperatura. Este tipo de plasma solamente presenta una pequeña fracción de sus átomos ionizados y se pueden subdividir según la temperatura de los electrones y las especies pesadas en plasmas térmicos y fríos. El amplio rango de temperaturas permite diversas aplicaciones tales como recubrimientos superficiales, destrucción de residuos, tratamiento de gases, mecanizado de metales, ...
 - Plasmas térmicos. La temperatura de los electrones y las especies pesadas (iones y partículas neutras) están en equilibrio rondando su temperatura los $10^4 - 10^5$ °C, mucho menor que los de fusión. Su densidad electrónica es superior a la de los plasmas fríos. Se suele utilizar en aplicaciones tales como destrucción de residuos, tratamiento de gases, soldadura con arco, mecanizado de materiales y una de sus tecnologías puede ser el plasma de arco.

$$\text{Densidad electrónica } (n_e \geq 10^{10} / m^3)$$

- Plasmas fríos o no térmicos. Presentan solamente una pequeña fracción de sus átomos ionizados (baja densidad de electrones). Se caracterizan por el hecho de que la temperatura de las especies pesadas (iones y partículas neutras) es cercana a la temperatura ambiente (25-100 °C). Sin embargo, la temperatura de los electrones, es mucho mayor, entre 5000 y 10^5 °C. Puede ser empleado en tratamientos superficiales sobre gran variedad de materiales sin provocar el deterioro de sus propiedades intrínsecas por un calentamiento excesivo. Se pueden producir a bajas presiones en cámaras de vacío y a presión atmosférica.

Densidad electrónica ($n_e \approx 10^{10}/m^3$)

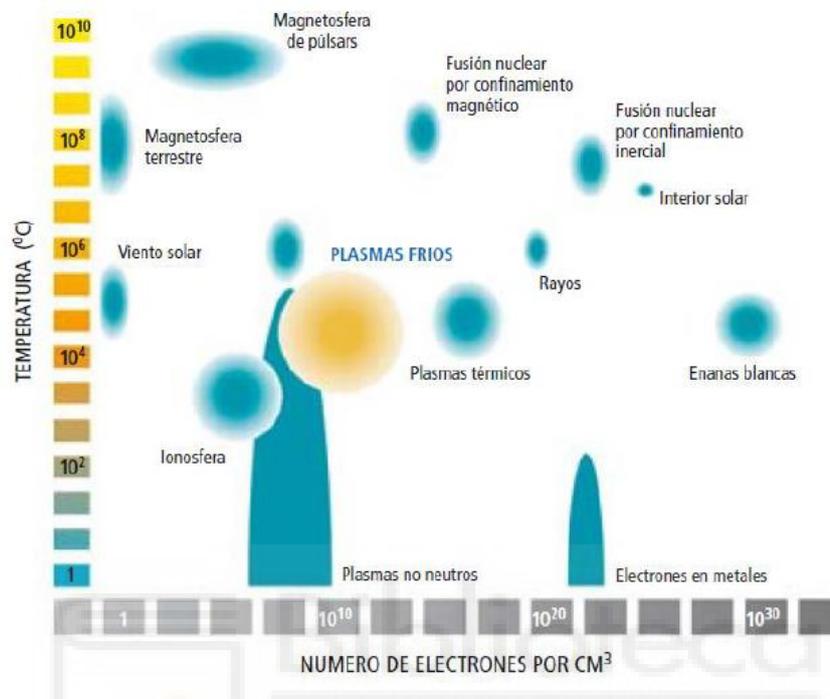


Figura 6. Distintos tipos de plasma clasificados por los valores de dos de sus magnitudes más características: el número de electrones por centímetro cúbico y la energía electrónica media

Entre las ventajas ya conocidas de los plasmas fríos [4], se destaca el no producir residuos tóxicos como otros métodos químicos o limpieza convencionales, los cuales, actualmente son causantes de generar problemas de contaminación y encarecen el proceso de fabricación. Otras de las principales características que presenta la fuente de energía de plasma frío, son la capacidad de alcanzar mayores temperaturas y densidades energéticas superiores a las de otros métodos tradicionales, así como la producción de especies de alta energía capaces de inducir cambios físicos y reacciones químicas, que no se pueden conseguir por otros métodos tradicionales.

La rapidez y limpieza medioambiental de los procesos de plasma frío, unido a la multitud de reacciones que puede generar (limpieza y activación superficial, grabado, deposición de películas, recubrimientos térmicos, implantación iónica, etc.) gracias a la existencia de diversas especies en el mismo (fotones, especies neutras de alta

reactividad y partículas cargadas), los convierte en técnicas idóneas para el tratamiento de materiales de interés industrial, con la ventaja, en el caso de los plasmas no térmicos o fríos, de modificar las superficies sin afectar a las propiedades intrínsecas del propio material.

1.4. Resumen y objetivos

El presente proyecto tiene como objetivo general la mejora de las propiedades de mojabilidad, y por tanto de adhesión, de un adhesivo hiperelástico sobre sustratos de aluminio AW-5754 y poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV). Se trata de comparar el resultado obtenido con los tratamientos superficiales mecánicos y químicos tradicionales, con el obtenido mediante el uso de un chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ). Este tratamiento no genera ningún tipo de residuo, reduciendo el coste de producción y el impacto ambiental, por lo que se consideraría interesante su utilización en procesos industriales en sustitución de los tradicionales.

Se emplearán por tanto diversos tratamientos superficiales en los sustratos, previamente a la aplicación del adhesivo: tratamientos mecánicos (chorro de arena), químicos (imprimación), combinación de tratamiento mecánico y químico (chorro de arena más imprimación) y chorro de plasma atmosférico con diferentes parámetros de aplicación (distancia de la boquilla a la superficie y velocidad de pasada).

Con el fin de evaluar las propiedades físico- químicas antes y después de cada tratamiento, se emplean diferentes técnicas experimentales. En primer lugar, se realiza la determinación del ángulo de contacto con líquidos polares y apolares, y de la energía superficial libre de las muestras tratadas y sin tratar. Por otra parte, se caracteriza su topografía cualitativamente a través del microscopio de barrido (SEM) y cuantitativamente mediante el rugosímetro. Para las muestras tratadas con plasma atmosférico, a partir de esta evaluación superficial, se debe seleccionar los parámetros de trabajo que se estima que producen los mejores resultados de mojabilidad en la superficie de los materiales.

Por último, para evaluar la resistencia mecánica de la unión adhesiva, y su modo de fallo adhesivo, cohesivo o mixto, se fabrican probetas de simple solape, con configuraciones AW-5754/adhesivo/AW-5754 y PRFV/adhesivo/PRFV. Se utiliza un

adhesivo de silano modificado, con sustratos sin tratamiento y sustratos a los que se le han realizado los diferentes tratamientos superficiales. Evaluaremos por último la resistencia mecánica de la unión, y su modo de fallo a la separación, mediante ensayos destructivos de cizalladura, para comprobar si los tratamientos con chorro de plasma a presión atmosférica ofrecen resultados similares o superiores a los tratamientos tradicionales.

Objetivos parciales

El objetivo general, se basará en una serie de subobjetivos parciales que determinaran las conclusiones del trabajo, y los cuales son:

1. Optimización de las condiciones de los parámetros de trabajo para el tratamiento de plasma atmosférico mediante la identificación de los cambios físicos y químicos producidos en la superficie de los materiales.
2. Identificación de los cambios químicos producidos en la superficie que influyen en la mojabilidad de los materiales tratados con diferentes tratamientos superficiales
3. Caracterización del comportamiento mecánico de las uniones adhesivas aluminio-aluminio y PRFV-PRFV, mediante ensayos destructivos y sus modos de fallo.
4. Análisis de posibles correlaciones entre los modos de fallo y resistencia mecánica obtenida con las uniones adhesivas probadas, y los ángulos de contacto medidos u otros resultados obtenidos al caracterizar las superficies.

En resumidas cuentas, se busca la eliminación o reemplazo de una o más etapas de los tratamientos superficiales tradicionales, con el consiguiente beneficio para el

medio ambiente y trabajadores, además del ahorro en costes de gestión de residuos químicos para las empresas.

Las fases seguidas durante el proceso de investigación han sido las siguientes:

- I. Diseño de hipótesis y experimentos (DoE)
- II. Descripción de ensayos y procedimientos
- III. Descripción equipos experimentales que se utilizarán.
- IV. Realización de ensayos.
- V. Tratamiento de datos obtenidos en los ensayos. (Análisis experimental)
- VI. Evaluación y análisis de los resultados.
- VII. Establecimiento de unas conclusiones.
- VIII. Planteamiento de nuevas hipótesis y futuras líneas de trabajo.



Palabras clave: chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ), aluminio AW-5754, poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV), silano modificado, tratamiento superficial, sostenibilidad, adhesión.



ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE
ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

CAPÍTULO II



UNIONES ADHESIVAS

2. UNIONES ADHESIVAS

2.1. Historia y evolución de las uniones adhesivas [19]

La historia de los adhesivos como ciencia, tecnología y medio para unir materiales nace en los primeros vestigios de la Prehistoria. Los hombres primitivos utilizaban adhesivos que provenían de una “brea” preparada por pirolisis de la corteza de abedul o de otro tipo de árbol, dependiendo de la zona, en ausencia de oxígeno para ayudar a unir herramientas y armas a sus mangos y ejes. También utilizaban sangre animal como ligante adhesivo para la fabricación de pinturas y collares, además de arcilla como material de unión para la edificación

Estudios de cementerios en Mesopotamia que datan alrededor del 4000 a.C revelaron vasijas hechas de cerámica rota que habían sido reparadas con resinas pegajosas de la savia de los árboles. Existen estatuas en templos babilónicos con los globos oculares de marfil pegados a las cuencas con un adhesivo similar al alquitrán que aún se sostenían después de 6000 años. Por el año 3000 a.C, los sumerios generan un adhesivo llamado ‘seg-in’ que proviene de la piel de animales y más tarde, alrededor del 2000 a.C aparecen los primeros procedimientos escritos para la fabricación de adhesivos de origen vegetal y animal.

Los egipcios empleaban colas a base de caseína, almidones y azúcares para unir las hojas de papiro, además, utilizaban restos de huesos de animales cocidos para la unión de láminas de madera. En la tumba de Rehmara en Tebas, alrededor del 1800 a.C, se encuentra una evidencia clara del uso de este adhesivo, una talla en la pared representa el pegado de una fina chapa de madera a una tabla más gruesa. En China, por el 1000 a.C, se utilizan adhesivos derivados de pieles de animales para trabajos de lacado y también utilizaban sustancias obtenidas de la boca del esturión como colas para aplicar en la construcción de barcos.

En Grecia, hacia el 530 a.C, Teodoro de Samos menciona por primera vez la unión de metales mediante adhesivos, quizás sea la alusión más antigua en cuanto a unión estructural del metal. Romanos y griegos desarrollaron el arte de enchapado y la

marquetería (la unión de secciones delgadas o capas de madera). Fue durante este tiempo que los pegamentos animales utilizados tradicionalmente se refinaron y combinaron con otras sustancias como claras de huevo, leche, queso para aumentar la fuerza de unión y la durabilidad.

El científico e inventor Plinio “El Viejo” describe en su libro “Historia de la Naturaleza” como los romanos calafateaban sus embarcaciones con alquitrán de madera de pino y cera de abeja. También describe varios tipos de madera clasificándolas entre aquellas maderas que se pueden pegar y las que no. Introduce por primera vez en la historia escrita el concepto de adhesión para los adhesivos.

Con la caída del Imperio Romano, durante la Edad Media en Europa Occidental, el uso de adhesivos dejó de ser de uso común, como otras tantas tecnologías, varios cientos de años. Entre otros se perdió el arte del encolado y no es hasta el siglo XVI que surge un renacimiento general en el uso de la unión adhesiva como medio de ensamblaje pasando a ser la carpintería y la fabricación de muebles una parte más en la sociedad.

Durante los primeros días de la historia de los adhesivos, es probable que los materiales fueran producidos a muy pequeña escala, posiblemente en las cocinas de los usuarios. Sin embargo, a principios del S. XVIII, la producción de adhesivos comenzó a transformarse en una industria importante gracias a la llegada de la Revolución Industrial en Europa, comenzando de nuevo el estudio y aplicación de los materiales adhesivos como medios de unión.

En 1690 se estableció en Holanda la primera planta para la producción de colas animales. Poco después, la industria se introduce y establece en Gran Bretaña y en 1754 se obtiene la primera patente británica para la fabricación de colas obtenidas de pescado. En 1771 Henry Duhamel du Monceau publica en París un tratado íntegramente sobre adhesivos, donde escribió varias recetas para la fabricación de adhesivos.

Algunos de los otros materiales utilizados por los primeros seres humanos como adhesivos ahora se llaman cera de abejas, colofonia, caucho, goma laca, azufre, alquitrán y gomas vegetales.

A lo largo del S.XIX se suceden las comercializaciones y patentes de adhesivos derivados de colas animales y pescado principalmente, y caucho. En 1800 comienza la fabricación comercial de cola de caseína en Alemania y Suiza. En 1830, el caucho

natural empieza a utilizarse como materia prima para adhesivo. En 1840 comienza a usarse los sellos de correos que emplean adhesivos derivados del almidón. En esas mismas fechas, Charles Goodyear descubre la vulcanización del caucho por accidente (curado del caucho natural por acción del azufre), que además de mejorar las propiedades mecánicas y de durabilidad, permitía la unión del caucho al metal, considerándose como el primer tratamiento superficial para mejorar la adhesión. En 1845, Henry Day inventa y patenta los primeros adhesivos de presión basados en gomas naturales (PSA), desarrollándose los adhesivos en base látex hacia 1897.

A principios del S. XX, con el incipiente desarrollo de la química orgánica, es la época donde se desarrolló la ciencia de los polímeros y con ellos nacieron los primeros adhesivos orgánicos sintetizados en el laboratorio permitiendo crear nuevos materiales y nuevos diseños utilizados en una amplia gama de industrias. En 1912 Baekeland inventó la baquelita, fue la primera resina polimérica sintética obtenida a partir del fenol y el formaldehído, ocasionándose un auge mayor en las estructuras de madera. Durante la I Guerra Mundial se utilizaron adhesivos de origen animal y natural (albúmina y leche) para unir fuselajes y alas de los aviones realizadas en madera. En la década de los 20, Richard G. Drew desarrolla los primeros adhesivos para las cintas de enmascaramiento utilizados en el proceso de pintura en la industria automovilística y patenta el celofán (polímero natural derivado de la celulosa) que supuso una revolución para el sector del empaquetado.

En 1940, Norman Adrian Bruyne descubrió la resina fenólica modificada, permitiendo realizar uniones estructurales metálicas mediante adhesivos. Este descubrimiento impulsa la industria aeroespacial e introduce en la industria la concepción del adhesivo como elemento estructural y revoluciona la imagen despectiva que tenían los adhesivos de “pegamentos” haciendo posibles proyectos de difícil ejecución con métodos tradicionales de unión.

El desarrollo de los adhesivos estructurales alcanza niveles cada vez más altos. Desgraciadamente la I y la II Guerra Mundial supusieron los laboratorios de ensayos, pero sirvieron de gran ayuda al desarrollo que desde entonces no se ha detenido.

Durante la II Guerra Mundial, los aviones habían pasado de construirse de madera a utilizar aleaciones metálicas, principalmente de aluminio y los adhesivos

naturales fueron sustituidos por los sintéticos como los de urea-formaldehído y los vinil fenólicos para la unión de madera con metales.

Hasta la década de 1920, la mayoría de los adhesivos utilizados para aplicaciones estructurales todavía eran de origen natural. Los adhesivos estructurales disponibles en ese momento para la fabricación de aviones y automóviles eran: colas obtenidas de animales, pegamento de pescado, colas líquidas, pegamento marino, colas de caseína, colas impermeables, colas vegetales, colas de albúmina....

En la siguiente Figura aparecen las fechas aproximadas de la comercialización de los adhesivos estructurales más importantes del siglo XX.

Fecha aproximada de disponibilidad comercial	Adhesivo
1910	Fenol-formaldehído
1930	Urea-formaldehído Nitrilo-fenólico, vinil-fenólico, acrílico, poliuretano
1950	Epoxis, cianocrilatos, anaerobicos
1960	Poliimida, polibencimidazol, poliinoxalina
1970	Segunda generación de acrílicos

Tabla 1. Fechas aproximadas de la disponibilidad comercial de adhesivos estructurales

A medida que se desarrollan nuevos materiales, una revisión de la historia de los usos puede llevar a uno a ver dónde podrían aplicarse para mejorar las aplicaciones antiguas y, a veces, para satisfacer los requisitos de aplicaciones completamente nuevas.

2.2. Ventajas e inconvenientes de las uniones adhesivas

La utilización de adhesivos para realizar uniones entre materiales, presenta múltiples ventajas [10] frente a otros métodos de unión como pueden ser la soldadura, remachado, atornillado, etc. A continuación, los describimos:

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

- El uso de adhesivos elimina la corrosión asociada a la unión de metales diferentes con distinto potencial galvánico, por ejemplo, la unión de acero con aluminio.
- Los adhesivos permiten realizar uniones de sustratos con diferentes geometrías, tamaños y naturaleza, con los adhesivos podemos unir cristales, plásticos, metales, materiales cerámicos...
- Los materiales de la unión no se ven influenciados por fuertes temperaturas, sobre todo respecto a uniones soldadas. Las propiedades de los elementos de unión en las uniones adhesivas no se ven alteradas. En la construcción aeroespacial, el uso de los adhesivos es muy frecuente, puesto que las aleaciones de aluminio sufren una pérdida de resistencia debido al calentamiento por el uso de la soldadura
- El uso de adhesivos no produce ninguna deformación en las piezas o sustratos donde se aplica, mejorando la estética del producto final.
- No produce ningún tipo de agresión o deformación mecánica al sustrato, evitando cualquier daño a la estructura del material.
- Gran flexibilidad en el diseño de los productos, permitiendo realizar construcciones estéticamente muy atractivas.
- Reducción del peso del producto, en el caso de productos de tracción (coches, barcos, locomotoras...) la reducción de peso está directamente ligada a la reducción de consumo de energía y emisión de contaminantes al ambiente.
- Incremento de la resistencia frente a impactos y resistencia a fatiga mediante el uso de adhesivos elásticos, aumentando la fiabilidad y ciclo de vida del producto.
- Distribución homogénea de las tensiones a lo largo de toda la unión permitiendo la eliminación de concentraciones de tensiones que pueden producir la fractura de la unión.

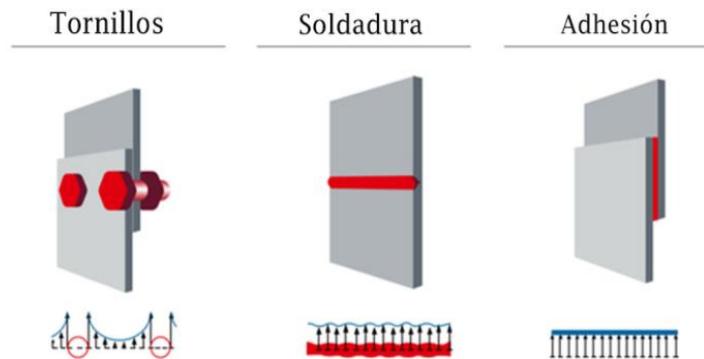


Figura 7. Distribución de tensiones en los principales métodos de unión

- Reducción del número de componentes como tornillos, tuercas, arandelas, remaches, etc.... necesarios para realizar la unión permitiendo reducir el coste de la fabricación y el peso de la estructura.
- Gran flexibilidad en el diseño de los productos, permitiendo realizar construcciones estéticamente muy atractivas, puesto que no hay ningún elemento atornillado ni de soldadura en la unión de los materiales.
- Incremento de la resistencia frente a impactos y resistencia a fatiga mediante el uso de adhesivos elásticos, aumentando la fiabilidad y ciclo de vida del producto.
- Disminución de ruido y vibraciones.
- Función de sellado y protección frente a la corrosión.
- Adhesivos especiales preparados para conducir electricidad o como aislante eléctrico, generalmente utilizados en el campo de la electrónica.

Como es lógico, no todo son ventajas en la unión de materiales mediante adhesivos, sino que estas también presentan alguna desventaja respecto a otros métodos de unión.

- La resistencia final de la unión adhesiva no se obtiene de inmediato, al contrario que ocurre con un remachado o un atornillado, es necesario esperar un tiempo para que se solidifique o cure el adhesivo.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

- Los adhesivos al ser materiales basados en polímeros disponen de una resistencia media a la temperatura, los más resistentes pueden llegar a soportar 400 °C.
- La resistencia a largo plazo de la unión adhesiva se encuentra afectada por diversas acciones físicas y químicas que se encuentran en el ambiente, acciones como la luz ultravioleta, ataques de agentes químicos en el ambiente, presencia de humedad, agua del mar...
- Es necesario realizar una preparación superficial previo al proceso de aplicación de adhesivos con el objetivo de conseguir una buena adhesión entre el adhesivo y el sustrato.
- El proceso de desmontaje de uniones adhesivas puede llegar a destruir o deformar los sustratos unidos, siendo un proceso costoso de realizar, esto no ocurre cuando se utiliza técnicas como el atornillado
- Dado que la base de los adhesivos son compuestos químicos, es necesario definir las acciones necesarias para evitar la exposición de personas a estos productos durante el momento de aplicación. Igualmente se deberá de gestionar correctamente los residuos generados durante el proceso de aplicación para su posterior tratamiento y reciclaje.
- Al igual que sucede con la técnica de la soldadura, esta técnica es considerado como un proceso especial, es necesario disponer de personal tanto a nivel de diseño, supervisión, verificación y aplicación con la suficiente formación y capacidad que pueda asegurar el correcto proceso.

2.3. Clasificación de los adhesivos estructurales

Probablemente haya tantas formas de clasificar adhesivos como adhesivos hay. Pueden clasificarse por química, por uso, por métodos de aplicación, por métodos de curado, por reactividad, por su comercialización, por su reología, por su tiempo de vida, por sus aplicaciones, por su origen y otros.

Una primera clasificación de los adhesivos podría ser dividirlos en función de su origen o naturaleza, así pues, tenemos adhesivos de origen natural (animal, mineral o vegetal) y adhesivos de origen sintético.

Los adhesivos de origen natural son aquellos que se producen o se extraen de los recursos naturales de nuestro planeta, recursos como los vegetales, animales o mineral. El almidón, los cementos bituminosos, las colas de caseína o el caucho natural son ejemplos de adhesivos naturales. Los adhesivos naturales fueron los primeros pegamentos que se descubrieron y se utilizaron en los primeros días de los adhesivos.

Los adhesivos de origen sintético son aquellos que no se encuentran en la naturaleza y son diseñados y fabricados por el hombre, podemos decir que los adhesivos de origen sintéticos son los adhesivos de laboratorio desarrollados gracias a los avances científicos en el campo de la química. La principal característica y punto en común de los adhesivos de origen sintéticos es que todos están basados en polímeros siendo los más usados en los diversos sectores o mercados que utilizan estos materiales debido a las altas propiedades mecánicas, físicas y químicas que poseen estos adhesivos frente a los adhesivos de origen natural.

En nuestro caso vamos a centrarnos en clasificar los adhesivos según la función que desempeñan en el ensamblaje, es decir, en estructurales y no estructurales.

Los adhesivos no estructurales simplemente sostienen el peso de los sustratos. Este tipo de adhesivo en ocasiones lo llaman “adhesivo de sujeción” y ejemplos de estos pueden ser las cintas sensibles a la presión (PSA) o adhesivos para envases.

Los adhesivos estructurales [22] son aquellos que se usan para conseguir una unión permanente de la estructura capaz de comportarse como un todo solidario, sin perder la integridad estructural, frente los esfuerzos mecánicos para los que fue diseñado. Transfieren cargas entre adherentes durante el servicio ya sean estáticas o dinámicas. Poseen gran adhesión, una fuerte cohesión y elevadas resistencias

mecánicas, variando su resistencia al cizallamiento desde 10 MPa para un poliuretano hasta 50 MPa para un epoxi. Tienen una resistencia alta al calor y una excelente durabilidad.

Los adhesivos estructurales pueden ser más dúctiles y flexibles o presentar un comportamiento rígido y más frágil. Los adhesivos dúctiles son generalmente más débiles que los más rígidos, pero cuando se aplican en una junta, su ductilidad se usa para redistribuir la tensión a lo largo de la longitud de superposición. Por lo tanto, las juntas unidas con adhesivos dúctiles pueden presentar mayor resistencia que otras unidas con adhesivos más fuertes y rígidos.

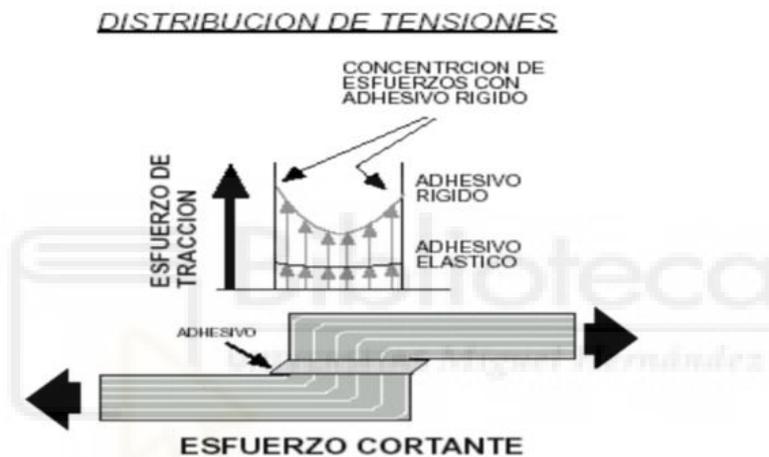


Figura 8. Distribución de la tensión a lo largo de la superposición de la unión para un adhesivo rígido y flexible

Los adhesivos estructurales más utilizados son los epoxis, acrílicos y los de poliuretano. Además, explicaremos algún tipo de adhesivo más que se utilizan en las uniones estructurales como la poliimida, las siliconas y los nitrilo-fenólicos y los silanos modificados.

ADHESIVOS EPOXI

Están basados en una resina epoxi y pueden ser monocomponente o bicomponentes. Estos últimos pueden ser dos líquidos o dos sólidos que curan a temperatura ambiente, aunque el curado se puede acelerar con calor. Los monocomponente pueden ser un líquido o en forma de cinta y curan por calor o radiación ultravioleta.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

Las principales características de estos adhesivos son su excelencia adhesión a todos los sustratos, pero en especial en los metales y debido a su rigidez proporcionan las mejores prestaciones. La junta de la unión es muy resistente a la tracción y a cizalladura (entre 20 y 50 MPa). Tienen baja resistencia al pelado por ser adhesivos rígidos.

VENTAJAS

- Gran poder de adhesión sobre un gran número de sustratos (vidrio, hormigón, metal, porcelana, plástico...)
- Suelen requerir una preparación superficial cuidadosa de los sustratos
- Módulo de elasticidad elevado
- Muy buenas propiedades mecánicas y elásticas.
- Capacidad de trabajar hasta 200 °C de temperatura
- Alta resistencia química
- Buena durabilidad y elevada resistencia al envejecimiento

LIMITACIONES

- En los epoxis bicomponentes, la dosificación debe ser exacta (pueden requerir equipos específicos para su aplicación)
- Precio relativamente elevado
- Algunos componentes son tóxicos e irritantes
- Al ser adhesivos rígidos pueden tener cierta fragilidad(stiffness). Son frágiles al impacto
- Tiempos de trabajo altos debido a la cinética lenta de curado

ADHESIVOS ACRÍLICOS

Constituyen la más reciente y versátil de las familias de adhesivos estructurales usados. Se presentan como una alternativa a los epoxi y poliuretanos. Se trata de adhesivos de dos componentes (adhesivo + activador) y curan a temperatura ambiente.

El grupo de adhesivos acrílicos incluye adhesivos de cianoacrilatos, adhesivos de curado anaeróbico y adhesivos de acrilato de dos componentes.

Los cianoacrilatos (también conocidos como adhesivos instantáneos) son de tipo monocomponente y curan sobre innumerables materiales bajo el efecto de la humedad atmosférica. Se utilizan en los campos industriales correspondientes, como los productos eléctricos y electrónicos, los sistemas de medición y control, la ingeniería de precisión, el procesamiento de plásticos y caucho, la óptica y la relojería.

Los adhesivos de curado anaeróbico son también adhesivos de un solo componente, pero sólo curan sobre metales y están sujetos a la exclusión del aire. Estos adhesivos se utilizan tradicionalmente para fijar tornillos y tuercas, para unir ejes y cubos y para sellar piezas de unión y bridas. Desde el punto de vista de la resistencia al calor, los adhesivos de curado anaeróbico se encuentran entre los mejores sistemas que conocemos.

Los adhesivos de acrilato de dos componentes se conocen con diversos nombres (sistemas A/B, sistemas sin mezcla o acrilatos de segunda o tercera generación). En todos los casos, la excelente reactividad de los acrilatos se aprovecha en la formulación de adhesivos. Los acrilatos curan rápidamente en numerosos sustratos con la adición de endurecedores especiales (peróxidos) y presentan un alto grado de adhesión. Los adhesivos de acrilato se utilizan invariablemente para las uniones metálicas en las industrias de ingeniería mecánica y eléctrica cuando los tiempos de ciclo cortos en los procesos de producción hacen necesario que las uniones pegadas sean capaces de desarrollar rápidamente una resistencia suficiente a la manipulación.

VENTAJAS

- Preparación superficial mínima de los sustratos. Muy buenos en metales, aunque no estén bien desengrasados.
- Alta resistencia a cortadura, tracción y compresión.
- Resistencia moderada al pelado
- Suelen ser productos de curado rápido (cuestión de minutos)
- Formulaciones especiales para unir por ejemplo PP, PE
- Temperatura de trabajo: -50 °C a 100°C

- Relleno de huecos desde 1 mm hasta 50 mm.

LIMITACIONES

- Pobre adhesión sobre la mayoría de los elastómeros
- Elevada contracción durante el curado (hasta el 7%)
- Puntos bajos de inflamación
- Olor característico y desagradable (los de metacrilato)
- El espesor de la capa de adhesivo a aplicar debe ser fina

ADHESIVOS DE POLIURETANO

Los adhesivos de poliuretano se basan en isocianatos, un grupo de moléculas de alta reactividad. Están disponibles en forma de uno o dos componentes, dependiendo de las características que se requieran o de las condiciones en que deban curarse. Son menos rígidos y con menos prestaciones que los epoxis y los acrílicos. La resistencia a la tracción alcanzable de esta unión es de unos 20 MPa. Como grupo de adhesivos, su gran ventaja es que permiten la construcción de conjuntos elásticos capaces de soportar altas cargas dinámicas.

VENTAJAS

- Sellan un amplio rango de sustratos
- Su principal aplicación es el pegado de perfiles que requieran una unión elástica con suficiente superficie de pegado
- Son flexible y dúctiles
- Adhieren superficies porosas e irregulares entre los que deba hacerse una función de llenado o acoplamiento
- Trabajan bien desde -40°C hasta 80 °C
- Amortiguan muy bien los ruidos, las vibraciones y presenta una gran resistencia a fatiga
- Buena resistencia a los productos químicos

LIMITACIONES

- Problemas de seguridad e higiene relacionado con los isocianatos cuando se aplica calor al adhesivo sin curar
- Mala mojabilidad, por eso es necesario el uso de imprimaciones para realiza uniones estructurales
- Resistencia pobre a la radiación UV. Aunque existe alguno bicomponentes transparente, incoloro y que no amarillean incluso tras exposiciones prolongadas en exteriores

RESINAS FENÓLICAS

Las resinas fenólicas están formadas por fenoles y aldehídos que se curan bajo los efectos de la presión y el calor (por ejemplo, a 5 bares y 250°). Las resinas vinil fenólicas fueron los primeros adhesivos que se utilizaron en la industria aeronáutica europea, y siguen utilizándose en la actualidad. Se distinguen por su extraordinaria solidez y resistencia al envejecimiento. Dado que el proceso de curado es largo y costoso, además de la industria aeronáutica, sólo se utilizan en la industria del automóvil para la producción de forros de freno.

POLÍMEROS DE SILANO MODIFICADOS

Los polímeros de silano modificados, también conocidos como polímeros MS, consisten en un polímero con grupos de silano que se entrecruzan bajo la influencia de la humedad. Estos adhesivos están disponibles en forma de uno o dos componentes y, al poseer un grado medio de resistencia a la tracción, las uniones realizadas con ellos presentan una elasticidad extraordinaria.

La principal ventaja de este grupo de adhesivos, todavía relativamente nuevos, es que no contienen silicona. Como resultado, no surgen problemas con la pintura de las piezas adheridas durante su procesamiento posterior (los residuos de aceite de silicona en las superficies del material afectan a su capacidad de humectación). Además, requieren menos pretratamiento de la superficie que, por ejemplo, los sistemas de

poliuretano, y proporcionan mejores propiedades de envejecimiento en las superficies metálicas.

Los adhesivos MS se utilizan en la construcción de vagones y contenedores, en la ingeniería de aparatos, la metalurgia, los equipos de energía solar, el aire acondicionado, la ventilación.....

POLIIMIDA

Son los adhesivos orgánicos con mayor resistencia al calor (más de 300 ° C en continuo y 400 ° C en picos. Son rígidos y generalmente mono componentes.

SILICONA

Son productos de uno o dos componentes. Son muy flexibles y tienen alta resistencia al calor (hasta 150 °C). Suelen estar dirigidos al pegado de vidrio, tanto en estado estructural como no estructural

2.4. La unión adhesiva y sus mecanismos de unión

La unión adhesiva es el conjunto formado por la unión indismontable de los sustratos y el adhesivo. En cualquier unión adhesiva nos encontramos el siguiente esquema:

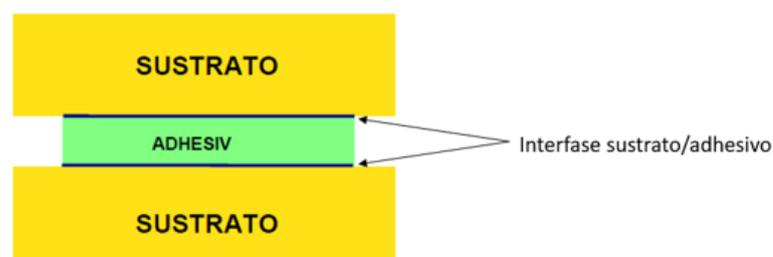


Figura 8. Esquema básico de una unión adhesiva

Como **adhesivo** se definen todas aquellas sustancias químicas líquidas o pastosas que pueden ser aplicadas entre las superficies de dos materiales para lograr así la unión resistente de los mismos e imposibilitar su separación.

