

***Máster interuniversitario en integridad estructural y durabilidad  
de materiales, componentes y estructuras***

---

***TRABAJO FIN DE MÁSTER***

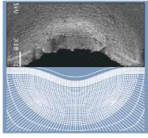
**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO A FATIGA DE DESLAMINACIÓN  
EN LAS UNIONES ADHESIVAS EN PRESENCIA DE AMBIENTE SALINO  
EN MODO II**

**Alumna: Dña. Paula Vigón Blanco  
Tutora: Dña. Cristina Rodríguez González  
Cotutor: D. Antonio Argüelles Amado**

**DEPARTAMENTO CONSTRUCCIÓN E INGENIERÍA DE FABRICACIÓN  
ÁREA DE MEDIOS CONTINUOS Y TEORÍA DE ESTRUCTURAS**

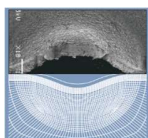
***Universidad de Oviedo***

***Julio 2024***



## Índice

1.	Introducción.....	5
1.1.-	Problemática y alcance del trabajo .....	5
1.2.-	Objetivos.....	8
1.3.-	Estructura del trabajo.....	9
2.	Conceptos fundamentales .....	10
2.1.-	Material compuesto .....	10
2.1.1.-	Material compuesto reforzado con fibras .....	11
2.1.2.-	Material de refuerzo.....	12
2.1.3.-	Material aglutinante: Resina epoxi .....	14
2.1.4.-	Adhesivos .....	14
2.2.-	Envejecimiento en cámara salina .....	17
2.3.-	Modos de fractura.....	18
2.4.-	Ensayos normalizados y análisis de la deslaminación.....	20
2.4.1.-	Calibración de la flexibilidad .....	21
2.4.2.-	Ensayo para evaluar $G_{IIC}$ . Ensayo estático .....	22
2.5.-	Otros ensayos para caracterizar el deterioro de los materiales compuestos.....	24
2.5.1.-	Ensayo de Calorimetría Diferencial (DSC).....	24
2.5.2.-	Análisis fractográfico .....	25
3.	Materiales utilizados y procedimiento experimental.....	26
3.1.-	Fabricación probetas.....	26
3.2.-	Trazabilidad.....	29
3.3.-	Envejecimiento en cámara de niebla salina.....	30



4.	Caracterización estática .....	32
4.1.-	procedimiento experimental .....	32
4.2.-	Resultados .....	34
5.	Caracterización dinámica .....	38
5.1.-	Metodología de ensayo .....	38
5.2.-	Resultados fatiga .....	38
6.	Ensayos DSC y Fractográficos .....	49
6.1.-	Ensayo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	49
6.2.-	Análisis fractográfico .....	51
7.	Conclusiones.....	53
8.	Presupuesto.....	55
9.	Trabajos futuros .....	56
10.	Referencias .....	57

## Índice de Figuras

Figura 2.1.	Clasificación materiales compuestos .....	11
Figura 2.2.	Fibras y Matriz [19]. .....	12
Figura 2.3.	Comparación de la distribución de carga en uniones adhesivas y remachadas [21] .....	15
Figura 2.4.	Adhesión y cohesión .....	16
Figura 2.5.	Tipos de fallo posibles en una unión adhesiva.....	16
Figura 2.6.	Adhesivo Loctite.....	17
Figura 2.7.	Modos de apertura [21]. .....	19
Figura 2.8.	Geometría de ensayo.....	21

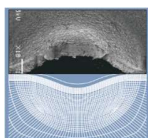


Figura 2.9. Gráfica para el cálculo de la flexibilidad. ....	22
Figura 4.1. a) Máquina de ensayos; b) Célula de carga.....	34
Figura 4.2. Gráfico carga-desplazamiento.....	34
Figura 4.3. Cálculo de "m" en una probeta.....	34
Figura 4.4. Valores de $G_{IIC}$ frente a las semanas de envejecimiento. ....	35
Figura 4.5. Valores de carga medios. ....	36
Figura 4.6. Variación de desplazamientos.....	37
Figura 4.7. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimeinto 1 semana.....	44
Figura 4.8. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimeinto 2 semanas .....	44
Figura 4.9. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimeinto 12 semanas .....	45
Figura 4.10. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5% para todos los periodos de exposición.....	46
Figura 4.11. Tasa de liberación de energía máxima frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5% para todos los periodos de exposición.....	47
Figura 4.12. Tasa de liberación de energía máxima frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5%.....	48
Figura 4.13. Resultados del ensayo DSC .....	50
Figura 4.14. Superficies de fractura envejecidas y no envejecidas a x50 y x300. ....	51
Figura 4.15. Detalles de las superficies de las probetas. x1000 y x3000 .....	52

## Índice de tablas

Tabla 4.1. Cálculo de la tenacidad a fractura sin envejecimiento .....	34
Tabla 4.2. Cálculo de la tenacidad a fractura 1SNS .....	34
Tabla 4.3. Cálculo de la tenacidad a fractura 2SNS.....	34
Tabla 4.4. Cálculo de la tenacidad a fractura 12SNS .....	35
Tabla 5.1. Comportamiento a fatiga 0 SNS.....	39

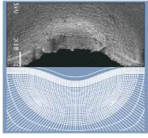
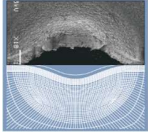


Tabla 5.2. Comportamiento a fatiga 1 SNS.....	40
Tabla 5.3. Comportamiento a fatiga 2 SNS.....	41
Tabla 5.4. Comportamiento a fatiga 12 SNS.....	42



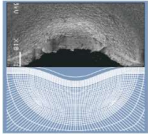
# 1. Introducción

## 1.1.- PROBLEMÁTICA Y ALCANCE DEL TRABAJO

Los materiales compuestos reforzados con fibra están ganando protagonismo en varios sectores industriales debido a sus propiedades ventajosas en comparación con los materiales convencionales. La alta resistencia y rigidez específicas de los materiales compuestos los han convertido en ideales para su empleo en estructuras en las que el peso resulta una variable crítica. Particularmente, los polímeros reforzados con fibra de carbono (CFRP) permiten la fabricación de componentes más ligeros sin pérdida de propiedades mecánicas, reduciendo así el consumo de combustible y las emisiones de gases de efecto invernadero, todo esto sin sacrificar la resistencia y rigidez. Este conjunto de características ha impulsado su utilización en una amplia gama de sectores, que abarcan desde la industria automotriz hasta la energía renovable.

Sin embargo, a pesar de sus ventajas [1], los CFRP, materiales compuestos fabricados a partir de laminas, presentan una preocupante sensibilidad a la aparición y crecimiento de grietas entre dichas laminas. Este fenómeno conocido como deslaminación, representa uno de los modos de fallo que más limita la vida de los materiales compuestos laminados. La deslaminación puede ser generada, bien por defectos introducidos durante el proceso de fabricación, o bien en elementos constructivos durante el propio servicio del material en el que se generan tensiones interlaminares, que pueden dar lugar al inicio de la deslaminación.

El crecimiento de la deslaminación conduce, en general, a una reducción de la resistencia y rigidez del elemento, lo que provoca el fallo de la estructura. Aunque han pasado varias décadas desde que se reconoció la importancia de la fractura interlaminar, este problema sigue siendo un problema significativo. Además del propio material compuesto, las técnicas alternativas de unión mediante adhesivos también se han convertido en un tema de relevancia en la industria, reemplazando a los convencionales tornillos y remaches. El estudio de uniones adhesivas en



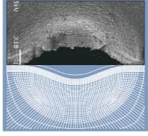
compuestos reforzados con fibras se ha incrementado significativamente, destacando su potencial para mejorar la integridad estructural y la eficiencia en la fabricación [2], [3].

Cuando se estudia el fenómeno de adhesión en relación con su resistencia a la deslaminación, en materiales compuestos, hay que tener en cuenta las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material que se va a adherir y en especial realizar un adecuado tratamiento de las superficies que servirán de unión, lo que puede llevar a mejorar significativamente la adhesión, modificando las propiedades iniciales de dichas superficies [4], [5], [6], sobre todo en polímeros reforzados con fibras debido a la baja tensión superficial y mojabilidad que presentan. Otros parámetros importantes asociados al comportamiento de la unión adhesiva, y que están siendo estudiados en diferentes materiales, entre ellos los materiales compuestos, es la influencia del tipo de sollicitación de la carga aplicada [7], [8] y la metodología experimental utilizada para el estudio de su comportamiento.

Existen estudios que analizan diversas características de la unión, como la elección de diferentes tipos de adhesivos y su espesor [9], utilizando una variedad de metodologías de ensayo, que incluyen cizalladura pura [10] u otros tipos de cargas [11].

Otros aspectos a tener en cuenta en los materiales compuestos, es la orientación de las fibras, así como su respuesta a varios procesos de degradación, como la exposición a la humedad, ambientes salinos, ciclos de congelación [12] y descongelación, cambios de temperatura [13] y combinaciones de humedad y temperatura [14]. Estos factores pueden afectar significativamente la resistencia estática y a la fatiga de los compuestos, lo cual es de gran importancia tener en cuenta al diseñar componentes utilizando estos materiales.

El estudio del comportamiento de la fractura en los diferentes modos puros bajo carga de fatiga en materiales compuestos reforzados con fibra es un tema complejo. Aunque la fractura en el Modo I [15] ha sido ampliamente estudiada, la fractura en el Modo II [16], tanto bajo cargas estáticas como dinámicas, ha recibido menos atención y hay una cantidad limitada de literatura disponible al respecto [17]. Para evaluar la fractura en el Modo II, se utiliza comúnmente la



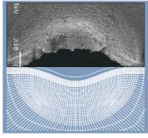
prueba (ENF), flexión en 3 puntos, estandarizada por ASTM D7905/D7905M-14 [18], que evalúa la tenacidad de fractura interlaminar en compuestos laminados y en uniones adhesivas.

En este contexto, este trabajo se enmarca en el Proyecto de Investigación RTI2018-095290-B-I00, titulado: “*Caracterización experimental y numérica del fenómeno de deslaminación en uniones adhesivas entre compuestos*”. En esta parte del estudio se analizará la iniciación de grietas interlaminares en compuestos laminados, formados por una matriz polimérica reforzada con fibras de carbono unidireccionales, unidos mediante un adhesivo estructural y sometidos a diferentes tiempos de envejecimiento en ambiente salino. Para este análisis, se ensayarán un total de 80 probetas, 20 por cada periodo de envejecimiento. Los periodos seleccionados son: sin envejecimiento, 1 semana, 2 semanas y 12 semanas. En todos los periodos, el 20% de las probetas se ensayarán en condiciones estáticas para determinar la tenacidad a fractura interlaminar en modo II, mientras que el resto se ensayarán dinámicamente a distintos niveles de carga, tomando como referencia el 100% del valor medio máximo  $G_{IIC}$  obtenido en las pruebas estáticas. (Hay que tener en cuenta que un porcentaje de ellas se desechan por diversos motivos).

La ejecución del trabajo se estructurará en cinco fases distintas:

- Fabricación de las probetas y proceso acelerado de degradación ambiental en la cámara de niebla salina durante diversos periodos de envejecimiento.
- Realización de ensayos mecánicos para el cálculo de la flexibilidad, estáticos y dinámicos de las probetas fabricadas.
- Análisis detallado de los resultados obtenidos en los ensayos experimentales:
  - Estudio estático y dinámico, además del análisis probabilístico.
- Estudio químico mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Análisis de las distintas superficies mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).





## **1.2.- OBJETIVOS**

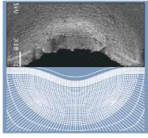
En este contexto, el objetivo de este trabajo es evaluar el comportamiento de uniones adhesivas frente al fenómeno de deslaminación bajo condiciones estáticas y a fatiga bajo carga en Modo II de fractura, cuando son sometidas a diferentes periodos de exposición a un ambiente salino.

El material seleccionado como sustrato es un material compuesto de matriz epoxi y refuerzo de fibra de carbono unidireccional, y como adhesivo, uno de base epoxi bajo el nombre comercial Loctite® EA 9461™. Para la caracterización de la resistencia de la unión frente a deslaminación se ha tomado como parámetro de estudio la tasa de relajación de energía en el modo de sollicitación a fractura estudiado, en este caso, Modo II,  $G_{IIC}$ .

Este estudio analiza, por una parte, cómo el proceso de degradación, en relación con los períodos de exposición, afecta las uniones adhesivas y su vida útil durante la fase de inicio de la deslaminación y por otro lado el cambio que se efectúa en las propiedades químicas y la superficie del adhesivo.

Para conseguirlo, siguiendo la estructura del trabajo mencionada anteriormente, se deberá:

- Seleccionar los materiales a utilizar, tales como el preimpregnado que consta de las fibras de carbono unidireccionales y la resina epoxi; además del adhesivo aplicado.
- Fabricación de las láminas de fibra de carbono y posteriormente realización de las uniones adhesivas mediante el pegado de las probetas, utilizando las láminas.
- Recogida de los datos de carga y desplazamiento con distintos valores de frente de grieta para realizar la calibración de la flexibilidad de todas las probetas posteriormente ensayadas, tanto estática como dinámicamente.
- Determinar la resistencia de las juntas a la deslaminación mediante el parámetro de la tasa de liberación de la energía de la unión ( $G_{IIC}$ ) realizando los ensayos que anteriormente se han mencionado. Los ensayos experimentales realizados son del tipo ENF, flexión en 3 puntos. Para la posterior obtención del parámetro  $G_{IIC}$  se empleará el



método de la calibración de la flexibilidad (NFC) que aparece recogido en la norma ASTM 7905/D7905M – 14.

- Estudio DSC y análisis fractográfico y comparativo de las superficies de varias probetas con diferentes tiempos de exposición al ambiente salino: Sin exposición, 1 semana (bajo periodo exposición) y 12 semanas (alto periodo exposición).

### **1.3.- ESTRUCTURA DEL TRABAJO**

Para poder comprender mejor la lectura de este trabajo fin de máster, se estructura en varios capítulos.

En el capítulo 1, se ha comentado una breve introducción sobre el material compuesto y adhesivo.

En el capítulo 2, se describe que son los materiales compuestos, definición, tipos. También se describen las uniones adhesivas, modos de fractura, centrándose en el Modo II, configuración del ensayo, cálculo de la tenacidad a fractura y cómo se obtienen los resultados.

En el capítulo 3, se describe el trabajo realizado desde la fabricación de las probetas hasta que estas están listas para los ensayos.

En el capítulo 4, se analizan los resultados obtenidos tanto en estático como en dinámico.

En el capítulo 5, se analizan los resultados obtenidos en dinámico.

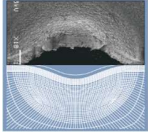
En el capítulo 6, se exponen los resultados obtenidos del DSC y las imágenes de la superficie.

En el capítulo 7, se detallan las conclusiones.

En el capítulo 8, se describe el presupuesto necesario para el trabajo.

En el capítulo 9, se exponen ideas para posibles trabajos futuros.

Y el último capítulo, el capítulo 10 son las referencias.



## 2. Conceptos fundamentales

Para poder entender bien este trabajo es necesario conocer unos conceptos previos que se abordan a continuación, relacionados con los materiales compuestos, los adhesivos y la mecánica de la fractura.

### 2.1.- MATERIAL COMPUESTO

Se conoce como material compuesto a *“la unión heterogénea de dos o más materiales con el fin de crear un material uniforme con una suma sinérgica de propiedades”*.

