UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

OPTIMIZACION DE PROPIEDADES DE ADHESION EPOXI - ALUMINIO

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

RONALDO SIQUEIROS BELTRONES

338

México, D. F. 1975

Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. M1 32 321

BIBLIOTECA CENTRAL UNIVERSIDAD DE CHILE
QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE

PRESIDENTE	PROF. JULIO TERAN ZAVALETA
VOCAL	PROF. ANTONIO REYES CHUMACERO
SECRETARIO	PROF. RICARDO VERA GRAZIANO
1er. SUPLENTE	PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN
2do. SUPLENTE	PROF. ROLANDO BARRON RUIZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES DE LA U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

RONALDO SIQUEIROS BELTRONES

ASESOR DE TEMA:

M. EN C. RICARDO VERA GRAZIANO

A LA MEMORIA DE MI HERMANA MARY

A MIS PADRES CON CARIÑO Y ETERNA GRATITUD

A MIS HERMANOS

A MI ABUELITA

A TAIDE

PERSONAS E INSTITUCIONES

A LAS CUALES AGRADEZCO SU COLABORACION:

AL M. EN C. RICARDO VERA G. POR SU VALIOSA Y EFICAZ DIRECCION DE ESTA TESIS.

AL CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES POR HABERME BRINDADO LA OPORTUNIDAD DE REALIZAR ESTE TRABAJO.

AL INSTITUTO DE INGENIERIA POR LAS FACILIDADES PRESTADAS PARA LA REALIZACION DE LAS PRUEBAS MECANICAS.

I N D I C E

Págs.

I INTRODUCCION Y OBJETIVOS 1

II GENERALIDADES 4

2.1 Historia 4

2.2 Clasificación de los adhesivos 7

2.3 Ventajas del empleo de adhesivos 8

2.4 Selección del adhesivo 10

2.5 Diseño de la Junta adhesiva 12

2.6 Preparación de la superficie del adherente 13

2.7 Preparación del adhesivo 14

2.8 Aplicación del adhesivo 15

2.9 Medición de propiedades 16

III ANTECEDENTES 19

3.1 Efecto de las altas presiones en juntas adhesivas 19

3.2 Efecto del espesor de la capa del adhesivo 22

3.3 Efecto del tratamiento de la superficie 22

3.4 Sistema aluminio-epoxi-aluminio 24

3.4.1 Propiedades y aplicaciones de las resinas epóxicas. 25

3.4.2 Aluminio como adherente 28

IV PARTE EXPERIMENTAL 31

4.1 Materiales 31

4.2 Caracterización de materiales 31

4.3 Tratamiento de la superficie del adherente 34

4.4 Equipo de moldeo 35

4.5 Preparación de juntas adhesivas 40

4.6 Técnica de Moldeo 40

4.7 Pruebas Mecánicas 46

V RESULTADOS Y DISCUSION 48

5.1 Pruebas preliminares 48

5.1.1 Caracterización de materiales 48

5.1.2 Tipo de resina 52

5.2 Efecto del tratamiento de la superficie 52

5.3 Efecto de la técnica de moldeo en la resistencia de la junta adhesiva 57

VI SUMARIO Y CONCLUSIONES 65

VII BIBLIOGRAFIA 68

LISTA DE FIGURAS

Págs.

1. Diagramas de moldeo, volúmen específico (Ve) vs Temperatura (T), para polímeros amorfos. a) Ciclo de enfriamiento isobárico a alta presión. - -- b) Ciclo de compresión - decompresión isotérmica a alta temperatura. 20
2. Diagrama de moldeo, Ve vs T, para polímeros -- amorfos. Ciclo de enfriamiento isométrico. 21
3. Efecto del espesor de la capa adhesiva en la resistencia mecánica de una junta. a) poliestireno - vidrio pyrex. b) epoxi - metal. 23
4. Tipos de probetas para pruebas mecánicas en juntas adhesivas. a) exfoliación. b) tensión, junta de-tope. c) corte, junta de traslape. 29
5. Geometría del adherente para prueba de clivaje. -- a) adaptada para el presente trabajo. b) recomendada por la norma ASTM - D1062 - 51. 32
6. Diagrama de la prensa de moldeo empleada en el -- presente trabajo. 36