Sustrato, corresponde al material que pretendemos unir por mediación del adhesivo. Pueden ser del mismo o diferente material. Una vez unidos por medio del adhesivo suelen pasar a llamarse adherentes.

La **interfase sustrato/adhesivo** es el área de contacto entre el sustrato y el adhesivo y tiene una magnitud del orden de distancia intermoleculares. En esta región tiene lugar el conjunto de interacciones físicas y químicas que recibe el nombre de adhesión. Además, tiene características químicas y físicas diferentes que el adhesivo y el sustrato.

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos. El mecanismo de unión que hace que no se separen los sustratos depende de las fuerzas de cohesión y las fuerzas de adhesión.

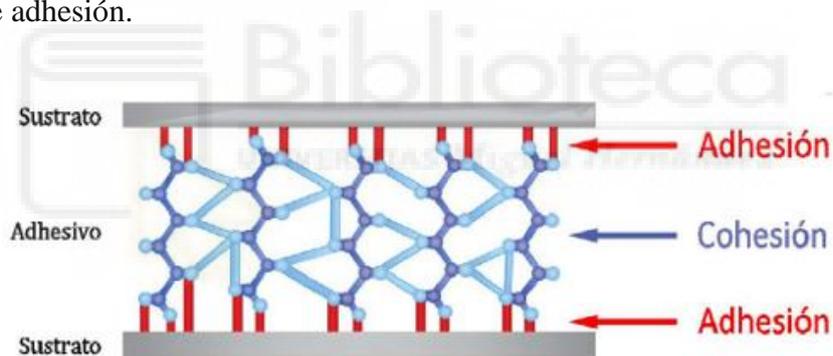


Figura 9. Diferenciación entre las fuerzas de adhesión y cohesión

La adhesión es la acción de las fuerzas que se oponen a la separación de las moléculas que pertenecen a diferentes cuerpos o, dicho de otra forma, la fuerza con que el adhesivo se adhiere a la superficie del sustrato a pegar. Ocurre en la interfase sustrato/adhesivo y su resistencia depende del contacto intermolecular (grado de mojabilidad) y de la capacidad adhesiva de la superficie.

La cohesión es la acción de las fuerzas que se oponen a la separación de las moléculas de un mismo cuerpo, es decir, hace alusión a la resistencia interna del adhesivo. La fuerza cohesiva de un adhesivo viene determinada por su composición química.

En muchas ocasiones, se establece el mecanismo de unión entre el sustrato y el adhesivo como una unión de eslabones donde la unión romperá por el eslabón más débil cuando se le transmita una carga. Aunque se utilice el adhesivo más fuerte del mundo, la unión no funcionará si el adhesivo no se une a la superficie del sustrato. Las interfases sustrato/adhesivo suelen constituir un eslabón débil en la cadena de transferencia de cargas en las uniones adhesivas.

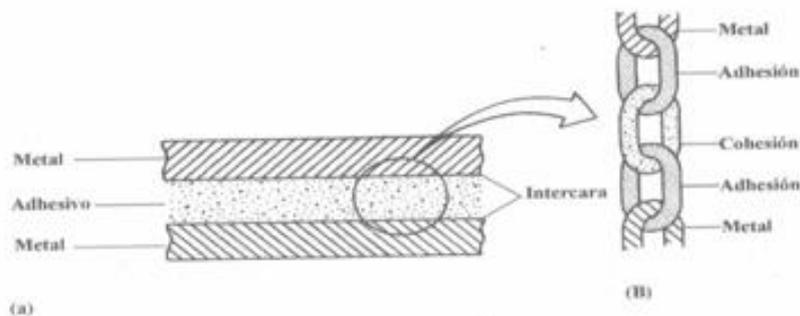


Figura 10. Esquema de una unión adhesiva metal-metal. a) Capa adhesivo entre dos adherentes, B) Analogía entre las distintas zonas de una unión adhesiva y los eslabones de una cadena

En el siguiente esquema se verá reflejado cuales son los procesos que intervienen en la producción de las fuerzas de adhesión y cohesión para poder realizar una junta efectiva.

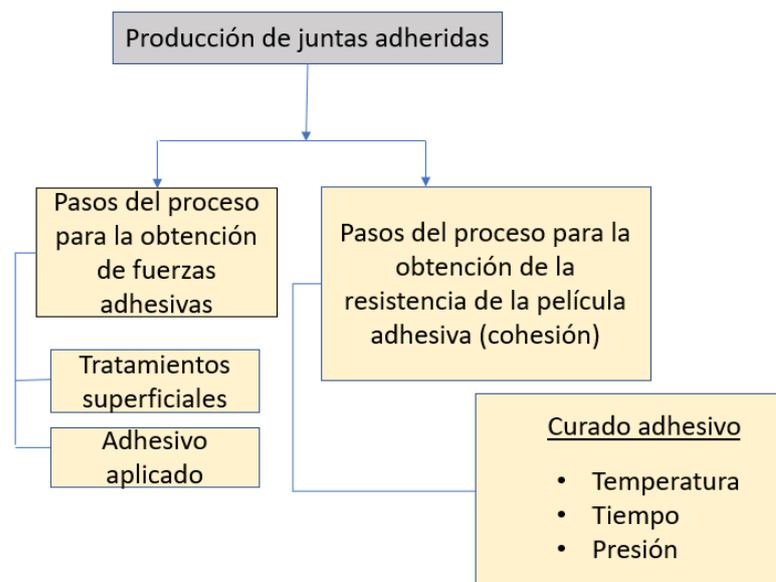


Figura 11. Factores que intervienen en la producción de una junta efectiva

2.5. Teorías de la adhesión

El fenómeno de la adhesión [29] ha sido objeto de un profundo estudio durante las últimas décadas. Sin embargo, no existe una teoría unificada que, de una explicación del fenómeno en conjunto, sino diferentes teorías que justifican cada caso particular. En la mayoría de los casos, ninguna de ellas por sí sola sería capaz de explicar plenamente el fenómeno de la adhesión, siendo la combinación de varias de ellas. Aquí se explican cuáles son las teorías más aceptadas en la ciencia de la adhesión.

- Modelo de adhesión mecánica

En este modelo considera que la adhesión se produce por penetración del adhesivo en las crestas y valles y otras irregularidades de la superficie del sustrato. La rugosidad proporciona una gran superficie que permite crear anclajes mecánicos entre sustrato adhesivo y se asocia a la mejora de la disipación de energía durante el esfuerzo a cortadura al existir una mayor área de contacto efectivo que una superficie lisa.

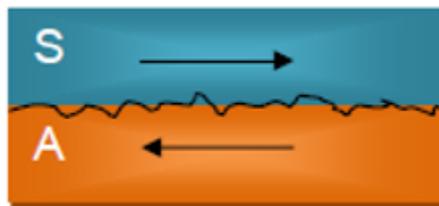


Figura 12. Modelo de adhesión mecánica

En ocasiones, esa rugosidad puede causar que al colocar el adhesivo no se extienda de forma correcta sobre la superficie, (mala mojabilidad) pudiendo quedar atrapados pequeños volúmenes de aire constituyendo puntos potenciales de iniciación de rotura de la unión adhesiva. Es necesario que la energía superficial del sustrato sea superior a la tensión superficial del adhesivo y que el adhesivo tenga una viscosidad adecuada.

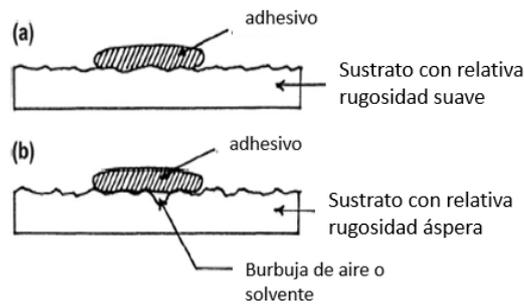


Figura 13. Ejemplos de (a) buena y (b) mala mojabilidad por un adhesivo que se extiende sobre una superficie

○ Teoría de la difusión

El modelo de la difusión describe la adhesión con ayuda del concepto de la compatibilidad entre polímeros y los movimientos que se producen en las cadenas poliméricas. Cuando dos polímeros son compatibles las cadenas que los componen son capaces de mezclarse creando penetraciones entre ambos materiales. Como resultado de dichas penetraciones se producen zonas de anclaje y adhesión.

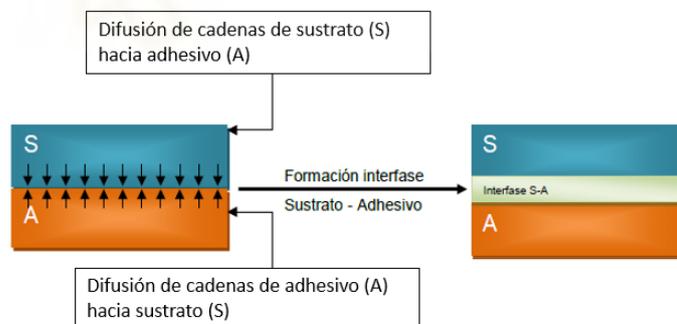


Figura 14. Modelo de adhesión por difusión

Esta zona de transición es una interfase espesa con distinta composición química a la del adhesivo y a la del sustrato. Mediante el uso de esta teoría es posible explicar el fenómeno de adhesión que se produce entre materiales poliméricos. La unión de plásticos con adhesivos, la soldadura plástica, etc.

- Teoría electrostática

Esta teoría determina el proceso de adhesión en superficie de dos materiales de distinta naturaleza, como un vidrio y un polímero, o metal y adhesivo. La transferencia de electrones de los materiales con mayor energía transfiere electrones al material con menor energía para equilibrar los niveles energéticos de ambos materiales. La teoría electrostática asemeja este fenómeno de la adhesión al de un condensador, donde las cargas electrostáticas de signo opuesto se atraen mutuamente generando la adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

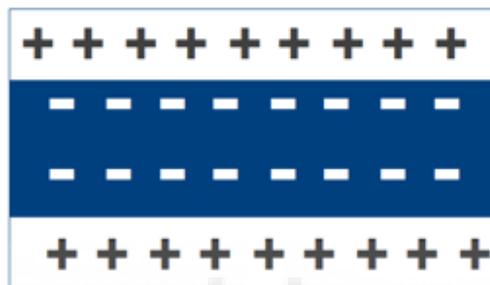


Figura 15. Teoría de adhesión electrostática

- Teoría de la adsorción termodinámica (mojado superficial)

Es un modelo de validez general para cualquier proceso de adhesión. Esta teoría se basa en la idea de que el adhesivo se adhiere al sustrato debido a las fuerzas interatómicas e intermoleculares establecidas en la interfase, siempre que se alcance un contacto íntimo entre el adhesivo y el sustrato.

Esta teoría explica el fenómeno de la adhesión a partir de conceptos como el ángulo de contacto, mojabilidad y energía superficial. En un sistema sólido-líquido-gas (como una gota de líquido sobre una superficie rodeada de aire), el ángulo de contacto es usado para cuantificar la adhesión. Cuando el adhesivo dispone de una tensión superficial inferior a la energía superficial del sustrato, éste es capaz de extenderse de forma correcta (buena mojabilidad) sobre la superficie generando un ángulo de contacto inferior a 90° pudiendo crear una buena adhesión entre sustrato y adhesivo.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS



Figura 16. Teoría de la adsorción termodinámica o mojabilidad

- Teoría de la quimisorción

Esta teoría resulta una ampliación de la teoría de la adsorción, para que se dé es necesario que el adhesivo moje correctamente al sustrato. El fenómeno de la adhesión se origina siempre y cuando se genere fuerzas intermoleculares o fuerzas de Van der Waals (enlaces secundarios) así como enlaces químicos (iónicos y covalentes), éstos últimos son menos probables, entre el adhesivo y el sustrato.

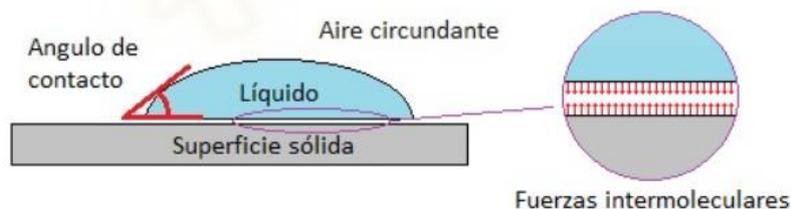


Figura 17. Teoría de la quimisorción

A pesar de la debilidad relativa, los enlaces secundarios generan en la práctica uniones suficientemente fuertes, dado que la superficie que entra en juego es considerable. Los enlaces primarios mejoran la durabilidad de las adhesiones y suelen ser necesarios para la adhesión de materiales cerámicos y vidrio, siendo eficaces en distancias de menos de un nanómetro.

- Modelo de la capa límite débil (weak boundary layer)

Este modelo sostiene que para que un adhesivo cumpla su función satisfactoriamente, la capa límite débil formada en la interfase sustrato/adhesivo debe ser eliminada. Esta capa débil está formada por poros, impurezas o reacciones entre los sustratos y el medio. Por ejemplo, en el caso de los metales con una capa de óxido no homogénea, el fallo tiene lugar en dicha capa, sin embargo, este problema no existe en materiales como el aluminio donde el óxido constituye una capa coherente en el material. Para evitar esta rotura prematura es necesario recurrir a tratamientos previos antes de la unión que eliminen estas capas débiles, potenciales de producir el fallo.

Aunque este modelo fue criticado en el pasado, hoy en día se asume que muchos casos de adhesión pobre incorrecta pueden ser debidos a la presencia de estas capas débiles. Se consideran siete casos que pueden producir estas capas.

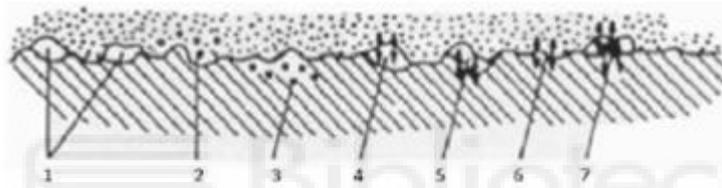


Figura 18. Modelo de la capa límite débil, 7 clases diferentes: 1) poros, 2) y 3) impurezas en la interfase, de 4) a 7) reacciones entre los sustratos y el medio

2.6. Diseño de uniones adhesivas

Cuando se emplean uniones adhesivas, la rotura inesperada puede provenir del desconocimiento de los esfuerzos o sollicitaciones a los que va a estar sometido la unión o ensamblaje [20]. Para ello es necesario conocer, antes de la puesta en servicio, la naturaleza y la magnitud de las sollicitaciones que se esperan mediante determinadas reglas empíricas. Hay que tener en cuenta que las tensiones no aparecen únicamente de transmitir fuerzas o energías, también pueden ocurrir por fenómenos secundarios como los cambios de temperatura.

Para obtener la máxima eficiencia y confianza en las uniones adhesivas deben ser diseñadas de acuerdo con algunos principios generales:

- El área unida debe ser tan grande como sea posible dentro de lo permitido por la configuración y las limitaciones de costo y peso.

- Alinear las uniones de modo correcto para que las tensiones puedan ser absorbidas en la dirección de mayor resistencia del ensamblado.
- Evitar partes con curvaturas complejas
- Se debe minimizar la concentración de tensiones

2.6.1 Tipos de solicitaciones

Los conjuntos ensamblados se diseñan para que los esfuerzos mecánicos actúen sobre ellos como esfuerzos de **tracción, compresión, cortadura, pelado y desgarro**.

Compresión: Quizás sean los esfuerzos que tengan menos probabilidades de fallar. Probablemente una unión fallara antes cuando se cargue con otro tipo de esfuerzo que el de compresión pura. Aun así, es un tipo de unión limitada a pocas aplicaciones.



Figura 19. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de compresión

Tracción: Las uniones soportan bien estas cargas siendo comparables con las de cortadura, pero si la carga se desplaza de la línea de acción puede derivar en otro tipo de solicitaciones menos convenientes y se perdería la ventaja de distribuir la tensión uniformemente.



Figura 20. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de tracción

Cortadura o cizalladura: Esta carga impone una tensión uniforme a lo largo de toda el área unida, siendo la unión más económica y resistente al fallo. Siempre que se pueda las uniones se diseñaran para que las cargas transmitidas sean de este tipo.



Figura 21. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de cizalladura

Pelado: Para que este tipo de esfuerzo ocurra, al menos uno de los sustratos debe ser flexible. Se consigue aplicando una tensión muy alta en el borde de la unión y a no ser que el área de la unión sea demasiado grande o la carga pequeña, la unión fallará. Se debe evitar ya que presenta la mínima resistencia al despegue.



Figura 22. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de pelado

Clivaje o desgarro: esta carga, en general es el resultado de una fuerza de tracción desplazada de su línea de acción. La tensión suele aparecer en un punto de la unión en vez de ser distribuida.



Figura 23. Distribución de tensiones en una unión adhesiva frente a un esfuerzo de clivaje o desgarro

La unión debe ser diseñada de forma que el adhesivo trabaje a cortadura todo lo posible, evitando esfuerzos de pelado y clivaje (o desgarro), que son los que peor soportan. Aunque a la hora de realizar la unión, las tensiones que aparecen son más complicadas que las definidas, existiendo la posibilidad de que estén sometidas a la combinación de esfuerzos simultáneamente.

Los modos de sollicitaciones vistos son considerados modos puros de sollicitación pero se pueden considerar que los dos últimos son modos mixtos, predominando en el primero la cortadura y en el segundo la tracción.

Además de la clasificación realizada, los esfuerzos mecánicos se pueden clasificar según su valor y duración:

- Esfuerzos transitorios
- Esfuerzos estáticos o permanentes
- Esfuerzos dinámicos
- Esfuerzos combinados

2.6.2. Tipos de configuraciones típicas

La unión adhesiva ideal es aquella en la que bajo todos los esfuerzos prácticos de carga, el adhesivo trabaja en la dirección que presenta mayor resistencia. Existen numerosos tipos de uniones posibles pero algún diseño puede ser poco práctico, caro de realizar o difícil de montar. De tal forma, el ingeniero tendrá que considerar estos factores frente a las prestaciones de la unión, debiendo encontrar un equilibrio.

Los tipos más usuales y conocidos para sustratos planos son los que se describen a continuación:

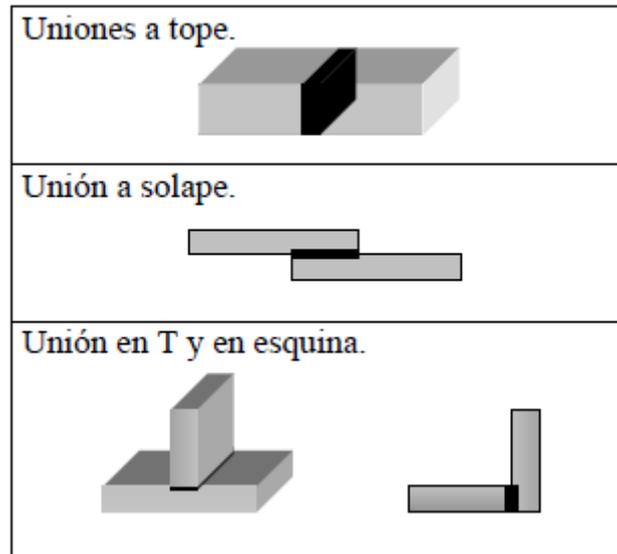


Figura 24. Configuraciones típicas para sustratos planos

Uniones a tope

Las uniones a tope resisten considerablemente los esfuerzos de tracción y compresión con el inconveniente de que si la carga se desalinea pueden aparecer esfuerzos de desgarro. Esto se puede solventar biselando las caras de unión y se incrementa el área de unión.

Aquí se muestran los tipos de uniones a tope típicas:

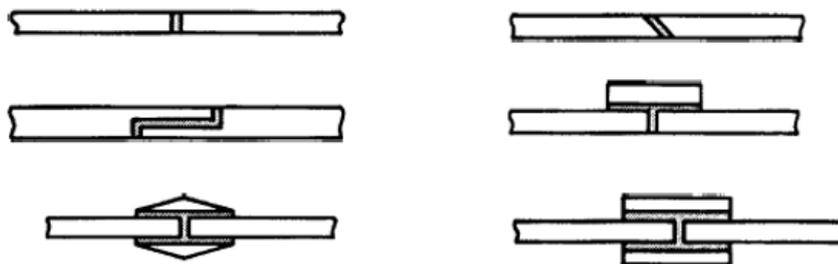


Figura 25. Uniones adhesivas a tope

Si no se pudiera biselar se puede usar cubrejuntas aunque a veces esto no es posible por consideraciones de diseño. Dentro de este tipo de uniones encontramos las uniones tubulares.

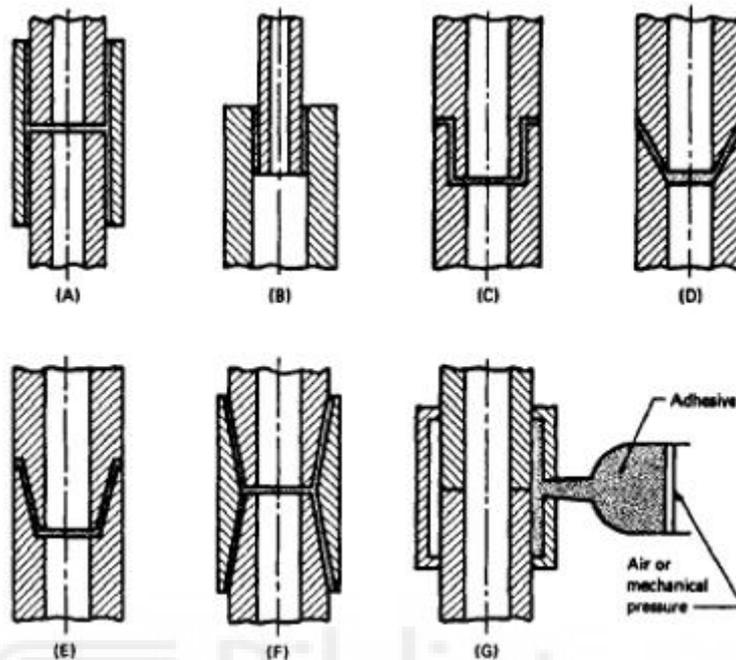


Figura 26. Uniones adhesivas tubulares

Uniones adhesivas a solape

Este tipo de uniones son las más usadas al unir mediante adhesivos, pues son sencillas de realizar, económicas y permiten unir materiales de pequeño espesor. Las cargas a tracción solicitan a la unión a cortadura pero pueden desalinearse produciendo momentos flectores que pueden derivar en desgarro. Para solucionar estos problemas se introducen variaciones en la zona de unión como en los espesores de los sustratos que veremos a continuación:

- Diseñar la unión de forma que los esfuerzos estén alineados, evitando la distorsión de los adherentes

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

- Rigidizar los sustratos aumentando sus espesores para evitar los esfuerzos de desgarro, siempre y cuando sea posible, teniendo en cuenta el peso adicional en la estructura.



Figura 27. Aumento del espesor en el borde de la unión

- Flexibilizar los bordes de los sustratos en la zona de unión, biselándolos para que se adapten mejor y conseguir minimizar los esfuerzos de pelado.



Figura 28. Biselado

Cuando por necesidades de diseño, la unión se ve solicitada a elevados esfuerzos de pelado es necesario recurrir a soluciones que logren impedir el movimiento en los bordes de la unión. Esto se consigue rigidizando los sustratos, aumentando el área de unión en los bordes mediante doblez generando un anclaje mecánico, o con uniones híbridas remachando ó con un punto de soldadura cuando sea posible. La siguiente figura muestra algunas de estas posibles soluciones:

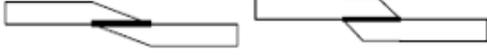
UNIONES SIMPLES	UNIONES REFORZADAS
<p data-bbox="279 356 550 387">Unión a solape simple.</p> 	<p data-bbox="807 356 1061 387">Unión a solape doble.</p> 
	<p data-bbox="807 490 1093 521">Unión a solape biselada.</p> 
	<p data-bbox="807 624 981 656">Unión a solape.</p> 
	<p data-bbox="807 759 1189 790">Unión a solape con mecanizado.</p> 

Figura 29. Uniones adhesivas a solape

Uniones en T y en esquina

Este tipo de uniones son susceptibles a esfuerzos de pelado y desgarro ya que en el fondo son uniones a tope , siendo inevitable la concentracion de esfuerzos.

Como en los casos anteriores, su suele recurrir a soluciones de diseño , mediante el empleo de escuadras y elementos que aumentan el area de unión y la rigidez del conjunto ,evitando los esfuerzos de flexion. A veces se combinan la utilización de adhesivos con otros elementos de unión como remaches, puntos de soldadura entre otros.

En las uniones de este tipo los esfuerzos transversales son muy peligrosos, pues producen esfuerzos de desgarro y pelado. Los esfuerzos normales de tracción , también son considerables pero los mas peligrosos son los esfuerzos de compresión que pueden provocar el pandeo y la aparición de momentos flectores.

A continuación se muestran algunos tipos de unión en T y en esquina con alguna de las modificaciones, que se pueden aplicar siempre y cuando las condiciones lo permitan, que mejoran las propiedades mecánicas de la unión.

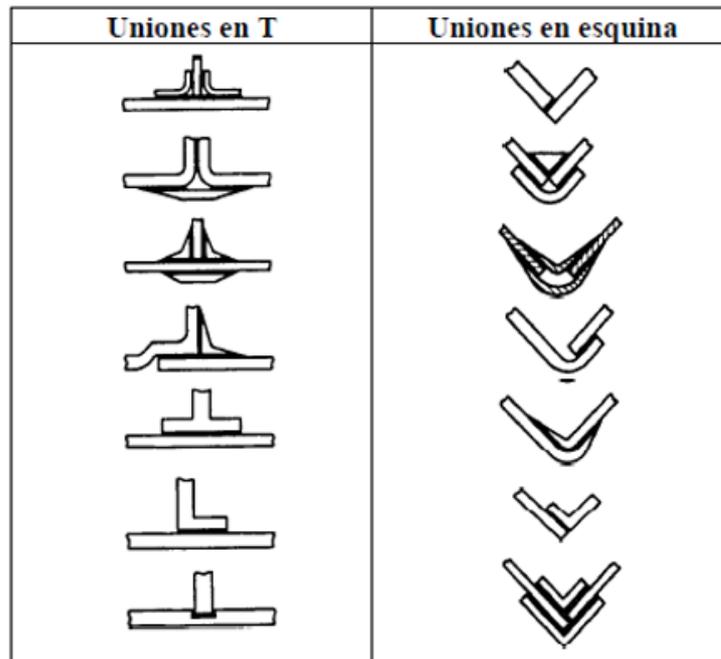


Figura 30. Uniones adhesivas en T y en esquina

Considerando los criterios relativos al diseño de las uniones adhesivas, se pueden establecer criterios definidos para conseguir que las tensiones que soporte una unión adhesiva sean de compresión o cizalla. En la siguiente figura se incluyen algunos diseños más y menos adecuados para la unión de diferentes sustratos.

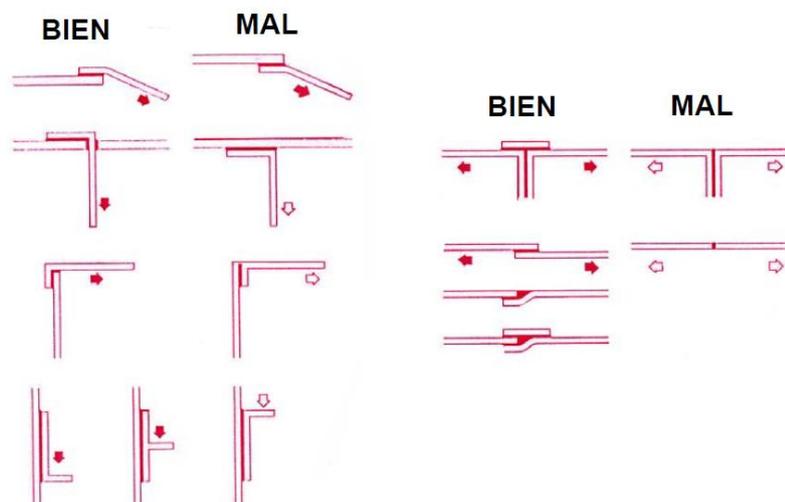


Figura 31. Ejemplos de diseños óptimos en uniones adhesivas

2.6.3. Modos de fallo

Para evaluar si una unión adhesiva es adecuada se debe considerar tanto la resistencia mecánica a la separación como su forma de romperse. Por eso es importante la inspección de la superficie de la fractura porque nos podrá indicar cual ha sido el fallo predominante en el sistema. El modo en el que falla se puede clasificar de la siguiente manera:

- Fallo adhesivo: ocurre cuando la rotura tiene lugar en la interfase sustrato/adhesivo, es decir entre la superficie del sustrato y el adhesivo. La falta de adhesivo en distintas regiones del sustrato al inspeccionar la superficie, indica que el fallo es adhesivo. Este tipo de fallo es muy sensible a las condiciones de la preparación de la superficie, es muy variable y no tiene nada que ver con la resistencia del adhesivo.
- Fallo cohesivo: ocurre cuando la rotura se produce por el propio adhesivo e indica que las fuerzas creadas en la interfase sustrato/adhesivo son más resistentes que el propio adhesivo. Es el tipo de fallo deseable ya que solo afecta al adhesivo. Esto indica que las fuerzas de adhesión se han producido correctamente y la unión trabaja según la resistencia mecánica del adhesivo. Después de la rotura observamos la existencia de adhesivo en ambas superficies.
- Fallo mixto: Es combinación de los dos tipos de fallo descritos anteriormente, siendo el modo de fallo más común. Es conveniente especificar en porcentajes la cantidad de fallo cohesivo y adhesivo que se ha dado en la rotura.
- Fallo del sustrato: El propio sustrato rompe antes que la propia unión por la interfase sustrato / adhesivo o por el propio adhesivo. Esto ocurre cuando la resistencia de la unión está sobredimensionada, es decir, las

fuerzas de adhesión y cohesión de la unión adhesiva, son superiores a las fuerzas de cohesión de los sustratos.

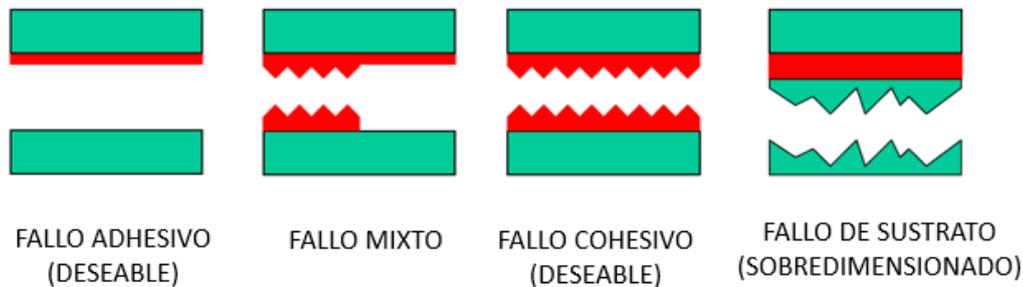


Figura 32. Modos de fallo de las uniones adhesivas

Las uniones adhesivas se diseñan para lograr que las fuerzas de adhesión sean superiores siempre a las de cohesión, de forma que el modo de fallo que se pretende conseguir es el cohesivo. Se busca este modo de fallo, ya que la rotura adhesiva nunca es predecible debido a que la magnitud de las fuerzas de adhesión depende de un gran número de factores que rara vez se pueden controlar. Por el contrario, las características mecánicas del adhesivo si se pueden conocer (mediante ensayos experimentales) y por lo tanto se pueden evaluar y predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de solicitaciones. En base a esto, las propiedades mecánicas de la unión pueden estudiarse y diseñarse en base a las propiedades mecánicas del adhesivo que se utilice.

2.7. Aplicaciones de uniones adhesivas estructurales

Gracias a sus propiedades, los adhesivos estructurales son unos de los adhesivos más utilizados. Algunas de las mejoras y cualidades observadas en los resultados de este tipo de adhesivos son: resistencia mecánica excepcional, resistencia a la fatiga, reduce la vibración y el ruido, excelente resistencia al impacto, resiste temperaturas elevadas, tenacidad química/UV, excelente resistencia al envejecimiento y ausencia de corrosión inducida.

Por todo ello, su uso se puede observar usualmente en el sector aeroespacial, sector de la automoción, embarcaciones y submarinos, sector de la construcción (cristales,

ventanas, techos, suelos y un largo etcétera. Para hacernos una idea, este tipo de adhesivos se usa habitualmente en las siguientes situaciones:

- Paneles de revestimiento
- Señalización comercial y de tráfico
- Insonorizaciones acústicas y sistemas de protección frente humos y fuegos
- Antenas parabólicas
- Equipamiento de trenes y tranvías
- Ensamblaje de cubiertas y cascos
- Construcción y refuerzo de paneles para maquinaria
- Automoción y vehículos especiales
- Álabes de los molinos eólicos



Figura 33. Aplicaciones con adhesivos estructurales

Como se puede observar, existen innumerables aplicaciones de los adhesivos industriales, y más en concreto, de los adhesivos estructurales. Los cuales ofrecen soluciones alternativas y duraderas a los métodos de montaje tradicionales, como son el uso de tornillos, soldadura y otro tipo de métodos. En resumidas cuentas, este tipo de adhesivos proporcionan una gran oportunidad de optimización de procesos y libertad de diseño, lo que se traduce en mejores resultados.



ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE
ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

CAPÍTULO III



TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

3. TRATAMIENTOS SUPERFICIALES

Las uniones adhesivas se diseñan en base a la resistencia mecánica del adhesivo, para que cuando rompan lo hagan de forma cohesiva. Esto quiere decir que las fuerzas de adhesión deben ser superiores a las fuerzas de cohesión. El punto débil de la unión debe ser el adhesivo o el sustrato, nunca la interfase sustrato/adhesivo, ya que como hemos visto anteriormente las fuerzas de adhesión son complicadas de predecir. Normalmente, las resistencias internas del adhesivo y del sustrato son conocidas y pueden ser controladas. Sin embargo, cuando la unión rompe por la interfase sustrato/adhesivo resulta que la resistencia a la rotura es más baja de lo esperado teóricamente

A partir de la definición de adhesión, se comprende que es un fenómeno de superficie. Dentro de la unión adhesiva, la región que comprende al sustrato y el adhesivo (interfase sustrato/adhesivo) es una zona crítica que debe estar exenta de cualquier sustancia intermedia por microscópica que sea, pues esa interferirá en el correcto desarrollo del fenómeno de adhesión. Así pues, se convierte en un factor decisivo el proceso que asegure la aptitud de la superficie para adherir y esos procesos se denominan tratamientos superficiales. Para que se produzca la adhesión, en primer lugar, es necesario que el adhesivo moje la superficie del sustrato produciendo un alto número de puntos de contacto entre la superficie de ambos en la interfase y por otro lado debe existir una sinergia entre las diferentes teorías de adhesión.