Si extrapolamos esa definición a materiales creados a lo largo de la historia, nos damos cuenta es que los *composites* llevan existiendo desde hace más de 3000 años, cuando en Egipto y Mesopotamia usaban una mezcla de barro y paja para crear ladrillos de adobe resistentes y duraderos, por su lado también los mongoles inventaron alrededor del 1200 d.C. los primeros arcos de material compuesto, ya que estaban diseñados con bambú y resina de pino.

Habría que esperar hasta finales del siglo XIX para que los avances en la industria química permitiesen transformar resinas de estado líquido a estado sólido mediante reticulación de la estructura molecular con el proceso conocido como polimerización. Este hito científico permitió que los materiales compuestos llegasen a ser lo que conocemos hoy en día.

Los materiales compuestos se pueden clasificar de muchas formas, una de ellas es en función del material mediante el cual son reforzados. Teniendo en cuenta esta clasificación, podemos hablar de tres tipos de materiales, en primer lugar, están los materiales reforzados con partículas, en segundo lugar, los materiales reforzados con fibras y por último los materiales estructurales, formados por láminas o capas.

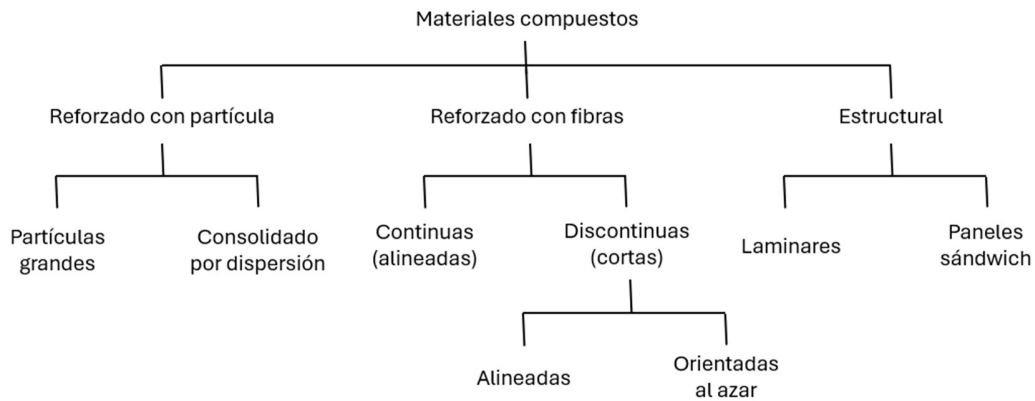
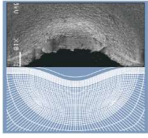


Figura 2.1. Clasificación materiales compuestos

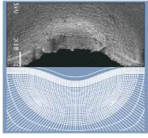
El material utilizado en este trabajo es un material compuesto reforzado con fibras, por lo que se realizará un análisis detallado dentro de esta categoría específica de material compuesto.

### **2.1.1.- MATERIAL COMPUESTO REFORZADO CON FIBRAS**

Los materiales compuestos reforzados con fibras representan una innovación significativa en el ámbito de la ingeniería de materiales. Estos compuestos, conformados por una matriz y fibras de refuerzo, combinan las propiedades individuales de sus componentes para crear un material con características mecánicas superiores. La matriz, generalmente un polímero, resina o metal, distribuye las cargas y protege las fibras, mientras que las fibras —que pueden ser de vidrio, carbono, aramida, kevlar, naturales, balastro...— aportan resistencia y rigidez.

Entre las ventajas más destacadas de los materiales compuestos reforzados con fibras se encuentran su alta relación resistencia-peso y su capacidad para resistir condiciones extremas.

Sin embargo, presentan ciertos inconvenientes: son materiales que, ante golpes o esfuerzos cíclicos, pueden experimentar la separación de las fibras de la matriz, fenómeno conocido como delaminación. Además, la dirección de las fibras es crucial, lo que los hace vulnerables a fallos en direcciones perpendiculares a las fibras, comprometiendo así la integridad estructural del material. Sin olvidarse que la producción puede llegar a ser más costosa y compleja debido a la necesidad de alinear las fibras con precisión y controlar la orientación durante el proceso de



fabricación. En la Figura 2.2 se presentan los ejemplos más representativos de las posibles direcciones de la fibra, además de ilustrar la diferencia entre la matriz y los filamentos denominados fibras.

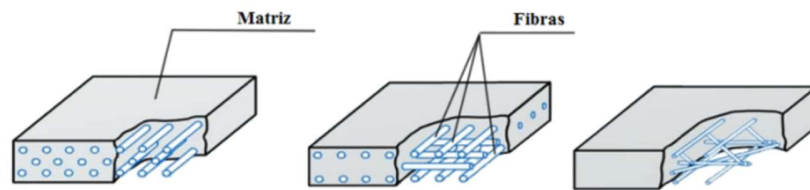


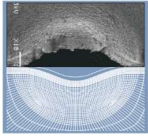
Figura 2.2. Fibras y Matriz [19].

En este trabajo se ha decidido emplear fibras de carbono, composites con refuerzo de fibra de carbono unidireccionales, denominados (CFRP), con su componente aglutinador convencional, denominado resina epoxi.

### **2.1.2.- MATERIAL DE REFUERZO**

El uso de los materiales compuestos de fibra de carbono se ha incrementado de forma exponencial durante los últimos años, buscando nuevos métodos para reducir costes y mejorar el rendimiento del producto. La industria automotriz es un claro ejemplo de ello, debido principalmente a una ventaja fundamental de dichos materiales compuestos frente a los metálicos.

Una de las características principales es el peso, ya que son componentes de baja densidad, que al combinarse dan como resultado un material con propiedades mecánicas comparables a las de los materiales metálicos reduciendo considerablemente el peso. Un vehículo más ligero tendrá un menor consumo de combustible, ya que se necesita menos energía para moverlo, y producirá menores emisiones. El mismo principio se aplica a los vehículos eléctricos, donde el gran peso del paquete de baterías puede ser compensado por reducciones estructurales de peso para mejorar la autonomía.

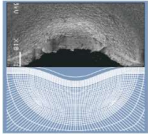


Además, la fibra de carbono posee altas prestaciones mecánicas [20], ya que tiene gran resistencia y rigidez. También presenta otras propiedades a destacar como son la baja dilatación térmica, estabilidad química, resistencia a la abrasión y corrosión, así como una notable conductividad eléctrica y flexibilidad ya que son fibras independientes tejidas siguiendo un patrón.

La fibra de carbono es un material no metálico de estructura polimérica, que actúan como fase reforzante, y que se encuentra embebido en una matriz polimérica que actúa como fase de soporte y da forma al conjunto que se quiere obtener al final del proceso.

La función del refuerzo es absorber las tensiones y aumentar la rigidez y la resistencia de todo el conjunto que se está formando, soportando toda la carga de material. Por otro lado, la matriz actúa como un transmisor de cargas de unas fibras a otras, además, se comporta como un adhesivo para mantener el refuerzo en una posición fija y como protección a la fibra de posibles daños generados por el ambiente como las elevadas temperaturas o la humedad. Este material se encuentra presente en diversas industrias, desde la automotriz y aeronáutica hasta el ámbito del ciclismo y los dispositivos electrónicos... También se utiliza en el refuerzo de otros materiales como el plástico, en la filtración de gases a altas temperaturas, como electrodo de gran superficie, aporta resistencia a la corrosión, a la humedad, además de ser resistente al calor. Aunque en un principio se fabricó la fibra de carbono, como un material de nicho, para la industria aeronáutica, gracias a su bajo coste se ha permitido extender su uso, cada vez se emplea con más frecuencia en elementos comunes del día a día.

La fibra de carbono para este estudio se trata de fibra unidireccional, por lo tanto, se trata de un material anisótropo, siendo uno de los puntos clave ya que el comportamiento del material con respecto a la dirección y sentido de las sollicitaciones cambia. Su estructura incluye fibras con un diámetro que fluctúa entre 5 y 10  $\mu\text{m}$ , alineadas paralelamente al eje longitudinal. En esta estructura y dirección los átomos están fuertemente unidos mediante enlaces covalentes, mientras que, en dirección perpendicular, los planos se encuentran unidos mediante fuerzas de Van der Waals. Esta disposición explica por qué el módulo elástico en la dirección radial de la



fibra es de 30 GPa, mientras que, en la otra dirección mencionada, la longitudinal, puede llegar a alcanzar valores de 910 GPa.

### **2.1.3.- MATERIAL AGLUTINANTE: RESINA EPOXI**

Anteriormente, se comentaron diferentes aspectos relacionados con la fibra de carbono.

En cuanto al material aglutinante, en este trabajo se ha utilizado una resina epoxi, de la que cabe destacar que es un polímero termoestable que una vez que ha completado su proceso de curado, experimenta una extensa reticulación, lo que implica que no puede someterse a un nuevo proceso de fusión sin sufrir una significativa degradación y, por tanto, la pérdida de sus propiedades.

### **2.1.4.- ADHESIVOS**

Una vez descritas todas las ventajas que los materiales compuestos de fibra de carbono aportan frente a materiales metálicos, también las uniones adhesivas presentan ventajas frente a sistemas de unión tradicionales. Un problema común en estos métodos tradicionales de unión son las concentraciones de esfuerzo y las distribuciones de carga desfavorables. El uso de pernos y remaches implica áreas de transferencia de carga muy pequeñas entre los sustratos a unir, lo que genera concentraciones de esfuerzo cerca de los puntos de fijación, haciéndolos muy susceptibles a fallos prematuros. Este efecto es más pronunciado cuando los sustratos a unir son compuestos o metales frágiles. En cambio, las uniones adhesivas suelen tener un área de transferencia de carga mucho mayor en comparación con técnicas tradicionales como el remachado. Esto permite una distribución de carga más uniforme a lo largo de toda la superficie unida, limitando el impacto de las concentraciones de esfuerzo, como se refleja en la Figura 2.3.

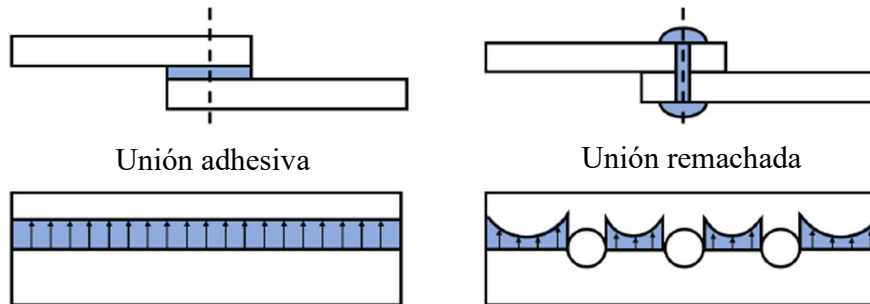
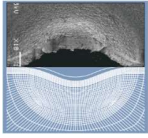


Figura 2.3. Comparación de la distribución de carga en uniones adhesivas y remachadas [21]

Por lo que las ventajas de una unión adhesiva son: Su ligereza, distribución uniforme de la tensión, resistencia al impacto, a la vibración, así como sus propiedades de sellado. Esta unión puede manifestarse como elástica y dinámica. En otras palabras, ofrece una solución que es versátil y adaptable según las necesidades específicas, además de que, en ciertos casos, la adhesión representa la única opción para unir materiales.

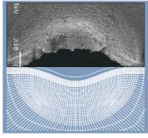
Un factor clave es la elección del adhesivo adecuado, preferiblemente similar al material que se va a unir. Para materiales muy distintos, se recomienda un adhesivo elástico que pueda adaptarse al movimiento relativo de ambos materiales. En contraste, si los materiales son rígidos, el adhesivo debe ser también rígido.

Un tratamiento previo en las superficies de los materiales, como limpieza con disolvente, imprimación o aplicación de un material abrasivo, mejora la absorción del pegamento y garantiza una capa adhesiva más duradera.

Cuando se habla de adhesivos y mecanismos de unión, debemos citar los dos mecanismos principales de unión:

**Adhesión:** Fuerza de unión del adhesivo al sustrato, es decir, la fuerza de unión en la interfase de contacto entre ambos materiales y que evita la separación de las moléculas que pertenecen a ambos cuerpos. Es un fenómeno que permite transmitir la carga del material adhesivo a la propia





unión. Esto ocurre en la superficie superior entre el adhesivo y el material a unir, a través de la cual se transfiere la tensión y se forma la adhesión entre las partes.

Cohesión: Fuerza del adhesivo en sí mismo, es decir, la relación entre moléculas de una misma sustancia producida por fuerzas moleculares. Un fallo de cohesión es la ruptura de la capa adhesiva o del material de pegado. Tanto la cohesión como la adhesión se definen por las relaciones existentes entre moléculas de un mismo cuerpo y moléculas pertenecientes a distintos cuerpos para la adhesión.

Con el fin de certificar que una unión adhesiva es válida o no, se debe considerar la resistencia a la separación y la forma de rotura. Existen cuatro modos de rotura de uniones adhesivas (Figura 2.4):

1. Separación por adhesión: es la separación que se produce en la interfase entre sustratos, dejando completamente limpia la superficie de uno de los componentes, lo que evidencia un problema de preparación superficial o de curado del adhesivo.

2. Separación de cohesión: la rotura tiene lugar en el adhesivo y se obtiene como resultado que las superficies del sustrato se encuentran rugosas o arañadas.

3. Rotura del sustrato: la rotura del sustrato sucede antes de la rotura de la unión adhesiva o interfase entre sustratos.

4. Mixta: es la combinación de dos o más tipos de fallo, la combinación más común es el fallo de cohesión y adhesión.

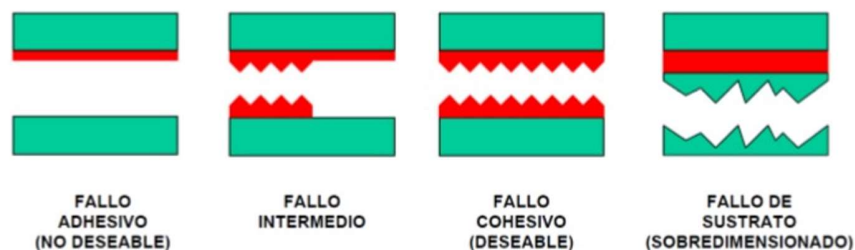
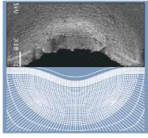


Figura 2.4. Tipos de fallo posibles en una unión adhesiva

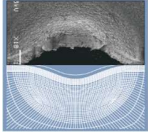


El adhesivo escogido para este trabajo, ya mencionado anteriormente, es el Loctite® EA 9461™, se trata de un adhesivo estructural bicomponente, de altas prestaciones, formado por una resina y un endurecedor. La resina es el componente base del adhesivo en el que recaen las propiedades adhesivas principales, en este adhesivo la resina es epoxi; y el endurecedor (o agente de curado) es necesario para iniciar el proceso de curado de la resina, reacciona químicamente cuando se mezclan, permitiendo que el adhesivo se solidifique y alcance su máxima resistencia y durabilidad.

En el caso de este adhesivo, al ser de base epoxi, la reacción química principal es una reacción de polimerización por adición de una resina epoxi, que es un polímero con más de un grupo epóxido (anillo de oxirano) en su estructura y un endurecedor que en este caso es una amina. El endurecedor ataca el anillo epóxido de la resina, provocando su apertura. Las moléculas de resina se entrecruzan formando una red tridimensional. Esto se debe a que los grupos epóxidos reaccionan con los grupos aminos del endurecedor. El proceso de curado transforma el sistema líquido en un sólido duro y rígido. La formación de enlaces covalentes entre las moléculas de la resina y el endurecedor proporciona al adhesivo su resistencia y durabilidad final.