7. Molde para la preparación de juntas adhesivas a altas presiones. A y A' paredes fijas. B y B' -- paredes móviles. C pistón. 39

8. Detalle de preparación de las juntas en el molde de alta presión. A, adherente. B, lámina de -- aluminio. C, barra de acero. 41

9. Diagramas, Ve vs Tiempo (Θ), para adhesivos termofijos. a) Ciclo I. b) Ciclo II. 43

10. Diagrama, Ve vs Θ, para adhesivos termofi-- jos. Ciclo III. 44

11. Diagrama que muestra la técnica de extracción de las barras de acero que controlan el espesor de la capa adhesiva. a) implemento de extracción por presión. b) barras de acero. c) adherente. 45

12. Diseño de las mordazas para la prueba mecáni- ca de clivaje. 47

13. Gráfica ΔT vs Θ de adhesivo epóxico obtenida por calorimetría diferencial para la determinación -- de tiempos de curado. A, a 25 °C y B a 60 °C. 49

14. Gráfica ΔT vs T de adhesivo epóxico obtenida por calorimetría diferencial para la determinación de tiempos de curado. A, después de 24 horas de en- durecimiento. B, después de 10 días de endureci-

miento 50

15. Gráfica Δ L vs θ de adhesivo epóxico obtenida por análisis termomecánico para la determina-- ción de grado de contracción. 51

16. Fotografías de superficies de aluminio a diferentes grados de pulido. 1, como se recibió. 2, como se recibió y con tratamiento químico (T.Q.). 3, lijada con SiC No. 180. 4, lijada con SiC --- No. 180 y T.Q. 5, lijada con SiC No. 320. 6, lijada con SiC No. 320 y T.Q. 7, lijada con SiC No. 400. 8, lijada con SiC No. 400 y T.Q. 9, lijada con SiC No. 600. 10, lijada con SiC No. -- 600 y T.Q. 11, pulida con CeO. 12, pulida con - CeO y T.Q. (las fotografías, 1 a 12, fueron tomadas a 104 aumentos). 13, lijada con SiC No.-- 400 y T.Q. 14, lijada con SiC No. 600 y T.Q. -- 15, pulida con CeO y T.Q. (las fotografías, 13 a 15, fueron tomadas a 560 aumentos). 56

17. Efectos de la técnica de moldeo en la resisten-- cia mecánica de juntas a diferentes espesores - de la capa adhesiva. 62

LISTA DE TABLAS

Págs.

1. Resistencia al clivaje de juntas adhesivas con resinas epóxicas Araldite AW106 y 6020 53

2. Efecto del tratamiento de la superficie del adherente en la resistencia de la junta 55

3. Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo I 59

4. Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo II 60

5. Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo III 61

I. INTRODUCCION Y OBJETIVOS.

La optimización en las propiedades mecánicas de una junta adhesiva determinada depende principalmente de la eliminación de imperfecciones y de los esfuerzos internos en las interfases del sistema. Las imperfecciones más comunes son producidas debido a que el adhesivo no cubre toda la superficie del adherente (mojado deficiente) y/o a la presencia de películas extrañas en la superficie del adherente que impiden o debilitan la adhesión. Los esfuerzos internos resultan de la contracción diferencial del adhesivo y el adherente cuando el primero solidifica. También se producen esfuerzos interfasiales significantes cuando los materiales que forman la junta tienen módulos de elasticidad diferentes debido a la deformación desigual experimentada por cada material al aplicar una carga externa.