Los tratamientos superficiales son técnicas que se basan en la eliminación de los contaminantes de las superficies a unir o en la modificación física o química de la superficie. Esta modificación física o química se realiza para lograr rugosidades adecuadas para la adhesión o para modificar la estructura de los enlaces moleculares de la superficie.

La elección del tratamiento superficial para un sustrato determinado debe realizarse mediante un análisis cuidadoso y preciso, ya que cada material requiere unas condiciones dependiendo de las características de cada material y de la agresividad del tratamiento [12].

3.1. Tipos de superficies

Desde el punto de vista del control de las superficies a unir, una de las principales características a tener en cuenta en el proceso de adhesión es la energía libre superficial de un sólido. Esta propiedad permite determinar las interacciones físicas entre el mismo y otros sólidos, líquidos y gases.

La energía libre de superficie ayuda a interpretar fenómenos como son la mojabilidad y adhesión entre otros, los cuales se encuentran íntimamente relacionados con las interacciones intermoleculares que pueden establecerse en la interfase entre la superficie del material y el adhesivo.

- **Metales**

Los metales suelen presentar una alta energía superficial teniendo una buena mojabilidad por lo que deberían ser buenos sustratos para unir. Pero debido a esa alta reactividad en contacto con el ambiente se crean capas de óxido en la superficie además de absorber contaminantes atmosféricos como polvo, humedad..... También, es habitual que las industrias reciben los metales con una capa en la superficie de aceites, grasas, restos de mecanizado que provienen de sus procesos de fabricación.



Figura 34. Posibles capas superficiales en un metal

Algunos óxidos están débilmente unidos a la superficie como en el caso del cobre, que serían necesarios eliminar. Sin embargo, en el caso del aluminio la capa de óxido está fuertemente unida a la superficie actuando como protección a la corrosión.

- **Polímeros**

En el caso de los polímeros la situación es más compleja. Sus superficies no son químicamente reactivas a consecuencia de que sus cadenas poliméricas no poseen grupos funcionales. Por esto, tienen una baja energía superficial, lo que hace difícil su mojabilidad y, por ende, malas propiedades de adhesión. Muchos de los polímeros se formulan con aditivos y plastificantes que pueden emigrar a la superficie una vez realizada la unión. Además, los plásticos inyectados suelen tener en sus superficies restos de desmoldeantes que provienen de los procesos de fabricación.

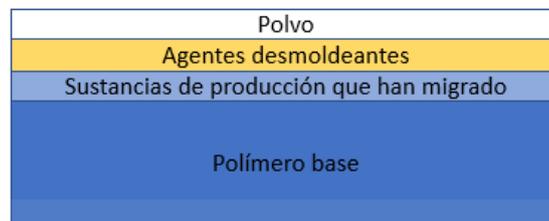


Figura 35. Posibles capas superficiales en un polímero

Una simple capa de contaminación de tamaño molecular puede impedir un correcto mojado del adhesivo en el sustrato, ya que el adhesivo mojará a los contaminantes en lugar del sustrato aun teniendo una alta energía superficial. De forma que impedirán el contacto íntimo entre el adhesivo y el sustrato bloqueando los puntos que podrían garantizar un buen anclaje mecánico y el desarrollo de las diferentes teorías de la adhesión.

3.2. Objetivos de los tratamientos superficiales

El incremento en la adhesión producido por un tratamiento superficial debe lograr algunos de los siguientes objetivos [11]:

- Eliminar o prevenir la deposición de sustancias en la superficie y la migración de sustancias a la interfase sustrato/adhesivo desde el seno del material una vez realizada la unión, pudiendo debilitar la unión.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

- Creación de una topografía superficial específica en el sustrato. A menudo, aumentando la rugosidad se incrementa los factores que intervienen en el anclaje mecánico del adhesivo, fortaleciendo la unión.
- Contribuir a la reticulación del adhesivo. Aunque este no es un objetivo común de los tratamientos superficiales, es necesario en algunos adhesivos como los cianocrilatos.
- Protección de la superficie del sustrato antes de la aplicación del adhesivo. Esto es necesario en superficies de alta energía, principalmente metales que tienden a oxidarse con relativa facilidad cuando se exponen al aire.
- Aumento del grado de contacto íntimo entre el adhesivo y el sustrato. Esta modificación conlleva un aumento de la energía libre superficial traduciéndose en una mejor mojabilidad del sustrato por el adhesivo.
- Modificación química de la superficie, introduciendo grupos químicos capaces de producir interacciones específicas con el adhesivo y la superficie del sustrato como son enlaces secundarios e incluso enlaces primarios.
- Obtener reproducibilidad en los niveles de las fuerzas intrínsecas de adhesión que se establecen a través de la interfase, para lograr una vida de servicio adecuada incluso en condiciones ambientales adversas (envejecimiento) y a ciclos de fatiga.

3.3. Clasificación de los tipos de tratamientos superficiales

Los tratamientos superficiales más habituales para diferentes sustratos incluyen la aplicación de disolventes, tratamientos abrasivos, tratamientos químicos, la aplicación de primers, tratamientos con llama y tratamientos con plasma frío.

3.3.1 Limpieza Superficial con disolventes

La limpieza busca como fin la eliminación de contaminantes superficiales o sustancias de bajo peso molecular sin provocar alteraciones físicas ni químicas en la superficie que se está limpiando. Es un tratamiento en discontinuo difícil de automatizar.

Aunque el uso de los disolventes está bastante extendido deben cumplir la normativa de seguridad y medioambiental, con el encarecimiento del proceso y de la gestión adecuada de los residuos. Además, no deben provocar reacciones ni disoluciones que degraden la superficie tratada. Son tratamientos que presentan discontinuidad en un proceso en línea difíciles de automatizar. Los disolventes que se usan para tratar superficialmente los sustratos requieren las siguientes condiciones:

1. Elevado poder disolvente de aceites, grasas, parafina, etc.
2. No ser inflamable, ni explosivo
3. No reaccionar con la superficie a tratar
4. Ser químicamente estables y no corrosivos
5. Seguridad de operación y cumplir la normativa en vigor
6. No atacar al baño o recipiente que los contiene

En muchos casos la limpieza con disolventes es suficiente, aunque en materiales que necesitan una modificación química (incremento de la energía superficial), como los polímeros, convierte la limpieza superficial en un paso más a realizar dentro de otros tipos de tratamientos. Cuando la limpieza se realice como último paso antes de unir los sustratos, será imprescindible que el disolvente utilizado haya evaporado o secado completamente.

Existen diversas técnicas para la limpieza superficial, pero en nuestro caso vamos a describir tres tipos de limpieza con disolventes: desengrasado fase vapor, tratamiento de baño en ultrasonidos y métodos manuales: frotado, inmersión o spray.

Desengrasado en fase vapor

La superficie del sustrato se pone en contacto con vapor caliente de un disolvente capaz de solubilizar aceites, grasas, parafinas, etc. En la superficie del sustrato se produce la condensación del disolvente que arrastra las sustancias contaminantes, formando gotas que finalmente van cayendo por gravedad.

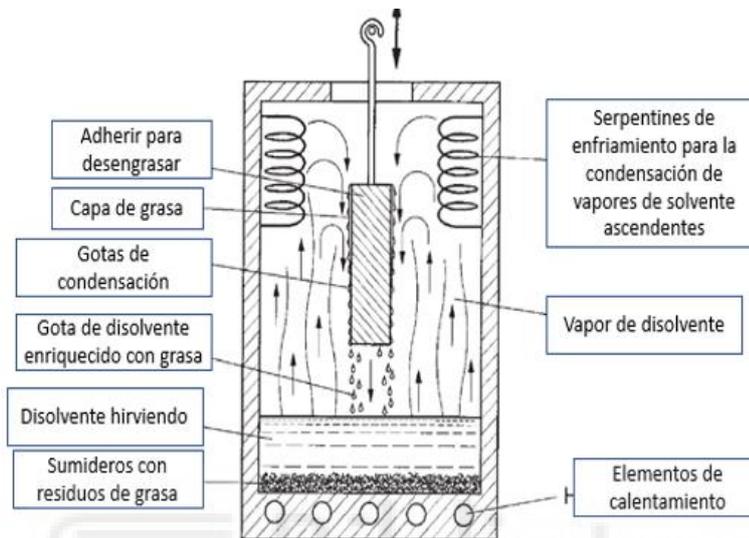


Figura 36. Aplicación gráfica de la limpieza superficial con disolventes

Baño en ultrasonidos

Este tratamiento consiste en sumergir el sustrato en un recipiente que contiene un disolvente o una adecuada mezcla de ellos. Se lanzan al baño de disolvente ondas ultrasónicas produciendo una rápida agitación y cavitación del disolvente en contacto con la superficie del sustrato obteniendo una limpieza efectiva.

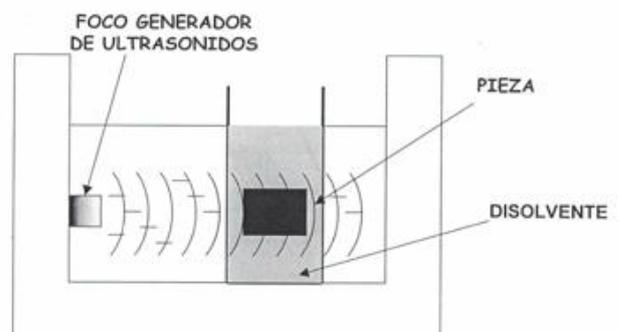


Figura 37. Limpieza superficial con baño de ultrasonidos

Métodos manuales: frotado, inmersión y spray

La limpieza manual con disolventes es el más sencillo y versátil de los métodos de limpieza superficial, pero también es el más difícil de controlar. Existe siempre el riesgo de una eliminación incompleta de los contaminantes.

La superficie a limpiar debe frotarse sistemáticamente con el paño, algodón, tela, pañuelo.... Debidamente empapado en el disolvente, repitiéndose varias veces esta operación con el instrumental limpio y empapado en disolvente hasta que no quede existencia de contaminantes en la superficie.

La inmersión en un baño de disolventes es útil para la limpieza de piezas relativamente pequeñas. La inmersión y ligera agitación del sustrato es a menudo suficiente para la eliminación de contaminantes ligeros o superfluos, mientras que para la eliminación de contaminantes más fuertemente adheridos es necesario frotar la superficie.

La aplicación de disolvente mediante spray es bastante efectiva debido al impacto de partículas de disolvente a elevada velocidad sobre la superficie a limpiar. Además, presenta la ventaja de que todo el disolvente que llega a la superficie es nuevo y limpio sin existir peligro de contaminaciones.



Figura 38. Limpieza de superficie mediante frotado con disolvente

3.3.2 Tratamientos mecánicos

Estos tratamientos consisten en la abrasión de la superficie modificándola físicamente. Eliminas sustancias contaminantes como el óxido y al mismo tiempo

proporciona un perfil de superficie que aumenta el área superficial y, por lo tanto, produce un aumento del contacto entre la superficie del sustrato y el adhesivo. Puesto que se eliminan contaminantes superficiales, la energía superficial del sustrato aumenta.

El uso de este tipo de metodología sobre polímeros se encuentra limitado, ya que el elevado número de tensiones y daño creado por la abrasión puede ser bien tolerado por metales, no siendo así habitualmente para materiales poliméricos o compuestos de matriz polimérica.

Una vez realizado el tratamiento mecánico conviene limpiar la superficie de los sustratos mediante un cepillo, pistola de aire, etc., para eliminar por completo el polvo y las partículas que puedan quedar sobre la superficie después de realizar los tratamientos.

Los métodos más comunes de abrasión pueden ser manuales o automáticos, desde un lijado con papel abrasivo, cepillado o chorreado a presión de arena, alúmina o granalla, etc. Dependiendo del material del sustrato será conveniente elegir uno u otro.

El lijado puede realizarse mediante lijas de diferentes granos, piedras abrasivas e incluso se puede utilizar un estropajo de aluminio de los que se utilizan en las cocinas para limpiar. El cepillado se suele realizar con cepillos de púas. El chorreado a presión consiste en lanzar arena u otro tipo de material de composiciones conocidas y controlada a alta velocidad sobre la superficie a tratar, creando una rugosidad específica

Puesto que generalmente se utilizan abrasivos, hay que controlar la homogeneidad del tratamiento en toda la superficie, la profundidad de la acción del abrasivo, la selección del abrasivo adecuado y la eliminación de los restos del mismo tras el proceso de abrasión.

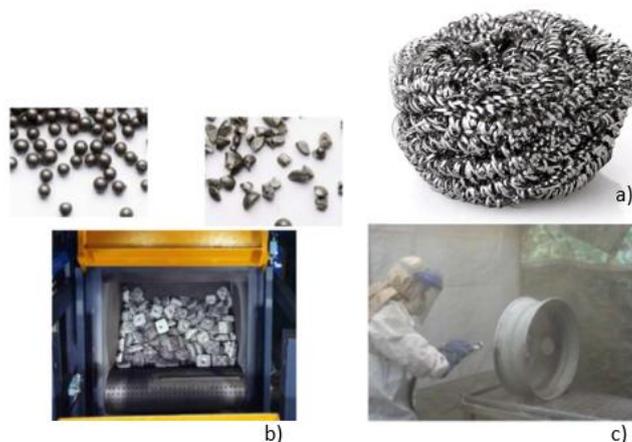


Figura 39. Algunos tipos de tratamientos mecánicos: a) estropajo de aluminio, 2) granallado y 3) chorreado

3.3.3 Tratamientos químicos

Consisten en la modificación química de la superficie de los sustratos introduciendo grupos funcionales adecuados para potenciar la adhesión. La mayoría de estos tratamientos se tratan por vía húmeda y se basan en la acción de productos oxidantes o reactivos que aumentan la polaridad de la superficie, aumentando la energía superficial libre y en consecuencia la adhesión. Se suelen utilizar para mejorar la durabilidad y las propiedades de envejecimiento de las uniones adhesivas.

Dentro de estos procesos también se pueden incluir los agentes promotores de la adhesión, imprimaciones o primers, cuyo uso genera subproductos de naturaleza tóxica por evaporación de los disolventes orgánicos que contienen. Son sustancias que se aplican sobre la superficie del sustrato, actuando como capa intermedia entre el sustrato y el adhesivo. Las funciones para las que se emplean las imprimaciones son tanto de protección de la superficie del sustrato, como de mejora de la interacción entre el sustrato y el adhesivo.

El uso de tratamientos químicos da buenos resultados, pero tienen ciertas limitaciones y requieren rigurosos controles de seguridad, ya que generan grandes cantidades de residuos tóxicos, su manipulación también es peligrosa y además tienen la posibilidad de modificar las propiedades intrínsecas del material si el tiempo de exposición es elevado. A menudo los tratamientos químicos húmedos dan lugar a problemas de uniformidad y reproducibilidad.

Sin embargo, aunque con la aplicación de estos tratamientos se obtengan los mejores resultados, se hace necesario el uso de productos químicos que propician la emisión de compuestos orgánicos volátiles que suponen un riesgo tanto para la salud del trabajador como para el medio ambiente. Por ello, se están investigando actualmente alternativas a estos tratamientos que sean medioambientalmente sostenibles.

3.3.4 Tratamiento a la llama

Un tipo de plasma térmico que se utiliza habitualmente para adaptar las superficies de los polímeros y se forman combinando un gas inflamable con aire. La alta temperatura de la llama (1000-2000 °C) y la reacción con especies excitadas en la llama conducen a una mayor concentración de oxígeno (oxidación) en la superficie tratada. Estos plasmas ‘calientes’ pueden interactuar con la superficie del polímero durante algunos milisegundos sin cambiar térmicamente el sustrato.

El tratamiento con llama se ha utilizado en la industria de los polímeros durante más de cuarenta años con un éxito comercial considerable, particularmente en la industria del automóvil y contenedores de plástico.

3.3.5 Tratamientos con plasma frío

Mientras que el uso de disolventes orgánicos, oxidantes como cromatos y permanganatos, ácidos o bases fuertes e imprimaciones implica la generación y reciclaje de residuos tóxicos con el encarecimiento y aumento del tiempo en el proceso de fabricación, además de las medidas de seguridad necesarias para su manipulación por parte de los trabajadores; y los tratamientos mecánicos llevan a superficies de tipo heterogéneo teniendo una eficacia limitada. Los plasmas no térmicos que a menudo se llaman plasmas “fríos” o de no equilibrio, se producen cerca de la temperatura ambiente o un poco por encima de esta temperatura y suponen un proceso rápido, medioambientalmente amigable, es seco y además no genera residuos. Este tipo de plasma se ha convertido en un proceso industrial importante para modificar las propiedades de las superficies de los materiales tales como la adhesión, fricción, penetrabilidad, mojabilidad.....

Para estos plasmas, los electrones adquieren energías más altas que las partículas pesadas (iones y especies neutras); sus energías van desde 0,1 eV hasta algunos electronvoltios [17]. Debido a la baja densidad del gas, las colisiones con otras especies son relativamente raras y no se alcanza el equilibrio térmico, la temperatura global del gas es comparable a la temperatura ambiente. Así que el plasma frío tiene la capacidad

de actuar sobre una superficie modificando su naturaleza físico-química sin afectar las propiedades intrínsecas del material.

Generalmente el plasma frío se obtiene mediante una descarga que pasa a través de un gas y se genera mediante corriente continua (CC) (50-60 Hz), descargas de baja frecuencia (rango de KHz), descargas de radiofrecuencia (rango de MHz) o descargas de microondas (rango de MHz).

Se sabe que este tipo de tratamientos de superficie es un proceso poderoso para modificar las características de la superficie de materiales metálicos y poliméricos. El tipo de modificación o reacción depende de la naturaleza de los gases del plasma, el nivel de energía y de la naturaleza del sustrato [16].

GAS	APLICACIÓN
Oxígeno	Modificación de polímeros, limpieza, desengrasado, e hidrofiliación
Hidrógeno	Limpieza de metales, reducción de capas oxidadas
Gases nobles	Activación y desengrasado.
Nitrógeno	Activación de polímeros
Hidrocarburos, Etileno Etano, Acetileno, Metano	Polimerización
Fluorocarbono	Hidofiliación, polimerización
Si-reactivos orgánicos	Polimerización

Tabla 2. Gases y aplicaciones utilizadas en la generación de plasma frío

3.3.5.1 Tecnologías de plasma frío

Hay diferentes tecnologías para generar plasmas fríos y varían según la forma que emplean para la activación del gas. Estos plasmas se pueden generar a baja presión o a presión atmosférica. Los más importantes son: *plasma descarga corona*, *plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD)*, *plasma a baja presión o descarga luminiscente* y *plasma atmosférico o chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)*.

3.3.5.1.1 Descarga corona

Se consigue mediante la ionización del aire comprendido entre dos electrodos enfrentados a presiones ligeramente superiores o iguales a la atmosférica [15]. A un electrodo se le aplica un alto voltaje en forma de pulsos con alta frecuencia (10-20 KHz) y el otro suele tener forma de rodillo y está conectado a tierra. El plasma creado forma un destello en forma de corona alrededor del electrodo que actúa como cátodo.

Es un tipo de plasma frío que se suele aplicar a láminas flexibles poliméricas, metálicas, papel..... haciéndose pasar la lámina a través del rodillo y exponiendo la superficie que se quiere modificar al electrodo. El paso del material entre el rodillo y el electrodo tiene que ser muy rápido para evitar el sobrecalentamiento. Este tratamiento se puede utilizar en continuo en la línea de producción justo después de la extrusión del material.

Es un mecanismo similar al tratamiento a la llama, las partículas presentes en la descarga reaccionan con la superficie para formar radicales, y estos a su vez, pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico provocando la oxidación de la superficie.

Debido a la no homogeneidad en los efectos del tratamiento sobre el sustrato y sus elevados niveles de energía en zonas puntuales, hacen de su empleo una cuestión problemática en la mayoría de los casos, ya que se puede producir una degradación de la superficie tratada. Además, los efectos conseguidos con este tipo de plasma no son tan duraderos como los que se obtienen en otros procesos de plasma.

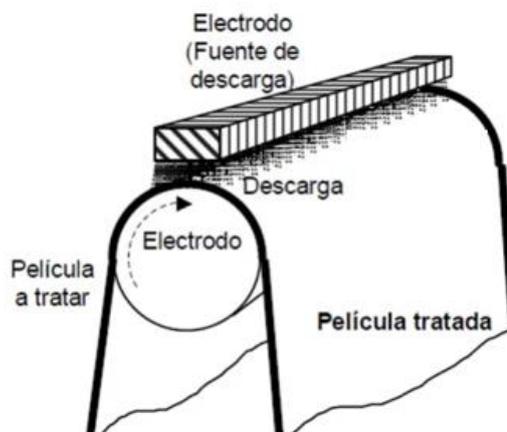


Figura 40. Funcionamiento de un sistema de descarga corona

3.3.5.1.2 Descarga de barrera dieléctrica (DBD)

El dispositivo de plasma DBD consiste en dos electrodos de metal en el que al menos uno de ellos está recubierto por un material dieléctrico. El plasma se genera aplicando un voltaje de forma sinusoidal o en forma de pulsos al aire comprendido entre los electrodos. Este proceso se realiza a presiones atmosféricas y para asegurar la generación estable del plasma, la distancia que separa los electrodos está limitada a unos pocos milímetros [7]. Aunque también se crean descargas luminosas, estas suponen un avance en cuanto a la uniformidad obtenida con respecto a la descarga corona.

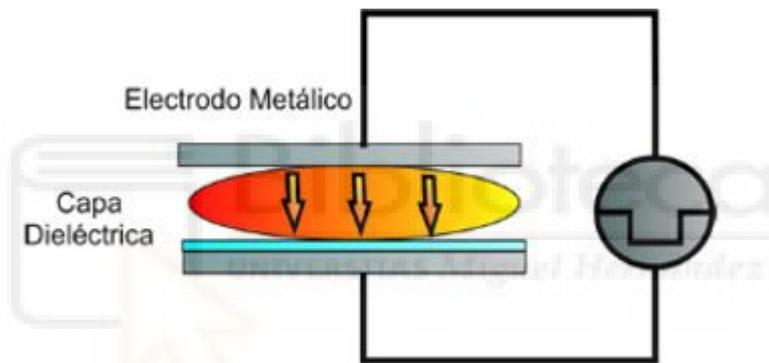


Figura 41. Funcionamiento de un sistema de descarga de barrera dieléctrica

3.3.5.1.3 Plasma por descarga luminiscente (plasma a baja presión)

El plasma a baja presión o descarga luminiscente es una tecnología basada en procesado a presiones reducidas, 0,1 a 1 Mbar, por lo que requiere una cámara de vacío. Las velocidades de recombinación de componentes son bajas, por lo que se necesita potencias de mantenimiento también bajas. Normalmente, primero se realiza el vacío del sistema y posteriormente se introduce el flujo de gases deseado en la cámara de reacción, que se ioniza mediante un generador de alta frecuencia que para disociarlo usa la energía de un campo eléctrico, consiguiéndose de este modo el plasma. Dependiendo del gas ionizado aparecerá una luz de color azul, rosa, violeta. Los radicales químicos originados en esta descarga reaccionan, según sea la naturaleza del gas con la superficie

y forman compuestos volátiles que son evacuados mediante una bomba de vacío. Las reacciones se realizan en un intervalo de temperatura entre 30-100 °C.

Este método presenta la ventaja de la mayor y mejor uniformidad, flexibilidad y reproducibilidad de todos los sistemas conocidos en la actualidad, debido principalmente a la abundancia de especies reactivas [21].

Uno de los principales inconvenientes de esta tecnología es que se debe trabajar en cámaras de vacío incluido un equipo de procesamiento de ese vacío, haciendo muy difícil poder aplicar esta tecnología a procesos de producción en serie. Además, se limita el tamaño de pieza a tratar en función del tamaño de cámara de vacío.

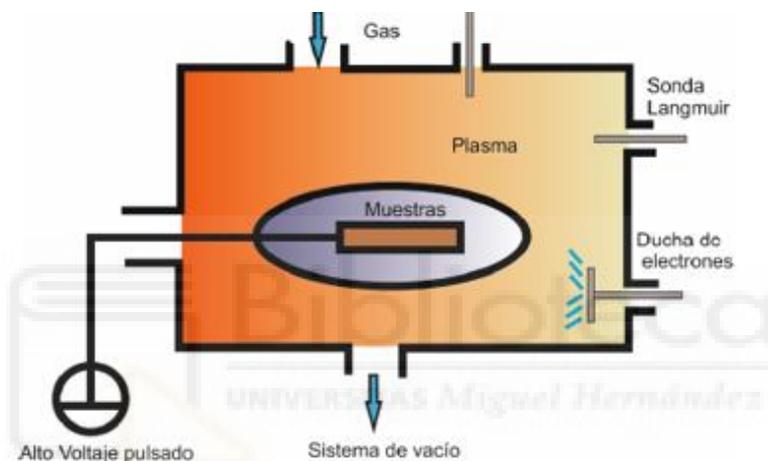


Figura 42. Funcionamiento de un sistema de plasma por descarga luminiscente o plasma a baja presión

El plasma a baja presión es una tecnología usada en diversas ramas de la industria. Por ejemplo, para el grabado con plasma en la industria de los semiconductores, así como para la deposición de recubrimientos para aplicaciones tribológicas. En la industria microelectrónica, automotriz y aeroespacial, se utilizan en aplicaciones que van desde lograr una adhesión mejorada, la limpieza de contaminantes y para la deposición de recubrimientos en el sector de los dispositivos médicos.

3.3.5.1.4 Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

Una fuente de plasma a presión atmosférica ampliamente utilizada es el diseño del chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ) que funciona a baja potencia. Estos plasmas solventan los inconvenientes de los tratamientos de baja presión ya que son más rápidos debido a que al ser a presión atmosférica se elimina la etapa de vacío y se

puede aplicar sobre cualquier extensión. Debido a las ventajas que aporta esta tecnología como bajos costes de procesado, cortos tiempos de tratamiento y alta flexibilidad al no necesitar cámaras de vacío, es la tecnología a adoptar en el presente trabajo.

Fue desarrollado en la Universidad de California, Los Ángeles, en colaboración con Laboratorio Nacional de Los Álamos [2]. Normalmente consta de dos electrodos concéntricos (uno externo conectado a tierra y el otro es interno) a través de los cuales fluye el gas de trabajo que puede ser aire, oxígeno, nitrógeno, helio, argón.... o mezcla de ellos. Al aplicar potencia de radiofrecuencia al electrodo interno a un voltaje entre 100 y 150 V, se enciende la descarga, el gas fluye a través de una tobera entre los electrodos y produce un corriente efluente de alta velocidad de especies químicas altamente reactivas. Una vez que el gas sale del volumen de descarga, los iones y los electrones se pierden rápidamente, pero el efluente de flujo rápido todavía contiene especies neutrales metaestables y radicales que impactan sobre la superficie del sustrato modificando sus superficies sin alterar las propiedades intrínsecas del material. El gas ionizado se acelera mediante una tobera y sale a través de una boquilla impactando en la superficie. Se muestra en la siguiente figura un esquema de un chorro de presión atmosférica (APPJ)

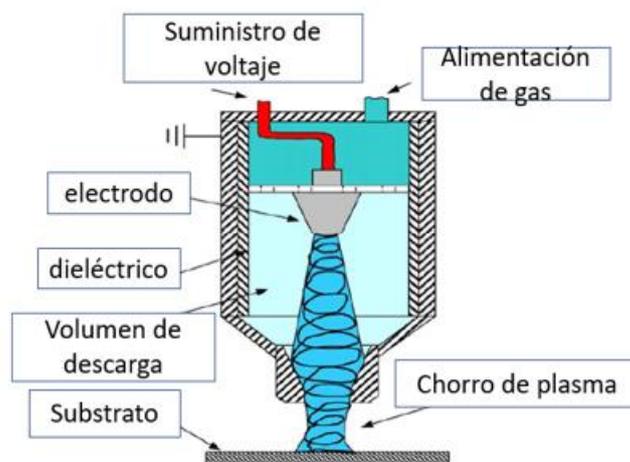


Figura 43. Funcionamiento de un sistema de chorro de plasma atmosférico (APPJ)

Una vez explicados las diferentes tecnologías de tratamientos superficiales con plasma frío, en la siguiente tabla se detallan cuáles son las principales características que las diferencia.

TECNOLOGÍA DE PLASMA			
CARACTERÍSTICAS	PLASMA DE BAJA PRESIÓN	PLASMA A PRESIÓN ATMOSFÉRICA	
	DESCARGA LUMINISCENTE	DESCARGA CORONA	PLASMA ATMOSFÉRICO
Presión de trabajo	Vacío	Atmosférica	Atmosférica
Potencia de trabajo	Bajo voltaje	Alto voltaje	Medio voltaje
Gases empleados	Flexible, N ₂ , O ₂ , principalmente	Aire	Flexible
Temperatura generada	Alta	Puntualmente alta	Baja
Optimización de superficies a tratar	Piezas individuales tamaño pequeño-medio	Film, láminas delgadas, tejido	Todas
Efecto superficial	Arranque de material considerable	Degradación	Alta activación química sin degradación
Automatización	NO	SI	SI
Proceso en continuo	NO	SI	SI
Coste del equipo	Muy alto	Bueno	Alto
Funcionalización del sustrato	Óptima Uniforme	No homogéneo Poca durabilidad	Óptima Uniforme
Ecológico	SI	NO, genera O ₃	SI

Tabla 3. Resumen comparativo de las principales características de las distintas tecnologías de plasma frío

3.4.5.2 Tecnología del chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

Los plasmas de presión atmosférica han atraído una considerable atención porque requieren de un bajo coste de capital, pueden implementarse fácilmente en una línea de producción continua venciendo las limitaciones que conlleva la utilización de los sistemas de vacío en el plasma de baja presión y también debido a su capacidad para generar altas especies químicas reactivas a temperatura ambiente del gas. Este tratamiento mejora el comportamiento hidrofílico de las superficies de los materiales favoreciendo procesos adhesión, recubrimientos, imprimaciones, etc... El tratamiento de plasma atmosférico genera la creación de nuevos grupos funcionales que incrementan la energía superficial y la mojabilidad, favoreciendo los procesos de adhesión [5]. Esta tecnología es ecoeficiente, ya que no genera ningún tipo de sustancia peligrosa para el medioambiente y los trabajadores.

Actualmente se está utilizando esta tecnología para modificar superficialmente cualquier tipo de sustrato, ya que la energía que transporta el gas activado es suficientemente potente para producir una serie de efectos sobre la superficie del mismo que lo modifican sin dañar las propiedades a granel y que a continuación explicaremos con más detalle.

Esta tecnología de plasma tiene un potencial casi ilimitado por sus múltiples aplicaciones. Se puede aplicar a distintos materiales como el metal, el tejido, el vidrio o el plástico, con el que se puede tratar el sustrato a nivel superficial para limpiarlo, activar o recubrirlo, siendo un proceso muy eficaz. Representa una interesante alternativa desde el punto de vista medioambiental a otro tipo de tratamientos de modificación superficial.

Las posibles modificaciones que pueden realizar los tratamientos con chorro de plasma atmosférico en la superficie del material incluyen [13]:

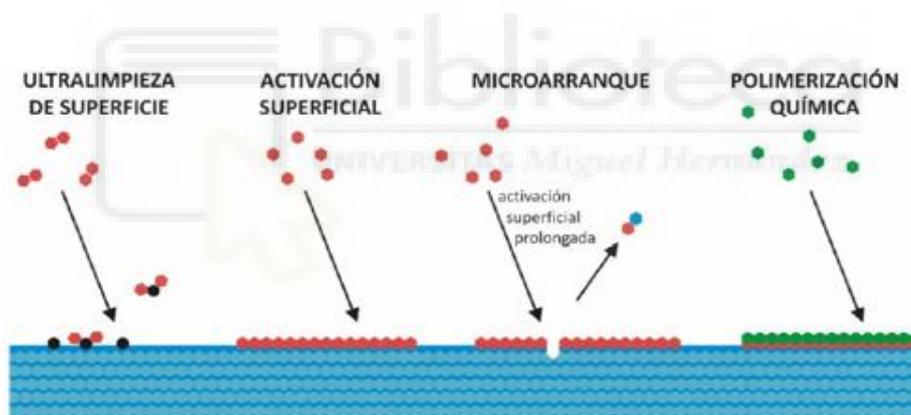


Figura 44. Posibles modificaciones que ocurren en la superficie del material durante el tratamiento con chorro de plasma atmosférico

1) Ultralimpieza superficial

Normalmente, tanto en los productos recién fabricados, como en los que han sido almacenados, podrían aparecer sustancias antiadherentes, tales como: grasas, aceites, silicona, humedad y óxidos. Esta suciedad afecta negativamente al mojado del adhesivo en la superficie del sustrato y por tanto de la adhesión, de manera que es necesario eliminarla. Esto se logra realizando un tratamiento de limpieza con chorro de plasma atmosférico.

La superficie del material se limpia por medio de bombardeo con iones por efectos físicos o químicos, según el gas empleado. Las impurezas se transforman a su fase gaseosa, quedando la superficie ultralimpia y lista para ser pintada, soldada, adherida, impresa.....

Por lo tanto, la tecnología de limpieza por plasma ofrece mejores resultados en la eliminación de contaminantes (incluso a escala nano) que cualquier otra técnica de limpieza convencional como la utilización de disolventes, con la ventaja adicional de que, al no emplear disolventes, no hay riesgos de contaminación cruzada ni residuos que eliminar.

2) Activación superficial

La mojabilidad de un sustrato no solo se dificulta por contaminantes oleosos o grasosos, incluso las superficies limpias de muchos materiales no son capaces de ser mojadas adecuadamente por muchos adhesivos.

La mayoría de los plásticos tienen muy poca energía superficial, insuficiente para ser mojado por pinturas o adhesivos. Las moléculas del líquido no encuentran puntos de enlace en los que se pueda unir.

Mediante la activación por plasma se crean lugares con radicales en los cuales reaccionan productos como pinturas o adhesivos facilitando enormemente la adhesión de superficies no reactivas o no mojables.