## **2.2.- ENVEJECIMIENTO EN CÁMARA SALINA**

Los entornos salinos son conocidos por su corrosividad, motivo por el cual fabricantes de piezas automotrices, entre otros, incorporan ensayos de este tipo para garantizar la calidad de sus productos. Este proceso tiene como objetivo la aplicación de un entorno simulado que acelere la acción de agentes externos, evaluando así la calidad de la unión adhesiva en relación con el tiempo y el impacto de dichos agentes. Hay algunos puntos clave sobre cómo estos entornos afectan dichas juntas como son la degradación química del adhesivo, absorción de humedad, expansión y/o contracción del material compuesto y del adhesivo debido a los cambios de temperatura y la presencia de sal. Por tanto, se aplica un ataque corrosivo acelerado mediante una niebla salina artificial de composición conocida, en condiciones específicas de temperatura y presión. Estos factores pueden afectar tanto al interior del adhesivo y al compuesto,



favoreciendo un fallo en su cohesión, como a la interfaz adhesiva-sustrato, impactando en la propia adhesión.

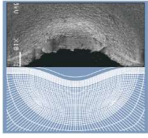
Este método se ha integrado extensamente en una variedad de ensayos. El sistema esencial incluye un tanque principal que almacena la solución salina que se rocía sobre las piezas, un tanque auxiliar de respaldo, un compresor sin aceite, una unidad de mantenimiento con filtro y regulador de presión, un tanque de agua principal, un tanque humidificador, una boquilla de atomización, líneas de agua, aire y solución, válvulas y visores de nivel con controles.

Comprender cómo los agentes externos afectan la junta permite anticipar su comportamiento en servicio, ayudar en la selección de materiales y abordar posibles problemas futuros. Este tratamiento busca replicar un entorno que acelera la acción de factores externos para evaluar la calidad de la unión adhesiva en función de estos factores y del tiempo. En el proceso de envejecimiento salino, se identifican cuatro fases de deterioro del material: plasticidad, degradación química, transformación morfológica y daño en la interfaz.

### **2.3.- MODOS DE FRACTURA**

La mecánica de la fractura es la parte de la mecánica que analiza el comportamiento de sólidos agrietados, por lo que se trata de un campo esencial en el análisis de los elementos en servicio, ya que permite predecir la vida útil de los componentes que presentan grietas y planificar las inspecciones y el mantenimiento necesarios. Este conocimiento es crucial para evitar fallos, mejorar la seguridad y optimizar los costes de mantenimiento. La gran importancia que tiene la presencia de una grieta en los campos de tensiones y deformaciones en los componentes hace que tradicionalmente esos campos vengan referidos a unos ejes que se establecen en el frente de grieta.

Así, en función de la dirección en el que las cargas exteriores estén aplicadas con respecto a dichos ejes tendremos los distintos modos de carga o modos de fractura (Figura 2.6):



**Modo I o modo de apertura (Mode I: Opening mode):** Las cargas actúan perpendicularmente al plano de la grieta. Este es el modo más crítico por lo que normalmente es el utilizado en la caracterización experimental

**Modo II, deslizamiento o corte plano (Mode II: Sliding mode):** En este modo las cargas están contenidas en el plano de la grieta, siendo perpendiculares a su frente. Este modo es particularmente relevante en situaciones donde las tensiones de corte son predominantes, como en componentes sometidos a fuerzas de cizallamiento. El análisis de fractura en Modo II es crucial para entender el comportamiento de materiales y estructuras en condiciones de carga complejas, y es el foco principal de los ensayos que se realizarán en este trabajo.

**Modo III o modo de Rasgado (Mode III: Tearing mode):** En este modo, las cargas también se encuentran en el plano de la grieta, pero su dirección es paralela a su frente. Este tipo de fractura es menos común, pero puede ser crítico en situaciones de carga torsional o en componentes con geometrías complejas.

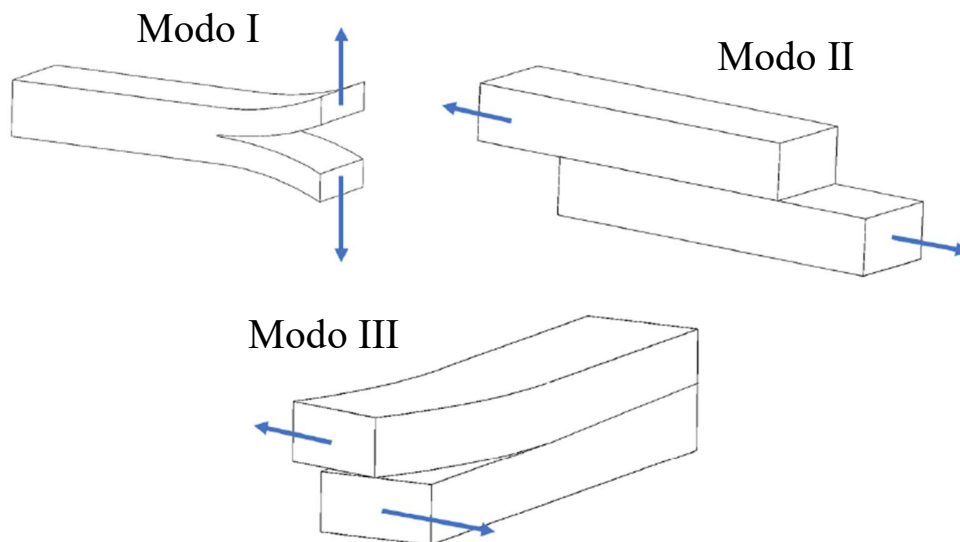
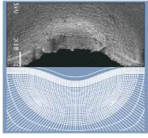


Figura 2.5. Modos de apertura [21].

Existen dos enfoques principales en la mecánica de la fractura: la mecánica de fractura elástica lineal (MFEL) y la mecánica de fractura elastoplástica (MFEP), si bien el segundo enfoque



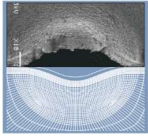
incluye al primero. La MFEL se aplica a materiales frágiles, donde el material exhibe un comportamiento elástico lineal hasta que se produce una propagación de grieta inestable. El parámetro característico de este tipo de fractura es el factor crítico de intensidad de tensiones  $K_{IC}$ , que describe la intensidad de tensiones crítica de apertura de grieta. Si el modo de fractura es Modo I de fractura se denomina  $K_{IC}$ , siendo  $K_{IIC}$  o  $K_{IIIC}$  para los Modos II o III.

Por otro lado, la MFEP se puede aplicar a cualquier tipo de comportamiento, si bien se suele utilizar en el caso de comportamientos, donde se desarrolla una deformación plástica alrededor del frente de grieta antes de que se produzca la propagación de la grieta, que además suele crecer de forma estable (desgarro plástico). Los parámetros que normalmente se utilizan en MFEP son la integral J y el desplazamiento de apertura de los frentes de grieta (CTOD, Crack Tip Opening Displacement). La Integral J es un parámetro energético, pero también tensional, por lo que es más versátil y utilizado que el CTOD.

En el contexto de uniones adhesivas en materiales compuestos de fibras de carbono, el parámetro crítico asociado es  $G_{IIC}$ , que representa la energía crítica necesaria para la propagación de la grieta. Este parámetro es fundamental para evaluar la resistencia de las uniones adhesivas bajo tensiones de corte, proporcionando información crucial sobre cómo se comportarán estos materiales compuestos en aplicaciones prácticas. La caracterización de  $G_{IIC}$  es esencial para diseñar y evaluar la durabilidad de las uniones adhesivas.

## **2.4.- ENSAYOS NORMALIZADOS Y ANÁLISIS DE LA DESLAMINACIÓN**

Los ensayos más utilizados para el análisis del proceso de deslaminación son los recogidos en la norma ASTM D7905/D7905M-14 [22] "Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer Matrix Composites"[23], así como el procedimiento de ensayo ESIS. Estas normativas describen el ensayo de Viga Doble con Entalla Final, flexión en 3 puntos, conocido como ENF (End Notch Flexure), aplicable a materiales compuestos unidireccionales con fibras largas y matriz polimérica y permite la determinación



de  $G_{IIC}$  en Modo II, utilizando probetas que poseen un número par de capas, con la grieta ubicada en el plano medio del laminado. En la Figura 2.8, se ilustra un esquema de la probeta para el ensayo de flexión.

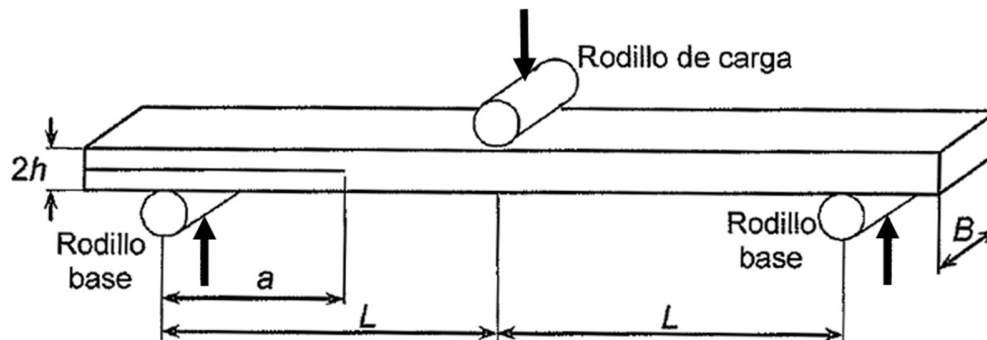


Figura 2.6. Geometría de ensayo.

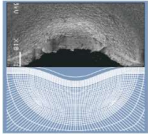
Las dimensiones utilizadas en las probetas, según determina la norma, son las siguientes:

- Ancho (B): Entre 20 y 25 mm.
- Espesor (2h): Entre 3 y 5 mm.
- Distancia entre apoyos (2L): 100 mm.
- a (longitud de grieta desde el apoyo): 25 mm.
- $a/L$ : 0,5

#### 2.4.1.- CALIBRACIÓN DE LA FLEXIBILIDAD

Al objeto de poder estimar la extensión del daño por deslaminación en las probetas, es esencial, en primer lugar, realizar un proceso de calibración de la flexibilidad de estas, que básicamente consiste en establecer una relación entre el valor de la flexibilidad y la longitud del defecto.

Para ello se toman probetas que contengan entallas de longitud conocida (normalmente los valores de la longitud de grieta “a” son: 0, 15, 20, 30 y 40 mm), que se colocan en el dispositivo de flexión de manera que la línea que indica el frente de la grieta esté alineada con uno de los cilindros de apoyo. La probeta se carga hasta unos 150-200N y se descarga recogiendo los



valores de carga y desplazamiento, o que permite calcular la flexibilidad de cada probeta, para cada grieta como:

$$C_i = \frac{\Delta d_i}{\Delta P_i} \quad (2.1)$$

Siendo  $\Delta d_i$  y  $\Delta P_i$  los valores de desplazamiento y carga alcanzados. Conocidos los valores de  $C_i$  para cada longitud de grieta  $a_i$ , se obtiene la relación entre la flexibilidad de dichas probetas y la longitud de la grieta, ajustando los datos mediante la expresión 2.2:

$$C = C_0 + ma^3 \quad (2.2)$$

El cálculo del parámetro "m" implica la representación gráfica de "C" frente a " $a^3$ ", seguido del ajuste de los puntos obtenidos mediante regresión lineal por mínimos cuadrados. La pendiente de esta recta ajustada será el parámetro "m" que se busca.

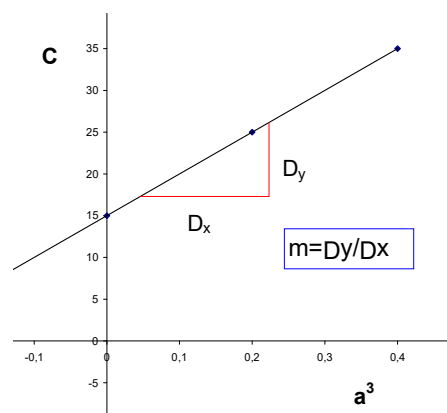
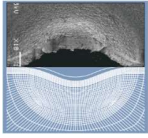


Figura 2.7. Gráfica para el cálculo de la flexibilidad.

#### 2.4.2.- ENSAYO PARA EVALUAR $G_{IIC}$ . ENSAYO ESTÁTICO

Para la realización del ensayo estático se coloca la probeta de modo que el frente de grieta se encuentre a una distancia de 25 mm desde uno de los apoyos (Ver figura 2.8) y se inicia el ensayo con una velocidad de desplazamiento del cilindro de carga de 0.5 mm/min. Conforme el ensayo progresa se registran los valores de carga y desplazamiento hasta que se produce una disminución brusca de la carga que indica el fallo.



Para calcular la tenacidad a fractura según el método descrito anteriormente se utiliza la siguiente ecuación:

$$G_{IIC}^{ec} = \frac{3ma^2P^2}{2B} \quad (2.1)$$

donde “m” es la pendiente de la recta de la flexibilidad y “P” es el valor máximo de carga obtenido en el ensayo.

No obstante, para tener en cuenta los efectos no lineales ocasionados por grandes desplazamientos y el cortante transversal, puede aplicarse la teoría de la viga corregida, que utiliza dos factores correctores. De acuerdo con esta teoría, la expresión de la energía de fractura “G” sin corregir es:

$$G_{IIC}^{bte} = \frac{9a^2P^2}{16B^2E_f h^3} \quad (2.2)$$

donde  $E_f$  es el módulo de rigidez a flexión que se puede calcular con la siguiente ecuación.

$$E_f = \frac{L^3}{4BCh^3} \quad (2.3)$$

En la ecuación 2.4, “C” es la flexibilidad para  $a=0$ . Si es necesario corregir los valores de “G” para desplazamientos grandes ( $\delta/L > 0.2$ ) se utiliza la siguiente ecuación:

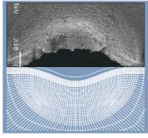
$$G_{IIC}^{ld} = G_{IIC}^{bte} \left( \frac{F}{N} \right) \quad (2.4)$$

donde F y N son dos factores de corrección que se calculan según el protocolo ESIS:

$$F = 1 - \theta_1 \left( \frac{\delta}{L} \right)^2 \quad (2.5)$$

$$N = 1 + \theta_2 \left( \frac{\delta}{L} \right)^2 \quad (2.6)$$





$$\theta_1 = \frac{3 \left( 15 - 40 \left( \frac{a}{L} \right)^2 - 15 \left( \frac{a}{L} \right)^3 + 48 \left( \frac{a}{L} \right)^4 + 40 \left( \frac{a}{L} \right)^5 \right)}{5 \left( 2 + 3 \left( \frac{a}{L} \right)^3 \right)^3} \quad (2.7)$$

$$\theta_2 = \frac{3 \left( 37 - 147 \left( \frac{a}{L} \right)^3 + 210 \left( \frac{a}{L} \right)^6 + 105 \left( \frac{a}{L} \right)^9 \right)}{35 \left( 2 + 3 \left( \frac{a}{L} \right)^3 \right)^3} \quad (2.8)$$

Si se considera la corrección debido al efecto del cortante transversal, la tenacidad a fractura por cortante se expresa como:

$$G_{IIC}^{sh} = G_{IIC}^{bte} (1 + S) \quad (2.9)$$

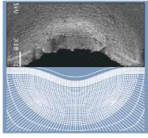
En la ecuación 2.10  $G_{IIC}^{bte}$  se sustituye por  $G_{IIC}^{sh}$  en caso de que haya que corregir el efecto de los desplazamientos grandes y el factor que aparece en dicha ecuación, “S”, se calcula con la siguiente expresión, en la que se deberá tener en cuenta el módulo de cortadura,  $G_{13}$ :

$$S = \frac{0.2Eh^2}{G_{13}a^2} \quad (2.10)$$

## **2.5.- OTROS ENSAYOS PARA CARACTERIZAR**

### **2.5.1.- ENSAYO DE CALIROMETRÍA DIFERENCIAL (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés: Differential Scanning Calorimetry) es una técnica analítica utilizada para estudiar las propiedades térmicas de los materiales. Este ensayo mide la cantidad de calor que una muestra absorbe o libera mientras se calienta, enfría o mantiene a una temperatura constante. El DSC es utilizado para caracterizar materiales y comprender sus comportamientos térmicos.