Entre los principales métodos ahora utilizados para mejorar las propiedades mecánicas de juntas adhesivas está la limpieza y pulido de la superficie del adherente (para eliminar películas extrañas), reducción de la viscosidad del adhesivo (para lograr un mejor mojado de la superficie sólida), utilización de cargas inertes, (para reducir la contracción que experimenta el adhesivo durante su solidificación), optimización del espesor de la capa del adhesivo (para disminuir el ni

vel de esfuerzos) y el uso de agentes de acoplamiento, (para producir - uniones químicas entre las moléculas de los materiales). Los dos primeros métodos trabajan directamente contra la presencia de defectos en la interfase. Los dos siguientes reducen los esfuerzos interfasia - les producidos por contracción del adhesivo y el último ayuda a forta - lecer la durabilidad en las juntas adhesivas. Ninguno de estos méto - dos, sin embargo, es completamente efectivo por sí solo.

En base a un estudio realizado con respecto a la dependencia del volúmen específico de polímeros amorfos con la presión y la - temperatura, se encontró experimentalmente que la expansión térmica del polímero en sus estados líquido y vítreo puede ser eliminado - mediante la aplicación de altas presiones. Este principio fué aplicado con éxito para mejorar la adhesión de poliestireno en vidrio ya que se eliminaron esfuerzos internos durante la solidificación del poliestireno y se forzó un contacto completo entre el adhesivo y la superficie - del adherente. Ambos factores favorecieron ampliamente las propiedades mecánicas de las juntas. La aplicación de altas presiones de - moldeo parece ser una nueva promisoria ruta para optimizar los métodos de adhesión, ya que la contracción que sufren los adhesivos termofijos puede eliminarse de manera semejante al caso anterior. Con esta idea se realizó el presente estudio sometiendo especímenes de aluminio-epoxi-aluminio a diferentes presiones y ciclos de moldeo con - los siguientes objetivos:

1) Determinar el efecto de los esfuerzos interfasiales --

producidos por contracción diferencial del adhesivo y - adherente mediante una aplicación apropiada de presión.

2) Determinar el efecto de homogeneidad interfasial for - zando un contacto óptimo del polímero con la superficie del aluminio.

3) Establecer una correlación entre la técnica empleada - en hacer la junta adhesiva y la resistencia mecánica de la misma.

4) Demostrar la generalidad del principio científico pro - puesto usando otros sistemas adhesivos.

Las muestras fueron probadas mecánicamente para determinar: a) la resistencia de las juntas en función del ciclo de moldeo, b) el efecto del espesor de la capa adhesiva en función del ciclo de - moldeo y c) el efecto del tratamiento de la superficie del aluminio en la resistencia mecánica de la junta.

II. GENERALIDADES

2.1 Historia.

Exceptuando la producción de los cementos de hule y piroxilina hechos hace 100 años, la tecnología de los adhesivos avanzó muy poco hasta el siglo XX. En estas últimas décadas se mejoraron los adhesivos naturales y una gran cantidad de productos sintéticos han salido al mercado.

El rápido desarrollo de la tecnología de pegamentos para madera fué trazado por Brouse. Hasta 1903, los carpinteros dependían de la cola animal, ésta se aplicaba en la forma de un líquido caliente, que endurecía al enfriarse, lo cual implicaba ensamblar las partes por pegar justo en el momento preciso.

Entre 1940 y 1950, las proteínas ocuparon el primer plano como adhesivos para la madera. Se desarrollaron colas de caseína, semejantes a los almidones, pero que tenían una resistencia al agua un poco mayor. La caseína sigue siendo el adhesivo preferido para la madera estructural que no recibe exposición ambiental. El laboratorio de Productos Forestales de Siracusa, E. U., encontró que la albúmina sanguínea producía, con la madera, ligaduras que tenían una resistencia superior al agua, pero que la madera terciada tenía que ser pren

sada en caliente. I. F. Laucks desarrolló colas muy baratas a partir de la harina de soya, las cuales tenían una moderada resistencia al agua.