Además, provoca un aumento de la energía superficial del sustrato mejorando la capacidad de crear un contacto íntimo intermolecular, en nuestro caso, con el adhesivo. Esto mejora la mojabilidad y por tanto la adhesión.

Los metales, la cerámica y el vidrio tienen básicamente una energía superficial superior a la de los plásticos, pero incluso en estos materiales existen aplicaciones en las que la activación con plasma es ventajosa

La activación se suele realizar tradicionalmente con una imprimación química, agentes químicos para mejorar la adherencia. Por un lado, es necesario esperar a que se evaporen antes de continuar con el tratamiento siguiente y, por otro lado, el tiempo de activación es limitado. Suelen ser sumamente nocivos para el trabajador y el medio ambiente.

3) Microarranque (etching):

Se utiliza un gas químicamente activo para provocar erosión en la superficie del material logrando potenciar su estructura superficial, a nivel microscópico, sin provocar cambios internos en la muestra.

En el proceso se retira parte del sustrato superficial siguiendo un patrón establecido, el área superficial aumenta y se incrementan las propiedades de mojabilidad.

Una parte del sustrato (la que no se desea eliminar) se cubre con un material resistente a la acción del plasma dejando al descubierto las partes que se quieren modificar. Se dirige hacia el sustrato un gran flujo de iones reactivos de alta energía con el que se graba o erosiona las superficies no protegidas, quedando potenciada la superficie del material para que puedan crearse estructuras nanométricas nuevas.

4) Tratamiento de recubrimiento o polimerización química

El tratamiento de recubrimiento, posterior a la activación, se realiza añadiendo un recubrimiento polimérico (monómero) sobre la superficie del material tratado. Sobre el cual se crea una capa ultrafina de recubrimiento para mejorar permanentemente la superficie haciéndola apta para nuevas aplicaciones.

Esto permite conferir propiedades funcionales, como, por ejemplo, propiedades hidrofóbicas, hidrofílicas, adherentes, antiadherentes, antibacterianas, etc. Como las especies activas generadas en el plasma penetran sólo unos nanómetros, únicamente se ven afectadas las propiedades superficiales del material y, para nada, las propiedades generales del material tratado.



ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES
TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE
ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

CAPÍTULO IV

MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

4. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

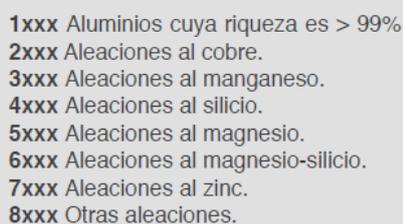
En este capítulo se describe el trabajo experimental llevado a cabo a lo largo de este TFG. En primer lugar, se presenta una breve descripción de los materiales y el adhesivo empleados en este estudio. Posteriormente se describen las técnicas y equipos utilizados para la realización de los diferentes tratamientos superficiales y caracterización de las superficies tratadas y sin tratar para determinar los cambios producidos en la superficie después de los tratamientos realizados.

Por último, se explicará el proceso de fabricación de las uniones adhesivas con configuración a simple solape (SLJ) que se ensayarán destructivamente para evaluar su resistencia mecánica a la separación y su modo de fallo, de esta manera comprobamos si el aumento de la energía superficial libre del sustrato conlleva una mejora de la resistencia mecánica de la unión.

4.1. Materiales empleados como sustratos

4.1.1. Aluminio AW-5754

Las aleaciones de aluminio tienen como principal objetivo mejorar la dureza y resistencia del aluminio, que es en estado puro un metal muy blando. En la siguiente imagen aparece la codificación de las diferentes aleaciones de aluminio con otros materiales que hay disponibles en el mercado.



1xxx Aluminios cuya riqueza es > 99%
2xxx Aleaciones al cobre.
3xxx Aleaciones al manganeso.
4xxx Aleaciones al silicio.
5xxx Aleaciones al magnesio.
6xxx Aleaciones al magnesio-silicio.
7xxx Aleaciones al zinc.
8xxx Otras aleaciones.

La primera cifra indica el componente principal de adición y el grupo al que pertenece la aleación.

Figura 45. Codificación internacional de las aleaciones de aluminio

El aluminio utilizado para la aplicación de los diversos tratamientos superficiales y posterior fabricación de uniones adhesivas es el aluminio AW-5754

suministrado por LASER MOLINA. Este aluminio es una aleación con magnesio de elevada resistencia mecánica, con buena resistencia a la corrosión comparable a la del aluminio puro en general y con mejores resultados en ambientes marinos. En las siguientes imágenes se detallan las propiedades físicas y mecánicas del material, y su composición química.

Propiedades físicas

Densidad	[g/cm ³]	2,67
Módulo elástico	[GPa]	~ 70
Conductividad eléctrica	[m / Ω · mm ²]	20-23
Coefficiente de expansión térmica	[K ⁻¹ · 10 ⁻⁶]	23,9
Conductividad térmica	[W/m · K]	140 -160
Calor específico	[J/kg · K]	900

Propiedades mecánicas

valores típicos

Límite elástico R _{p0,2}	[MPa]	80
Carga de rotura R _m	[MPa]	190
Elongación A ₅₀	[%]	12
Dureza HBW	[2,5/62,5]	50

Composición Química Según norma EN 573-3												
%	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Bi	Mn + Cr	Otros	Al
Min.	-	-	-	-	2,6	-	-	-	-	-	-	-
Máx.	0,4	0,4	0,1	0,5	3,6	0,3	0,2	0,15	-	0,6	0,15	Resto

Tabla 4. Propiedades físicas, propiedades mecánicas y composición química

4.1.2. Poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV)

Las resinas de poliéster cuando se usan solas, tienen gran resistencia a la compresión y las temperaturas elevadas, pero son rígidas y con poca resistencia a la tracción y menos a la flexión. Para dar solución a esta problemática se suele reforzar con fibras para conferirle propiedades nuevas al poliéster. El refuerzo más utilizado es la fibra de vidrio teniendo esta gran resistencia a la tracción y gran flexibilidad.

La resistencia mecánica de los productos PRFV depende de la cantidad de fibra de vidrio que contenga, el tipo de resina y del perfil que tengan; teniendo una mayor resistencia mecánica con mayor cantidad de fibra de vidrio.

El panel de poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV) utilizado en el estudio tiene un recubrimiento como acabado superficial de gel-coat por una de sus caras que es por donde se van a realizar los diferentes tratamientos superficiales.

PROPIEDADES PRFV					
Grosor	mm	14	17	25	30
Longitud máx. adecuada	mm	5000	8000	10000	10000
Anchura máxima	mm	2400	2400	2400	2400
Peso del vidrio	g/m ²	950	950	950	950
Peso promedio	kg/m ²	4,4	4,6	5,2	5,6
Valor k	W/m ² °C	3	2,7	2,2	1,9

Tabla 5. Propiedades características del poliéster reforzado con fibra de vidrio

Suele utilizarse en vehículos comerciales y autobuses, contenedores, señales de publicidad, silos para la industria alimentaria, aplicaciones de vivienda, tabiques, muros y techos.

4.2. Adhesivo

4.2.1 Polímero de silano modificado

El adhesivo de polímero de silano modificado o SMP (silane-modified polymer) es de la empresa Henkel, líder mundial en el mercado de los adhesivos, selladores y tratamientos superficiales y se trata del producto Teroson MS 939 que sirve tanto de adhesivo como sellador. Se trata de un adhesivo monocomponente con alta resistencia al descolgamiento que cura por medio de la absorción de la humedad ambiental para formar un sellador elástico. Este adhesivo no es corrosivo, está libre de solventes, isocianatos, siliconas y PVC y tiene un olor débil (después de curar es inodoro), ventajas que lo enfrentan a los poliuretanos y siliconas, también pertenecientes a la familia de los adhesivos y selladores flexibles.

Tiene buena adhesión sobre muchos sustratos como superficies metálicas o metalizadas, vidrio, cerámicas y multitud de plásticos. Posee una baja viscosidad a temperatura ambiente, lo que facilita su aplicación y manejo. Es resistente al pandeo ofreciendo una buena adhesión inicial, ofrece buena resistencia a la luz UV y, por lo tanto, se puede utilizar tanto en aplicaciones interiores como exteriores.

DATOS TÉCNICOS

Densidad, g/cm ³ , blanco, hueso, gris, negro:	aprox. 1,5	Periodo de ensayo, semanas:	6
Resistencia al descolgamiento:	no descuelga 15 mm (perfil DIN)	Norma IEC 61215/61646, punto 10.13:	
Tiempo de formación de piel, min*:	aprox. 4 a 10	Ensayo de durabilidad con calor húmedo**:	realizado
Velocidad de curado, mm/24 h:	3 aprox.	Periodo de ensayo, horas:	1.000
Dureza Shore A (ISO 868, Durómetro A):	aprox. 55	Temperatura de aplicación, °C:	5 a 40
Resistencia a la tracción (ISO 37), MPa:	aprox. 3,0	Intervalo térmico operativo, °C:	-40 a +100
Alargamiento a rotura (ISO 37, velocidad 200 mm/min),%:	aprox. 250	Exposición breve (hasta 1 h), °C:	120
Resistencia al 100 % alargamiento (ISO 37), MPa:	aprox. 1,3	* ISO 291 condiciones estándar :	23 °C, 50 % humedad relativa del aire
Variación de volumen (DIN 52451), %:	<2	**Condiciones de calor húmedo:	85 °C y 85 % humedad relativa del aire
Compatibilidad con la pintura:	en principio compatible sin cambios significativos		
Resistencia a UV:	Osram Vitalux 300W, UV seco		
Fuente de luz UV:	25		
Distancia de la muestra, cm:	6		
Periodo de ensayo, semanas:	sin cambios significativos		
Resistencia QUV:	Cámara QUV según DIN 53384-A		
Fuente de QUV:			

Tabla 6. Datos técnicos del adhesivo de silano modificado Teroson MS 939

El adhesivo es recibido en forma de salchicha de 570 ml y se aplica con una pistola mecánica en el laboratorio de vehículos de la Universidad Miguel Hernández.



Figura 46. Salchicha de 570 ml y pistola mecánica para aplicación del adhesivo

4.3. Aplicación de tratamientos superficiales

Se han realizado diferentes tratamientos superficiales en dos familias de materiales con diferentes energías superficiales, materiales metálicos y compuestos de matriz polimérica con el fin de determinar cómo mejora cada tratamiento sus propiedades físico-químicas y de adhesión. La aplicación de estos tratamientos se utiliza

para comparar los resultados obtenidos tanto en ángulos de contacto y energía superficial libre, como sus propiedades adhesivas mediante ensayos destructivos.

En la siguiente figura se muestra un gráfico con los tratamientos superficiales a los que se ha sometido cada uno de los materiales. El tamaño de las muestras tratadas es de (25 x 30) mm².

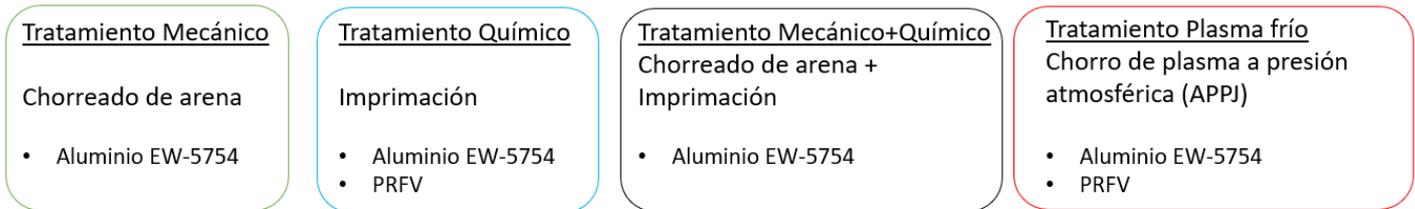


Figura 47. Diversos tratamientos superficiales aplicados a los materiales utilizados en este estudio

4.3.1 Tratamientos físico: Chorro de arena

La utilización de procesos físicos de tipo abrasivo presenta como fin la eliminación de capas de óxido y algún resto de suciedad, recubrimientos..., y genera una mayor rugosidad superficial con lo que se crea una mayor área de contacto adhesivo-sustrato.

En el presente TFG se utiliza el chorro de arena sobre el sustrato de aluminio. Este método se basa en los efectos mecánicos generados por el impacto de partículas duras de pequeño tamaño, en este caso corindón 45 marrón contra la superficie a mecanizar por medio de un chorro de aire comprimido a una presión de 6 bares. Se utilizó una cabina de chorro de arena del modelo CBCH90 que se encuentra en el Laboratorio de Vehículos de la Universidad Miguel Hernández.

Antes y después del tratamiento se realiza una limpieza superficial mediante un frotado con papel empapado en acetona.



Figura 48. Máquina de chorreado de arena utilizada en este estudio

4.3.2 Tratamiento químico: Imprimación

La mayoría de los fabricantes recomiendan aplicar imprimaciones específicas para cada tipo de adhesivo, en nuestro caso un adhesivo de silano modificado, los cuales actúan de barrera química de inhibición sobre las superficies tratadas y a la vez crean una interfase química entre adhesivo y sustrato que hace que mejore la adhesión. Pero su uso puede generar subproductos de naturaleza tóxica por evaporación de los disolventes orgánicos que contiene y encarecen el proceso productivo debido a la gestión de sus residuos.

Sika® Primer-207 es una imprimación líquida negra que cura por reacción con la humedad atmosférica formulado para el tratamiento de superficies pegadas antes de la aplicación de adhesivos y selladores de poliuretano. Este producto proporciona una excelente adhesión sin necesidad de etapa de activación previa sobre muchos sustratos. Combina un corto tiempo de secado con un rápido desarrollo de la adhesión.

En la siguiente tabla aparecen los datos característicos de la imprimación:

DATOS TÍPICOS DEL PRODUCTO	
Base química	Solución de poliuretano en base solvente
Color	Negro
Contenido en sólidos	27%
Temperatura de aplicación	5 - 40 °C
Aplicación	Pincel, fieltro o aplicador de espuma
Rendimiento (dependiendo de la porosidad del sustrato)	500 ml/m ²
Tiempo de secado ² por encima de 5 ° máximo	10 minutos 24 horas
Almacenamiento	Envase cerrado en lugar seco a <= 25 °C
Vida del producto	9 meses

Tabla 7. Datos característicos de la imprimación Sika primer-207

Las superficies deben estar limpias, secas y libres de toda traza de grasa, aceite y polvo antes de aplicar la imprimación.

Antes de su aplicación es necesario agitar enérgicamente el bote hasta que suene libremente la bola que se encuentra en su interior. La temperatura ideal de aplicación y de la superficie está entre 15 °C y 25 °C. La imprimación debe aplicarse una sola vez y asegurarse que con la única aplicación se proporciona el espesor deseado.

4.3.3. Tratamiento con plasma frío: Chorro de plasma a presión atmosférica (APPJ)

En la Figura 49 se puede observar una imagen del equipo que se ha utilizado para realizar el tratamiento de chorro de plasma a presión atmosférica de los diferentes sustratos a estudiar en el presente trabajo. El equipo es el modelo PlasmaBeam, cuyo proveedor es DIENER ELECTRONICS facilitado por INESCOP.



Figura 49. Sistema de chorro de plasma atmosférico Diener PlasmaBeam

Este sistema comprende una unidad de alimentación con un generador de alta tensión, un generador de plasma con una tobera y un conducto para la alimentación de alta tensión y de un gas de proceso, en nuestro caso, aire.

El plasma [27] se genera haciendo pasar aire atmosférico presurizado, filtrado y libre de aceites y humedad, a través de un campo eléctrico generado entre dos electrodos que están internos en la boquilla de aplicación. Al aplicar un alto voltaje, el gas es ionizado y sale de la boquilla a una presión determinada impactando en la superficie del material a tratar sin modificar sus propiedades intrínsecas. Este método produce una descarga con una superficie de acción de anchura determinada por las características de la boquilla de salida, que en este caso son 6 mm de diámetro.

En la tabla 8 se puede observar los datos técnicos y en la figura 50 las partes que componen este modelo de chorro de plasma a presión atmosférica.



Datos Técnicos	
1.Unidad de suministro	4.Conexiones
W 562 mm, H 211 mm, D 420 mm	Gas de proceso y gas de refrigeración: aire comprimido seco y exento de aceite
Peso: aproximadamente 20 kg	Presión de entrada: 5-8 bar
2.Aplicador de plasma	Flujo de gas: aprox. 2 m ³ /h
Máx. Ø32 mm, L 270 mm	Fuente de alimentación: 230 V/6 A/ 50-60 Hz
Peso: aprox. 0,6 kg	5.Modos de operación
Longitud de cable: 3 m (longitudes personalizadas disponibles bajo pedido)	5.1 Operación manual
Ancho de área tratada: hasta máx. 12 mm	Botones Plasma ON "y Plasma OFF" en el panel frontal de la unidad de suministro
3.Generador	5.2 Semiautomático
Frecuencia: 20 kHz	Mando a distancia a través del conector de clavijas SUB-D-25 en el panel trasero de la unidad de alimentación
Potencia: aprox. 300 W	

Tabla 8. Datos técnicos del sistema de chorro de plasma a presión atmosférica

El sistema trabaja a una frecuencia de 20 KHz y a una tensión de descarga de 20 KV a temperatura ambiente. El flujo de plasma es expedido a una presión de 6 bares a través de una boquilla circular.

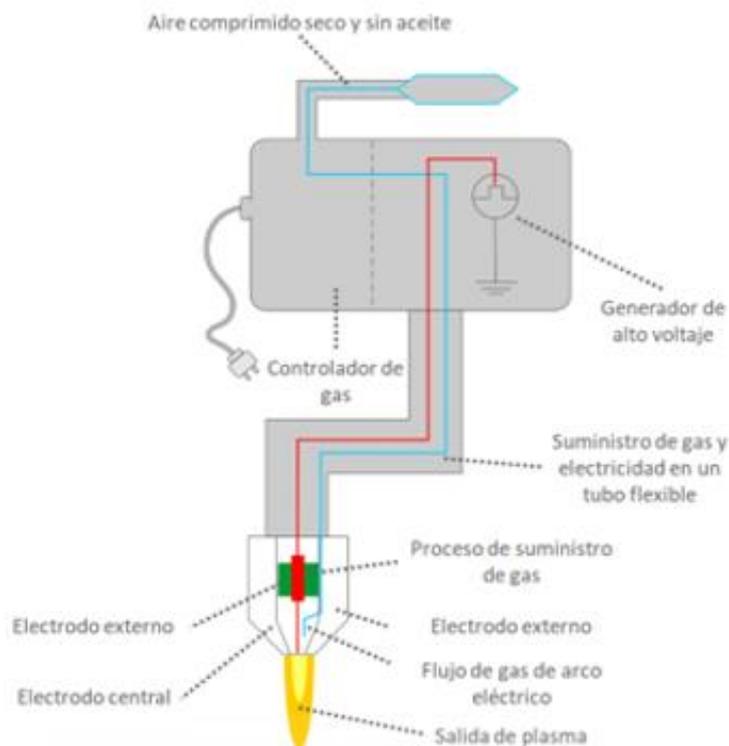


Figura 50. Partes que componen el chorro el sistema de chorro de plasma a presión atmosférica

La distancia entre el chorro de plasma y la superficie a tratar; y la velocidad del tratamiento sobre la superficie, son los parámetros más importantes a optimizar para obtener cambios significativos en la modificación de la superficie tratada [6].

La boquilla de este sistema está acoplada a un brazo robótico colaborativo que contiene una celda robótica con visión artificial en 2D y 3D que está conectada a una aplicación informática desarrollada por INESCOP, denominada PlasmaRobot, y es capaz de localizar los objetos situados en el área de trabajo generando la trayectoria más adecuada. A través de la aplicación PlasmaRobot se puede configurar la distancia entre sustrato y boquilla y la velocidad del tratamiento de forma sencilla, buscando la optimización del proceso para cada material.

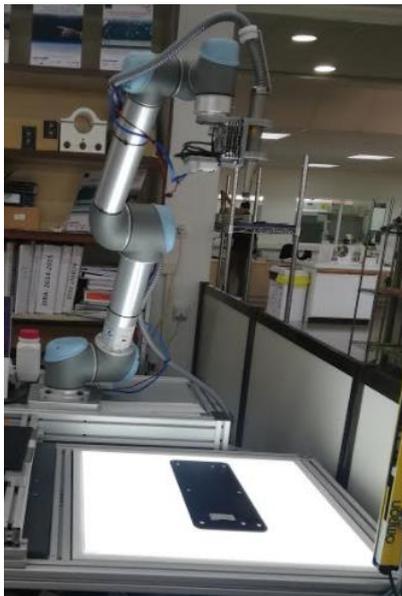


Figura 51. Mesa de trabajo y brazo robótico colaborativo facilitado por INESCOP

Los parámetros de trabajo utilizados para cada material aparecen en la siguiente tabla [21]:

MATERIAL	DISTANCIAS BOQUILLA/SUSTRATO (mm)	VELOCIDADES(m/s)
ALUMINIO EN AW-5754	5-10-15	0.01-0.03-0.06-0.09
POLIÉSTER REFORZADO CON FIBRA DE VIDRIO		

Tabla 9. Parámetros de trabajo utilizado con la tecnología del chorro de plasma a presión atmosférica

El brazo robótico genera una trayectoria en forma de zigzag sobre la superficie de la muestra aplicando de forma homogénea el tratamiento. La distancia entre las líneas de trayectoria es de 3 mm.

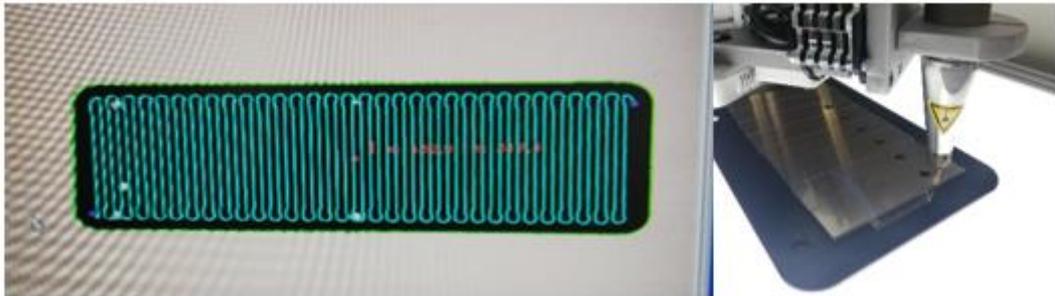


Figura 52. Líneas de trayectoria y aplicación del plasma atmosférico sobre la superficie de AW-5754

Este tratamiento con diferentes parámetros de trabajo se ha realizado a 12 muestras de aluminio y a 12 muestras de PRFV para después caracterizar el aumento de la energía superficial libre a través de la medición del ángulo de contacto, compararlo con el material sin tratar y determinar que parámetros son los óptimos para cada material.

4.4. Caracterización de las superficies de los materiales

Antes y tras la aplicación de los tratamientos superficiales llevados a cabo, las muestras se someten a diversas técnicas de caracterización con el fin de poder comparar las modificaciones en la superficie y justificar los resultados que se obtendrán posteriormente en los ensayos destructivos sobre uniones adhesivas. Dichos análisis incluyeron el estudio de las modificaciones a nivel químico (ángulo de contacto y energía superficial libre), y físicos (variaciones de la topografía). El análisis de los cambios físicos se realizará para las muestras que han proporcionado mejores resultados de ángulos de contacto después del tratamiento con plasma atmosférico para obtener más información acerca de la superficie tratada [8][9].

Las técnicas empleadas a lo largo de este estudio para caracterizar las propiedades físico-químicas de los materiales sin tratar y tratados se indican en la siguiente figura y comprenden la determinación del ángulo de contacto, la energía superficial libre, la rugosidad de la superficie y la microscopía electrónica de barrido (SEM). Por otro lado, para el estudio de las propiedades adhesivas se utiliza el ensayo de cizalladura.

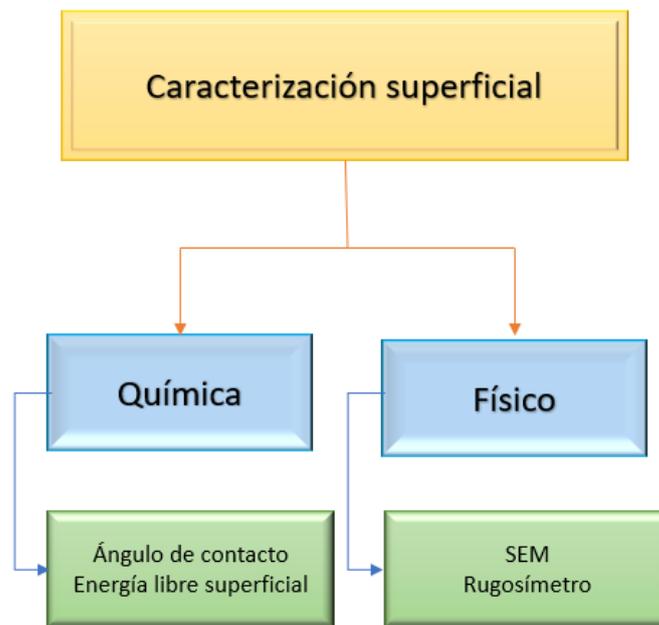


Figura 53. Técnicas de caracterización aplicadas sobre cada uno de los materiales de estudio

4.4.1. Ángulo de contacto y energía superficial libre

Uno de los objetivos que queremos alcanzar en estos ensayos es estudiar la influencia que suponen variables como la distancia entre la boquilla y el sustrato, y la velocidad del tratamiento sobre la efectividad de la activación de las superficies, excluyendo el gas utilizado de esta ecuación porque será siempre aire, y por lo tanto no influirá. Las probetas serán rectangulares de (30x25x3) mm en el caso del aluminio y de (30x25x2) mm para el poliéster reforzado con fibra de vidrio.

Una vez realizados los ensayos pertinentes, se pretende realizar unas gráficas del ángulo de contacto con dos líquidos patrón y la energía superficial de cada muestra, en función de las variables que hemos mencionado anteriormente. A partir de las gráficas, se podrá deducir cuales son las condiciones óptimas para que la superficie de los materiales tratados posea la mayor energía superficial.

Después estudiaremos la influencia en la energía superficial libre de los diversos tratamientos superficiales aplicados en los dos materiales utilizados, de manera que podamos comprender los resultados que se obtendrán en los ensayos destructivos.

Definición de ángulos de contacto, energía superficial libre y mojabilidad

La primera condición necesaria, aunque no suficiente, para que se lleve a cabo la adhesión es que el sustrato sea mojado por el adhesivo. La mojabilidad define la capacidad de adsorción de un líquido(adhesivo) sobre una superficie sólida, consiguiendo un contacto íntimo entre el adhesivo y la superficie produciendo un número elevado de puntos de contacto en la interfase sustrato/adhesivo. Para que esto se dé, la tensión superficial de líquido debe ser menor que la energía superficial libre del sustrato.

La energía libre superficial de un sólido es un factor decisivo para la capacidad de recubrimiento o pegado de un material ya que predice como se comportará un líquido (en nuestro caso adhesivo) cuando se deposita sobre una superficie sólida, es decir, permite predecir las propiedades de mojabilidad de los sustratos directamente relacionadas con las propiedades de adhesión, pero no se puede medir directamente [24].

Muchos de los tratamientos superficiales lo que buscan es aumentar, aparte de otras propiedades, la energía superficial del sustrato, como los tratamientos con plasma frío. En la actualidad existen distintos métodos para analizar las propiedades de superficie de los materiales, en este caso la energía superficial libre del sustrato tras la aplicación de un tratamiento superficial. En este estudio se utilizan las medidas de ángulo de contacto mediante la gota sésil, a partir de las cuales se puede determinar la energía superficial libre del material. Para utilizar este método es necesario un goniómetro óptico para capturar el perfil de un líquido puro en una superficie sólida.

Este método experimental consiste en depositar una gota de un líquido del que se conoce su tensión superficial sobre una superficie sólida plana y limpia. Se observa que ésta se extiende sobre la superficie dando lugar a un determinado ángulo en la zona de contacto con la superficie. El ángulo de contacto, es el ángulo formado entre la línea trazada por la superficie del sustrato y la línea tangente a la superficie de la gota trazada desde el punto límite de las tres fases donde el líquido, sólido y gas interactúan.

Las fuerzas adhesivas son las encargadas de la deposición de la gota sobre la superficie y las fuerzas cohesivas son las que contraen la gota adoptando la forma esférica.

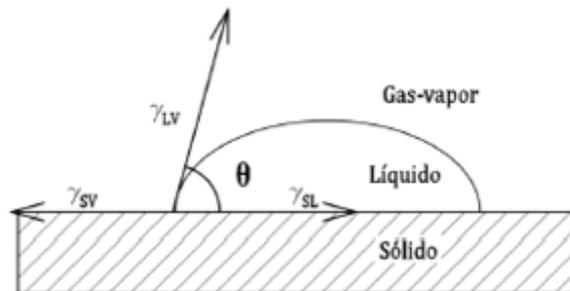


Figura 54. Ángulo de contacto de un líquido sobre la superficie de un sustrato (fenómeno de mojabilidad)

Así pues, cuando un líquido moja la superficie de un sólido, extendiéndose sobre ella, crea una interfaz sólido-líquido que sustituye a la anterior interfaz sólido-vapor. El coseno del ángulo de contacto en equilibrio ($\cos \Theta$) que exhibirá el líquido viene dado por el cociente entre la reducción de la energía superficial del sólido seco con el mojado y la energía superficial del líquido que moja [23]. Esta relación de equilibrio de fuerzas mecánicas en el punto de contacto trifásico donde se encuentran el aire, el líquido y el sólido la estableció Thomas Young a finales del siglo XIX y es la base detrás de las teorías de la energía libre.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Donde γ_{SV} es la energía superficial libre del sólido en contacto con el vapor del líquido, γ_{SL} es la energía interfacial entre el líquido y el sólido, y γ_{LV} es la tensión superficial del líquido, como se muestra en la Figura 54. La tensión superficial y el ángulo de contacto son bastantes fáciles de medir y obtener, pero la tensión interfacial entre el líquido y el sólido es más difícil.

Este ángulo de contacto nos da la afinidad del adhesivo con el sustrato, de modo que si la gota de adhesivo se extiende formando un ángulo de contacto menor de 90° determina una buena mojabilidad (cuanto menor sea el ángulo, la mojabilidad es mejor). Por el contrario, un ángulo mayor de 90° significa un mojado deficiente. La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial es inversamente proporcional, ya que

cuanto mayor sea la energía superficial del sustrato menor será el ángulo de contacto entre el adhesivo y el sólido, traduciéndose en una mejora de la mojabilidad. Las superficies que tienen buena mojabilidad se les llama superficies hidrófilas, en cambio las que tienen poca mojabilidad se les denomina hidrófobas.

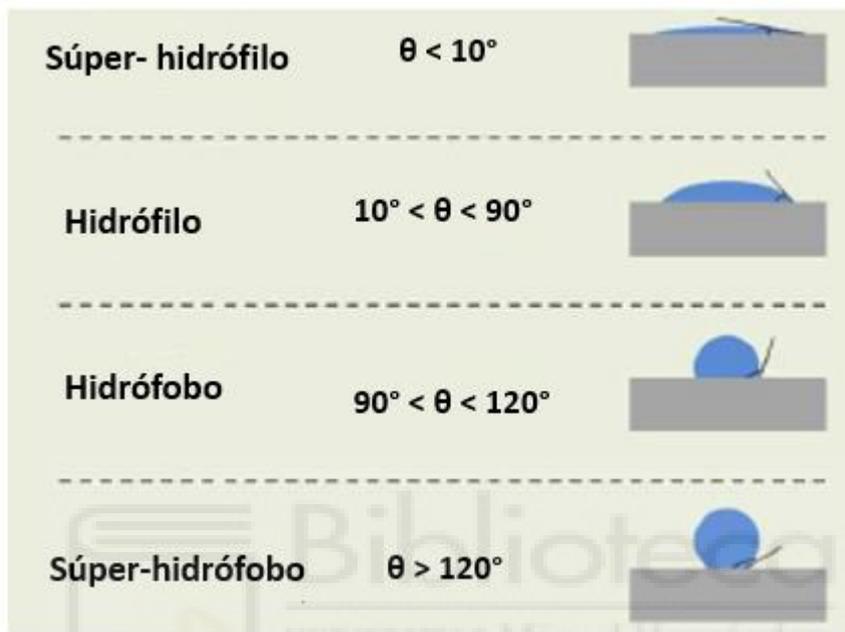


Figura 55. Clasificación de los materiales en función del ángulo de contacto obtenido con agua

Determinación de los ángulos de contacto y la energía superficial libre

El equipo utilizado para la determinación del ángulo de contacto de los diferentes materiales es un goniómetro de la marca MUYER y adaptado por INESCOP, como el que se muestra en la Figura. Este equipo dispone de una cámara termostatazada que permite trabajar en atmósfera saturada y con un control exhaustivo de la temperatura a 25 °C. El sistema de visión se basa en una cámara con objetivo telecéntrico, que se retroilumina con una matriz de diodos LED. Además, la evolución de la gota depositada sobre el sustrato se puede controlar a través del software “GONIÓMETRO” desarrollado por INESCOP desde un ordenador.

Una vez que la imagen es suficientemente nítida, se puede decidir si calcular este ángulo de forma manual o automática, gracias a que el software te ofrece esta opción. De manera manual tardamos más, pero el contorno puede ser modificado hasta

obtener el deseado. Sin embargo, de forma automática se corre el riesgo de que el programa no haga coincidir el contorno creado por él con el perfil real de la gota; pero si la silueta de la gota y su reflejo en la superficie es muy nítida, el cálculo automático es tan válido como el manual.

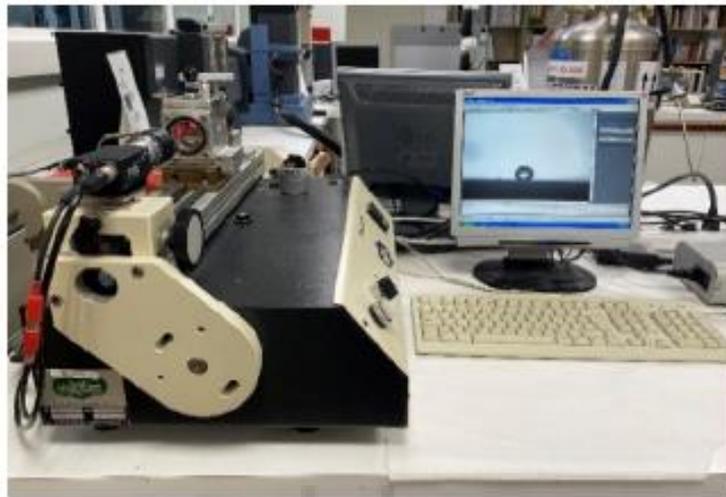


Figura 56. Goniómetro utilizado para la obtención de los ángulos de contacto

El procedimiento empleado para la determinación del ángulo de contacto es el que establece la norma UNE-EN 828:2013 “Determinación por medida del ángulo de contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida”. Empleando el método de la tangente, que consiste en medir el ángulo que forma la recta tangente (en el punto de contacto entre la gota y la superficie del sólido) con la línea base de la muestra.