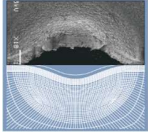
Con esta técnica se pueden identificar las transiciones térmicas, analizar la pureza del polímero mediante la observación de la forma y la temperatura de los picos de fusión o identificar y caracterizar diferentes formas cristalinas del material.

El funcionamiento del ensayo DSC comienza con la preparación de una pequeña cantidad de muestra (generalmente entre 1 y 10 mg), que se coloca en un crisol de aluminio. Se utiliza un crisol vacío como referencia para comparar los cambios en el flujo de calor. La muestra y la referencia se someten al mismo programa de temperatura, ya sea de calentamiento o enfriamiento y se mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y la referencia en función de la temperatura.

### **2.5.2.- ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO**

Las superficies de fractura son áreas que se generan cuando un material falla debido a la aplicación de una carga. Estudiar estas superficies proporciona información muy interesante sobre el mecanismo de fallo y la resistencia del material. En este trabajo se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido (SEM) para poder analizar y caracterizar las superficies de fractura de adhesivos sometidos a cargas en modo II bajo diferentes condiciones de envejecimiento. En nuestro estudio, se ha utilizado para observar y analizar las superficies de fractura de probetas ensayadas bajo cargas en modo II. Este tipo de carga provoca un deslizamiento o cizallamiento en la cara del adhesivo, produciendo características morfológicas específicas que pueden ser indicativas del tipo de fallo y de la calidad del adhesivo.

Para la preparación de las muestras, se seccionan para exponer las superficies de interés. Se recubren con una capa conductora para evitar la acumulación de carga. El análisis de las imágenes obtenidas revela la topografía de la superficie de fractura, permitiendo identificar características como bandas de cizallamiento, líneas de estrés y superficies rugosas, que proporcionan información sobre el tipo de fallo. Se escanea con el haz de electrones y es convertida en imágenes detalladas.



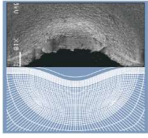
## **3. Materiales utilizados y procedimiento experimental**

### **3.1.- FABRICACIÓN PROBETAS**

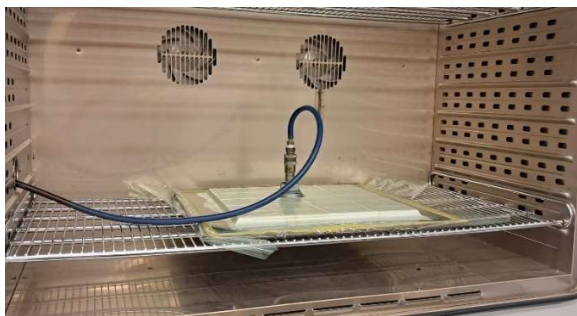
El material de partida es un preimpregnado basado en fibras de carbono unidireccional y resina epoxi bajo el código MTC510-UD300-HS-33%RW que es proporcionado por el fabricante en rollos y que se corta en láminas de dimensiones 35 x 25.5 mm.

Una vez se tienen las láminas cortadas, lo siguiente que hay que hacer es colocarlas una encima de otra, siempre en la misma dirección para crear una chapa de material laminado unidireccional con el espesor requerido, sabiendo que el ancho total de la probeta a ensayar no puede exceder de 5 mm. El proceso se inicia colocando la primera lámina sobre una chapa de acero, que tiene una piel que permite que el conjunto pueda despegarse fácilmente al final del proceso. Además, sobre esa piel, y transversalmente a la dirección del laminado se coloca cinta adhesiva, en los dos extremos; con una distancia de separación entre ellas que marcará el largo de las probetas finales y que servirá para poder despegar por esa zona la placa del laminado una vez esté terminado.

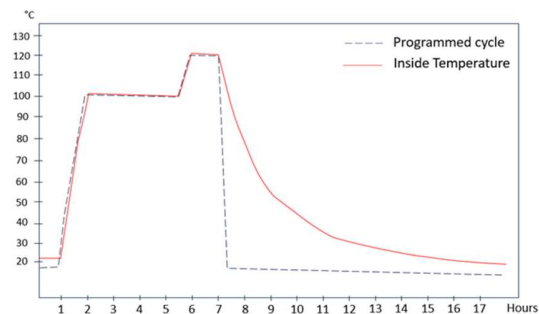
Una vez tenemos la primera lámina de fibra de carbono bien situada es necesario pasar un rodillo por encima para que quede prensada y repetir el proceso con cada lámina que se coloca, lo que asegura, además, que la resina que está entre las fibras de carbono se impregne bien entre ellas y quede lo más uniformemente distribuida que sea posible. Una vez están colocadas las láminas de material (aproximadamente 8 para alcanzar el espesor requerido), se coloca encima otra plancha de acero para que exista cierta presión sobre las láminas durante el posterior proceso de curado. Esta plancha tiene agujeros en los lados lo que permite la salida de los gases durante el proceso. Sobre la chapa se coloca un paño, para evitar el contacto entre ésta y el plástico con el que se envuelve el conjunto y que se utiliza para hacer el vacío.



Colocado el plástico, el conjunto se introduce en el horno y se conecta a la bomba de vacío, tal y como se refleja en la Figura 3.1. En esta figura, también se refleja en línea discontinua el ciclo de curado programado en el horno y en línea roja el que finalmente sufren la placas. Este ciclo, supone unas 5 horas a 100°C y 1.5 horas a 120°C, tras lo que se deja enfriar el horno hasta alcanzar la temperatura ambiente, lo que supone un total de unas 21 horas de tratamiento.



a)



b)

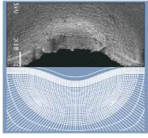
Figura 3.1. Placa introducida en el horno de curado: a) imagen de la placa, b) ciclo de curado

Pasadas las 21 horas de duración del ciclo térmico, tras un tiempo posterior de enfriado, ya se puede sacar el material del horno, retirar el plástico utilizado para el vacío y despegar la lámina de las chapas metálicas. Todas las placas tienen un espesor aproximado de 2.3 mm.

Completado el proceso de curado, el siguiente paso consiste en cortar estas placas utilizando un proceso de corte con un disco de diamante refrigerado por chorro de agua.

La decisión de cortar las placas antes de realizar el proceso de unión entre ellas para conseguir las probetas finales, surge de la preocupación de evitar la posibilidad de degradar el adhesivo si este se aplicara antes de realizar el corte. Además, después del corte y para asegurar que el material no tiene humedad en su interior, se deja en el horno a 40 °C, más de 72 horas.

Una vez que las probetas están cortadas, se deben lijar; es necesario marcar una línea a 6 mm de un extremo, que se dejará sin lijar. El proceso de lijado se realiza de manera manual. En este trabajo, se ha optado por emplear un papel abrasivo inicial P80 y acabar con un lijado final de grano P220. El lijado se lleva a cabo de manera uniforme, abordando todas las direcciones para



garantizar que ninguna parte de la superficie experimente un esfuerzo desproporcionado con respecto a otra.

Cuando las probetas están lijadas, y antes de aplicar el adhesivo, se coloca un film que cubra una distancia de unos 6 mm en el borde de una de las láminas, tal y como puede apreciarse en la figura 3.2. Según la norma ASTM D5528, se recomienda el uso de un film de PTFE (politetrafluoroetileno) para compuestos con matriz epoxi. Este film sirve para que el pegamento no se adhiera en esa superficie y queden libres esos 6 mm de probeta a modo de entalla inicial.

Una vez lijadas las probetas y previamente a la aplicación del adhesivo, es crucial realizar una limpieza con acetona para eliminar cualquier rastro de contaminación externa que pueda haber quedado en la superficie. Esto es fundamental para preservar la capacidad de adhesión entre el adhesivo y el sustrato.

En el proceso de pegado se aplica el pegamento sobre una de las caras de una probeta, que es la que tiene el film puesto. El adhesivo utilizado un bicomponente, Loctite® EA 9461™, que se aplica con una pistola en la proporción es 1:1, para asegurar que el adhesivo cure correctamente y alcance sus propiedades óptimas. Según indica el fabricante, la resistencia máxima del adhesivo se obtiene tras un curado a 80°C durante 50 minutos, para lo que se ha utilizado un horno marca Memmert, modelo UN450. Antes de introducirlas, se requiere la utilización de una envasadora al vacío por dos motivos: el primero es para evitar movimientos indeseados de las dos placas de compuestos entre sí, y el segundo motivo es para garantizar que el pegado sea uniforme en todas las zonas de la probeta, especialmente en la línea que actúa como entalla inicial, la cual esta adyacente al film (inserto), de este modo, se evita que queden pequeñas bolsas de aire en dicha zona que obligarían a desechar la probeta. En cada bolsa se colocan un máximo de cuatro o cinco probetas para garantizar que queden bien separadas unas de otras y no se peguen entre sí. No debe de pasar mucho tiempo entre la aplicación del adhesivo y el comienzo del proceso de curado, ya que eso puede afectar negativamente a las propiedades del adhesivo.

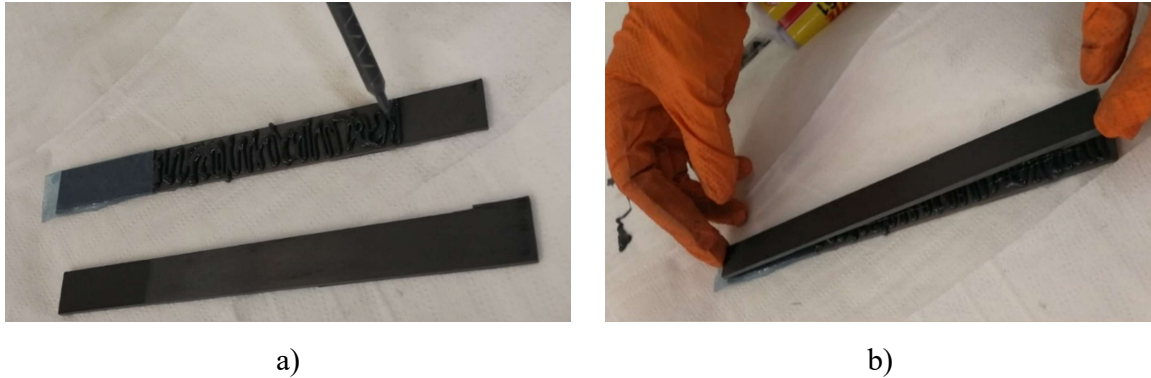
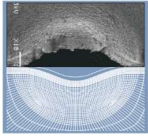


Figura 3.2. Colocación adhesivo. a) Aplicación; b) Pegado

Después del pegado y curado, se realiza un fresado en los laterales de las probetas para mejorar la visibilidad del avance del frente de grieta durante los ensayos. La fresadora utilizada puede operar a distintas velocidades; para este trabajo, se ha seleccionado una velocidad de 230 mm/min. El fresado se efectúa en varias pasadas por cada lado de la probeta para eliminar el exceso de pegamento y asegurar una superficie adecuada.

### 3.2.- TRAZABILIDAD

Al sacar las probetas del horno es necesario marcarlas con una numeración para distinguir unas de otras, ya que como se ha comentado anteriormente llevan distintos períodos de envejecimiento salino.

El código “*LX YSNS MII*” indica:

“L”: Adhesivo “Loctite”.

“X”: Valor de las distintas probetas desde 1 hasta 20.

“Y”: Número de semanas que han estado las probetas en la cámara de niebla salina (0, 1, 2, 12).

“SNS”: Iniciales de “Semanas en Niebla Salina”.

“MII”: Indica que se trata de fractura en Modo II.

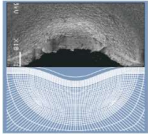


Figura 3.3. Marcado de las probetas.

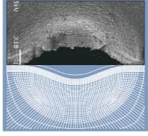
En la Figura 3.3 se muestran dos probetas: una con la numeración para su trazabilidad en el conjunto de los ensayos, en este caso la probeta sería con adhesivo Loctite, número 9, con envejecimiento de una semana en la cámara de niebla salina, para Modo II; y la otra, como se realiza en la totalidad de ellas, pintada con una capa fina de pintura blanca para poder observar mejor el crecimiento de la grieta cuando se monitoriza el ensayo. A la izquierda se muestran las marcas realizadas para la calibración de la flexibilidad, y a partir del número 5 hacia la derecha, las realizadas para la monitorización del crecimiento de la grieta.

### **3.3.- ENVEJECIMIENTO EN CÁMARA DE NIEBLA SALINA**

El análisis se llevó a cabo según las pautas establecidas en la norma ASTM B117-11 [24].

La evaluación mediante el ensayo de niebla salina neutra (NSS) implica la pulverización controlada de una solución de cloruro sódico al 5%, con un pH que varía entre 6.5 y 7.2. La preparación de la solución salina se realizó disolviendo un kilogramo de cloruro sódico (reactivo para análisis) en 20 litros de agua destilada desmineralizada, obteniendo así una concentración de  $50 \pm 5$  g/l y una densidad relativa en el rango de 1.028 a 1.036 g/cm<sup>3</sup>. La duración de este proceso salino comprendió periodos de una, dos y doce semanas, junto con un conjunto de probetas sin tratamiento alguno.

La cámara de envejecimiento por niebla salina utilizada es de la marca Köheler, modelo DCTC 1200P. Las condiciones interiores para los ensayos son: temperatura de  $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , humedad relativa del 89% y presión de 1.2 bares.



En las siguientes imágenes se observan algunas de las probetas en la cámara de niebla salina y el cuadro de mando de la cámara, donde se regulan todos los parámetros comentados anteriormente.



Figura 3.4. Cámara de niebla salina. a) Vista general probetas; b) Cuadro de mando

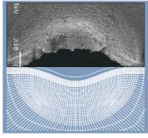
Después de sacar las probetas de la cámara climática, se aplica una capa de pintura blanca en aerosol en los laterales de las probetas finales para asegurar que las dimensiones requeridas para el ensayo sean claramente visibles, como se muestra en la Figura 3.3.

Se procede a medir el ancho y el espesor de la probeta en tres puntos: en el centro y a 10 mm de cada extremo. Según la norma, la diferencia entre las medidas de ancho no debe exceder los 0.5 mm, y la diferencia de espesores no debe superar los 0.1 mm. Si estos valores de tolerancia se superan, la probeta será desechada.

Además, se aplica una capa de pintura blanca en los bordes de las probetas para marcar claramente la posición del frente de la grieta. A partir de este punto, se realiza la marcación descrita en el punto 3.2. Trazabilidad.

Todas las probetas, tanto antes de los ensayos como después del tiempo en la cámara, se almacenarán en un desecador.





## 4. Caracterización estática

### 4.1.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos estáticos se realizaron de acuerdo con la norma ASTM 7905/D7905M-14, utilizando probetas sin envejecimiento y con distintos envejecimientos (1, 2 y 12 semanas).

Para su realización se utilizó una máquina estática MTS Sinergy con una célula de carga de 5 kN, conectada a un ordenador que recopilará y presentará los datos generados durante el ensayo. Antes de proceder al ensayo propiamente dicho, se analizó la flexibilidad de todas y cada una de las probetas, sometiéndolas a ciclos de carga y descarga como el representado en la figura 4.1.