El Fenol-formaldehído, inventado por Baekeland hace más de 50 años, fué la primera resina totalmente sintética. Sin embargo, su aplicación en gran escala, en la industria de la madera, no se desarrolló sino hasta 1930. También en la década de 1930, I. G. Farbenindustrie, presentó una cola para madera a base de urea-formaldehído. Aunque a ésta le faltaba resistencia al agua que presentan las fenólicas, se podía curar a temperaturas más bajas y era algo más barato e incolora. Su principal aplicación está en los muebles y en la madera terciada dura para uso de interiores. Más tarde, las resinas de melamina, introducidas por Ciba, superaron la durabilidad de las resinas de urea, aunque su costo resultó ser más elevado. Los adhesivos de Formaldehído-resorcinol se usaron por primera vez en forma industrial a partir de 1940. Aunque más costosas, estas resinas curan a la temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente más elevadas y son a prueba de agua. Las mezclas de resinas fenólicas y de resorcinol se han convertido en la actualidad en base para la producción de maderas terciadas para el exterior y maderas estructurales. Después de 1946, las emulsiones de acetato de polivinilo empezaron a suplantar a los escasos adhesivos animales en muchas aplicaciones de la madera. Las resinas de acetato de polivinilo se aplican en frío y se solidifican por la pérdida de agua para producir una capa de adhesivo incolora.

También los aglutinantes y adhesivos para papel han experimentado un cambio muy rápido. El poco costoso silicato de sodio, que inicialmente era preferido en la manufactura de cartón corrugado, ha sido reemplazado por el almidón. Las resinas vinílicas, nuevas en la industria de empaque en la generación pasada, ahora ocupan el segundo lugar en importancia y están ganando terreno rápidamente a pesar de que su costo es más elevado, debido a que son más fáciles de usar en la maquinaria automática de empaque. La cola animal se sigue usando en el montaje de cajas y en las cintas engomadas, y en la mayoría de las etiquetas se usan productos de almidón o colas animales. Pero las etiquetas para las botellas de cerveza y bebidas, requieren la resistencia al agua fría de la caseína.

Las fusiones en caliente, basadas en las resinas de polietileno, copolimeros de etileno y acetato de vinilo y poliamidas, permiten operaciones aún más rápidas en las líneas de empaque automáticas.

Los procesos de adhesión para metales se desarrollaron ampliamente durante la II Guerra Mundial. Los Primeros adhesivos para unir metales fueron combinaciones de hule y fenólico. Estos híbridos son materiales duros y altamente resistentes. Se aplican en forma de soluciones, después son secados al aire y ocasionalmente son aplicados en caliente.

En 1950, se encontró que las resinas epóxicas ofrecían mayor resistencia, dureza y adhesión que las exteriores. Además son 100% reactivas y no contienen solventes, así que las superficies de los

adherentes se pueden unir inmediatamente después de ser recubiertas con la resina epóxica.

2.2 Clasificación de los Adhesivos.

Los adhesivos son esencialmente polímeros y se pueden clasificar en las siguientes categorías:

1) Termofijos

2) Termoplásticos

3) Elastoméricos.

Las resinas termofijas son sustancias orgánicas sintéticas que pueden ser transformadas, por medio de una reacción química, a un sólido insoluble, permanentemente duro y prácticamente infusible. Estas resinas son polímeros entrecruzados que reaccionan por polimerización para formar sólidos, generalmente rígidos y de gran resistencia. Las resinas termofijas generalmente poseen un alto módulo de elasticidad, no favorecen la combustión y resisten la acción de la mayoría de los reactivos químicos. Los sistemas termofijos no funden por medio de calor, pero si se deterioran o descomponen bajo rangos caloríficos más allá de sus limitaciones. Como ejemplos de este tipo de adhesivos, tenemos el Fenol-formaldehído, las resinas epóxicas y las resinas poliester.

Las resinas termoplásticas, en contraste con las termofijas, son solubles y fusibles. Son frecuentemente utilizadas en la adhesión de metales y plásticos y generalmente se adhieren bien a ambos. Sin embargo no se prestan, como adhesivos, para soportar altas car-

gas, especialmente si van a estar sujetas a temperaturas cercanas a su punto de fusión. Las resinas termoplásticas más comunes incluyen los polivinilos, acrílicos, poliestirenos, celulósicos y poliamidas. Las resinas termoplásticas son algunas veces mezcladas con resinas termofijas para formulaciones específicas.