Para obtener la energía superficial libre de los sólidos se suelen utilizar varios líquidos patrón con diferentes polaridades, ya que es necesario una componente polar y otra apolar (dispersiva) para llevar a cabo el método seleccionado para el cálculo de la energía superficial, como se explicará posteriormente.

En el caso del líquido polar, se utiliza el agua destilada (H_2O). Ya que el oxígeno tiene una electronegatividad superior a la del hidrógeno, el agua es una molécula polar. El oxígeno tiene una ligera carga negativa, mientras que los átomos de hidrógenos tienen una carga ligeramente positiva del que resulta un fuerte momento dipolar eléctrico. La interacción entre los diferentes dipolos eléctricos de una molécula causa una atracción en red que explica el elevado índice de tensión superficial del agua.

Para el líquido apolar se utiliza Diiodometano (DIM) o yoduro de metileno, comúnmente abreviado "MI". Al igual que el agua, también será utilizado para crear las gotas donde medir el ángulo de contacto. Es un compuesto orgánico, insoluble en agua y soluble en éter y alcohol. El DIM es un líquido incoloro; sin embargo, se descompone al exponerse a la luz liberando yodo, cuyas muestras son de colores marrón. Se trata de una mezcla nociva por inhalación y se pide evitar el contacto, haciéndose necesario el uso de guantes y mascarilla cuando se está manipulando el producto.

LÍQUIDO PATRÓN	Energía superficial libre y sus componentes (mJ/m ²)		
	Total γ_L	Parte dispersiva γ_L^d	Parte polar γ_L^p
Agua destilada	70,4	22,2	50,2
Diiodometano	48,5	50,8	2,3

Tabla 10. Componente polar, dispersiva y energía superficial total del agua destilada y DIM

Mediante una jeringuilla se depositan en la muestra tres gotas de 4 microlitros cada una de un líquido patrón y con la ayuda del software "GONIOMETRO", se obtienen dos medidas de ángulo de contacto (izquierdo y derecho) por cada gota. Finalmente se obtendrán 6 ángulos de contacto para cada muestra realizando su media. Este mismo proceso se repite con el otro líquido patrón.

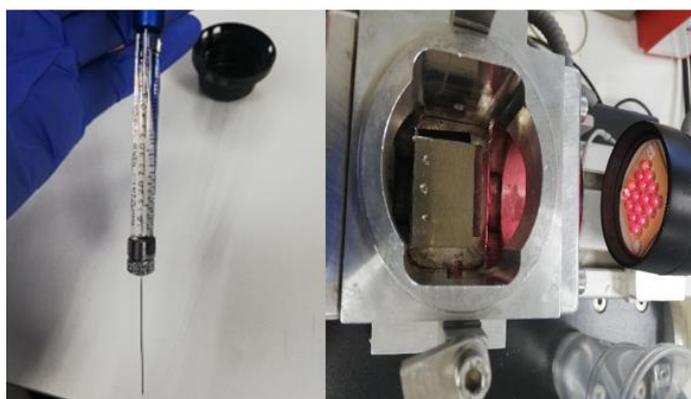


Figura 57. Jeringuilla con 4 μ l de agua destilada y deposición de 3 gotas sobre la superficie de una muestra de AW-5754

Una vez recogidos los datos experimentales de ángulo de contacto con los distintos líquidos patrón, y conociendo la tensión superficial de los líquidos, es posible

el cálculo de la energía superficial libre de una superficie sólida. Para ello han sido desarrollados diversas teorías o métodos de cálculos matemáticos, distinguiendo principalmente dos aproximaciones: aquellas que consideran la energía como combinación de fuerzas dispersivas (γ^d) y a las fuerzas polares (γ^p), y las que utilizan una ecuación de estado que permite la obtención de la energía superficial a través de una única medida de ángulo de contacto.

A continuación, se detallan algunos métodos para determinar la energía superficial libre de los materiales:

- Good y Grifalco.

$$\gamma_{sd} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \theta \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{1/2}$$

- Fowkes.

$$\gamma_{sd} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2}$$

- Owens y Wendt.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 2 \cdot (\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)^{1/2} + 2 \cdot (\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)^{1/2}$$

- Wu.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) = 4 \cdot \frac{(\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d)}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 4 \cdot \frac{(\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p)}{\gamma_s^p + \gamma_l^p}$$

Figura 58. Algunos modelos matemáticos para obtener la energía superficial libre de un material

En este trabajo se ha utilizado la aproximación de Owens-Wendt, por su sencillez a la hora de calcular las expresiones, porque tiene en cuenta las fuerzas dispersivas (γ^d) y polares (γ^p); y se puede realizar tanto en materiales poliméricos como en metales [18].

Las fuerzas polares (o de Keesom) surgen de la orientación de los dipolos eléctricos permanentes y el efecto de inducción de los dipolos permanentes sobre las moléculas polarizables. Las fuerzas de dispersión (o de London) son derivadas de los movimientos internos de los electrones que son independientes de los momentos dipolares.

La aproximación de Owens-Wendt considera que las interacciones en la interfase son aditivas:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2)$$

La energía superficial tanto del líquido, γ_L , como del sólido, γ_s , se obtiene como la media geométrica de las componentes polares y no polares (dispersivas). Estas componentes no polares (dispersivas) (γ_s^d) y polares (γ_s^p) de la energía superficial del sólido se obtienen usando la expresión siguiente [14]:

$$\gamma_L * (1 + \cos \theta) = 2 * (\gamma_s^d + \gamma_L^d)^{1/2} + 2 * (\gamma_s^p + \gamma_L^p)^{1/2} \quad (3)$$

En esta ecuación, θ es el ángulo de contacto, γ_L es la energía superficial del líquido utilizado para medir los ángulos de contacto, que conocemos tanto su tensión superficial como sus componentes polares y no polares (dispersivas), y γ_s es la energía superficial del sólido o energía libre superficial. Como se ha mencionado anteriormente, los superíndices p y d hacen referencia a las contribuciones polar y dispersiva, respectivamente tanto del líquido como el sólido.

La energía superficial libre del sólido, γ_s , se obtiene de la dependencia ajustada que describe la componente dispersiva (4) y la componente polar (5) de la energía superficial libre.

$$(\gamma_s^d)^{1/2} = \frac{\gamma_D (\cos \theta_D + 1) - \sqrt{\frac{\gamma_D^p}{\gamma_W^p}} * \gamma_W * (\cos \theta_W + 1)}{2 * (\sqrt{\gamma_D^d} - \sqrt{\gamma_D^p * \frac{\gamma_W^d}{\gamma_W^p}})} \quad (4)$$

$$(\gamma_s^p)^{1/2} = \frac{\gamma_W * (\cos \theta_W + 1) - 2 * \sqrt{\gamma_D^p * \gamma_W^d}}{2 * \sqrt{\gamma_W^p}} \quad (5)$$

Dónde:

γ_s^d ; Componente dispersiva del sólido

γ_s^p ; Componente polar del sólido

γ_D ; Tensión superficial del DIM

γ_D^d ; Componente dispersiva del DIM

γ_W ; Tensión superficial del agua

γ_W^d ; Componente dispersiva del agua

γ_W^p ; Componente polar del agua

θ_D ; Ángulo de contacto con DIM

θ_W ; Ángulo de contacto con agua

Conocidos estos valores, se determina γ_s mediante la Ecuación (2), pero gracias al software “GONIOMETRO” no es necesario realizar el cálculo ya que este nos facilita de manera automática dos datos (lado derecho y lado izquierdo de la gota) de energía superficial libre, componente polar y componente dispersiva o apolar una vez obtenidos los ángulos de contacto con los dos líquidos patrones.

4.4.2. Microscopio de barrido (SEM)

Debido a que la microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y análisis de características morfológicas y estructurales, en el presente estudio se utiliza para la caracterización superficial de forma cualitativa de los sustratos tratados con chorro de plasma atmosférico, y sin tratamiento alguno.

Los microscopios electrónicos de barrido (SEM) utilizan electrones en lugar de luz para formar imágenes. Estos equipos tienen un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra, que seguidamente se acelera en el ánodo y se enfoca con una lente magnética. Utiliza diferentes detectores para recolectar los electrones generados por la interacción con la superficie de la muestra, y luego genera una imagen que refleja las características de la superficie. Puede proporcionar información sobre la forma, textura y composición química de sus componentes. El haz de electrones golpea la muestra, interactúa con ella y produce varios efectos, que se capturan y visualizan de acuerdo con el equipo que se utilice.

Esta técnica se va a realizar a las muestras que no tienen tratamiento y a las muestras que han obtenido valores característicos de energía superficial y ángulo de contacto después del tratamiento de chorro de plasma atmosférico, no a todas las muestras tratadas. Las imágenes obtenidas para las muestras sin tratamiento nos sirven de control para después poder estudiar la modificación morfológica de la superficie obtenidas al realizar el tratamiento superficial con plasma atmosférico. El tamaño de las muestras es de 5 mm x 5 mm.

Se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo “Phenom Pro X” fabricado por PHENOMWORLD facilitado por INESCOP gracias a su colaboración con la UMH. El modo operativo al que trabaja este equipo para tomar las imágenes de los materiales es en vacío, utilizando un haz de electrones a un potencial de 15kV, para que haya mayor resolución de la imagen pasando de escala micrométrica a nanométrica, y con una magnitud de aumentos de 800x, 1600x y 3700x.



Figura 59. Microscopio de barrido (SEM) utilizado en este proyecto

4.4.3. Rugosímetro

Los rugosímetros son dispositivos dotados de una punta o palpador, cuyo desplazamiento de una cierta longitud sobre la superficie del material a evaluar genera unos datos con los que se puede caracterizar la superficie.

Este aparato de superficies se puede utilizar para evaluar cuantitativamente los cambios físicos producidos tras la aplicación del chorro de plasma atmosférico en la superficie de los materiales, pero antes habrá que caracterizar las muestras sin tratamiento para identificar esos cambios.

Se realizaron mediciones de la rugosidad con un rugosímetro modelo Surtronic Duo de la empresa Taylor Hobson facilitado por el Centro de Innovación y Tecnología (INESCOP) que usa la norma ISO 4287 para obtener la rugosidad máxima (R_z) y la rugosidad promedio de la muestra (R_a) [14]. El tamaño de las muestras es de 25 mm x 75 mm.



Figura 60. Rugosímetro utilizado en este proyecto

4.5. Ensayos para la evaluación mecánica de la unión adhesiva

Para evaluar si la adhesión en una unión reúne los requisitos que se le exigen en la aplicación a la que va a ir destinada, es necesario realizar ensayos de rotura para cuantificar la resistencia de la unión y su modo de fallo antes de la puesta en servicio. Aunque se han intentado desarrollar procedimientos de ensayos no destructivos (ultrasonidos, microondas...) no son fiables para determinar la resistencia a la separación de una unión adhesiva.

Los diversos ensayos que se han propuesto para determinar la resistencia a la separación de las uniones adhesivas se han normalizado (normas ASTM en USA; normas BS en el Reino Unido; normas UNE en España; etc.) y éstos permiten predecir la resistencia de la unión frente a diferentes tipos de esfuerzos. La utilización de estos ensayos aplica una veracidad a los procedimientos realizados y permite contrastar los resultados obtenidos entre diferentes laboratorios.

En este trabajo se preparan uniones adhesivas aluminio/adhesivo/aluminio y PRFV/adhesivo/PRFV. A los sustratos se les ha aplicado diversos tratamientos superficiales, explicados en apartados anteriores, antes de realizar la unión y sin la aplicación de tratamiento alguno. Esto nos sirve para evaluar y comparar la resistencia mecánica de la unión y su modo de fallo según el tratamiento que se le haya aplicado con anterioridad ya que el propósito de este estudio es la obtención de uniones resistentes y fiables por medio de la modificación química (mojabilidad) y física

(topografía) de los sustratos tras el tratamiento APPJ y posible sustitución de los tratamientos tradicionales por éste.

4.5.1 Ensayo de cizalladura

El ensayo de cizalla es el ensayo por excelencia en las aplicaciones de ingeniería y caracteriza la fuerza de unión entre dos placas solapadas cuando es sometida a un esfuerzo de cortadura. Este ensayo es el más utilizado y ampliamente estudiado mecánicamente puesto que es barato, versátil, fácil de ejecutar y proporciona valores cualitativos fácilmente comparables [9][21]. Es un ensayo destructivo que sirve tanto para evaluar la resistencia interna del adhesivo como la preparación superficial de los sustratos y además requiere de una máquina de tracción que genere una tensión como la expuesta en la figura 61.

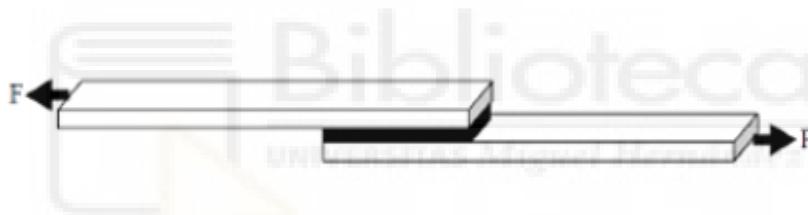


Figura 61. Esquema del sistema para el ensayo a cizalla o cortadura de una unión adhesiva

Para caracterizar el comportamiento de la junta, dichas uniones se realizan bajo la geometría característica para este tipo de ensayos como es la unión a simple solape (SLJ). La realización del ensayo se ha basado la norma UNE-EN 1465:2009 “Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados” modificando algunos parámetros como el espesor de los sustratos, la longitud de solape y el espesor del adhesivo. Para determinar el modo de fallo que se da una vez separada la unión se sigue la norma UNE-EN-10365:2003 “Designación de los principales modelos de rotura”

Las probetas de ensayo fueron fabricadas con sustratos de aluminio y otras con sustratos de poliéster reforzado con fibra de vidrio, adheridos con un adhesivo de silano modificado altamente dúctil y resistente a los choques con un espesor de adhesivo de 1 mm y una longitud de solape de 25 mm. Éstas se pueden ver en las siguientes imágenes en detalle:

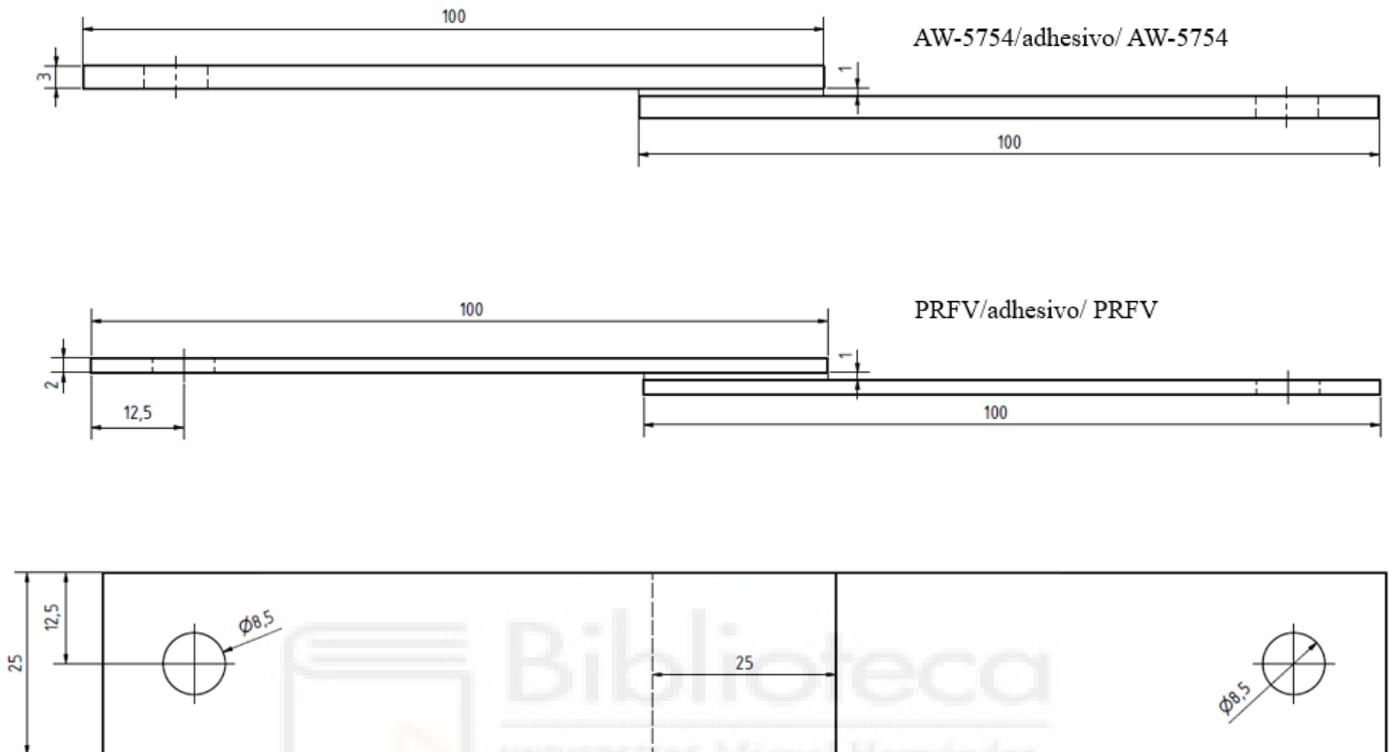


Figura 62. Configuración y dimensiones en mm de las probetas SLJ a estudiar

4.5.1.1. Fabricación de las probetas

En el siguiente apartado se explica cómo se elaboran las probetas a ensayar y los diversos tratamientos que se aplican a los sustratos de dichas probetas en función de las características de los materiales empleados. Para facilitar su comprensión se describen a continuación por orden de actuación.

4.5.1.1.1. Preparación y corte de los sustratos

En primer lugar, se han adquirido láminas o pletinas de aluminio de 3mm de espesor con especificación AW-5754 y las láminas de poliéster reforzado con fibra de vidrio de 2mm a un fabricante local, que asegura los estándares de calidad.

Las láminas o pletinas se cortan a la medida adecuada de 100 mm con sierra de disco en el taller de vehículos de la Universidad Miguel Hernández. Posteriormente se agujerean con una broca de 8,5 mm de diámetro en un taladro de columna en el taller de

Mecánica de la misma universidad. Para terminar, se limpia las superficies de los sustratos con papel y acetona para eliminar cualquier resto de grasa o suciedad.



Figura 63. Sustratos de aluminio AW-5754 y PRFV que componen las probetas

4.5.1.1.2. Preparación de las superficies de los sustratos

Se limpian la superficies con un paño empapado con acetona a los sustratos que no se van a tratar, a los sustratos antes de que se aplica algún tratamiento y después del tratamiento con chorreado de arena. A continuación, se muestra una tabla donde se detalla el tratamiento aplicado a los sustratos de cada probeta:



Designación	N.º Uniones	Material	Tratamiento superficial	Parámetros de trabajo
B	4	Aluminio	Sin tratamiento	
CH	4	Aluminio	Chorroado	
I	4	Aluminio	Imprimación	
CH+I	4	Aluminio	Imprimación + Chorroado	
P1	4	Aluminio	Plasma atmosférico 1	d=5mm; v=0,01 m/s
P2	4	Aluminio	Plasma atmosférico 2	d=10 mm; v=0,09 m/s
P3	4	Aluminio	Plasma atmosférico 3	d=15 mm; v=0,06 m/s
TOTAL, UNIONES:	28			
B	4	PRFV	Sin tratamiento	
I	4	PRFV	Imprimación	
P1	4	PRFV	Plasma atmosférico 4	d=5 mm; v=0,01 m/s
P2	4	PRFV	Plasma atmosférico 5	d= 5 mm; v=0,03 m/s
P3	4	PRFV	Plasma atmosférico 6	d=10 mm; v=0,01 m/s
P4	4	PRFV	Plasma atmosférico 7	d=10 mm; v=0,03 m/s
TOTAL, UNIONES:	24			

Tabla 11. Tratamientos aplicados a los sustratos de las probetas SLJ y su designación

4.5.1.1.3. Unión de los sustratos

Para realizar las uniones se emplea un molde específico, realizado de aluminio. Dicho molde mantiene los sustratos en su lugar y garantiza la alineación de los sustratos, la longitud de solape y el espesor del adhesivo, Se pueden fabricar hasta catorce probetas con un ancho de 25 mm con este molde. La longitud de solape se puede variar mediante bloques ubicados lateralmente. Este molde se puede utilizar para cualquier sustrato siempre que el curado se realice a temperatura ambiente.



Figura 64. Molde utilizado para realizar la configuración SLJ

A continuación, se muestran los pasos seguidos para la unión de una de las probetas con sus fotos. Este proceso se repite con todas las probetas, ya sean de aluminio/adhesivo/aluminio o PRFV/adhesivo/PRFV.

- (1) Se inserta en el molde el sustrato inferior que compone la probeta.
- (2) Se coloca a continuación del sustrato el calzo inferior con el mismo espesor que el sustrato y con una longitud de 75 mm, que delimita la longitud final de la probeta.
- (3), Se posicionan dos separadores de espesor 1 mm sobre el calzo para asegurar el óptimo grosor de la unión.
- (4), Se aplica el adhesivo mediante pistola en la zona de solape
- (5), Se ensambla en el molde el sustrato superior con la longitud de solape adecuada
- (6), Se coloca el calzo superior haciendo posible la aplicación de presión de forma uniforme sobre la unión
- (7), Se pone la tapa del molde y se posiciona un peso de 20 kg distribuidamente durante 2 semanas hasta que ha curado el adhesivo a temperatura ambiente.

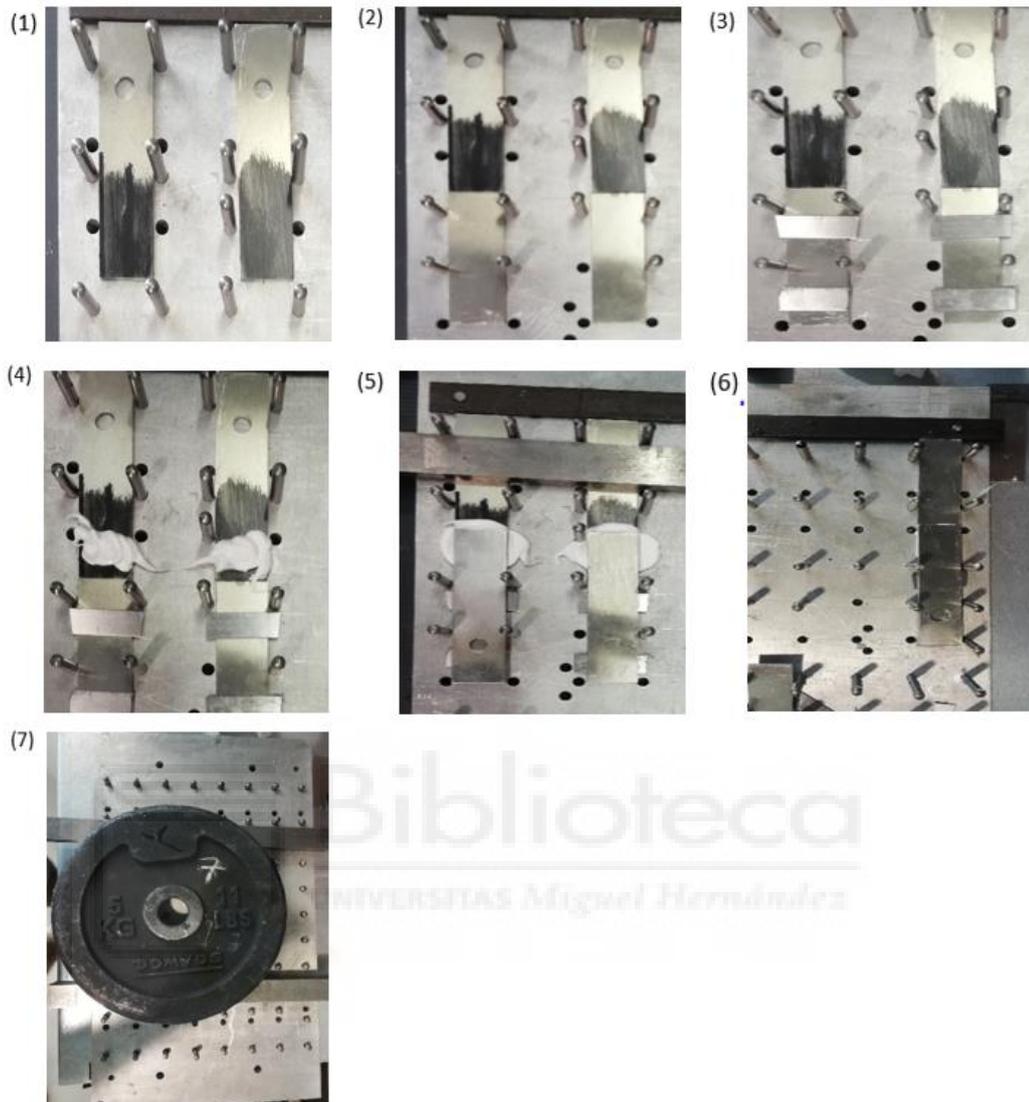


Figura 65. Pasos realizados para formar la unión adhesiva con configuración SLJ

La siguiente figura muestra un esquema de la vista lateral de la configuración de la unión en el molde, que puede ser útil para comprender mejor como se fabrica la unión y todas las partes que la componen. Esta composición facilita la colocación de peso para el proceso de curado.

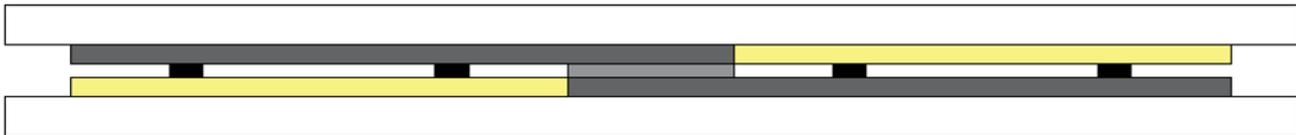


Figura 66. Esquema de la configuración SLJ en el molde

La unión a simple solape, por su diseño, hace que las cargas a tracción que solicitan la unión a cortadura pueden desalinearse flexionando los sustratos, lo que trae como consecuencia una tensión de clivaje o desgarro que afecta seriamente su eficacia. Para solventar este problema se adhiere a los sustratos una pletina de acero con la misma longitud y ancho, y con un espesor de 12 mm haciendo los sustratos más rígidos. Esta unión acero se realizó con un adhesivo epoxi bicomponente Araldite Standard, que tiene una resistencia a la cizalladura mucho mayor que la del adhesivo usado, lo que garantiza la unión mecánica y que falle antes este último. Las dimensiones de la pletina de acero son las mismas que los sustratos variando únicamente su espesor



Figura 67. Pletinas de acero adheridas a los sustratos, en este caso de aluminio AW-5754

4.5.1.2. Máquina de ensayos universal

Para la realización de este ensayo se utiliza una máquina de ensayos universal electromecánica INSTRON 3366 en colaboración con INESCOP. La velocidad de desplazamiento de las mordazas en el ensayo es la establecida por la norma, 5 mm/min

con una célula de carga de 10 kN. Los ensayos se han realizado a temperatura y humedad relativa controlada (23 ± 1 °C; 50-53 % HR). Se ensayan un promedio de cuatro uniones para cada tratamiento aplicado y se obtienen datos de carga máxima, tensión de rotura para cada probeta y extensión máxima cuando rompe.

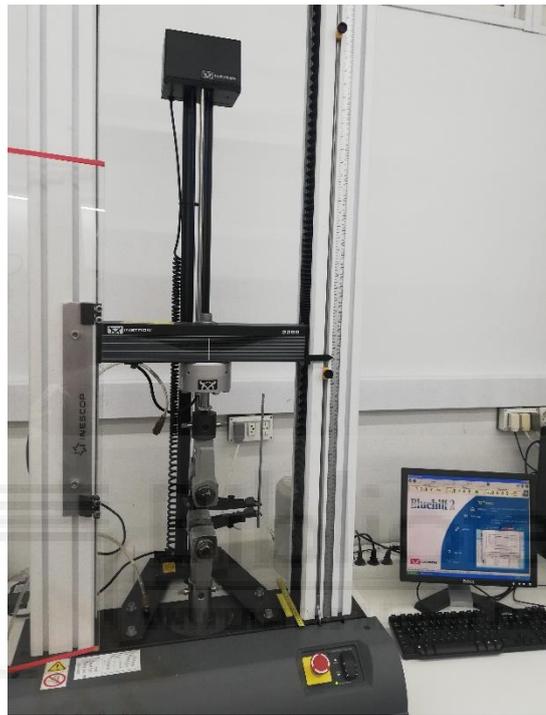


Figura 68. Instron 3366 utilizada en este estudio

Al utilizar acero tratado térmicamente para rigidizar la unión, estos no se pueden agarrar con las mordazas y, por lo tanto, los adherendos deben cargarse través de un pasador. Por este motivo se ha diseñado un utillaje específico y unos topes de color verde con impresión 3D para evitar el desalineamiento de las tensiones ejercidas evitando los momentos flectores que pueden acarrear tensiones de clivaje o desgarro.

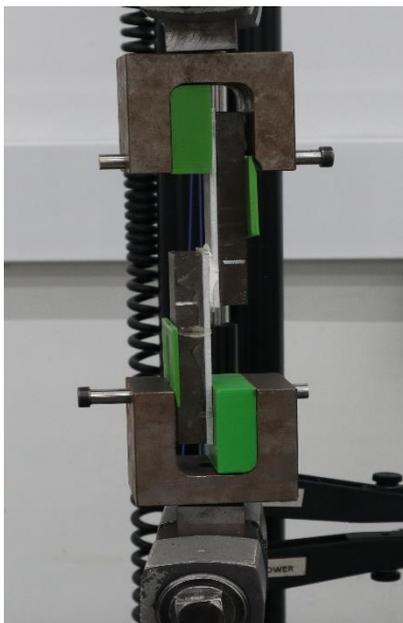


Figura 69. Utillaje y topes para evitar momentos flectores



CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE RESULTADOS



5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1. Selección de las condiciones óptimas del tratamiento con chorro de plasma a presión atmosférica

El primer paso para estudiar los efectos del tratamiento por plasma atmosférico es analizar las superficies sin tratar del aluminio y el PRFV, mediante el ángulo de contacto que forman las gotas de agua destilada y DIM. El software del equipo de medición calcula el ángulo izquierdo y derecho del perfil del líquido en 3 gotas depositadas sobre la superficie de la muestra, por lo que se utiliza la media de seis ángulos como valor final.

En las Tablas 12 y 13 se presentan la media de los ángulos de contacto de los dos líquidos patrón (\bar{x}), su desviación estándar (s) y una imagen de la gota del líquido sobre la superficie del material (Captura).

MATERIAL	TRATAMIENTO	(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
		AGUA (H ₂ O)			DIM (CH ₂ I ₂)		
		(\bar{x})	s	Captura	(\bar{x})	s	Captura
ALUMINIO AW-5754	SIN TRATAMIENTO (Control)	68,55	4,69		43,94	2,06	

Tabla 12. Ángulos de contacto con agua destilada y DIM en aluminio AW-5754

MATERIAL	TRATAMIENTO	(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
		AGUA (H ₂ O)			DIM (CH ₂ I ₂)		
		(\bar{x})	s	Captura	(\bar{x})	s	Captura
PRFV	SIN TRATAMIENTO (Control)	75,63	2,27		32,27	1,60	

Tabla 13. Ángulos de contacto en poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV)

Hay que tener en cuenta que una superficie con ángulos de contacto con agua entre 0° y 10° se considera superhidrófila, mientras que es hidrófila para valores de

ángulo de contacto menores a 90° . Para ángulos de contacto superiores a 90° e inferiores a 120° la superficie se considera hidrófoba y para ángulos por encima de 120° superhidrófobas.

A la vista de la tabla 12 y 13, se puede observar como el ángulo de contacto obtenido de las muestras de aluminio utilizando agua destilada es de $68,55^\circ$, mientras que con el DIM se obtiene un ángulo de $43,94^\circ$. Los valores de los ángulos de contacto para el agua destilada indican la mojabilidad de la superficie de los materiales utilizados en este estudio. Así que podemos considerar esta superficie es poco hidrófila ya que el ángulo es cercano a 90° en el caso del agua destilada. En el caso de las muestras de PRFV sin tratar, el valor del ángulo de contacto obtenidos (tabla) es mayor con el agua destilada, siendo $75,63^\circ$, y un ángulo menor de $32,27^\circ$ para el DIM, siendo menos hidrófila que la superficie del aluminio. Por lo que se hace necesario el tratamiento de las superficies de ambos materiales mediante plasma atmosférico, con el fin de obtener una superficie más hidrófila (mejor mojabilidad), y por consiguiente, una mejor adhesión.

En la tabla 14, al igual que con los materiales de estudio sin tratar, aparece la media de los ángulos de contacto de los dos líquidos patrón (\bar{x}), su desviación estándar (s) y una imagen de la gota del líquido sobre la superficie del material (Captura), pero en este caso se trata de una lámina del adhesivo de silano modificado curado.

MATERIAL	(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
	AGUA (H ₂ O)			DIM (CH ₂ I ₂)		
	(\bar{x})	s	Captura	(\bar{x})	s	Captura
SILANO MODIFICADO	72,16	2,03		51,13	0,46	

Tabla 14. Ángulos de contacto en adhesivo de silano modificado Teroson MS 939

Una vez caracterizados los materiales sin tratar y el adhesivo, se aplica el tratamiento por plasma atmosférico. En el caso del aluminio, en las Tablas 15, 16 y 17; y para el PRFV en las Tablas 18, 19 y 20, se muestra la media (\bar{x}), su desviación estándar (s) y una imagen de la gota de líquido sobre la superficie del material (Captura) obtenidos de los ángulos de contacto para todas las distancias entre el sustrato y la boquilla; y las velocidades definidas anteriormente.