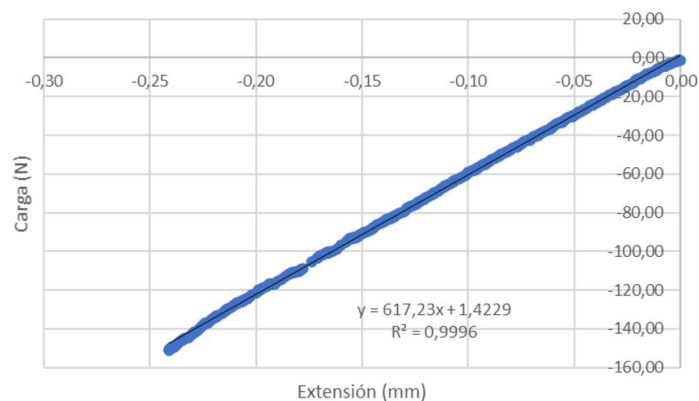
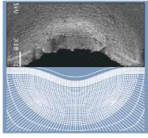


Figura 4.1. Gráfico carga-desplazamiento para medida de la flexibilidad de la probeta

Los ensayos estáticos propiamente dichos se realizarán a una velocidad constante de 0.5 mm/min. Durante el ensayo, se recogieron datos cada segundo para asegurar una precisión y seguimiento adecuados del proceso.



Para entender cómo diferentes periodos de envejecimiento influyen en la deslaminación bajo condiciones estáticas, se examinó la tasa de liberación de energía en el Modo II de fractura ( $G_{IIC}$ ), que se basa en la realización de una calibración experimental de la flexibilidad. Para lograrlo, se empleará la teoría del cálculo de la calibración de la flexibilidad detallada en el apartado 2.6.3, donde también se describen las otras dos teorías existentes: la teoría de vigas y la teoría de vigas corregida. No obstante, en el análisis de los resultados en fatiga, se utilizará la calibración experimental de la flexibilidad, ya que, al aplicar fatiga para calcular  $G_{IIC}$ , este método se ajusta mejor a la realidad. Aunque los otros métodos también proporcionan valores razonables, presentan una gran dispersión dentro del mismo período de envejecimiento [26].

En la figura 4.2 se observa la variación de la flexibilidad de una de las probetas ensayadas frente al tamaño de la grieta. Concluido este proceso se realiza el ensayo estático hasta la rotura de la probeta y se calcula el valor de  $G_{II}$  de acuerdo con la expresión (4.1), donde P es la carga máxima del ensayo.

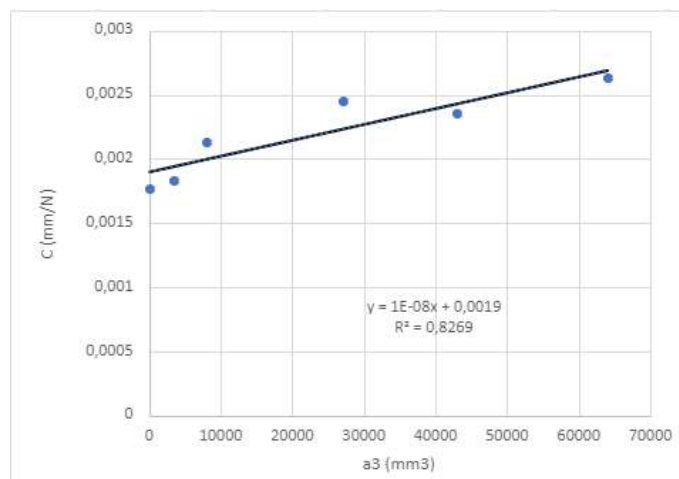
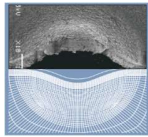


Figura 4.2. Cálculo de "m" en una probeta.

$$G_{II} = \frac{3ma^2P^2}{2B} \quad (4.1)$$



## 4.2.-

### 4.2.- RESULTADOS

En las siguientes tablas se presentan las dimensiones de todas las probetas ensayadas en estático, los resultados de carga, los valores obtenidos de la flexibilidad y los valores de  $G_{IIc}$ . Estos datos se han organizado según los periodos de envejecimiento ensayados desde la Tabla 4.1 hasta la Tabla 4.4, siguiendo el método de calibración experimental de la flexibilidad.

Probeta	a inicial	L	B (ancho) (mm)	2h	h	m	P máx (N)	$G_{IIc}$ (N/mm)	$G_{IIc}$ (J/m <sup>2</sup> )
P1	25.00	50.00	20.22	4.90	2.45	1E-08	1956.42	1.77	1774.66
P2	24.90	50.00	20.10	4.76	2.38	2E-08	1676.55	2.60	2601.11
P3	24.95	50.00	20.42	5.10	2.55	1E-08	2065.27	1.95	1950.42
P4	25.00	50.00	19.75	5.00	2.50	1E-08	2083.21	2.06	2060.01
<b>MEDIA</b>							<b>1945.36</b>	<b>2.10</b>	<b>2096.55</b>

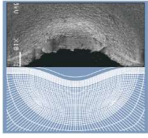
Tabla 4.1. Cálculo de la tenacidad a fractura sin envejecimiento

Probeta	a inicial	L	B (ancho) (mm)	2h	h	m	P máx (N)	$G_{IIc}$ (N/mm)	$G_{IIc}$ (J/m <sup>2</sup> )
P1	25.00	50.00	20.70	5.00	2.50	1E-08	1912.97	1.66	1657.36
P2	25.00	50.00	20.30	4.70	2.28	2E-08	1730.87	2.79	2794.69
P10	25.00	50.00	20.10	4.55	2.28	2E-08	1730.87	2.79	2794.69
<b>MEDIA</b>							<b>1821.92</b>	<b>2.23</b>	<b>2226.03</b>

Tabla 4.2. Cálculo de la tenacidad a fractura 1SNS

Probeta	a inicial	L	B (ancho) (mm)	2h	h	m	P máx (N)	$G_{IIc}$ (N/mm)	$G_{IIc}$ (J/m <sup>2</sup> )
P1	25	50	21.50	5.00	2.50	1E-08	2158.00	3.55	3553.49
P2	25	50	21.40	4.50	2.25	1E-08	1655.07	2.23	2234.72
P3	25	50	21.10	4.55	2.28	2E-08	1930.87	2.79	2794.69
<b>MEDIA</b>							<b>1906.54</b>	<b>2.23</b>	<b>2630.67</b>

Tabla 4.3. Cálculo de la tenacidad a fractura 2SNS.



Probeta	a inicial	L	B (ancho) (mm)	2h	h	m	P máx (N)	G <sub>IIC</sub> (N/mm)	G <sub>IIC</sub> (J/m <sup>2</sup> )
P1	25	50	20.50	5.00	2.50	1E-08	2065.40	3.0	1950.86
P2	25	50	20.30	5.00	2.50	2E-08	1979.80	2.63	1884.43
P4	25	50	20.10	4.55	2.28	2E-08	2021.87	2.97	1994.69
<b>MEDIA</b>							<b>2022.60</b>	<b>2.94</b>	<b>1936.00</b>

Tabla 4.4. Cálculo de la tenacidad a fractura 12SNS

Por su parte, las figuras 4.3 a 4.5, representan, respectivamente, el valor promedio de la energía de fractura, la carga máxima y el desplazamiento máximo obtenido en función del nivel de envejecimiento.

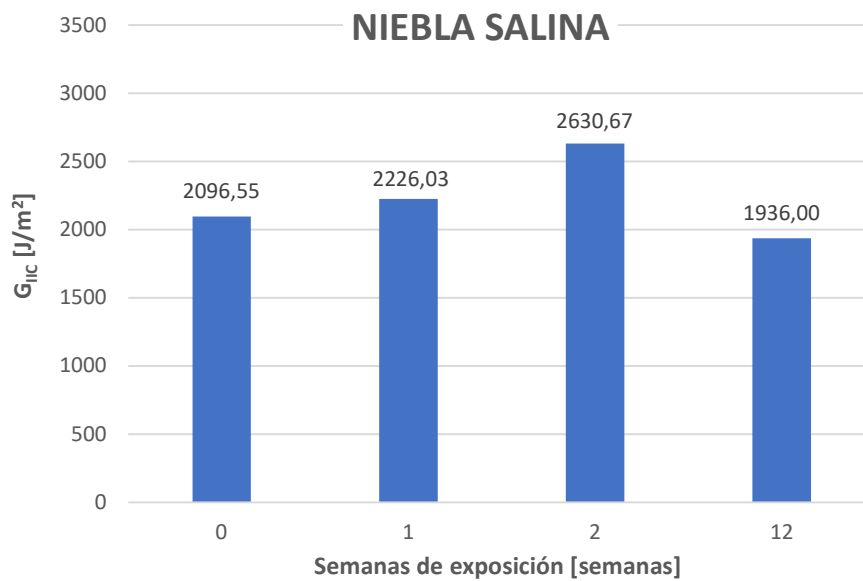


Figura 4.3. Valores de G<sub>IIC</sub> frente a las semanas de envejecimiento.

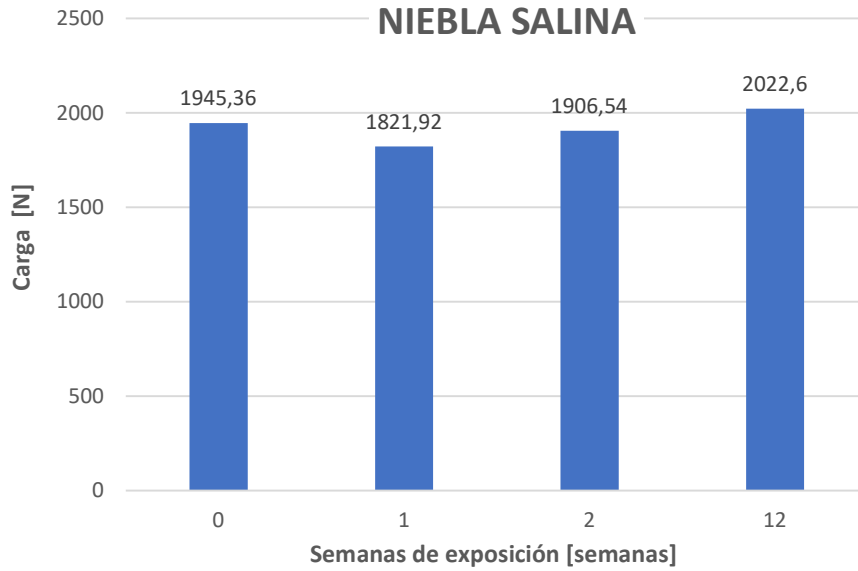
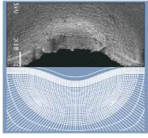


Figura 4.4. Variación de la carga con el tiempo de exposición

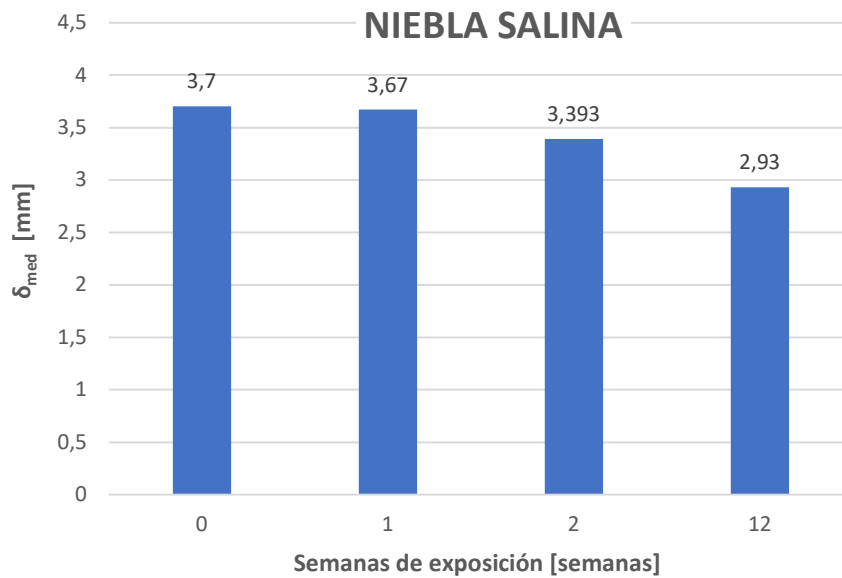
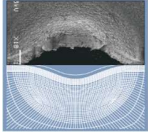


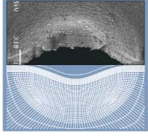
Figura 4.5. Variación del desplazamiento con el tiempo de exposición

Como se puede observar en la Figura 4.3, la resistencia a la deslaminación se mantiene prácticamente constante durante períodos cortos de exposición a la niebla salina. Sin embargo.



se observa un ligero aumento significativo en la resistencia durante períodos medios de exposición. En exposiciones prolongadas, se produce una caída brusca del valor  $G_{IIC}$ , lo que indica un impacto adverso en la integridad estructural del material en términos de su resistencia a la deslaminación.

Si se observa la variación de los valores de carga con el tiempo de envejecimiento (Figura 4.4), se aprecia que la carga no varía sustancialmente con el envejecimiento. No ocurre lo mismo con el desplazamiento (Figura 4.5.), que va disminuyendo progresivamente con el tiempo de exposición al ambiente agresivo, lo que indudablemente implica una progresiva rigidización del comportamiento del adhesivo en medio salino.



## **5. Caracterización dinámica**

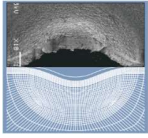
Siguiendo las pautas de la norma ASTM D3039M-17 [26], desarrollada para fractura en Modo I, pero adaptada para las necesidades en Modo II, los ensayos de fatiga se realizarán aplicando cinco niveles de carga constantes basados en los valores obtenidos en la caracterización estática previa del material. Estos niveles se calcularon como porcentajes de la tasa crítica de liberación de energía de fractura en Modo II,  $G_{IIc}$ . Todas las pruebas se realizaron con un coeficiente de asimetría específico ( $R=0.1$ ) y en control de desplazamiento. Se definió el fallo por fatiga como el inicio de la propagación de grietas entre capas, estableciendo el límite de fatiga en dos millones de ciclos.

### **5.1.- METODOLOGÍA DE ENSAYO**

En los ensayos experimentales de fatiga, los niveles de referencia se establecen entre el 60% y el 20-25% de la capacidad máxima del material. El 60% representa el mayor porcentaje al que se realiza el ensayo dinámico, mientras que el 20-25% corresponde al menor porcentaje, donde se espera que el material alcance su límite de fatiga (vida infinita). Se ensayan probetas en intervalos del 5% entre estos valores. Este procedimiento se aplica a todos los niveles de envejecimiento estudiados, considerando el valor máximo (100%) como el de  $G_{IIc}$ .

### **5.2.- RESULTADOS FATIGA**

En las Tablas 4.2 a 4.6 se muestran los valores de carga y desplazamiento al que fueron sometidas las distintas probetas, así como el número de ciclos al que se desencadenó el fallo o, al que se detuvieron los ensayos en caso de que tras 2 millones de ciclos no se produjese el fallo.