Las resinas elastoméricas se utilizan ampliamente para modificar los sistemas termoplásticos y termofijos. Como ejemplos tenemos la adición de hule sintético a las resinas fenólicas para combinar la extensibilidad y la buena adhesión con la alta resistencia mecánica y adhesión específica respectivamente. Las resinas elastoméricas caen en dos categorías, naturales y sintéticas. Un verdadero elastómero es generalmente definido como un material que se estira de 3 a 5 veces su tamaño natural sin pérdida inherente de sus propiedades elásticas. Cuando se emplean como agente modificador para otras resinas, generalmente transmiten flexibilidad. También son utilizadas con frecuencia, ligeramente modificadas, para selladores, cuando son utilizadas sin ningún aditivo les falta resistencia para aplicaciones estructurales. Ejemplos de esta clase de resinas son los polibutilos, polinitrilos, polisulfuros, neoprenos y hule. (2)

2.3 Ventajas de Empleo de Adhesivos.

El rápido crecimiento de la industria de adhesivos ha sido el resultado en los siguientes renglones sobre otros métodos para unir materiales:

a) Películas delgadas y polvos. Estos materiales son rá-

pidamente unidos a sustratos sólidos por medio de adhesivos. Casos típicos de tales usos son las etiquetas de papel para botellas y latas, ruedas abrasivas, papel de lija y tela de esmeril.

b) Ensambles ligeros. Al aplicar esfuerzos en el adherente éstos se distribuyen en toda el área de contacto con el adhesivo. Esto hace que los ensambles sean más ligeros y contínuos, que los que se pueden lograr con uniones mecánicas.

c) Estabilidad dimensional. Se puede mejorar la relación de fuerza a peso y la estabilidad dimensional de los materiales anisótropos por medio de la llamada ligadura cruzada. De este modo, la madera, inherentemente anisotrópica y sensitiva al agua, se convierte en madera terciada resistente a la deformación y al agua. Se puede hacer que las telas sin textura o sin avitelar, tengan las mismas propiedades en todas direcciones ligando con un adhesivo la trama distribuída al azar.

d) Aislamiento eléctrico. Una capa de adhesivo puede actuar como aislamiento eléctrico muy efectivo en capacitores, circuitos cerrados, motores, reóstatos, etc.

e) Recubrimientos. Una capa de adhesivo puede ser una barrera contra agentes ambientales, así sellando los paneles de las ventanas en los muros de cierre de las

construcciones se protegen contra la humedad. En los - En los laminados para empaque, la capa de adhesivo aumenta mucho la resistencia contra la humedad del aire.

f) Unión entre materiales diferentes. Pueden unirse por - medio de adhesivos materiales diferentes, por ejemplo, aluminio a papel, fierro a cobre. Cuando los adherentes son marcadamente diferentes en su coeficiente de - expansión térmica, un adhesivo flexible disminuye al esfuerzo debido a los cambios de temperatura. Los laminados de materiales diferentes pueden impartir propiedades superiores a cualquiera de los adherentes solos; por ejemplo, una composición de polietileno-celofán tiene la sellabilidad y resistencia al agua y al calor del primero más la resistencia a la grasa e imprimibilidad del último.

g) Finalmente, la unión con adhesivos puede ser más rápida y barata que tejer telas, soldar, o unir mecánicamente con remaches, tornillos o clavos. (1)

2.4 Selección del Adhesivo.

Para lograr una unión adhesiva óptima es necesario controlar varios factores. Para ellos es preciso tener en cuenta que cuando se ligan dos materiales diferentes, al compuesto resultante tiene cinco elementos: adherente No. 1, interfase (adherente 1-adhesivo), adhesivo, interfase (adhesivo-adherente 2), y adherente No. 2.

Obviamente la resistencia de la junta adhesiva está limitada por la resistencia del elemento más débil. Teóricamente en una junta bien preparada la falla no ocurre en la interfase, es decir, la resistencia de la interfase entre adhesivo y adherente debe ser mayor que la fuerza de cohesión de uno de los materiales.