MATERIAL	TRATAMIENTO PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
ALUMINIO AW-5754	Distancia boquilla/sustrato (mm) 5	0,01	25,09	4,02		26,60	1,21	
		0,03	32,25	6,55		41,22	1,00	
		0,06	27,84	1,34		35,34	1,17	
		0,09	27,25	2,59		43,98	2,34	

Tabla 15. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 5 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

MATERIAL	TRATAMIENTO PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
ALUMINIO AW-5754	Distancia boquilla/sustrato (mm) 10	0,01	25,47	4,35		37,63	2,15	
		0,03	37,51	3,49		41,89	1,10	
		0,06	34,03	4,73		43,39	1,91	
		0,09	24,12	4,53		48,99	1,95	

Tabla 16. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 10 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

MATERIAL	TRATAMIENTO PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
ALUMINIO AW-5754	Distancia boquilla/sustrato (mm) 15	0,01	24,26	0,79		45,87	0,48	
		0,03	27,56	0,79		51,81	0,48	
		0,06	53,61	2,87		57,44	5,70	
		0,09	45,24	1,08		54,68	1,78	

Tabla 17. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 15 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

MATERIAL	TRAT.PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
PRFV	Distancia boquilla/sustrato (mm) 5	0,01	2,47	0,47		9,91	1,71	
		0,03	7,32	2,68		25,46	0,80	
		0,06	5,12	0,98		22,84	2,83	
		0,09	9,26	1,21		28,67	1,59	

Tabla 18. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 5 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

MATERIAL	TRAT.PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
PRFV	Distancia boquilla/sustrato (mm)	velocidad (m/s)						
		10	0,01	21,91	2,17		30,41	2,17
		0,03	35,28	1,41		28,59	3,64	
		0,06	40,26	1,35		34,67	1,47	
		0,09	39,20	2,70		29,59	2,72	

Tabla 19. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 10 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

MATERIAL	TRATAMIENTO PLASMA ATMOSFÉRICO		(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
			Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
			\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
PRFV	Distancia boquilla/sustrato (mm)	velocidad (m/s)						
		15	0,01	46,53	1,25		33,61	1,68
		0,03	53,73	3,58		38,57	1,72	
		0,06	68,18	2,70		37,31	2,32	
		0,09	75,09	1,06		35,94	3,04	

Tabla 20. Ángulos de contacto para el PRFV con tratamiento de chorro de plasma atmosférico a 15 mm de distancia entre sustrato/boquilla y varias velocidades de tratamiento

Mediante la representación en gráficas de la media de los ángulos de contacto obtenidos en función de los diferentes parámetros experimentales empleados en el tratamiento de plasma aplicado se puede observar la evolución de dichos ángulos con respecto a la muestra sin tratamiento y poder decidir qué parámetros son los idóneos

para cada material. En primer lugar, se estudiará la evolución de los ángulos de contacto con el aluminio AW-5754 y después con el PRFV.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto de la Tabla 15 obtenidos para el aluminio con los líquidos de contacto donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 5 mm entre el sustrato y la boquilla.

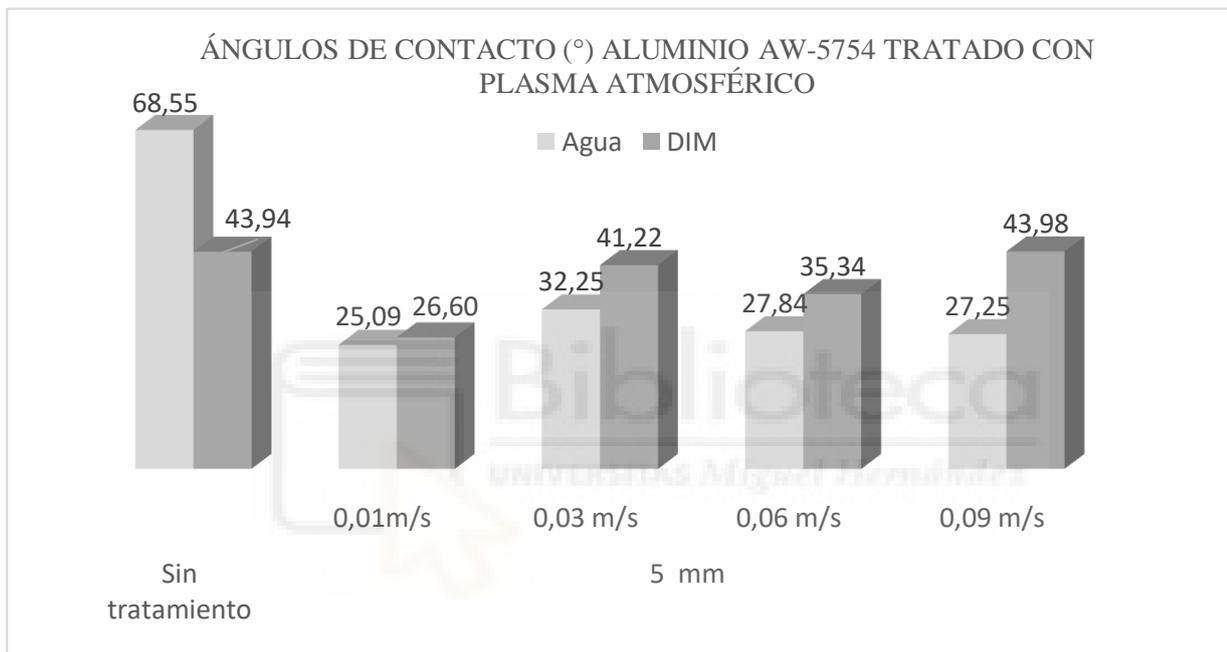


Figura 70. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 5 mm y sin tratamiento

Gráficamente se observa que para cualquier velocidad del tratamiento para esta distancia se obtienen ángulos de contacto menores con el agua destilada que con respecto al ángulo obtenido en la muestra sin tratar, mostrando una gran disminución y manteniéndose prácticamente constantes para todas las velocidades. Para el DIM, se observa una disminución del ángulo de contacto con respecto a la muestra sin tratar para todas las velocidades, pero solo disminuye significativamente para la velocidad de 0,01 m/s.

Cuantitativamente se ve que, utilizando el agua destilada, el mayor ángulo obtenido es 32,25 ° para una velocidad de 0,03 m/s y el menor es 25,09 ° para una

velocidad de 0,01 m/s, teniendo una reducción del 63 % En el caso del DIM el mayor ángulo obtenido es 43,98° para una velocidad de 0,09 m/s y el menor es 26,60 ° para la velocidad de 0,01 m/s, observándose una reducción del 40 %. Por lo tanto, para la distancia de 5 mm entre el sustrato y la boquilla, la velocidad de 0,01 m/s es el que mejores datos refleja.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto de la Tabla 16 obtenidos con los líquidos de contacto donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 10 mm entre el sustrato y la boquilla.

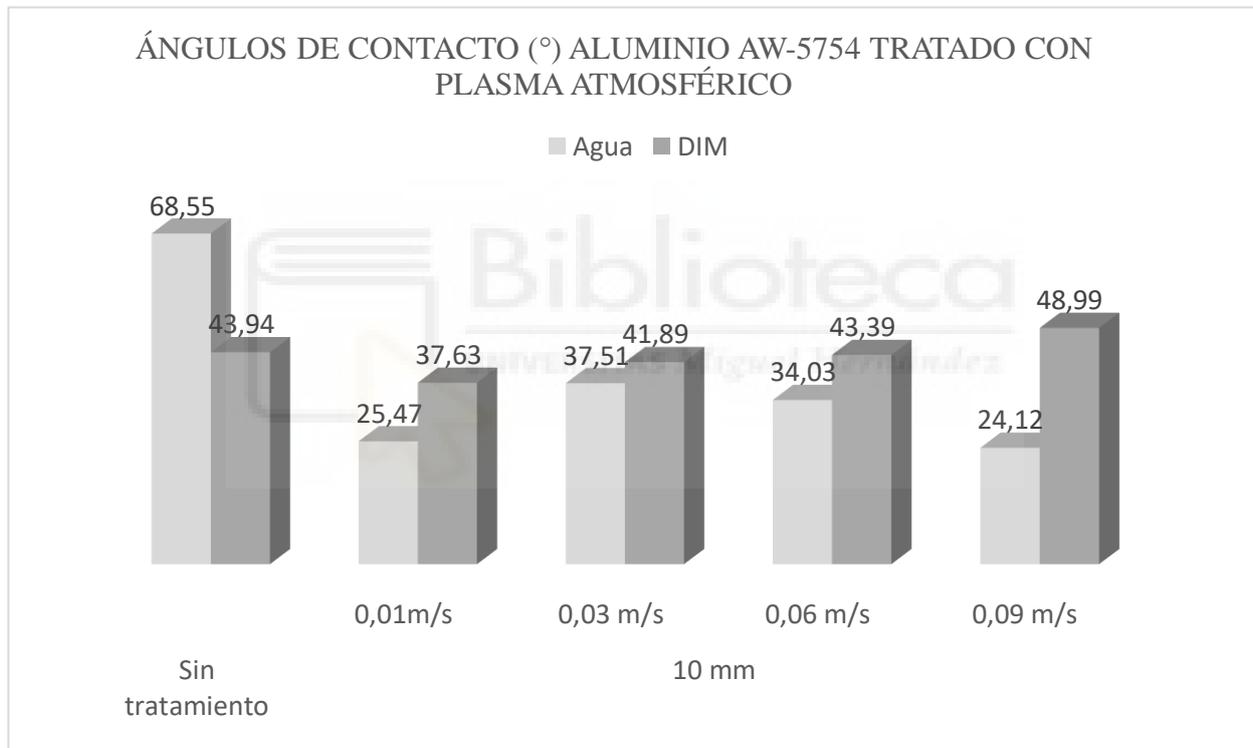


Figura 71. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y sin tratamiento

En la figura se ve que para los ángulos de contacto obtenidos con DIM se consiguen ángulos muy semejantes al obtenido en la muestra sin tratamiento, incluso lo aumenta para la velocidad de 0,09 m/s. Sólo se consigue disminuir el ángulo cuando el tratamiento se realiza a 0,01 m/s y a 0,03 m/s, pero no de forma relevante. Para el agua

destilada, los ángulos se reducen de manera notable para todas las velocidades del tratamiento con respecto al ángulo de contacto de la muestra sin tratamiento.

Numéricamente, el mayor ángulo obtenido para el agua destilada es $37,51^\circ$ a la velocidad de $0,03$ m/s. Para el caso más favorable, que es para una velocidad de $0,09$ m/s, se obtiene un ángulo de $24,12^\circ$, mostrando una reducción del 65 %. Para el DIM, el valor máximo obtenido es $48,99^\circ$ para una velocidad de $0,09$ m/s y el menor es $37,63^\circ$ para una velocidad de $0,01$ m/s, mostrando una reducción del 14 %.

Para esta distancia de tratamiento se observa que a la velocidad de $0,09$ m/s se consigue el mejor ángulo de contacto medido con agua destilada pero también da el peor ángulo de contacto para el DIM. Sin embargo, para la velocidad de $0,01$ m/s se observa un ángulo de contacto para el agua destilada muy similar al mejor, $25,47^\circ$ y el más favorable medido con DIM, por lo tanto, sería la velocidad óptima para la distancia de 10 mm entre el sustrato y la boquilla. Aun así, no se consigue una reducción de los ángulos de contacto respecto a los conseguidos a 5 mm y $0,01$ m/s.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto de la Tabla 17 obtenidos con los líquidos de contacto donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 15 mm entre el sustrato y la boquilla.

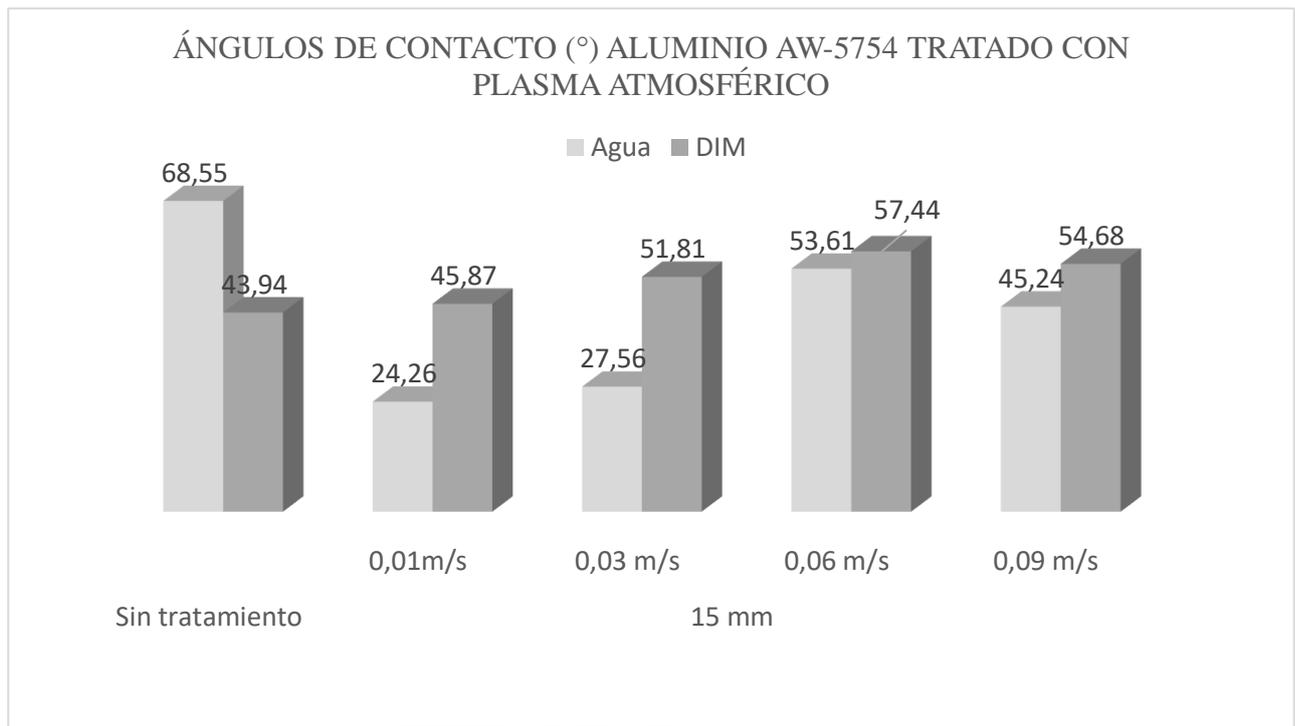


Figura 72. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del AW-5754 después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 15 mm y sin tratamiento

A la vista de la representación anterior se observa que los ángulos de contacto obtenidos con DIM superan el ángulo de contacto obtenido en la muestra sin tratamiento. Para los ángulos obtenidos con el agua destilada, se ve que para velocidades más lentas (0,01-0,03 m/s) se disminuye de forma significativa los ángulos con respecto a la muestra sin tratamiento. En cambio, para velocidades más rápidas (0,06-0,09 m/s) reducen el ángulo con respecto a la muestra sin tratamiento de forma poco notable.

Se observa que el peor ángulo obtenido con agua es 53,61 °, siendo aún menor que el ángulo medido con la muestra sin tratar, a la velocidad de tratamiento de 0,06 m/s. El menor ángulo obtenido con agua destilada es 24,26° a la velocidad de 0,01 m/s, observándose una reducción del 65 %. Para el DIM, el menor ángulo obtenido es 45,87 ° a la velocidad de 0,01 m/s y el mayor es 57,44 ° para la velocidad de 0,06 m/s, siendo ambos superiores al ángulo de contacto obtenido en la muestra sin tratar.

De la misma forma que en el estudio anterior, la Figura 73, 74 y 75 muestran a través de gráficas los valores de la Tablas obtenidos en la medida de los ángulos de

contacto con los dos líquidos patrón sobre la superficie de las muestras de poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV), con las condiciones de trabajo definidas anteriormente.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto de la Tabla 18 obtenidos con los líquidos de contacto donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 5 mm entre el sustrato y la boquilla.



Figura 73. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 5 mm y sin tratamiento

A la vista de la representación anterior se observa que los ángulos de contacto obtenidos con los dos líquidos patrón han disminuido con respecto a la muestra sin tratamiento. En el caso del DIM, la disminución del ángulo con respecto a la muestra de control es significativa para la velocidad más lenta (0,01 m/s), mientras que para el resto de velocidades no disminuye demasiado con respecto a la muestra sin tratar. En cambio, para el agua se observa una tendencia creciente conforme se va aumentando la velocidad del tratamiento, pero aun así la disminución del ángulo es drástica para todas las velocidades del tratamiento con respecto a la muestra sin tratar.

Numéricamente, el ángulo más desfavorable es $9,26^\circ$ a la velocidad más rápida del tratamiento, $0,09\text{ m/s}$ y el menor ángulo medido con agua destilada es $2,47^\circ$ a la velocidad de $0,01\text{ m/s}$, teniendo una reducción del 97% . En el caso del DIM, el ángulo más favorable es el que se obtiene con la velocidad más lenta, $9,91^\circ$, y el más desfavorable es $28,67^\circ$, a la velocidad de $0,09\text{ m/s}$.

De forma que para esta distancia de tratamiento se observa que a la velocidad de $0,01\text{ m/s}$ se obtienen los mejores resultados para los dos líquidos patrón.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto de la Tabla 19 obtenidos con los líquidos de contacto donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 10 mm entre el sustrato y la boquilla

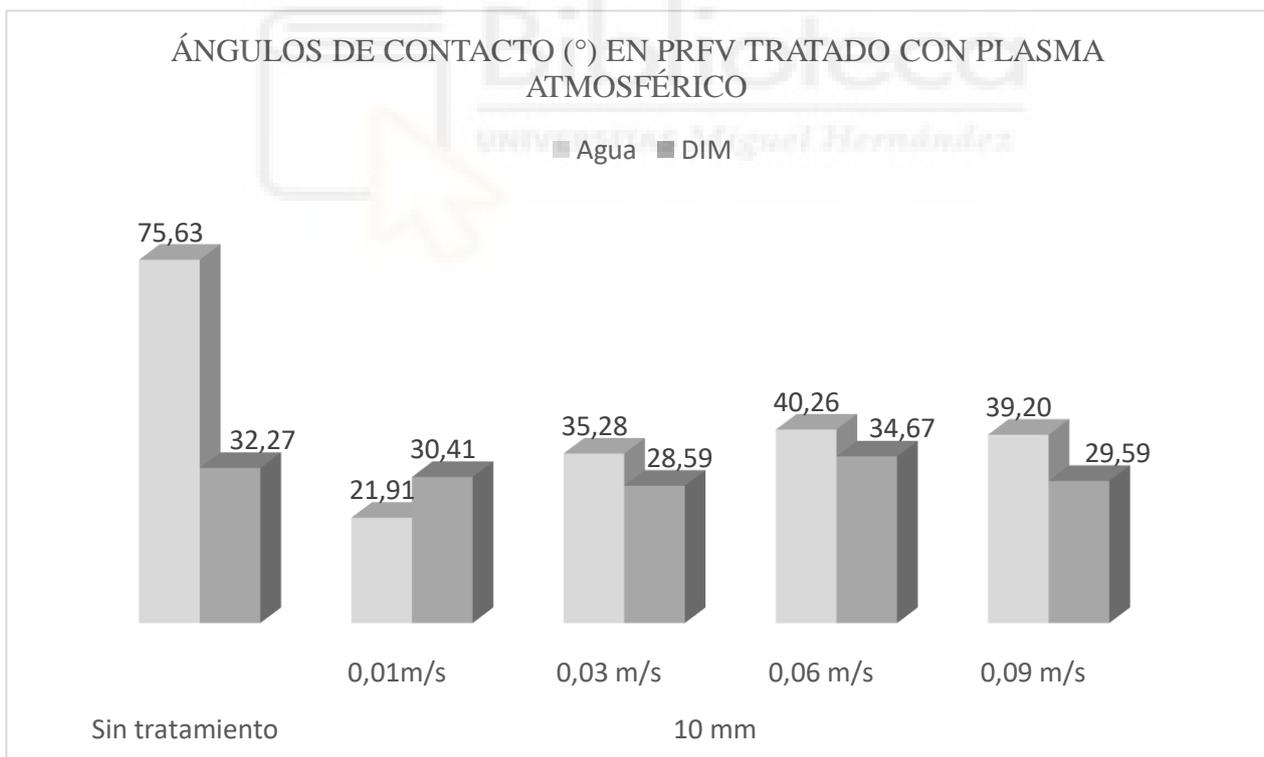


Figura 74. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 10 mm y sin tratamiento

En la figura, para el DIM no se aprecia un efecto claro de la velocidad de aplicación del tratamiento, manteniéndose prácticamente constante el valor de los ángulos de contacto, incluso con alguna velocidad se aumenta, como pasa a 0,06 m/s. Con el agua destilada se produce una disminución progresiva de los ángulos de contacto a medida que disminuye la velocidad del tratamiento, pero se consigue una reducción del ángulo considerable para todas las velocidades con respecto a la muestra sin tratar.

Cuantitativamente, se ve que el mayor ángulo obtenido con agua destilada es 40,26 ° a la velocidad de 0,06 m/s y el menor ángulo obtenido es 21,91 °, con una reducción del 72 % con respecto a la muestra sin tratar a una velocidad de 0,01 m/s. Para el DIM, el menor ángulo se obtiene a la velocidad de 0,03 m/s, que es 28,59 °, muy similar al conseguido con la muestra sin tratar. Y el mayor ángulo obtenido es 34,47 °, a la velocidad de 0,06 m/s, siendo un poco superior al que se consigue con la muestra sin tratar.

En la siguiente gráfica de la figura se reflejan los datos de ángulos de contacto obtenidos con los líquidos de contacto de la Tabla 20 donde se analiza la variación de los ángulos respecto a la velocidad del tratamiento, para una distancia de 15 mm entre el sustrato y la boquilla.

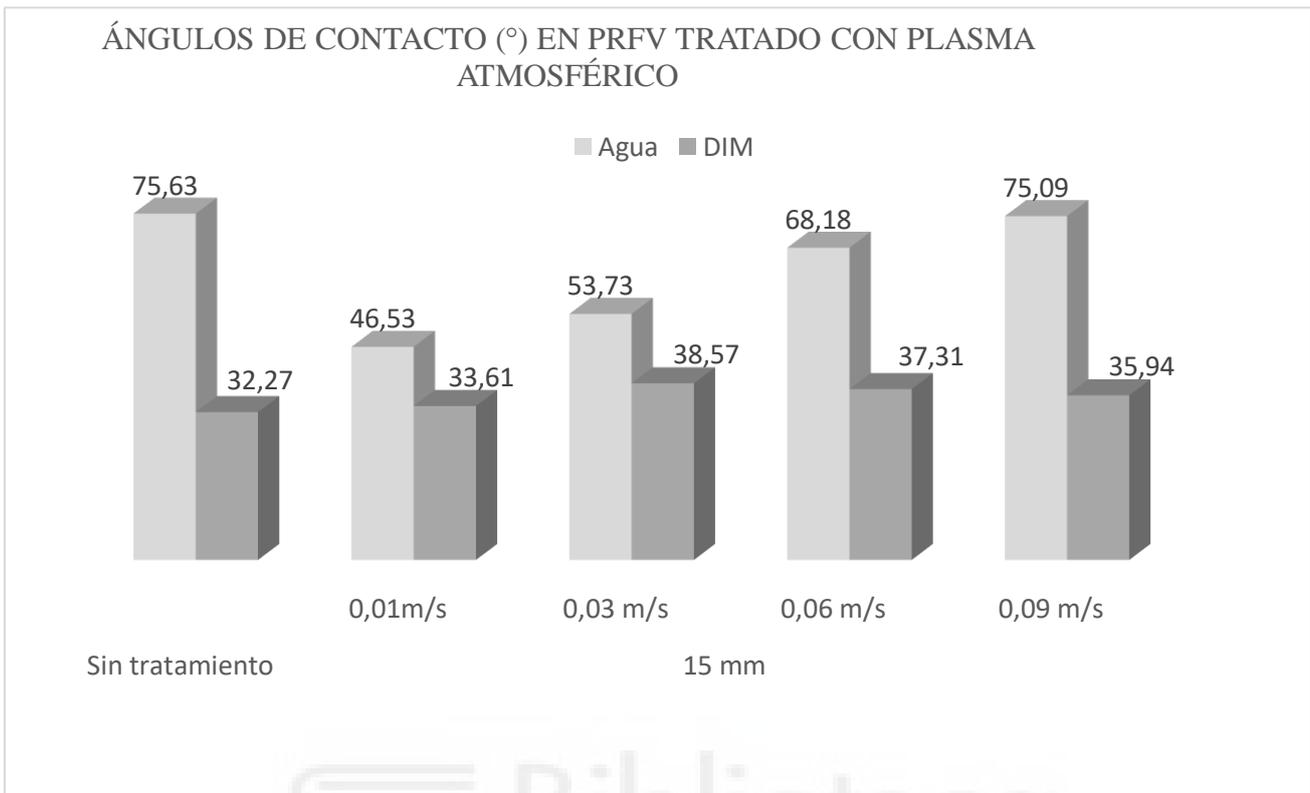


Figura 75. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después del tratamiento de plasma atmosférico en función de la velocidad y para una distancia boquilla/sustrato de 15 mm y sin tratamiento

Gráficamente se observa que para los ángulos de contacto medidos con DIM no se obtiene una reducción del ángulo con respecto a la muestra sin tratar, sino que lo aumenta para todas las velocidades del tratamiento. Para el agua destilada se reduce el ángulo de contacto para todas las velocidades a esta distancia del tratamiento y se produce una disminución progresiva de los ángulos de contacto a medida que disminuye la velocidad del tratamiento, pero esa reducción no es tan característica como ocurre con las otras dos distancias del tratamiento.

Se ve que el menor ángulo obtenido con agua destilada es 45,63 ° y el mayor es 75,09 °, prácticamente el mismo que se obtiene en la muestra sin tratamiento, a una velocidad de 0,01 m/s y a 0,09 m/s, respectivamente. En cuanto a los ángulos obtenidos con DIM, el más favorable es 33,61 ° a una velocidad de 0,01 m/s y el menos favorable a la velocidad de 0,03 m/s, que es 38,57 °.

Los resultados de los parámetros analizados del tratamiento por plasma atmosférico con los que se observan las mejores condiciones para obtener buenos valores de mojabilidad en el aluminio AW-5754 y PRFV son para distancias de tratamiento más cercanas al sustrato y con la velocidad de tratamiento más lenta, en este caso son 5 mm de distancia entre sustrato y boquilla; y 0,01 m/s la velocidad del tratamiento sobre la superficie.

Los datos obtenidos con DIM para el aluminio y PRFV muestran que el tratamiento con plasma atmosférico apenas reduce o mantiene constante el ángulo de contacto con respecto a la muestra sin tratar, incluso lo aumenta con bastantes parámetros de trabajo. Por lo tanto, podemos decir que el tratamiento de plasma atmosférico influye en la reducción del ángulo de contacto obtenidos con el líquido polar, en nuestro caso agua destilada. Se ve claramente, que conforme se va aumentando la distancia entre el sustrato y la boquilla, y la velocidad del tratamiento se obtiene una menor reducción de los ángulos de contacto medido con agua con respecto a la muestra sin tratamiento.

A parte de seleccionar los parámetros de trabajo que proporcionan los mejores resultados en ángulos de contacto con los dos líquidos patrón, que los nombraremos como P1, se van a seleccionar otros casos en los que los ángulos obtenidos están por encima o debajo de un valor referencia como es 30 °.

Por un lado, para el aluminio AW-5754, se procede a seleccionar un caso de trabajo en el que el ángulo de contacto con agua y DIM es superior a 30° y lo nombramos P2. Para el siguiente caso, seleccionamos la muestra en el cual el ángulo de contacto obtenido con agua está por debajo de 30°, y, el obtenido con DIM está por encima de 30°, denominado P3. Los parámetros de trabajo para P2 Y P3 son a una distancia entre boquilla/sustrato 10 y 15 mm; y velocidad 0,09 y 0,06 m/s, respectivamente.

Por otro lado, para el PRFV, se añaden tres casos más, además del caso óptimo. Para el primer caso, el ángulo de contacto con agua y DIM es inferior a 30° y lo nombramos P2. Para el siguiente caso, el ángulo de contacto con agua es menor de 30° y el obtenido con DIM es superior a 30°, denominado P3. Y, por último, el ángulo de contacto con agua es superior a 30° y el obtenido con DIM es inferior a 30°, y lo llamaremos P4. Los parámetros de trabajo para P2 son 5 mm entre sustrato y boquilla,

y 0,03 m/s. Para P3 y P4 los parámetros de trabajo son 10 mm y 0,01 y 0,03 m/s, respectivamente.

A partir del estudio de los valores de los ángulos de contacto obtenidos, se puede obtener el valor de la energía superficial libre de cada muestra tratada y sin tratar. El software “GONIÓMETRO” calcula la componente polar y dispersiva tanto del lado izquierdo como del derecho de los ángulos. Puesto que la aproximación utilizada en este estudio es la de Owens-Wendt, el software calcula la energía superficial total como la suma de ambas componentes para cada lado, por lo que finalmente se utiliza la media de la energía superficial total de los dos lados.

Con el fin de poder contrastar la mejora de los valores de las energías superficiales se han analizado primero los valores obtenidos para las superficies de aluminio EW-5754 y PRFV sin tratar. Para el aluminio sin tratar, la energía superficial total tiene un valor de 41,54 mJ/m² (Tabla 21), mientras que para el PRFV sin tratar tiene un valor de 43,92 mJ/m² (Tabla 22).

En la Tabla 21 se muestran las medias (\bar{x}) y la desviación (s) de las componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), así como de la energía superficial total para las diferentes distancias y velocidades aplicados a las probetas de aluminio y PRFV respectivamente.

TRAT.PLASMA ATMOSFÉRICO		ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL ALUMINIO AW-5754(mJ/m ²)					
		Componente polar (γ_s^p)		Componente dispersiva (γ_s^d)		Energía superficial libre ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$)	
Distancia (mm)	velocidad (m/s)		S	\bar{x}	S	\bar{x}	S
CONTROL(Sin tratamiento)		10,58	0,04	30,96	0,05	41,54	0,08
5	0,01	35,65	0,22	31,35	0,31	67,01	0,10
	0,03	36,00	0,35	25,85	0,24	61,84	0,14
	0,06	36,91	0,03	28,08	0,17	64,99	0,14
	0,09	40,63	0,28	23,83	0,08	64,47	0,21
10	0,01	38,97	0,20	26,78	0,03	65,75	0,23
	0,03	32,83	0,13	26,16	0,02	58,99	0,11
	0,06	35,82	0,18	24,93	0,16	60,75	0,02
	0,09	44,69	0,15	21,01	0,38	65,70	0,22
15	0,01	43,28	0,07	22,60	0,17	65,88	0,10
	0,03	44,06	0,43	19,84	0,17	63,90	0,26
	0,06	26,35	0,26	20,11	0,34	46,46	0,60
	0,09	32,23	0,52	20,42	0,20	52,65	0,32

Tabla 21. Valores de las energías superficiales y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-5754 con y sin tratamiento de plasma atmosférico

La Figura 76 que representa los valores de la tabla 21 donde se analiza la variación de la energía superficial y la contribución de cada una de las dos componentes para cada valor de distancia entre boquilla y sustrato; y velocidad del tratamiento sobre la muestra de aluminio.

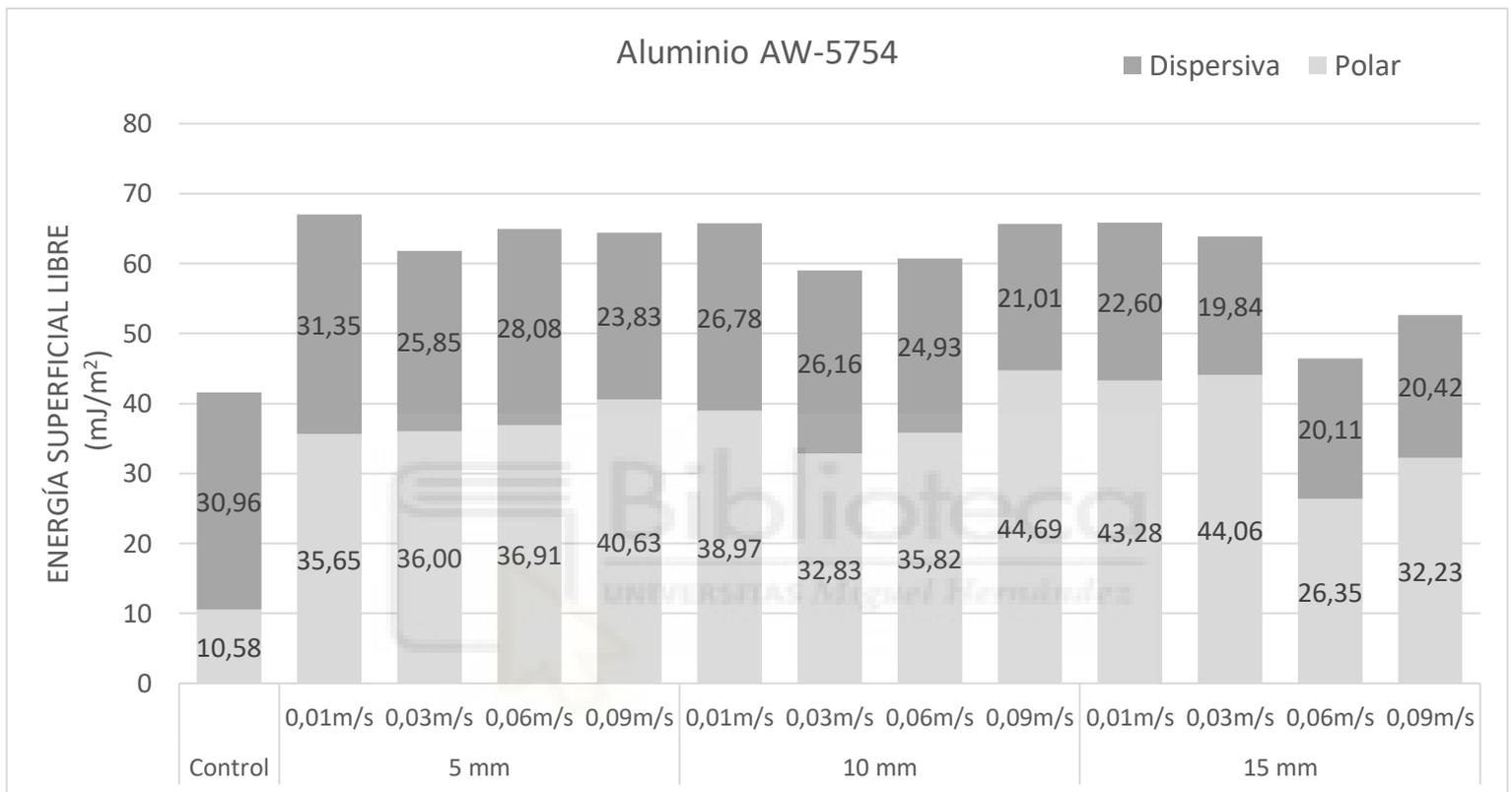


Figura 76. Gráfica comparativa de los valores obtenidos en energía superficial para el aluminio AW-5754 con y sin tratamiento de plasma atmosférico.