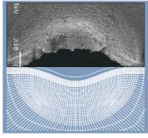


Comportamiento a fatiga. MODO II. Sin envejecimiento  
 ( $P_{med}=1945.36N$ .  $\delta_{med} = 3.7$  mm)  $R=0.1$

Material	Nivel de fatiga INICIO	Desplazamiento máx y mín [mm]		P máx. y mín. [N]		Set Point	Amplitud	Probeta	Ciclos
MMC510 UD300- HS-33% + LOCTITE EA 9461	60%	2.22	0.22	1167.21	116.72	1.22	2.00	L12	3845
								L7	3800
	50%	1.85	0.18	972.68	97.268	1.02	1.67	L13	6978
								L10	6735
	45%	1.665	0.16	875.4	87.54	0.92	1.50	L3	17100
								L18	9311
	40%	1.48	0.148	778.14	77.81	0.81	1.33	L8	21540
								L16	22886
	35%	1.295	0.12	680.87	68.08	0.71	1.17	L6	43400
								L14	46311
	30%	1.11	0.111	583.60	58.36	0.61	1.00	L11	217973
								L24	96820
								L17	208100

Tabla 5.1. Comportamiento a fatiga 0 SNS.

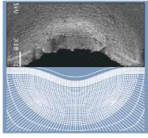




Comportamiento a fatiga. MODO II. 1 semana envejecimiento.  
( $P_{med}= 1821.92$  N.  $\delta_{med}= 3.67$  mm)  $R=0.1$

Material	Nivel de fatiga INICIO	Desplazamiento máx. y mín. [mm]		P máx. y mín. [N]		Set Point	Amplitud	Probetas	Ciclos
MMC510 UD300- HS-33% + LOCTITE EA 9461	50%	1.83	0.18	910.96	91.096	1.01	1.65	L11	2477
								L12	2511
	45%	1.64	0.16	819.86	81.98	0.91	1.48	L7	25149
								L13	4733
	40%	1.464	0.14	728.76	72.87	0.81	1.32	L18	5711
								L19	10546
	35%	1.281	0.1281	637.67	63.76	0.70	1.15	L20	15777
								L4	27592
	30%	1.098	0.10	546.57	54.65	0.60	0.99	L14	54936
								L2	108350
	25%	0.915	0.09	455.48	45.54	0.50	0.82	L8	63254
								L15	168090
	20%	0.732	0.07	364.38	36.43	0.40	0.66	L6	650327
								L17	930113
							L9	Vida infinita	

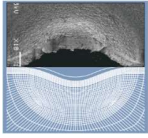
Tabla 5.2. Comportamiento a fatiga 1 SNS.



Comportamiento a fatiga. MODO II. 2 semanas envejecimiento.  
( $P_{med} = 1906.54$  N.  $\delta_{med} = 3.39$  mm)  $R=0.1$

Material	Nivel de fatiga INICIO	Desplazamiento máx. y mín. [mm]		P máx. y mín. [N]		Set Point	Amplitud	Probetas	Ciclos	
MMC510 UD300- HS-33% + LOCTITE EA 9461	60%	2.04	0.20	1143.92	114.39	1.12	1.84	L10	1500	
								L15	3931	
	50%	1.70	0.17	953.27	95.33	0.94	1.53	L15	936	
								L14	1070	
	45%	1.53	0.15	857.94	85.79	0.84	1.38	L5	16320	
	40%	1.36	0.14	762.62	76.26	0.75	1.22	L11	24167	
								L16	12600	
									L4	104755
	35%	1.19	0.12	667.29	66.73	0.65	1.07	L9	40292	
									L13	112894
									L6	118350
	30%	1.02	0.10	571.96	57.20	0.56	0.92	L8	139403	
									L10	31229
									L12	1760763
25%	0.85	0.09	476.64	47.66	0.47	0.77	L17	V.I.		

Tabla 5.3. Comportamiento a fatiga 2 SNS.

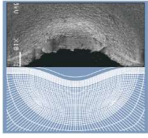


Comportamiento a fatiga. MODO II. 12 semanas envejecimiento.  
( $P_{med}= 2022.60$  N.  $\delta_{med}= 2.94$  mm)  $R=0.1$

Material	Nivel de fatiga INICIO	Desplazamiento máx. y mín. [mm]		P máx. y mín. [N]		Set Point	Amplitud	Probetas	Ciclos
MMC510 UD300- HS-33% + LOCTITE EA 9461	60%	1.76	0.176	1213.2	121.3	0.97	1.59	L18	3500
								L10	1556
	50%	1.47	0.147	1011.0	101.1	0.81	1.32	L19	16300
								L5	7013
	45%	1.32	0.13	909.9	90.99	0.73	1.19	L16	6356
								L11	85176
	40%	1.18	0.118	808.80	80.88	0.65	1.06	L15	51314
								L8	22365
	35%	1.03	0.10	707.70	70.77	0.57	0.93	L14	53254
								L20	45777
	30%	0.88	0.09	606.60	60.66	0.49	0.79	L7	160300
								L2	437396
25%	0.74	0.07	505.50	50.55	0.40	0.66	L13	677412	
							L12	1523000	

Tabla 5.4. Comportamiento a fatiga 12 SNS.

Para una mejor representación de los resultados contenidos en las tablas anteriores, y con el objetivo de interpretarlos de una manera más sencilla, se realizó un análisis estadístico de los mismos. basado en el modelo de regresión de Weibull, propuesto por Fernández-Canteli y Castillo [27]. Para ello se utilizó el Programa Pro-fatigue, que permite la normalización de los



datos de vida a fatiga y ha mostrado su eficacia en diversas aplicaciones con materiales compuestos. La elección de este modelo se basa en la experiencia previa del equipo de investigación en su aplicación al comportamiento por fatiga en varios tipos de materiales compuestos. Ha sido útil para normalizar el rango de vida por fatiga estudiado, minimizando errores y la variabilidad asociada bajo condiciones de fatiga.

En las siguientes figuras se muestran las curvas obtenidas representando el rango de la tasa de liberación de energía de fractura aplicado ( $\Delta G_{IIC}$ ) respecto al número de ciclos de vida a fatiga. Los resultados experimentales se han representado mediante asteriscos, mientras que el ajuste probabilístico para una probabilidad de fallo del 5% se ha representado mediante una línea continua.

Las figuras 5.1 a 5.3 muestran, comparadas, las probetas sin envejecer en comparación con los tres periodos de envejecimiento por separado. Posteriormente, se observarán los resultados de todas las probabilidades en una misma gráfica.

Así, la Figura 5.1. se observa como bajo sollicitaciones de fatiga los resultados para el material envejecido una semana son mucho peores que para el material original, lo que se traduce como una pérdida significativa de la capacidad de resistencia a la fatiga de la unión. No obstante, parece que el límite de fatiga no resulta muy afectado por este periodo de envejecimiento. A la vista de los resultados, se puede deducir que el envejecimiento a corto plazo tiene un efecto desfavorable en el enlace adhesivo estudiado durante periodos de exposición cortos. Además, se puede observar cómo hay menos dispersión de resultados para el material no envejecido.

En la figura 5.2. se comparan los resultados de las probetas sin envejecer y envejecidas dos semanas. En este caso, parece que el comportamiento a fatiga no se ve muy afectado por el envejecimiento, pudiendo parecer incluso que el comportamiento del material envejecido es ligeramente mejor para valores de carga bajos.

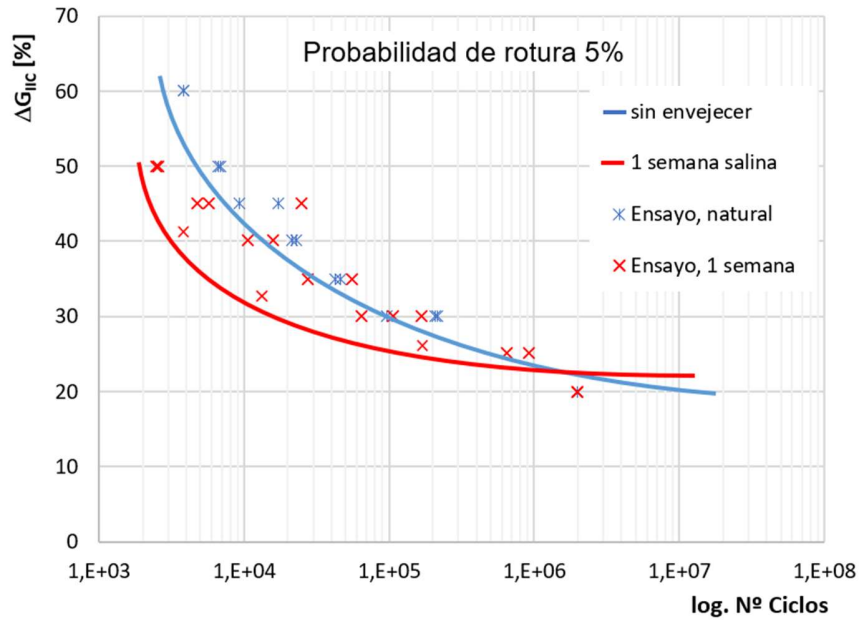
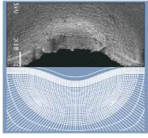


Figura 5.1. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimiento 1 semana.

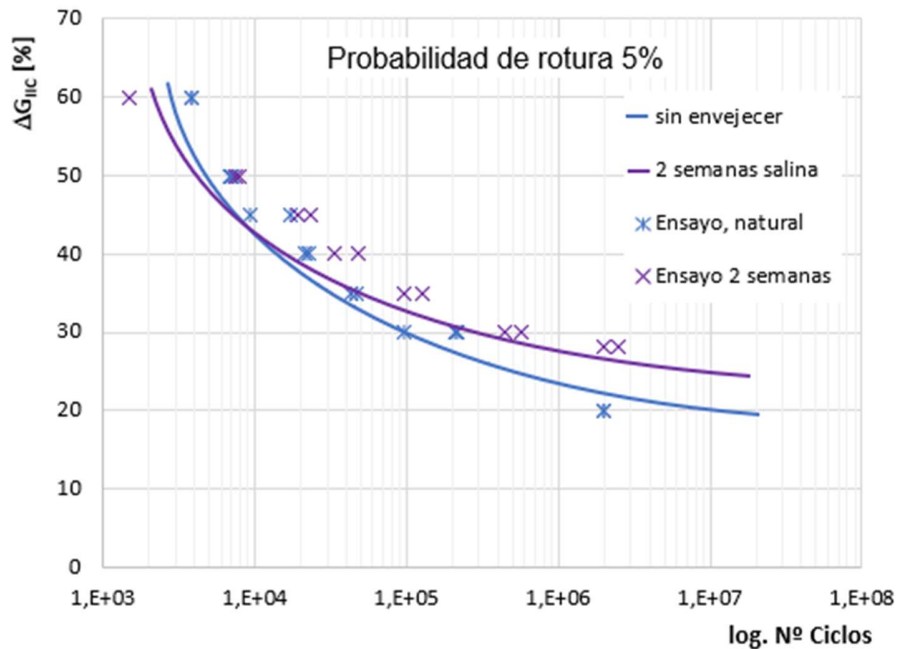
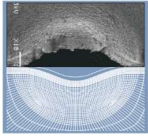


Figura 5.2. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimiento 2 semanas



Como última comparativa, es la que se realiza entre los resultados del envejecimiento de 12 semanas y sin envejecer (Figura 5.3), donde se puede observar que tras la exposición prolongada las propiedades se estabilizan, indicando que el material ha alcanzado un estado de equilibrio donde los efectos adversos iniciales han sido contrarrestados por los beneficios del post-curado, y cualquier cambio adicional en las propiedades del material es mínimo. Esto muestra una resiliencia del material después del período inicial de envejecimiento.

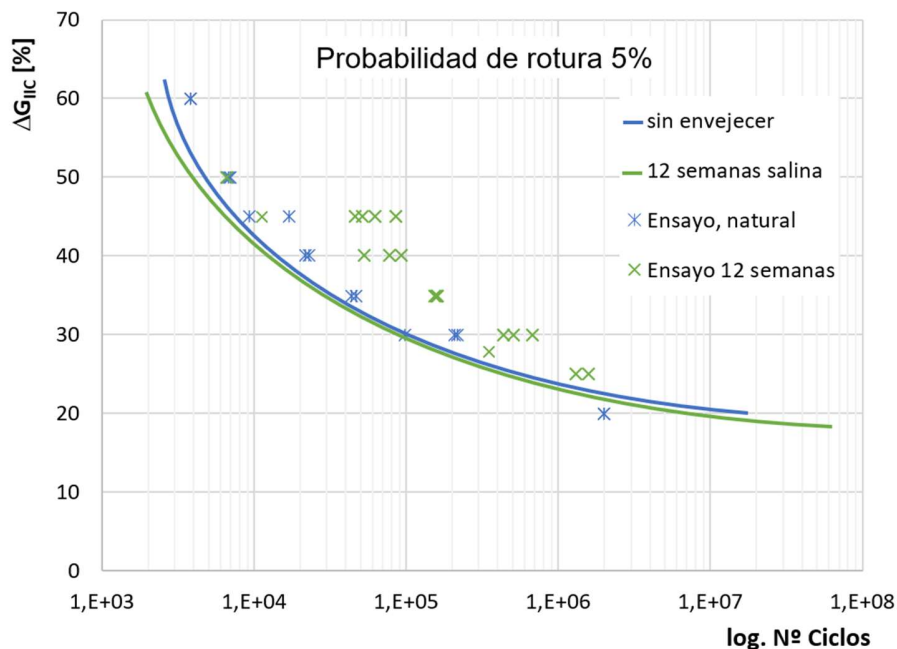


Figura 5.3. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probetas sin envejecer frente envejecimiento 12 semanas

Por último, y con objeto de tener una visión conjunta de los resultados, en la Gráfica 5.4, se muestran las distintas curvas de forma conjunta. Del análisis se deduce que los valores del límite de vida a fatiga, estaría en el rango del 20% al 27% de  $G_{IIc}$ .

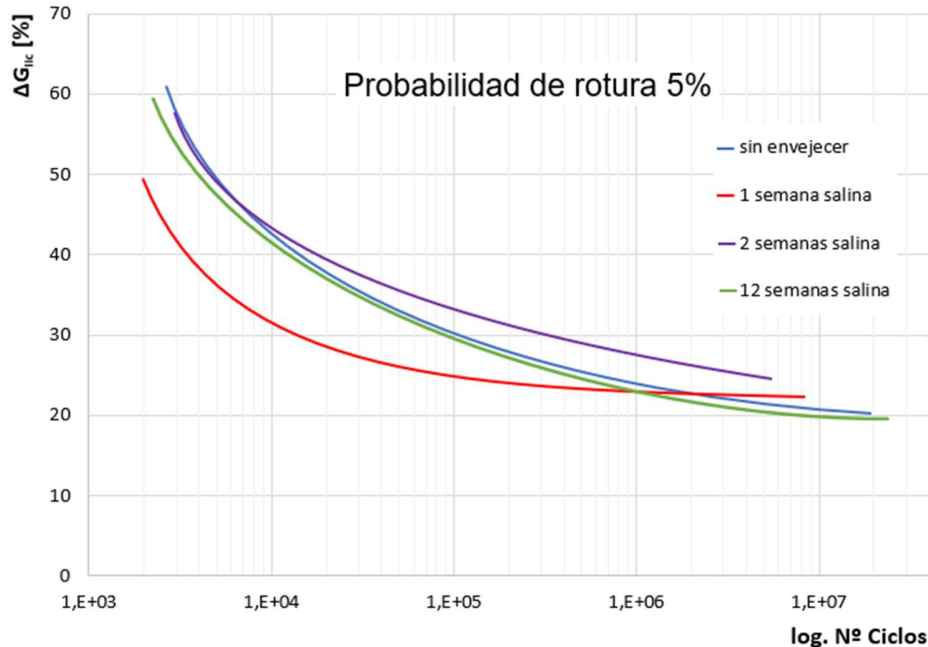
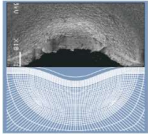
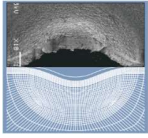


Figura 5.4. Variación de liberación de energía en % frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5% para todos los periodos de exposición

Los resultados obtenidos en la Gráfica 5.5. indican que, al usar el límite de fatiga como parámetro de referencia y considerar la tasa de liberación de energía a la que se alcanza este valor límite para los diferentes períodos de exposición analizados, se observa cierta variabilidad entre ellos. Esto implica que los períodos de exposición pueden tener un impacto significativo en el límite de fatiga y la tasa de liberación de energía debido a la ruptura de algunos de los enlaces en la cadena del polímero.