Las desviaciones de esta conducta son causadas principalmente por falta de contacto real entre los dos materiales y por contracción del adhesivo al curar o endurecer. La contracción ocurre por polimerización, entrecruzamiento químico, pérdida de solvente o solidificación del adhesivo fundido. Como resultado de la contracción se generan esfuerzos internos que inducen al adhesivo a separarse del sustrato. También se producen esfuerzos interfasiales, debido a que adhesivo y adherente tienen generalmente módulos de elasticidad distintos, cuando la junta recibe cargas externas. Hay varias medidas que pueden disminuir el peligro de fallas debidas a estas causas:

a) Escoger resinas de bajo coeficiente de contracción, por ejemplo, las resinas epóxicas se contraen menos que las resinas poliester, y estas últimas menos que los termoplásticos.

b) Escoger adhesivos que no sean más rígidos que los adherentes; de otra manera la deflexión causará una concentración de esfuerzos mayor en las interfases.

c) Si los esfuerzos son básicamente de tensión, se recomienda de acuerdo con la textura de los adherentes, con

servar el espesor de la capa del adhesivo lo más delgada posible. Los adherentes porosos requieren la aplicación de suficiente adhesivo para lograr que las interfases -- adhesivo-adherente sean contínuas.

d) Si se aplican adhesivos a sustratos impermeables, se- debe evaporar cuidadosamente el agua o los solventes - del sustrato impermeable, antes de hacer la unión.

e) Evitar la falta de continuidad en el adhesivo y en las interfases. Por ejemplo la presencia de espacios vacíos es causante de concentración de esfuerzos. Dichos espacios pueden ser causados por la falta de limpieza, falta de adhesivo o poca capacidad del adhesivo para "mojar" la superficier, etc. (1)

2.5 Diseño de la Junta Adhesiva.

No se puede establecer ningún procedimiento general para el diseño de juntas adhesivas, puesto que en cada caso se necesita un- conocimiento básico de los factores que influencian tanto al producto - como al adhesivo mismo.

El diseño de la junta adhesiva incluye la geometría de la - unión, la selección del adhesivo y su proceso de aplicación en base a- sus propiedades y a las de los adherentes y finalmente, un análisis de las condiciones que experimentará la junta adhesiva durante la etapa - de servicio.

Es decir, el diseño de una unión adhesiva puede ser muy -

simple o muy complicado dependiendo de la función que se espera de la junta. Por ejemplo, en un caso simple, es realmente poco lo que se puede hacer en el diseño de una unión para una etiqueta, ya que todo lo que se necesita es un adhesivo apropiado y una superficie limpia. En el otro extremo, la unión del ala de un aeroplano o de una hoja del motor de un helicóptero o un acoplamiento tipo panal de abeja, requiere diseños de consideración basados en los cálculos de esfuerzos, la geometría de la unión, las propiedades de los materiales y su comportamiento dentro de las condiciones a las que va estar sujeta. Para un máximo de efectividad y de éxito, las uniones adhesivas deben ser diseñadas bajo los siguientes lineamientos generales:

a) La capa del adhesivo debe ser lo más uniforme posible.

b) El espesor de la capa de adhesivo debe ser el apropiado.

c) Se debe minimizar la concentración de esfuerzos en el adhesivo e interfase. (1)

2.6 Preparación de la Superficie del Adherente.

La resistencia de una unión depende principalmente de la calidad de las interfases adhesivo-adherente. El proceso de adhesión ocurre en una película de dimensiones moleculares y la fuerza de enlace puede ser reducida considerablemente por contaminantes en la superficie del sustrato que impiden el contacto real con el adhesivo. Para una adhesión óptima, las superficies a las que debe aplicarse el adhesivo deben estar limpias o transformadas a una condición energética más favorable al proceso de adhesión y este es el principal propó

sito de todos los pretratamientos de superficie. No hay una teoría - - completa que cubra el amplio rango de tratamientos de superficie recomendados en la literatura y la elección de un tratamiento es cuestión - de la evaluación de los procesos practicables para un sistema adherente-adhesivo dado. Cualquier cambio en uno de los componentes del sistema, implica una revaluación del tratamiento particular especificado para el sistema original. La elección del tratamiento depende principalmente del material adherente y su condición, pero también del adhesivo seleccionado y los requerimientos de trabajo de la junta.