A partir de la Figura, se puede concluir que para la distancia de la boquilla más cercana al sustrato y con la velocidad más lenta (5mm; 0,01 m/s) se obtiene la máxima energía superficial libre, que es 67,01 mJ/m², coincidiendo con el resultado encontrado anteriormente con el menor ángulo de contacto para ambos líquidos en las mismas condiciones de trabajo. Hay casos en que la componente polar es superior pero la suma de componentes no supera los valores que consigue bajo estas condiciones de trabajo y además lo que nos interesa es que la componente polar y dispersiva estén lo más equilibradas posible.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

Respecto a la componente dispersiva se observa que se reduce un poco para casi todas las distancias entre la boquilla y el sustrato, y velocidades del tratamiento. En el único caso donde aumenta y muy poco en comparación con la muestra sin tratamiento, sucede en el caso más agresivo, a 5 mm y a 0,01 m/s. Sin embargo, el tratamiento de plasma atmosférico si aumenta de manera considerable la componente polar con respecto a la muestra sin tratar para todos las condiciones de trabajo definidas, hasta un 76 % para el caso más favorable.

En la Tabla 22 se muestran las medias (\bar{x}) y la desviación (s) de las componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), así como de la energía superficial total para las diferentes distancias y velocidades aplicados a las probetas de poliéster reforzado con fibra de vidrio.

TRAT. PLASMA ATMOSFÉRICO		ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL PRFV(mJ/m ²)					
		Componente polar (γ_s^p)		Componente dispersiva (γ_s^d)		Energía superficial libre ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$)	
Distancia (mm)	velocidad (m/s)	\bar{x}	s	\bar{x}	s	\bar{x}	s
Control (Sin tratamiento)		4,85	0,31	39,07	0,12	43,92	0,43
5	0,01	39,45	0,02	34,47	0,01	73,92	0,00
	0,03	41,80	0,42	30,61	0,28	72,40	0,13
	0,06	41,53	0,15	31,38	0,11	72,91	0,04
	0,09	42,42	0,09	29,46	0,13	71,88	0,04
10	0,01	38,44	0,54	29,61	0,45	68,05	0,10
	0,03	30,23	0,19	31,89	0,03	62,12	0,17
	0,06	28,82	0,00	30,08	0,03	58,54	0,52
	0,09	27,78	0,11	32,13	0,16	59,64	0,66
15	0,01	23,61	0,78	31,83	0,02	55,26	0,54
	0,03	19,58	0,94	30,63	0,16	50,21	1,10
	0,06	9,49	0,01	34,52	0,38	44,01	0,37
	0,09	5,64	0,33	36,54	0,26	42,17	0,07

Tabla 22. Valores de las energías superficiales y sus componentes polares y apolares del PRFV con y sin tratamiento de plasma atmosférico

La Figura 77 que representa los valores de la tabla donde se analiza la variación de la energía superficial y la contribución de cada una de las dos componentes para cada valor de distancia entre boquilla y sustrato; y velocidad del tratamiento sobre la muestra de PRFV.

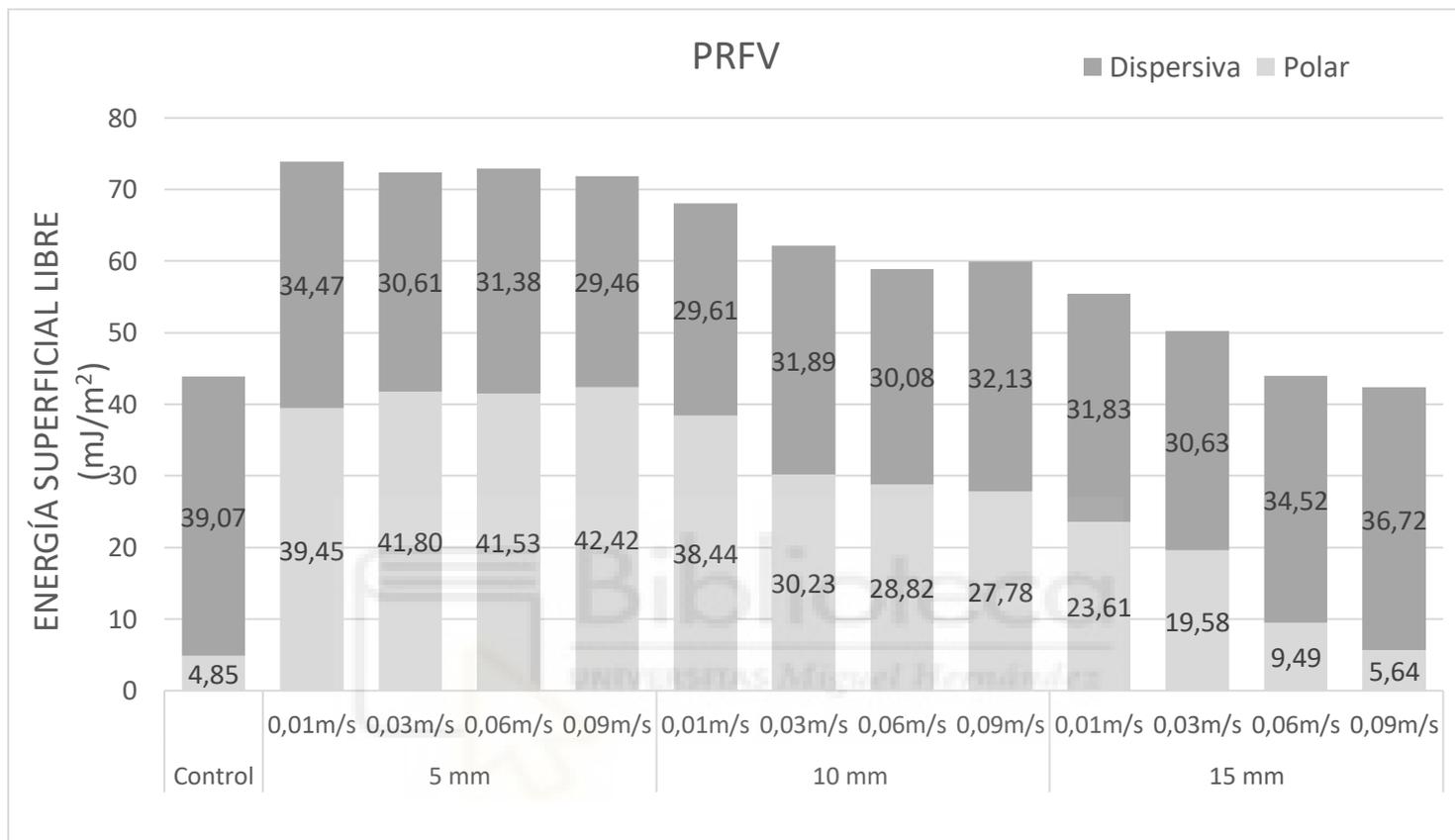


Figura 77. Gráfica comparativa de los valores obtenidos en energía superficial para el PRFV con y sin tratamiento de plasma atmosférico.

A partir de la Figura se puede concluir que para la distancia de 5 mm y a la velocidad de 0,01 m/s se obtiene la máxima energía superficial libre, que es 73,92 mJ/m², coincidiendo con el resultado encontrado anteriormente con el menor ángulo de contacto para ambos líquidos en las mismas condiciones de trabajo. También se observa una tendencia decreciente de la componente polar conforme se va aumentando la distancia entre boquilla y sustrato; y la velocidad del tratamiento.

Respecto la componente dispersiva se observa una pobre reducción de para todas las condiciones de trabajo, de forma que el tratamiento con plasma atmosférico no contribuye al aumento de esta componente con respecto a la muestra sin tratamiento.

Sin embargo, para la componente polar se observa un aumento para todas las condiciones de trabajo respecto a la muestra sin tratar, siendo cada vez más significativo conforme se va disminuyendo la distancia y la velocidad del tratamiento, aumentando hasta un 88 % para el caso más favorable.

En este sentido, las mejores condiciones tras emplear un tratamiento por plasma presión atmosférico con atmósfera de aire se dan en las mismas circunstancias que ocurría en los ángulos de contacto, ya que, al aumentar la mojabilidad de la superficie, aumenta la energía superficial de la misma y disminuye el ángulo de contacto con los diferentes líquidos.

En la siguiente tabla se va a detallar la media (\bar{X}) y la desviación (s) de la componente polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), así como de la energía superficial total para la lámina de adhesivo de silano modificado curado.

ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL SILANO MODIFICADO(mJ/m ²)					
Componente polar (γ_s^p)		Componente dispersiva (γ_s^d)		Energía superficial total ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$)	
\bar{X}	S	\bar{X}	S	\bar{X}	S
10,03	0,46	27,53	0,16	37,56	0,30

Tabla 23. Valor de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del adhesivo de silano modificado Teroson MS 939

5.2. Resultados microscopio de barrido (SEM) y rugosímetro

El chorro de plasma a presión atmosférica puede producir ciertas modificaciones en la superficie, algunas de ellas son la ultralimpieza superficial y el microarranque o etching. Este tipo de modificaciones son de carácter físico, por ello se realizan dos técnicas experimentales como son la microscopía de barrido (SEM) y la obtención de la rugosidad a través de un rugosímetro.

La primera técnica obtiene una imagen de la topografía aportando información de forma cualitativa y la segunda técnica aporta datos cuantitativos de la rugosidad.

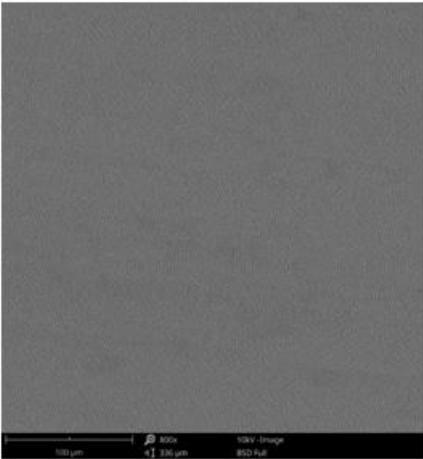
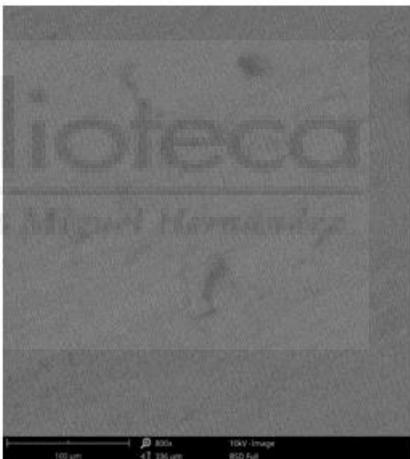
ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

Estas técnicas se realizan a muestras de los dos materiales de estudio que han obtenido mejores datos de ángulo de contacto y energía superficial libre en el tratamiento de plasma atmosférico, además de algunos casos especiales.

En las Tabla 24 y 25 se detalla la media de diez medidas de la rugosidad máxima o pico (Rz) y de la rugosidad promedio o media del perfil (Ra), que describe la media entre picos y valles [5], de las muestras de los dos materiales tratados con chorro de plasma a presión atmosférica, además de las imágenes SEM con 800 aumentos. Con estos datos se puede apreciar los cambios producidos en la topografía viendo las diferencias entre los diferentes parámetros de trabajo y la muestra sin tratamiento.

Imágenes SEM (800 aumentos) y rugosidades pico (Rz) y media aritmética (Ra)		
Aluminio AW-5754		
Tratamiento	Rz, Ra (μm)	SEM
Sin tratamiento	Rz=0,97;Ra=0,347	

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

<p style="text-align: center;">P1</p> <p style="text-align: center;">5 mm; 0,01 m/s</p>	<p style="text-align: center;">$R_z=1,41; R_a=0,523$</p>	
<p style="text-align: center;">P2</p> <p style="text-align: center;">10 mm; 0,09 m/s</p>	<p style="text-align: center;">$R_z= 1,22; R_a=0,316$</p>	

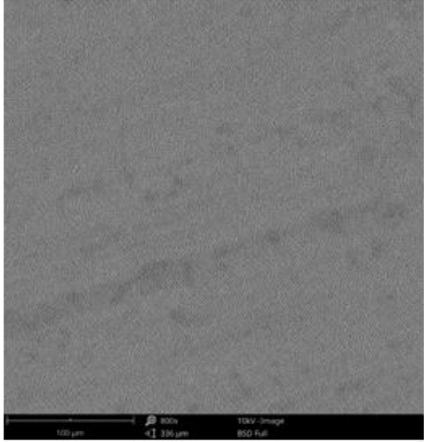
<p>P3</p> <p>15 mm; 0,06 m/s</p>	<p>Rz=1,06; Ra=0,289</p>	
----------------------------------	--------------------------	--

Tabla 24. Datos de rugosidad máxima y promedio acompañado de una imagen SEM para los distintos tratamientos de plasma atmosférico y sin tratamiento

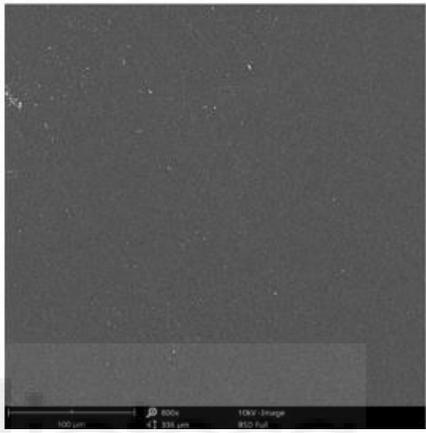
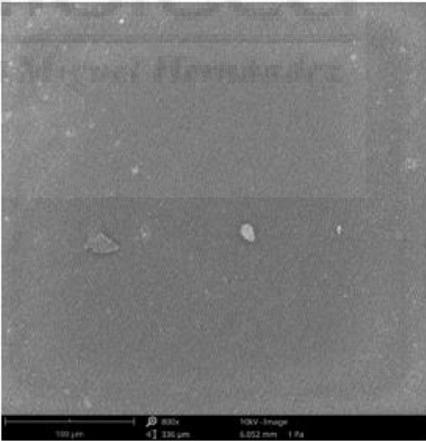
Observamos que para la muestra sin tratar de aluminio AW-5754 tiene una rugosidad máxima (Rz) de $0,97 \mu\text{m}$ y una rugosidad promedio (Ra) de $0,347 \mu\text{m}$, estos datos nos sirven para contrastar con los datos obtenidos después del tratamiento de plasma atmosférico y comprobar si el tratamiento produce ciertas modificaciones en la superficie.

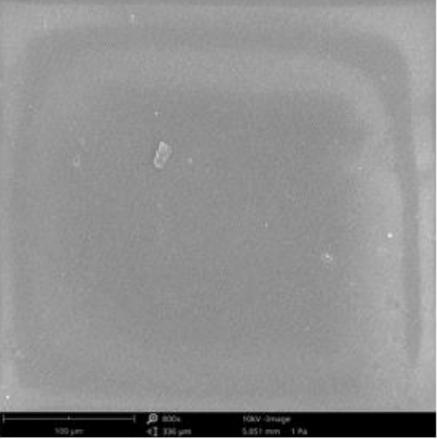
Para el valor de la rugosidad máxima (Rz) hay una tendencia decreciente conforme se van realizando tratamientos con distancias mayores entre sustrato/boquilla. Con P1, que es el tratamiento más agresivo (menor distancia boquilla/sustrato y menor velocidad) obtenemos un valor de $Rz= 1,41 \mu\text{m}$, para P2 (distancia intermedia sustrato/boquilla) da un valor de $Rz= 1,22 \mu\text{m}$ y para P3 (mayor distancia boquilla/sustrato) presenta un valor de $Rz= 1,06 \mu\text{m}$. Por lo tanto, el tratamiento de plasma atmosférico si crea una cierta rugosidad en la superficie tratada con respecto a la muestra sin tratar.

Con la rugosidad promedio hay una tendencia similar a la de la rugosidad máxima, pero solo P1 produce una mayor rugosidad promedio que la muestra sin tratamiento. Para los otros dos tratamientos, P1 y P2 la reduce.

Las imágenes SEM presentan una mayor limpieza superficial y una mejor homogeneidad en la superficie conforme se va disminuyendo la distancia

boquilla/sustrato. Esta mayor limpieza se corresponde con una mayor eliminación de partículas y restos contaminantes a nivel molecular, y se puede considerar en concordancia con el ligero aumento de rugosidad observado al aplicar el plasma con la menor distancia de boquilla.

PRFV		
Tratamiento	Rz, Ra (μm)	SEM
Sin tratamiento	Rz=0,84;Ra=0,295	
P1 5 mm; 0,01 m/s	Rz=1,14,84;Ra=0,355	

<p>P2 5 mm; 0,03 m/s</p>	<p>Rz=0,746;Ra=0,262</p>	 <p>Micrograph showing the surface texture of treatment P2. The surface appears relatively smooth with some minor imperfections. A scale bar at the bottom indicates 100 µm. Metadata: 800x, 100V Image, 5.01 mm, 1 Pa.</p>
<p>P3 10 mm; 0,01 m/s</p>	<p>Rz=0,81;Ra=0,308</p>	 <p>Micrograph showing the surface texture of treatment P3. The surface appears slightly more textured than P2. A scale bar at the bottom indicates 100 µm. Metadata: 800x, 100V Image, 5.407 mm, 1 Pa.</p>

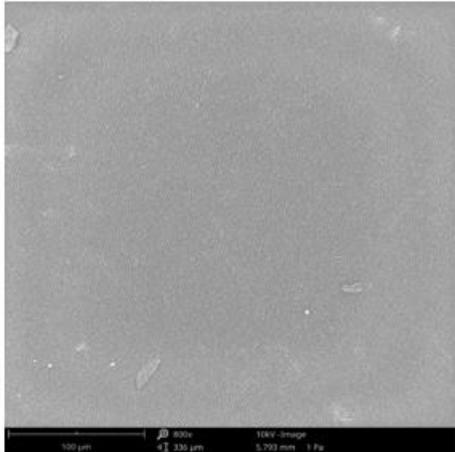
<p>P4</p> <p>10 mm; 0,03 m/s</p>	<p>Rz=0,73,84;Ra=0,269</p>	
----------------------------------	----------------------------	--

Tabla 25. Datos de rugosidad máxima y promedio acompañado de una imagen SEM para los distintos tratamientos de plasma atmosférico y sin tratamiento

Al igual que con el aluminio, vamos a caracterizar la superficie del PRFV sin tratar para luego contrastarlo con la superficie de las muestras tratadas con chorro de plasma atmosférico. El valor de la rugosidad máxima (Rz) es de 0,845 μm y una rugosidad promedio (Ra) de 0,295 μm .

El tratamiento de plasma atmosférico con la distancia más corta y menor velocidad (5 mm; 0,01 m/s) produce una rugosidad máxima (Rz) de 1,14 μm y rugosidad promedio (Ra) de 0,355 μm superando los datos obtenidos con la muestra sin tratar. Para los demás tratamientos de plasma con distintos parámetros de trabajo (P2, P3, P4) no se consigue una rugosidad máxima y promedio superior a la muestra sin tratamiento.

Además, podemos apreciar que, para este material, para crear las máximas rugosidades no depende de la distancia entre boquilla/sustrato del tratamiento, sino más bien de la velocidad. Como se puede apreciar para una distancia de 10 mm y una velocidad de 0.01 m/s se produce una mayor rugosidad que para una distancia de 5 mm y velocidad 0,03 m/s. Esta tendencia es similar a la que ocurre con la rugosidad promedio, influye más en la creación de la rugosidad la velocidad del tratamiento que la distancia boquilla/sustrato.

En este caso, las imágenes SEM no permiten apreciar diferencias cualitativas significativas entre el resultado de los diferentes tratamientos.

5.3. Resultados y discusión de los ángulos de contacto y energía superficial libre producidos por los distintos tratamientos utilizados

En este apartado vamos a estudiar qué cambios producen los diversos tratamientos en la mojabilidad de la superficie de los materiales utilizados a través de la medición de los ángulos de contacto y la obtención de la energía superficial libre. Estos resultados los compararemos con la muestra sin tratar y con el mejor resultado obtenido después del tratamiento de plasma atmosférico. En la comparación se incluyen los casos explicados anteriormente.

Para el aluminio y el PRFV, en las Tabla 26 y 27 respectivamente se muestra la media (\bar{X}), su desviación estándar (s) y una imagen de la gota del líquido sobre la superficie del material (Captura) obtenidos de los ángulos de contacto para todos los tratamientos descritos.

MATERIAL	TRATAMIENTO SUPERFICIAL	(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
		Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
		\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
ALUMINIO AW-5754	Sin tratamiento	68,55	4,69		43,94	2,06	
	Chorreado	69,65	2,22		45,56	3,89	
	Chorreado + Imprimación	66,55	1,53		27,21	5,68	
	Imprimación	66,73	2,28		27,70	2,22	
	P1	25,09	4,02		26,60	1,21	
	P2	24,12	4,53		48,99	1,95	
	P3	53,61	2,87		57,44	5,70	

Tabla 26. Ángulos de contacto para el aluminio AW-5754 con diversos tratamientos superficiales y sin tratamiento

MATERIAL	TRATAMIENTO SUPERFICIAL	(θ)ÁNGULOS DE CONTACTO (°)					
		Agua (H2O)			DIM (CH2I2)		
		\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA	\bar{x}	S	CAPTURA PANTALLA
PRFV	Sin tratamiento	75,63	2,27		32,27	1,60	
	Imprimación	73,61	2,68		32,02	3,16	
	P1	2,47	0,47		9,91	1,71	
	P2	7,32	2,68		25,46	0,80	
	P3	21,91	2,17		30,41	2,17	
	P4	35,28	1,41		28,59	3,64	

Tabla 27. Ángulos de contacto para el PRFV con diversos tratamientos superficiales y sin tratamiento

Los datos de las tablas anteriores se representan gráficamente en la Figura 78 y 79, donde se analiza mediante una gráfica los ángulos de contacto obtenidos en los dos materiales estudiados con los dos líquidos de contacto para cada tratamiento superficial y sin tratamiento.

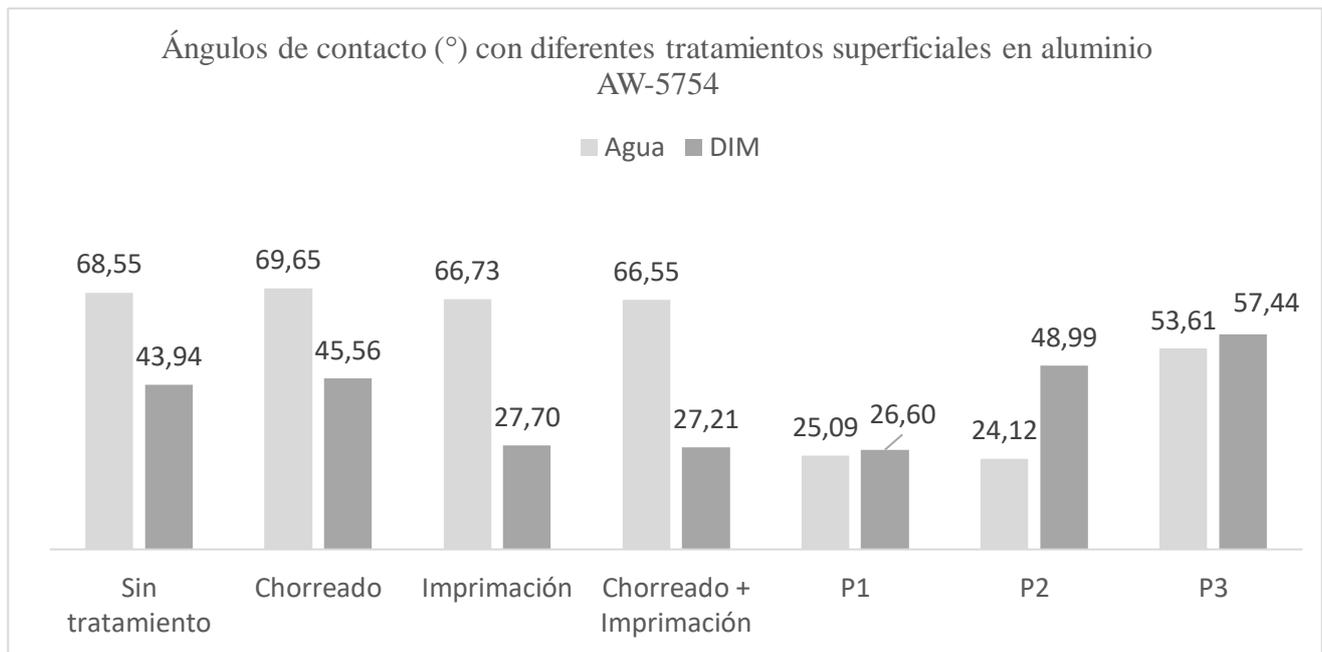


Figura 78. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del aluminio AW-5754 después de la aplicación de diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento

Se puede observar que el ángulo de contacto obtenido con agua se mantiene prácticamente constante cuando se aplican los tratamientos tradicionales con respecto a la muestra sin tratamiento, en torno a 70 °. Sin embargo, para el tratamiento P1 y P2 se observa una reducción considerable, alrededor de un 65 %, con respecto a la muestra sin tratamiento. Para el caso más desfavorable con plasma atmosférico, P3, se sigue disminuyendo el ángulo de contacto con respecto a la muestra sin tratar y los diferentes tratamientos tradicionales.

Para el DIM, se observa una reducción del ángulo de contacto en la imprimación, imprimación + chorreado y P1 con respecto a la muestra sin tratar. Está alrededor de los 26 ° con una reducción del 39 %. En el caso del chorreado, P2 y P3 aumenta el ángulo de contacto obtenido con respecto a la muestra sin tratar.

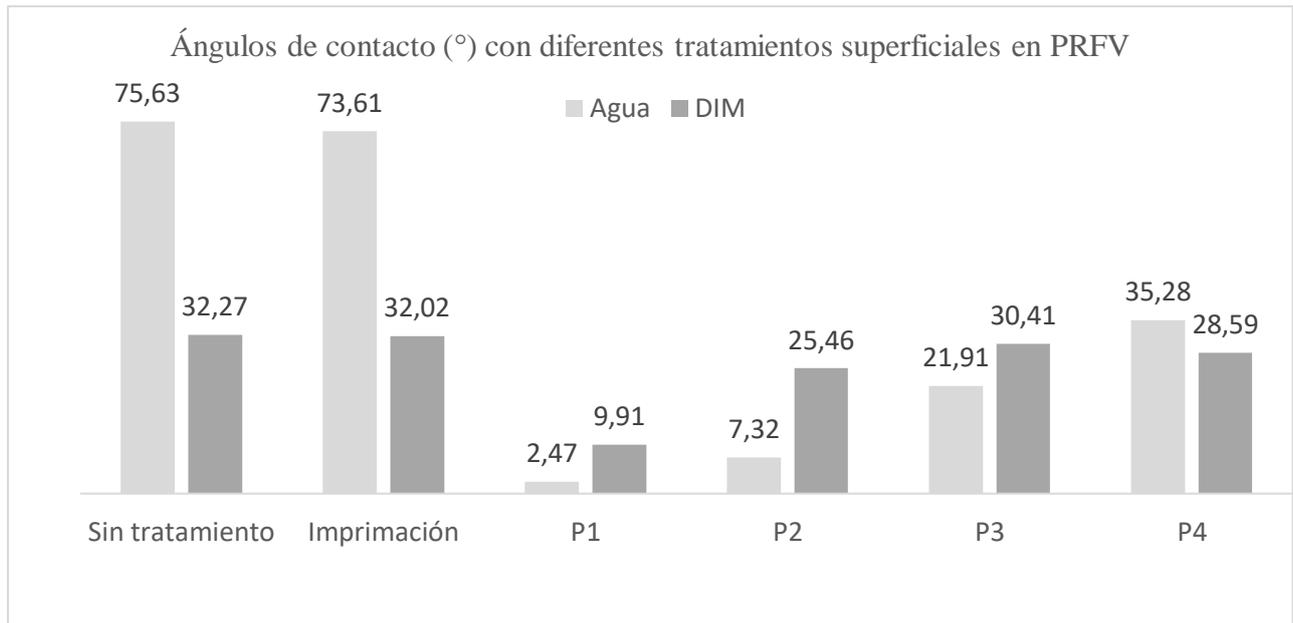


Figura 79. Gráfica comparativa de la variación del ángulo de contacto en la superficie del PRFV después de la aplicación de diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento

Para los ángulos de contacto con el líquido polar, la imprimación apenas reduce el ángulo con respecto a la muestra sin tratar. Para todos los tratamientos de plasma P1, P2 y P3 se reduce considerablemente el ángulo, siendo el más favorable P1 (menores distancias boquilla/sustrato y velocidad) con un ángulo de 2,47 °, obteniendo una reducción del 96 %.

Con DIM, la imprimación prácticamente mantiene constante el ángulo de contacto con respecto a la muestra sin tratar y para P2, P3 y P4 apenas lo reduce. Para el único tratamiento que se ve una reducción importante es P1 (menores distancias boquilla/sustrato y velocidad), que se consigue un ángulo de 9,91 ° con una reducción del 69 % con respecto a la muestra sin tratar.

Además, a partir del estudio de los valores de los ángulos de contacto obtenidos, se puede obtener el valor de la energía superficial total de cada muestra tratada. En la Tabla 28 y 29 se muestran las medias (\bar{X}) y la desviación (s) de las componentes polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d), así como de la energía superficial libre para los diferentes tratamientos utilizados aplicados a los materiales y sin tratamiento.

TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL ALUMINIO AW-5754(mJ/m ²)					
	Componente polar (γ_s^p)		Componente dispersiva (γ_s^d)		Energía superficial total ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$)	
	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s
Sin tratamiento	10,58	0,03	30,96	0,05	41,54	0,08
Chorreado	10,31	0,17	30,22	0,32	40,52	0,49
Imprimación	8,82	1,46	38,80	0,60	47,62	0,86
Chorreado+Imprimación	8,88	0,12	38,79	0,58	47,68	0,71
P1	35,65	0,22	31,35	0,31	67,10	0,03
P2	44,69	0,15	21,01	0,38	65,70	0,22
P3	26,35	0,26	20,11	0,34	46,46	0,60

Tabla 28. Valores de las energías superficiales libres y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-554 con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento



TRATAMIENTOS SUPERFICIALES	ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL ALUMINIO PRFV(mJ/m ²)					
	Componente polar (γ_s^p)		Componente dispersiva (γ_s^d)		Energía superficial total ($\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d$)	
	\bar{X}	s	\bar{X}	s	\bar{X}	s
Imprimación	5,76	0,09	38,61	0,14	44,36	0,05
P1	39,45	0,02	34,47	0,01	73,92	0,00
P2	41,80	0,42	30,61	0,28	72,40	0,13
P3	38,44	0,54	29,61	0,45	68,05	0,10
P4	30,23	0,19	31,89	0,03	62,12	0,17

Tabla 29. Valores de las energías superficiales libres y sus componentes polares y apolares del PRFV con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento

En la figura 80 y 81 se representan mediante gráficas los datos de la tabla 28 y 29 donde se puede observar cómo afectan los diferentes tratamientos aplicados en la energía superficial de los materiales utilizados.

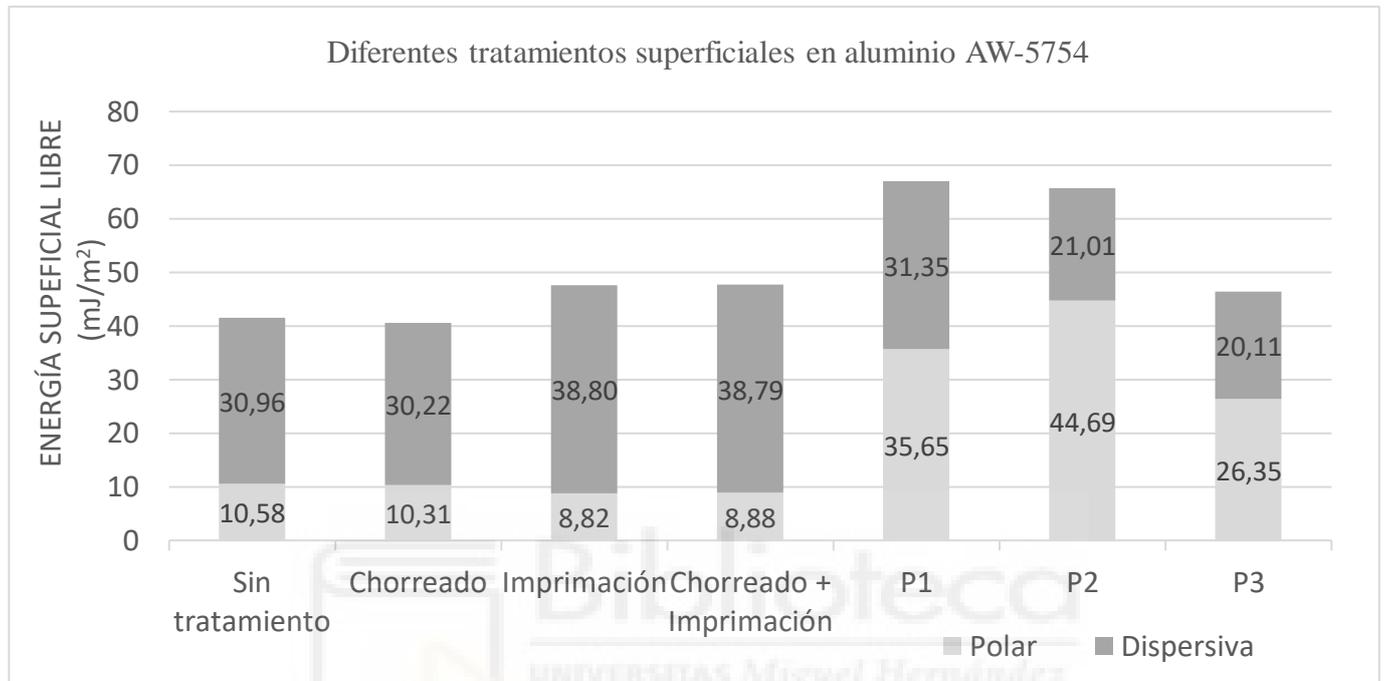


Figura 80. Gráfica comparativa de la variación de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del aluminio AW-5754 con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento

En esta gráfica que hace referencia al aluminio, se puede observar que para el chorreado se obtiene una energía superficial libre muy similar a la muestra sin tratamiento y la contribución de la componentes polar y dispersiva a la energía total es similar.