Para el caso del material no expuesto (sin envejecimiento), la tasa de liberación de energía para una vida infinita de fatiga es aproximadamente de 405 J/m<sup>2</sup>. Esto es muy cercano a los valores obtenidos para los períodos de exposición de 1 semana (500 J/m<sup>2</sup>) y 12 semanas (390 J/m<sup>2</sup>). En contraste, la exposición durante 2 semanas resulta en tasas de liberación de energía para una vida infinita de fatiga de 630 J/m<sup>2</sup>. Esto sugiere que el proceso de degradación aplicado tiene un efecto favorable en la unión adhesiva estudiada durante estos periodos de exposición, posiblemente debido al post-curado del adhesivo, lo que mejora sus propiedades de fatiga.



Al examinar el rango completo de vida de fatiga de la unión adhesiva estudiada para los períodos de envejecimiento seleccionados, se pueden hacer dos observaciones. Primero, hay una distribución más uniforme de los resultados experimentales para el material no envejecido. En segundo lugar, se confirma la mejora del comportamiento de fatiga del material expuesto al entorno salino considerado, particularmente para el período de exposición de 2 semanas.

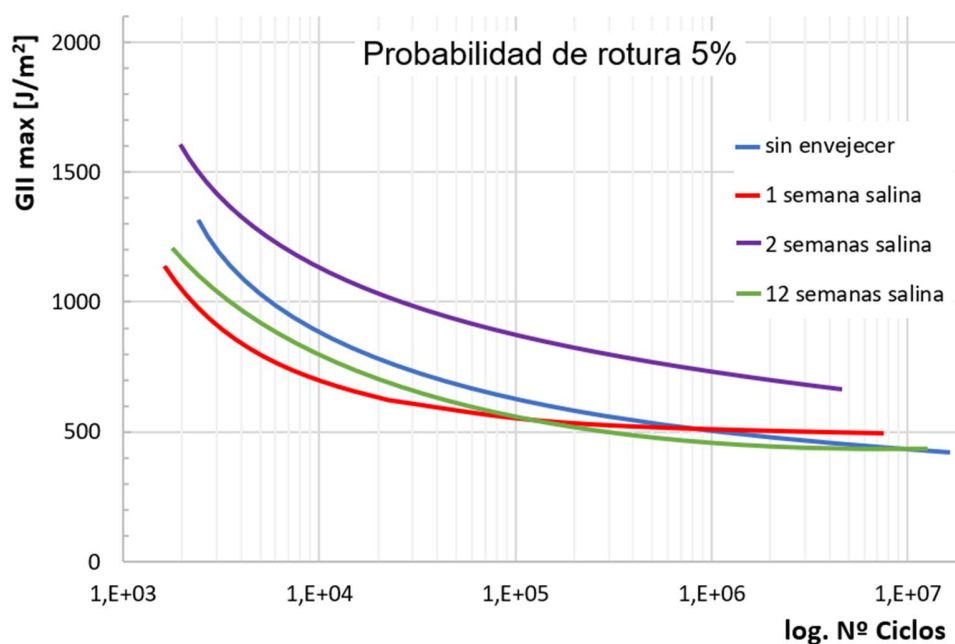


Figura 5.5. Tasa de liberación de energía máxima frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5% para todos los periodos de exposición

Por último, Si los resultados a analizar son los ensayos sin periodo de exposición a ambiente salino frente a todos aquellos que si han sufrido algún periodo de envejecimiento. Figura 5.6. Comprobamos como el envejecimiento salino afecta a la resistencia a la fractura de las probetas adhesivas en modo II. Las probetas que han sido expuestas a condiciones salinas muestran una mayor resistencia inicial y mantienen mejor su resistencia a lo largo de los ciclos. En cambio, las probetas sin envejecimiento salino empiezan con una menor resistencia y decrecen de manera similar. pero a un nivel inferior.



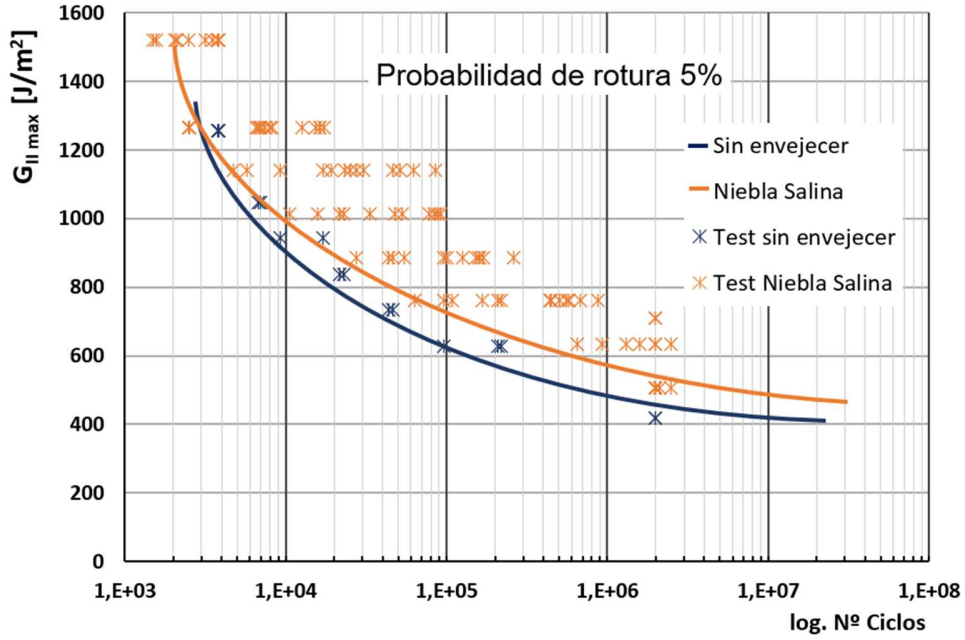
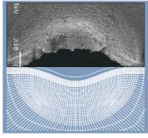
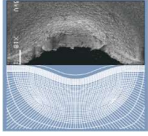


Figura 5.6. Tasa de liberación de energía máxima frente al logaritmo del número de ciclos. Probabilidades de fallo del 5%



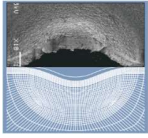
## 6. Ensayos DSC y Fractográficos

### 6.1.- ENSAYO DE CALIROMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Para la realización de este tipo de ensayos se utilizó la máquina marca SHIMADZU, modelo DSC-60. se prepararon muestras con un peso en torno a 4-5 mg en el crisol de aluminio. Se utiliza un crisol vacío como referencia para comparar los cambios en el flujo de calor. La muestra y la de referencia se someten al mismo programa de temperatura, un calentamiento de 200 °C y una velocidad controlada de 10 °C/min.

En este estudio, se analizó el comportamiento térmico de un adhesivo sometido a diferentes condiciones de envejecimiento mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se compararon tres muestras: una sin envejecimiento (SIN), una envejecida durante una semana en cámara de niebla salina (1SNS) y otra envejecida durante doce semanas en cámara de niebla salina (12SNS). La figura 6.1 recoge las curvas DSC obtenidas para los tres tipos de muestra.

La curva DSC de la muestra SIN (sin envejecimiento) mostró una disminución relativamente suave del flujo de calor con el aumento de la temperatura. Esta curva sirve como referencia para comparar los efectos del envejecimiento en las otras muestras. Ya que como se puede apreciar en la gráfica, la curva de 1SNS (envejecida durante una semana en niebla salina) mostró una mayor exoérgicidad inicial en comparación con la muestra sin exposición. Además, se observó una transición térmica más pronunciada a temperaturas más bajas. Este comportamiento indica que el envejecimiento afecta significativamente la estructura del adhesivo, lo que se traduce en un mayor flujo de calor exotérmico. Estos resultados sugieren una degradación considerable del adhesivo y podrían explicar el peor comportamiento a fatiga de las probetas envejecidas durante 1 semana.



Por su parte, la curva DSC de la muestra 12SNS (envejecida doce semanas en niebla salina) también mostró una mayor exoérgicidad inicial similar a la de 1SNS, pero con algunas diferencias. Aunque esta muestra estuvo expuesta a condiciones salinas durante un período mucho más largo, la transición térmica fue menos pronunciada que en la muestra 1SNS. Esto sugiere que, después de un período inicial de envejecimiento significativo, el adhesivo comienza a estabilizarse en sus propiedades térmicas, alcanzando un nuevo equilibrio.

Las diferencias observadas entre las curvas de DSC pueden atribuirse a varios factores como es la absorción de humedad y sales; la degradación química debido al ambiente salino pudo afectar las cadenas poliméricas del adhesivo, resultando en cambios en sus características térmicas; estabilidad térmica cuando se compara las muestras de 1SNS y 12SNS ya que indica que tras un envejecimiento inicial significativo, el adhesivo comienza a estabilizarse aunque sigue degradado en comparación con la muestra SIN.

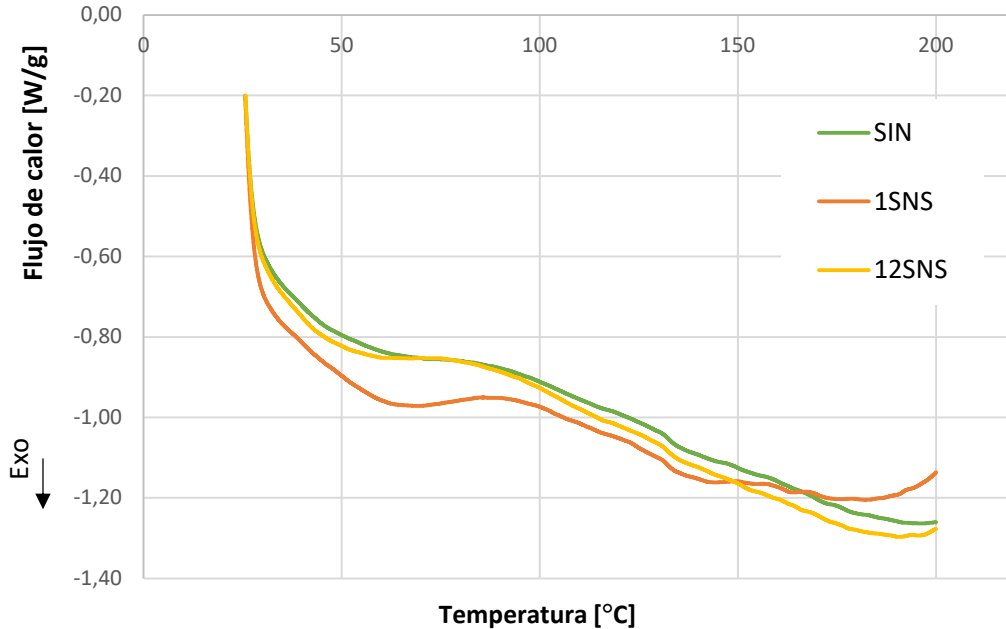
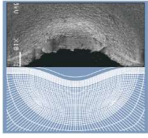


Figura 6.1. Resultados del ensayo DSC



## 6.2.- ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO

Una vez que se ensayaron las probetas, se analizaron las superficies de fractura resultantes, enfocándose en la zona de iniciación de la fatiga. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL-JSM5600. Las Figuras 6.2 y 6.3 proporcionan un resumen de las imágenes consideradas representativas de las superficies, ilustrando el comportamiento del material y del adhesivo con respecto al tipo de fractura (Modo II) y el envejecimiento aplicado. El análisis se realizó a diferentes aumentos: x50, x300x, x1000 y x3000.

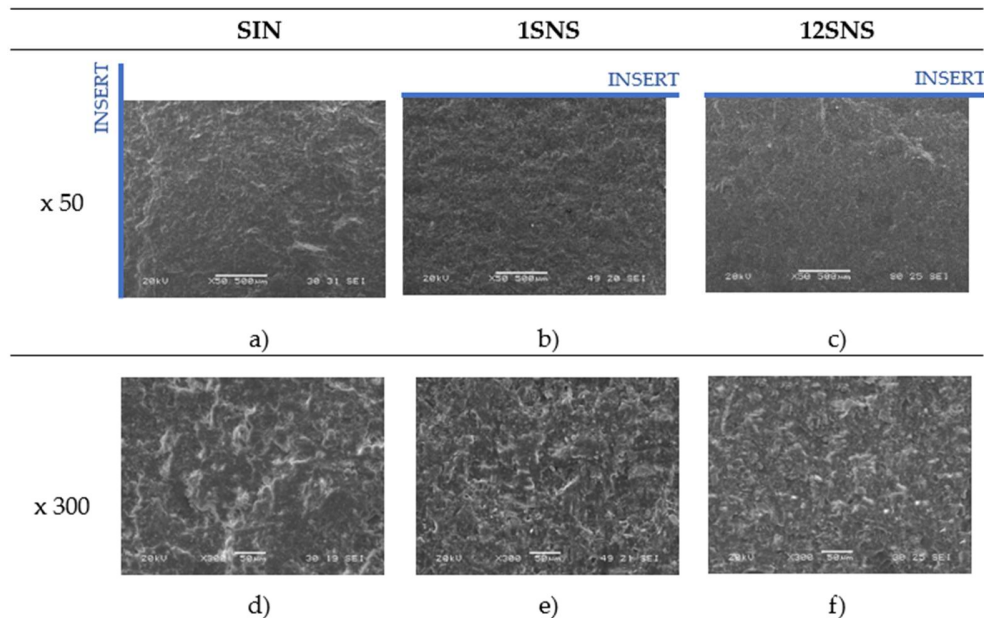
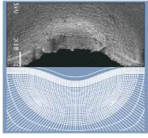


Figura 6.2. Superficies de fractura envejecidas y no envejecidas a x50 y x300.

La Figura 6.2 muestra imágenes obtenidas para el material sin envejecer y el material envejecido durante 1 y 12 semanas en la cámara de niebla salina, donde 12 semanas representaron el período máximo de exposición. En las imágenes a), b) y c) se marcan el inicio de la delaminación (insert). En todos los casos, el tipo de fallo dominante es cohesivo y se puede observar la dirección de propagación de la grieta por fatiga. En la superficie, hay ondulaciones generadas en el adhesivo a lo largo de su superficie de fractura. Se puede ver que las líneas generadas están más juntas en la muestra sin envejecer ya que el adhesivo no está afectado por ninguna



degradación y proporciona una mayor resistencia al avance de la grieta. En contraste, en los otros dos casos, la degradación del adhesivo afecta la claridad del frente de grieta.