En el caso de la imprimación, se observa un ligero aumento de la energía total con respecto a la muestra sin tratar. Produce una disminución de la componente polar y la componente dispersiva aumenta con respecto a la muestra sin tratar.

Por otro lado, para el caso de chorreado más imprimación se obtienen datos similares a la obtenida con imprimación.

Refiriéndonos a P1 y P2 se consigue aumentar la energía total con respecto a la muestra sin tratar, hasta 67,10 mJ/m² para el mejor caso que es P1. Para P2 se disminuye un poco la energía total con respecto P1, pero son prácticamente iguales. Lo que los diferencia es la distribución del aporte de la componente polar y dispersiva. En

P1 el aporte de las componentes a la energía total está equilibrada, en cambio, en P2 la componente que más aporta a la contribución de la energía total es la componente polar.

P3 produce una energía superficial libre muy similar a la conseguida por la imprimación y el chorreado + imprimación, pero la contribución de sus componentes en la energía superficial está equilibrada.

Con los tratamientos tradicionales y P1 cabe destacar que la componente dispersiva es la que presenta una mayor contribución en la energía superficial libre, muy similar a la muestra sin tratar. Los tratamientos realizados con plasma atmosférico producen un importante incremento en la energía total gracias a la mayor contribución de la componente polar con respecto a la muestra sin tratar y los diferentes tratamientos tradicionales, obteniendo un mejor equilibrio entre componentes. En P2 y P3 (mayores distancias boquilla/sustrato y velocidad) consigue reducir la contribución de la componente dispersiva en la energía superficial total.

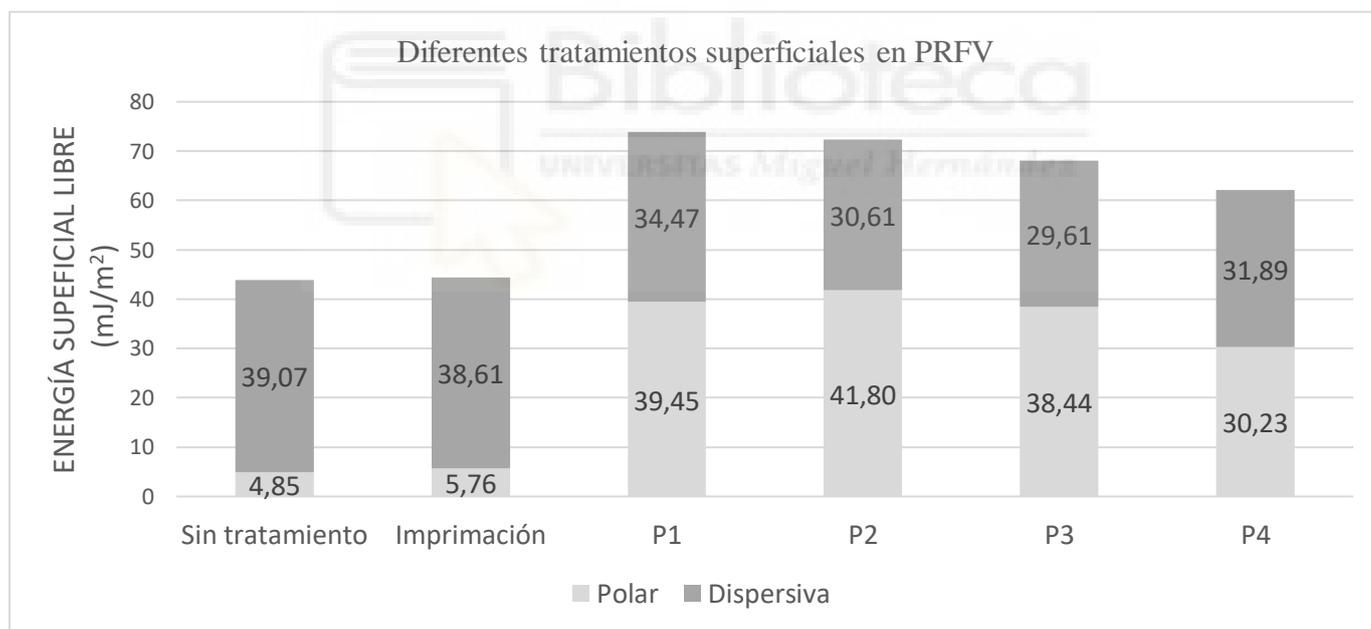


Figura 81. Gráfica comparativa de la variación de la energía superficial libre y sus componentes polares y apolares del PRFV con diferentes tratamientos superficiales y sin tratamiento

Como se observa en la gráfica, para el PRFV, la imprimación presenta una energía superficial libre muy similar a la que tiene la muestra sin tratamiento y la contribución de la componente polar y dispersiva en la energía libre también es similar.

Refiriéndonos a P1 (menores distancias boquilla/sustrato) se consigue aumentar la energía superficial libre con respecto a la muestra sin tratar, hasta $73,92 \text{ mJ/m}^2$, consiguiéndose el máximo para todos los tratamientos. Se produce un aumento considerable de la componente polar y se reduce un poco la componente apolar en comparación con la muestra sin tratar. Para los demás tratamientos con plasma se reduce la energía superficial libre con respecto a P1. Los tratamientos con plasma reducen la componente apolar con respecto a la muestra sin tratar y a la imprimada un poco. Sin embargo, la componente polar sufre un incremento considerable con respecto a la muestra sin tratar e imprimada.

5.4. Resultados y discusión de los ensayos de cizalla. Análisis de posibles correlaciones con la caracterización previa de las superficies.

Con la finalidad de evaluar la respuesta mecánica de las uniones adhesivas tras los diferentes tratamientos superficiales descritos en este trabajo, y sin tratamiento, a los diferentes materiales AW-5754 y PRFV, se han realizado ensayos de cizalla en las uniones AW-5754/adhesivo/ AW-5754 y PRFV/adhesivo/PRFV tal y como se describe en el apartado 4.5. Esto se realiza para estudiar la influencia que tiene los diferentes tratamientos superficiales en la resistencia mecánica a la separación y los modos de fallo de las probetas a ensayar. También nos sirve para evaluar si se podría sustituir algún tratamiento tradicional por el tratamiento de chorro de plasma atmosférico según la fuerza de cizalla y el modo de fallo.

Para el tratamiento de plasma no se han realizado uniones con todas las distancias entre boquilla/sustrato y velocidades, sino que se han realizado uniones a las que a sus sustratos se les ha aplicado este tratamiento con las condiciones de trabajo que han dado mejores resultados de ángulos de contacto y de energía superficial libre en los dos materiales. Además de realizar uniones con los casos característicos que se consigue con el tratamiento de plasma atmosférico.

En la Tabla 30 y 31 se muestra el valor medio de la fuerza de cizalla (\bar{X}), el valor medio de la tensión de cizalla (\bar{X}) y su desviación estándar (s), así como los modos de fallo observados tras la separación de las uniones establecidos en la norma para los dos

materiales. El número junto al modo de fallo indica en qué porcentaje (1-100) se encuentra dicho fallo.

UNIÓN	TRATAMIENTO	FUERZA DE CIZALLA(N)	TENSIÓN DE CIZALLA(N/cm ²)		EXTENSIÓN (mm)	MODO DE FALLO(%)	
		\bar{x}	\bar{x}	s	l	ADHESIVO	COHESIVO
ALUMINIO AW-5754	Sin tratamiento	1132,54	181,21	23,89	3,94	80	20
	Chorreado	1248,51	199,76	29,87	4,77	100	-
	Imprimación	1355,41	216,87	15,53	5,43	-	100
	Imprimación + Chorreado	1428,28	228,53	11,93	6,66	30	70
	P1 5mm;0,01m/s	1383,57	221,37	9,21	5,62	6	94
	P2 10mm;0,09m/s	1280,16	204,83	5,11	5,63	6	94
	P3 15mm;0,06m/s	1248,39	199,74	7,54	5,38	6	94

Tabla 30. Comparación de fuerza de cizalla, tensión de cizalla y modos de fallo entre probetas de SLJ con diferentes tratamientos superficiales en sustratos de aluminio AW-5754

En primer lugar, la imprimación se muestra como un tratamiento eficaz para evitar el fallo adhesivo, permitiendo llegar al límite de rotura cohesiva del adhesivo.

Además, el chorreado, que a priori parece mejorar la resistencia del aluminio sin tratar hace que el fallo que se dé es totalmente adhesivo pero que se produzca más tarde, de ahí que resista más. Aunque empeora el comportamiento de la imprimación cuando se combinan, conduciendo también a la aparición de fallos adhesivos.

Por otro lado, con el tratamiento con plasma P1 (menores distancias de boquilla/sustrato y velocidad) se obtiene resultados de esfuerzos de rotura equivalentes a los obtenidos con la imprimación, pero el fallo no es totalmente cohesivo (96 % fallo cohesivo). Para mayores distancias de boquilla/sustrato y velocidad (P2 y P3) el modo de fallo es muy similar a P1, pero el esfuerzo de rotura es menor conforme se aumenta la distancia boquilla/sustrato.

En la Figura 82 y se muestra la representación gráfica de la fuerza de cizalla y los ángulos de contacto obtenidos con los dos líquidos patrón en función del tratamiento aplicado en los dos materiales. De esta forma se puede contemplar la correlación o influencia que hay entre la fuerza de cizalla, su modo de fallo y los datos de ángulos de contacto.

TENSIÓN DE CIZALLA Y ÁNGULO DE CONTACTO EN ALUMINIO AW-5754

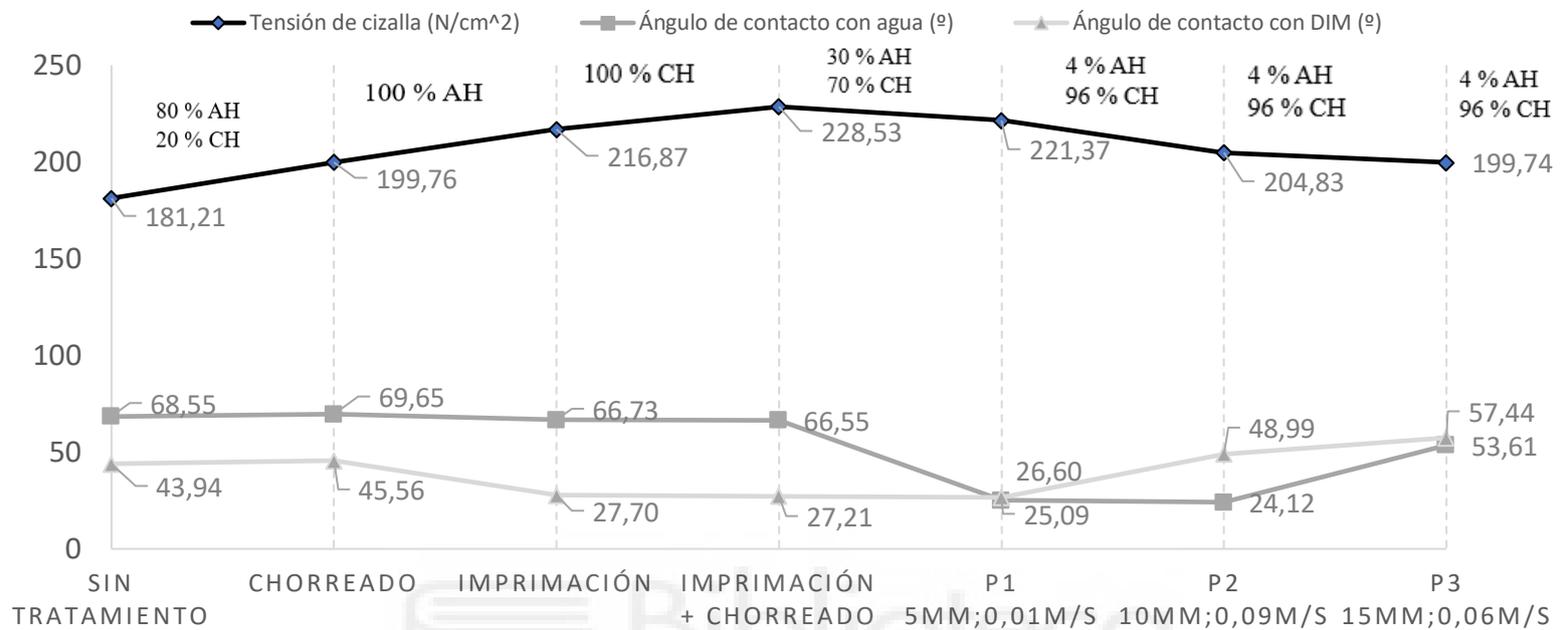


Figura 82. Gráfica comparativa con la correlación entre ángulos de contacto y tensión de cizalla para diferentes tratamientos superficiales en sustratos de aluminio AW-5754

Al usar la imprimación, se alcanza uno de los mayores valores de resistencia al evitarse el fallo adhesivo y llegar a límite de rotura cohesiva. Por el contrario, en las probetas tratadas con plasma, a pesar de presentar un fallo predominantemente cohesivo, se aprecia la aparición de pequeñas zonas con fallo adhesivo. Este tipo de fallo se da para un mayor nivel de esfuerzo con la menor distancia de boquilla y velocidad de aplicación del plasma (P1); de hecho, se alcanza un valor de resistencia similar al valor máximo alcanzado con la imprimación antes del fallo cohesivo. Distancias y velocidades de aplicación de plasma mayores (P2 y P3) conducen a una reducción del esfuerzo máximo para el que se da el fallo adhesivo, y a su vez se relacionan con mayores ángulos de contacto DIM y menores valores de rugosidad medidos en la superficie tratada. Se puede deducir, por tanto, que con el plasma se pueden obtener valores de resistencia máxima de un orden similar a los aportados por la imprimación, aunque se aprecia la aparición incipiente de fallo adhesivo, y valores

mayores del ángulo de contacto DIM se relacionan con una disminución del valor de esfuerzo para el que se da el fallo.

Por el contrario, el ángulo de contacto medido con el líquido polar (agua), no parece relacionarse directamente con la resistencia adhesiva. La imprimación no aumenta de manera significativa la hidrofilia o mojabilidad de la superficie, pero sí que evita el fallo adhesivo, y con el tratamiento P2 ocurre lo contrario, el aumento de su hidrofilia no conduce a un mejor comportamiento en el ensayo de cizalladura.

Hay que destacar por otra parte, el caso de la muestra en la que se aplica imprimación después del chorreado de arena. A pesar de reducirse el ángulo de contacto DIM con la imprimación, en el ensayo de cizalla se observa que se produce fallo adhesivo, pero para un valor de esfuerzo algo mayor que el máximo alcanzado con la imprimación. La explicación podría estar en un cambio en el mecanismo de fallo, debido un aumento de rugosidad de un orden mucho mayor que el obtenido al aplicar plasma atmosférico. Esta rugosidad puede aportar un anclaje mecánico adicional entre adhesivo y sustrato, pero a su vez ser origen del fallo adhesivo debido a la aparición de micro esfuerzos de tracción en la dirección del esfuerzo de cizalla.

UNIÓN	TRATAMIENTO	FUERZA DE CIZALLA(N)	TENSIÓN DE CIZALLA(N/cm ²)		EXTENSIÓN N (mm)	MODO DE FALLO(%)	
		\bar{x}	\bar{x}	s	l	ADHESIVO	COHESIVO
PRFV	Sin tratamiento	1376,19	220,19	18,32	6,24	-	100
	Imprimación	1518,45	242,95	16,22	6,10	-	100
	P1 5mm:0,01m/s	1334,27	213,49	19,76	7,00	-	100
	P2 5mm:0,03m/s	1299,74	207,96	2,95	7,24	-	100
	P3 10mm:0,01m/s	1224,12	195,86	25,63	7,59	-	100
	P4 10mm:0,03m/s	1208,21	193,31	18,97	5,46	-	100

Tabla 31. Comparación de fuerza de cizalla, tensión de cizalla y modos de fallo entre probetas de SLJ con diferentes tratamientos superficiales en sustratos de PRFV

En el caso de PRFV, en ninguno de los ensayos de cizalladura se ha observado fallo adhesivo, por lo que no se puede valorar el efecto positivo o negativo de cada tratamiento sobre la capacidad de adhesión del adhesivo utilizado sobre este sustrato, por lo que debería aplicarse un adhesivo con mayor resistencia para que la unión falle antes adhesivamente y así poder valorar la eficacia de los tratamientos superficiales. Desde ese punto de vista, no parece ser necesario ningún tratamiento superficial con plasma atmosférico previo a la aplicación del adhesivo sobre esta superficie. De hecho, parece afectar negativamente al valor máximo de esfuerzo para el que se ha observado el fallo cohesivo en el ensayo de cizalladura. No obstante, el análisis de esta posible relación causa-efecto requeriría un estudio más extenso.

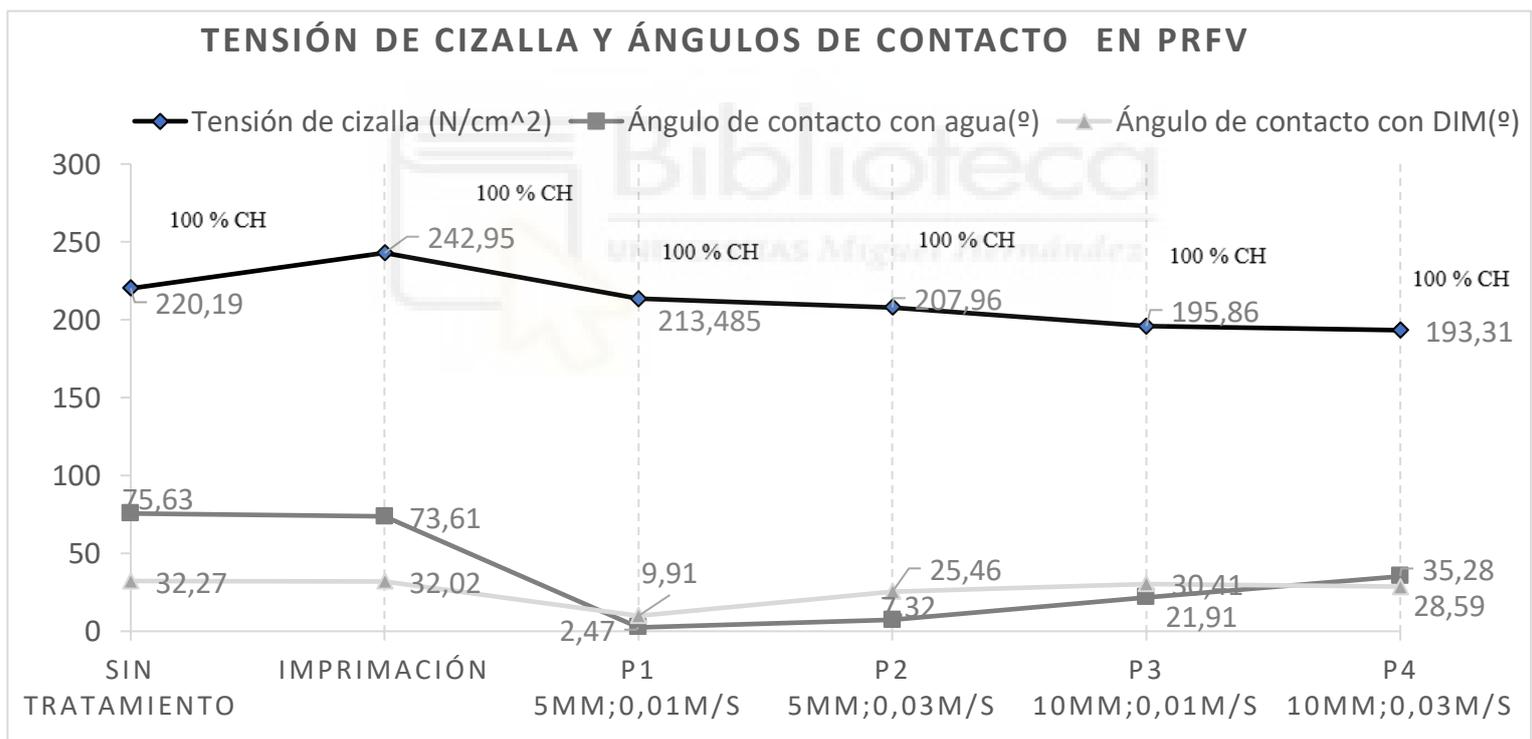


Figura 83. Gráfica comparativa con la correlación entre ángulos de contacto y tensión de cizalla para diferentes tratamientos superficiales en sustratos de PRFV

En cuanto a la relación con el ángulo de contacto medido con agua y con DIM, una analogía con el caso del aluminio conduciría a pensar que la imprimación no tiene un efecto sobre la resistencia al fallo adhesivo. Pero, por el contrario, el tratamiento con plasma atmosférico a baja velocidad sí que conlleva una reducción importante del ángulo de contacto, que podría traducirse en una mejora de la adhesión. No obstante, el estudio experimental realizado no permite comprobar esta hipótesis, al quedar enmascarada la posible mejora por el fallo cohesivo previo.





CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN



6. CONCLUSIONES Y FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓN

Durante el desarrollo de este trabajo de fin de grado se ha estudiado la capacidad adherente de un adhesivo hiperelástico de silano modificado sobre distintos materiales, como son el aluminio AW-5754 y panel de poliéster reforzado con fibra de vidrio (PRFV). Estos materiales han sido sometidos a un tratamiento por chorro de plasma a presión atmosférico (APPJ) en atmósfera de aire, habiéndose realizado múltiples pruebas con objeto de optimizar los parámetros de trabajo para lograr las mejores condiciones de mojabilidad para cada material.

A partir del análisis de los resultados obtenidos, que se han descrito en los apartados anteriores del proyecto, pueden extraerse las siguientes conclusiones principales:

- Los materiales investigados sin tratar muestran valores de ángulo de contacto cercanos a 90° , lo que indica poca hidrofilia con una relativa baja-media energía superficial, muy similar para los dos materiales. Por otra parte, al realizar un tratamiento de plasma atmosférico sobre la superficie de los materiales se consigue reducir el ángulo de contacto, indicando una mejora de la energía superficial del material y por tanto de la mojabilidad, necesaria para obtener una mejora de la adhesión. También se observa un aumento de la rugosidad después de la realización del tratamiento de plasma con respecto la muestra de los materiales sin tratar.
- Según los resultados, para el aluminio AW-5754 se obtiene la mayor efectividad mediante el tratamiento de plasma atmosférico para una distancia entre boquilla y sustrato de 5 mm; y con una velocidad de tratamiento de 0,01 m/s. Con respecto al panel de PRFV, se consigue la efectividad óptima con las mismas condiciones de trabajo que para el aluminio, a 5 mm y 0,01 m/s, que coincide con los parámetros de trabajo más agresivos que se pueden definir a través de la aplicación PlasmaRobot. Los mejores resultados obtenidos de energía superficial libre se dan en las mismas circunstancias que ocurre en los ángulos de contacto, ya que, al aumentar la mojabilidad de la superficie, aumenta la energía superficial de la misma y disminuye el ángulo de contacto con los diferentes líquidos patrón. Este tratamiento de plasma atmosférico aumenta la energía

superficial libre de los dos materiales, pero la contribución de la componente polar tiene mayor influencia en el aumento de la energía superficial libre en comparación con las muestras sin tratar, ya que la componente dispersiva se mantiene prácticamente constante o incluso se reduce con referencias a las muestras sin tratar.

- Se observa que el tratamiento de plasma atmosférico en atmósfera de aire tiene mayor influencia en la reducción del ángulo de contacto obtenido con el líquido polar en el caso de los dos materiales. Para el caso del líquido apolar (dispersivo) solo en algunos casos se logra reducir el ángulo de contacto con respecto a la muestra sin tratar, esto sucede con los parámetros de trabajo más agresivos (corta distancia entre boquilla/ sustrato y velocidad más lenta), en cambio para la mayoría de los parámetros de trabajo se mantiene constante o incluso se aumenta el ángulo de contacto. Conforme se va aumentando la distancia entre boquilla/sustrato y velocidad del tratamiento se consigue una menor influencia en la disminución de los ángulos de contacto con los dos líquidos patrón en los dos materiales estudiados.
- Luego se comparan los ángulos de contacto y energía superficial libre producidos por diversos tratamientos superficiales tradicionales a parte del tratamiento óptimo de plasma atmosférico aplicados en los dos materiales. Además se introducen en la comparación algunos tratamientos con plasma con los que se obtienen ángulos que están por encima o debajo de un valor referencia como es 30 °.
- Los ángulos de contacto en el aluminio obtenidos con el líquido polar se mantienen constantes para los tratamientos tradicionales con respecto a la muestra sin tratamiento y con los tratamientos de plasma se consiguen reducir de manera significativa menos con P3. Sin embargo, con el líquido apolar, la imprimación, imprimación + chorreado y el tratamiento de plasma más agresivo (P1) se consigue una reducción del ángulo con respecto a la muestra sin tratar y para los demás tratamientos se obtiene un aumento del ángulo.
- Refiriéndonos al panel de PRFV, con todos los tratamientos de plasma atmosférico con respecto a la muestra sin tratar se obtiene una disminución del ángulo de contacto polar y con imprimación se mantiene constante. Con el

ANÁLISIS DEL EFECTO DE DIFERENTES TRATAMIENTOS SUPERFICIALES EN LA ADHESIÓN DE ADHESIVOS HIPERELÁSTICOS

líquido apolar se mantiene prácticamente sin variar el ángulo de contacto para casi todos los tratamientos superficiales realizados, solo en el caso de P1 (menor distancia y velocidad) se produce una disminución significativa del ángulo.

- A partir de los ensayos de cizalla y la evaluación de sus modos de fallo para las uniones PRFV/adhesivo/PRFV, se puede deducir que las uniones con panel de PRFV, en ninguno de los ensayos se ha observado fallo adhesivo, por lo que no se puede valorar el efecto positivo o negativo de cada tratamiento sobre la capacidad de adhesión del adhesivo utilizado sobre este sustrato ya que las fuerzas adhesivas en todos los tratamientos son superiores a las fuerzas cohesivas, incluso en el caso de las uniones sin tratamiento. Además, no parece ser necesario la realización de ningún tratamiento superficial con plasma atmosférico previo a la aplicación del adhesivo sobre esta superficie ya que parece afectar negativamente al valor máximo de esfuerzo de rotura siendo inferiores que el esfuerzo de rotura para la muestra sin tratamiento. El único tratamiento que mejora los datos obtenidos de valor máximo de rotura con respecto a las uniones sin tratamiento es la imprimación, de forma que éste no se podría sustituir por el tratamiento de plasma atmosférico.
- En el caso de las uniones con aluminio, el único tratamiento que produce un fallo totalmente cohesivo es la imprimación, pero no proporciona el valor máximo de rotura. El chorreado aumenta el valor máximo de rotura y el fallo adhesivo con respecto a las uniones sin tratar, pero combinada con la imprimación se obtiene el valor máximo de rotura entre todos los tratamientos superficiales, pero la excesiva rugosidad creada en la superficie propicia que aparezca el fallo adhesivo antes de agotar las fuerzas de cohesión. Con el plasma atmosférico se pueden obtener valores de resistencia máxima de un orden similar a los proporcionados por la imprimación, aunque se aprecia la aparición incipiente de fallo adhesivo, además, con valores mayores del ángulo de contacto con DIM y valores menores de rugosidad se relacionan con una disminución del valor de esfuerzo para el que se da el fallo.

Con el interés de complementar este estudio se propone seguir trabajando en diferentes líneas de investigación, para obtener más información, con el fin de resolver

las dudas que ha generado este proyecto y que no tienen respuesta con la experimentación realizada. A continuación, se detallan esas futuras líneas de trabajo o investigación:

- Realizar uniones con un adhesivo de mayor resistencia interna, con la misma geometría de probetas y mismos tratamientos superficiales de este estudio. Con ello se pretende conseguir que las fuerzas de cohesión sean superiores a las de adhesión y poder evaluar la eficacia de los tratamientos superficiales.
- Fabricar las uniones tanto con panel de PRFV como con el aluminio AW-5754 con el mismo adhesivo de silano modificado, pero en este caso sin rigidizar las uniones, para obtener unas condiciones de trabajo más representativas de las uniones reales.
- Realizar ensayos de desgarro DCB con los mismos materiales, mismos tratamientos superficiales y mismo adhesivo de silano modificado, que permitan estudiar el efecto de los tratamientos sobre la adhesión bajo ese modo de trabajo.
- Reducir los valores de los parámetros de trabajo del chorro de plasma a presión atmosférica a partir de los valores óptimos obtenidos en este estudio con el aluminio AW- 5754 para ver si aún se consigue aumentar aún más la mojabilidad de su superficie.
- Realizar una prueba de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) sobre la superficie de una lámina de adhesivo curado para determinar su composición química superficial y ver si tiene mayor afinidad con respecto a las componentes polar o apolar de la superficie de los sustratos. De esta forma se pretende afianzar ciertas conclusiones obtenidas a priori sobre la relación de los ángulos de contacto medidos y la energía superficial libre, con la resistencia al fallo adhesivo.

CAPÍTULO VII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



7. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

7.1. Artículos científicos y de revista

- [1] F.J. Gordillo “Plasmas Fríos” *Investigación Y Ciencia*, Junio, 2008
- [2] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, Philippe. “Atmospheric pressure plasmas: A review”, *Leprince by Spectrochimica*, Acta Part B 61, pp.2 – 30,2006
- [3] V. Nehra, A. Kumar and H. K. Dwivedi, “Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources” *International Journal of Engineering*, Volume 2, 2006
- [4] N. Saleema, D. Gallant “Atmospheric pressure plasma oxidation of AA6061-T6 aluminum alloy surface for strong and durable adhesive bonding applications” *Applied Surface Science* 261,742– 748, 2012
- [5] J. Abenojar, M.A. Martínez, F. Velasco, M.A. Rodríguez-Pérez, “Atmospheric plasma torch treatment of polyethylene/boron composites: Effect on thermal stability”, *Surface & Coatings Technology*, pp.239 70–77,2014
- [6] M.C. Kim, S.H. Yang, J.-H. Boo, J.G. Han. “Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics”, *Surface and Coatings Technology* ,174 –175, pp. 839–844,2003
- [7] M. Laroussi, X. Lu, and M. Keidar,” Perspective: The Physics, diagnostics, and applications of atmospheric pressure low temperature plasma sources used in plasma medicine” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 122 ,2017
- [8] B. Necasová, P. Liška, J. Kelar, J. Šlanhof, “Comparison of Adhesive Properties of Polyurethane Adhesive System and Wood-plastic Composites with Different Polymers after Mechanical, Chemical and Physical Surface Treatment” *Polymers* 11, 397,2019
- [9] S. Correia, V. Anes, L. Reisa, “Effect of surface treatment on adhesively bonded aluminium-aluminium joints regarding aeronautical structures” *Engineering Failure Analysis* ,84, 34–45,2018

7.2. Libros

- [10] Kalpakjian, S. *Manufactura, ingeniería y tecnología*, 5ª. Edición. Prentice Hall ,2008
- [11] Kinloch, A.J. *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Chapman & Hall 1987

[12] Ebnesajjad, S. *Surface Treatment of Materials for Bonding*. 2da.Edición. Elsevier,2014

[13] INESCOP. *Manual de adhesión en calzado* [Documento de uso interno] Centro Tecnológico del Calzado, & Agencia Española de Cooperación Internacional. Departamento de Adhesivos, Centro Tecnológico del Calzado, 2002

[14] Rudawska, A. *Surface Treatment in Bonding*. Academic Press,2019

[15] Pocius, A.V. *Adhesion and Adhesives Technology: An introduction*. 3ra.Edición,2012

[16] Wolf, R. A. *Atmospheric Pressure Plasma for Surface Modification*. Scrivener,2012

[17] J, Reece Roth. *Industrial plasma engineering, Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma processing*, Institute of Physics Publishing ,2001

[18] J. M. Martín, *Adhesión y uniones adhesivas*. Red CYTED VIII.D,2000

[19] Pizzi, A., & Mittal, K. L. *Handbook of adhesive technology*. 3ª Edición.CRC Press. 2018

[20] J.C, Suárez, F. López, *Uniones adhesivas estructurales*. Red CYTED VIII.D,2000

7.3. Tesis doctorales y otros trabajos

[21] E. Fuster Solis “Aplicación de plasma atmosférico en tratamiento superficial de metales para utilización de adhesivos estructurales” Trabajo de Fin de Máster, Politécnica de Valencia,2015

[22] N.D. Dias Silva” Experimental and numerical study of the impact behaviour of an adhesively bonded automotive structure” Trabajo fin de Máster, Universidad de Oporto, 2019

[23] C. Urbaneja Aranzan, “Tratamiento de plasma de baja presión sobre poliolefinas “Trabajo Fin de Grado, Universidad Carlos III de Madrid, 2011

[24] J. J. Narbón Prieto, “Análisis del tratamiento superficial del aluminio y su influencia en el proceso de la adhesión: Evaluación de la topografía y su relación con la energía superficial del sustrato”, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid,2014

7.4. Enlaces web

[25] <https://www1.undp.org>

- [26] <https://www.plasma.com>
[27] <https://pdf.directindustry.com/>
[28] <https://www.sciencedirect.com/>
[29] <https://www.losadhesivos.com/>.
[30] <https://link.springer.com/>

7.5. Normas

- [31] UNE EN ISO 10365:1996 “*Adhesivos. Designación de los principales modelos de rotura*”.
- [32] UNE-EN 923:1998. “*Adhesivos. Términos y Definiciones*”.
- [33] UNE-EN 828 2013 “*Determinación por medida del ángulo de contacto y de la tensión superficial crítica de la superficie sólida*”.
- [34] UNE-EN 1465:2009 “*Determinación de la resistencia a la cizalla por tracción de montajes pegados solapados*”
- [35] Norma DIN 4768. “*Determinación de los valores de rugosidad con aparatos eléctricos de palpado*”.