La Figura 6.3 proporciona detalles en primer plano de las muestras, ofreciendo un examen más detallado de las diferencias entre las muestras sin envejecer y envejecidas. Se puede observar en las imágenes sin envejecimiento el adhesivo como se muestra una superficie más dúctil, más plana, efecto adhesivo, acompañado con unas líneas en la dirección del movimiento de cortadura que es el que caracteriza al modo II. En las probetas envejecidas una semana sigue la misma tendencia, quizás no tan acusadas esas planitudes, pero si ese efecto adhesivo. El cambio más significativo se aprecia en la superficie del envejecimiento de 12 semanas ya que presenta una superficie “adhesiva” con menor grado de plasticidad, con mayor número de impurezas. Además, se puede ver como las líneas generadas por la fatiga se aprecian más claramente en la superficie sin envejecer, ya que el adhesivo no está afectado por ningún tipo de degradación y genera más resistencia ante el avance de la grieta, mientras que en los otros dos casos la degradación del adhesivo impide ver con tanta claridad dicho frente de grieta.

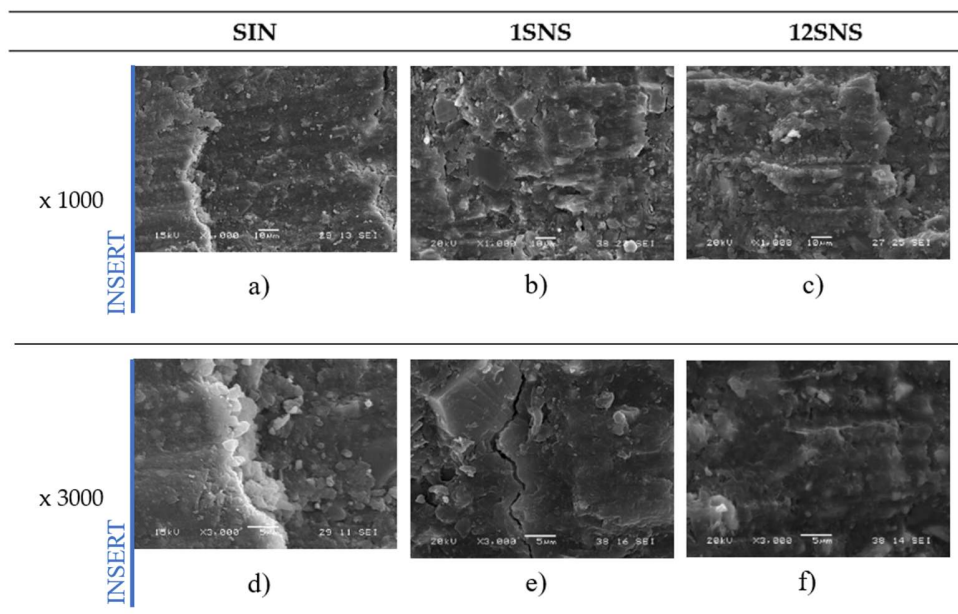
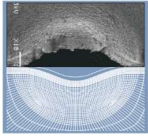


Figura 6.3. Detalles de las superficies de las probetas. x1000 y x3000



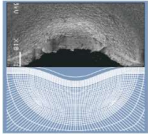
## 7. Conclusiones

Este trabajo analiza diversos factores que influyen en el proceso de deslaminación por fatiga en Modo II de uniones adhesivas con Loctite EA 9461 en materiales compuestos de resina epoxi y fibras de carbono unidireccionales. Se analizó el comportamiento de estas uniones, tanto estática como dinámicamente, bajo la exposición de un entorno salino durante diferentes períodos de tiempo. comparándolo con el comportamiento de las uniones sin envejecimiento.

Además, se realizó el ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para intentar comprender desde un punto de vista químico los cambios que se producen en el adhesivo y un análisis de la superficie de fractura de diferentes periodos de envejecimiento mediante imágenes realizadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM).

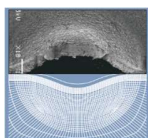
Se observa una clara disminución en el desplazamiento alcanzado durante los ensayos de caracterización bajo carga estática en modo II a medida que aumenta el tiempo de exposición al ambiente salino. Esto sugiere que el adhesivo se fragiliza a medida que se prolonga la exposición a ambiente salino.

En cuanto al comportamiento dinámico durante la fase de iniciación y su relación con la exposición al ambiente salino muestra una dinámica compleja: inicialmente, las propiedades empeoran en el período de 1 semana debido a una degradación inicial del material o adhesivo. Sin embargo, a las 2 semanas. se observa una mejora significativa, probablemente debido a un post-curado que fortalece las propiedades del adhesivo y permite un reordenamiento estructural que mejora su resistencia. A las 12 semanas. las propiedades se estabilizan, indicando que el material ha alcanzado un estado de equilibrio donde los efectos adversos iniciales han sido contrarrestados por los beneficios del post-curado y cualquier cambio adicional en las propiedades del material es mínimo. Esta estabilización sugiere que el material es resiliente a largo plazo. con un equilibrio entre los mecanismos de degradación y reparación, mostrando una resistencia a los efectos del envejecimiento más allá del período inicial.



El análisis de DSC demuestra que el envejecimiento en cámara de niebla salina tiene un impacto significativo en las propiedades térmicas del adhesivo. La mayor exoérgicidad y las transiciones térmicas más pronunciadas en las muestras envejecidas 1 semana sugieren cambios estructurales y degradación del material. Sin embargo, después de un envejecimiento prolongado, algunas propiedades del adhesivo parecen estabilizarse aunque no recuperan su estado original.

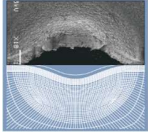
En cuanto a su análisis fractográfico, en la superficie de fractura, las imágenes mostraron que el tipo de fallo dominante es cohesivo y la propagación de la grieta es visible. En las muestras sin envejecer, las ondulaciones del adhesivo son más claras, indicando mayor resistencia al avance de la grieta. En contraste, las muestras envejecidas por 1 y 12 semanas presentan superficies menos dúctiles y con más impurezas, especialmente a las 12 semanas, donde la degradación del adhesivo reduce la claridad del frente de grieta y disminuye la plasticidad.



## 8. Presupuesto

CONCEPTO			Unidades	Importe total
Material compuesto Carbono-Epoxi Unidireccional MTC510-UD300-HS-33%RW	70	6		420 €
Horno Materiales	2	102	€/hora	204 €
Cartucho adhesivo Loctite EA 9461	20	6		120 €
Resto de materiales (lijas. acetona. papel...)	-	-		50 €
Cámara niebla salina	10	84	días	840 €
Horno	2	6	€/hora	12 €
Fresadora	30	10	€/día	300 €
Ensayos en estático	20	30	€/día	600 €
Ensayos de fatiga	150	280	€/día	42000 €
Mano obra titular: Supervisión. tratamiento de datos...	200	130	€/día	26000 €
Mano obra ayudante: Preparación probetas. colocación ensayos. supervisión. tratamiento de datos...	150	250	€/día	37500 €
DSC	3	100	€/ensayo	300 €
SEM	5	150	€/sesión	750 €
Material de oficina	-	-		250 €
Suma total				109346 €
Coste total bruto				109346 €
Gastos generales (8%)				8748 €
Beneficio Industrial (11%)				12028 €
Coste total sin impuestos				130122 €
I.V.A (21%)				2526 €
<b>COSTE TOTAL DEL TRABAJO</b>				<b>132648 €</b>

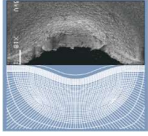




## 9. Trabajos futuros

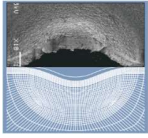
Este trabajo sirve para realizar una caracterización en Modo II de adhesivos en uniones con materiales compuestos. pero a partir de este se puede seguir investigando. para ampliar el conocimiento. para lo que se recomienda:

- Realización de un modelo por elementos finitos (FEA) de las probetas ensayadas. con el fin de simular estas condiciones y comprobar el proceso de fractura.
- Llevar a cabo un análisis más detallado de los cambios químicos que se producen en el adhesivo. debido a los periodos de exposición. mediante la técnica analítica denominada FTIR.
- Probar otros tipos de envejecimiento del adhesivo. como por ejemplo bajo condiciones de extremas de humedad y temperatura o luz ultravioleta.
- Ensayar las uniones adhesivas bajo distintas condiciones térmicas. no solo a temperatura ambiente.
- Ensayar distintos adhesivos. entre ellos. los adhesivos de base acrílica.

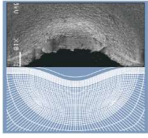


## 10. Referencias

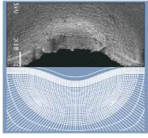
- [1] Y. Sekiguchi, M. Katano, and C. Sato. “Experimental study of the Mode I adhesive fracture energy in DCB specimens bonded with a polyurethane adhesive.” *Journal of Adhesion*. vol. 93. no. 3. 2017. doi: 10.1080/00218464.2015.1070101.
- [2] R. D. S. G. Campilho and L. F. M. da Silva. “Mode I fatigue and fracture behaviour of adhesively-bonded carbon fibre-reinforced polymer (CFRP) composite joints.” in *Fatigue and Fracture of Adhesively-Bonded Composite Joints*. Elsevier Inc., 2015. pp. 93–120. doi: 10.1016/B978-0-85709-806-1.00004-5.
- [3] Y. Sekiguchi, M. Katano, and C. Sato. “Experimental study of the Mode I adhesive fracture energy in DCB specimens bonded with a polyurethane adhesive.” *Journal of Adhesion*. vol. 93. no. 3. pp. 235–255. Feb. 2017. doi: 10.1080/00218464.2015.1070101.
- [4] S. Budhe, M. D. Banea, S. de Barros, and L. F. M. da Silva. “An updated review of adhesively bonded joints in composite materials.” *Int J Adhes Adhes*. vol. 72. pp. 30–42. Jan. 2017. doi: 10.1016/J.IJADHADH.2016.10.010.
- [5] J. Mohan, A. Ivanković, and N. Murphy. “Mode I fracture toughness of co-cured and secondary bonded composite joints.” *Int J Adhes Adhes*. vol. 51. pp. 13–22. Jun. 2014. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2014.02.008.
- [6] J. C. Del Real, Y. Ballesteros, R. Chamochin, J. Abenojar, and L. Molisani. “Influence of surface preparation on the fracture behavior of acrylic adhesive/CFRP composite joints.” *Journal of Adhesion*. vol. 87. no. 4. pp. 366–381. Apr. 2011. doi: 10.1080/00218464.2011.562114.
- [7] A. Akhavan-Safar, S. Jalali, L. F. M. da Silva, and M. R. Ayatollahi. “Effects of low cycle impact fatigue on the residual mode II fracture energy of adhesively bonded joints.” *Int J Adhes Adhes*. vol. 126. Aug. 2023. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2023.103455.



- [8] D. Santos. A. Akhavan-Safar. R. J. C. Carbas. E. A. S. Marques. S. Wenig. and L. F. M. da Silva. "Load-control vs. displacement-control strategy in fatigue threshold analysis of adhesives: Effects of temperature." *Eng Fract Mech.* vol. 284. May 2023. doi: 10.1016/j.engfracmech.2023.109255.
- [9] A. A. Taib. R. Boukhili. S. Achiou. S. Gordon. and H. Boukehili. "Bonded joints with composite adherends. Part I. Effect of specimen configuration, adhesive thickness, spew fillet and adherend stiffness on fracture." *Int J Adhes Adhes.* vol. 26. no. 4. 2006. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2005.03.015.
- [10] A. Kotrotsos. A. Geitona. and V. Kostopoulos. "On the mode I and mode II fatigue delamination growth of CFRPs modified by electrospun Bis-maleimide resin." *Compos Sci Technol.* vol. 237. 2023. doi: 10.1016/j.compscitech.2023.110000.
- [11] S. Rubiera. A. Argüelles. J. Viña. and C. Rocandio. "Study of the phenomenon of fatigue delamination in a carbon-epoxy composite under mixed mode I/II fracture employing an asymmetric specimen." *Int J Fatigue.* vol. 114. 2018. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2018.05.015.
- [12] K. K. Mahato. K. Dutta. and B. C. Ray. "Static and Dynamic Behavior of Fibrous Polymeric Composite Materials at Different Environmental Conditions." *J Polym Environ.* vol. 26. no. 3. 2018. doi: 10.1007/s10924-017-1001-x.
- [13] V. Kaushik. H. N. Bar. and A. Ghosh. "Influence of extremely cold environmental conditions on interfacial fracture phenomenon of aerospace grade unidirectional composites." *Thin-Walled Structures.* vol. 161. 2021. doi: 10.1016/j.tws.2020.107431.
- [14] T. J. Katafiasz. E. S. Greenhalgh. G. Allegri. S. T. Pinho. and P. Robinson. "The influence of temperature and moisture on the mode I fracture toughness and associated fracture morphology of a highly toughened aerospace CFRP." *Compos Part A Appl Sci Manuf.* vol. 142. 2021. doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106241.



- [15] T. A. Sebaey, N. Blanco, J. Costa, and C. S. Lopes. “Characterization of crack propagation in mode I delamination of multidirectional CFRP laminates.” *Compos Sci Technol*. vol. 72. no. 11. pp. 1251–1256. Jun. 2012. doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2012.04.011.
- [16] X. Yan, X. Guo, Y. Gao, Y. Lin, N. Zhang, and Q. Zhao. “Mode-II fracture toughness and crack propagation of pultruded carbon Fiber-Epoxy composites.” *Eng Fract Mech*. vol. 279. p. 109042. Feb. 2023. doi: 10.1016/J.ENGFRACTMECH.2022.109042.
- [17] Q. Rao, Z. Ouyang, Z. Guo, and X. Peng. “Experimental and numerical analysis on mode II fracture toughness of CFRP adhesive joints using a nonlinear cohesive/friction coupled model.” *Int J Adhes Adhes*. vol. 114. 2022. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2022.103100.
- [18] ASTM. “ASTM D7905/D7905M-14: Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer.” *American Society for Testing and Materials*. 2014.
- [19] “<https://edctecnologia.com.br/es/nuevos-materiales-compuestos-desarrollados-por-medio-de-simulacion-molecular-con-biovia-materials-studio/>.” Accessed: Jan. 30. 2024. [Online]. Available: <https://edctecnologia.com.br/es/nuevos-materiales-compuestos-desarrollados-por-medio-de-simulacion-molecular-con-biovia-materials-studio/>
- [20] E. Rocha-rangel, J. A. Rodríguez-garcía, and E. Martínez-peña. “Estudio de la resistencia mecánica de materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras de carbono.” *Aci*. vol. 2. no. 4. pp. 81–88. 2011.
- [21] J.P. Mouteira Guerreiro “Fatigue life evaluation of adhesive joints in a real structural component” M.S. thesis in mechanical Engineering, universidade do Porto. Porto. Portugal. 2021
- [22] ASTM. “ASTM D7905/D7905M-14: Standard Test Method for Determination of the Mode II Interlaminar Fracture Toughness of Unidirectional Fiber-Reinforced Polymer.” *American Society for Testing and Materials*. 2014. doi: 10.1520/D7905.



- [23] “<https://onlinestores.factorysale2023outlet.ru/content?c=fresas+fresadora&id=26>.”
- [24] ASTM. “ASTM B117-11: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus<sup>1</sup>”. *American Society for Testing and Materials*. 2011. doi: 10.1520/B0117-11.
- [25] Armando Corripio Mas. “Comportamiento a fractura en modo ii de uniones adhesivas de materiales compuestos. Influencia del envejecimiento.” Universidad de Oviedo. Gijón. 2022.
- [26] ASTM. “ASTM D3039M-17. Standard test method for tensile properties of polymer matrix composite materials..” *American Society for Testing and Materials*. 2017. doi: 10.1520/D3039\_D3039M-17
- [27] E. Castillo and A. Fernández-Canteli. “A general regression model for lifetime evaluation and prediction.” *Int J Fract.* vol. 107. no. 2. pp. 117–137. 2001. doi: 10.1023/A:1007624803955.