Los tratamientos más simples se basan en la acción limpiadora de solventes o abrasivos para remover los contaminantes de la superficie del adherente. Otros tratamientos de superficie son más específicos y tienden a aumentar la adhesión específica promoviendo el - proceso por el cual la adhesión ocurre, por ejemplo, los tratamientos químicos modifican la superficie de tal manera que aumentan sus propiedades específicas de adhesión, mientras que un tratamiento mecánico (abrasión) crea una superficie áspera que sirve de anclaje al adhesivo para proveer una adhesión mecánica mejor. Las superficies preparadas pueden ser preservadas para usos posteriores cubriéndoles con una película protectora removible. De otra manera es aconsejable cubrir la superficie tratada con el adhesivo inmediatamente o dentro de un tiempo razonable. (3)

2.7 Preparación del Adhesivo.

La preparación del adhesivo requiere una cuidadosa aten -

ción. Después de haber estado almacenado en frío éste debe ser calentado a la temperatura correcta para su aplicación. Generalmente es la temperatura ambiente, pero en algunos casos (por ejemplo, adhesivos aplicados en caliente) la temperatura de aplicación debe ser considerablemente alta. En los casos donde se mezcla la resina adhesiva con el agente endurecedor, será muy importante medir las proporciones correctamente si se requieren propiedades óptimas Este es el caso en las reacciones por catalización (por ejemplo, agentes de curado para las resinas epóxicas) en donde una insuficiencia de catalizador impide la completa polimerización de la resina y entrecruzamiento químico, mientras que demasiado catalizador puede producir un material bastante quebradizo ó un exceso de agentes de curado sin reaccionar puede producir corrosión en adherentes metálicos. (3)

2.8 Aplicación del Adhesivo.

El método de aplicación del adhesivo a un adherente, después de una apropiada preparación de superficie, requiere consideración cuando se desea un desempeño óptimo del enlace adhesivo. La aplicación incorrecta del adhesivo a una junta bien diseñada, frecuentemente resulta en un ensamble de baja calidad. Los métodos apropiados para la aplicación de adhesivo distribuyen el material formando una capa uniforme de espesor constante. Estos requerimientos son alcanzados por diversos métodos. El método idóneo estará determinado por varios factores, tales como las propiedades físicas del adhesivo, la forma y dimensiones de la superficie del sustrato y las facilidades

existentes de producción. [3]

2.9 Medición de propiedades.

La evaluación de las características químicas, físicas y mecánicas de un adhesivo sirven para estimar el comportamiento y confiabilidad de una liga adhesiva. Las pruebas proveen una medida de la calidad del material adhesivo y de la liga formada, su aceptabilidad en relación a las especificaciones y otros criterios de importancia económica.

Probablemente más que en la mayoría de otros materiales, la evaluación de los adhesivos requiere métodos especializados de pruebas. Al probar una junta no solamente se evalúa el material sino que también la técnica de adhesión que incluye la preparación de la superficie, aplicación del adhesivo y curado del mismo.

Existe una considerable y útil literatura sobre métodos de pruebas para la medición de las características físicas y de otras clases. Casi sin excepción, estos métodos utilizan especímenes de dimensiones estandar, forma y diseños preparados específicamente para este propósito. Sin embargo los datos resultantes, sirven generalmente para establecer características comparativas, por lo tanto, es difícil obtener de estas pruebas datos útiles para predecir el comportamiento de los adhesivos, cuando están sujetos a variaciones de esfuerzos y de las condiciones que los rodean. Pocas configuraciones prácticas se parecerán remotamente a la forma y dimensiones de los especímenes de las pruebas estandar. Aún cuando sea posible cortar especímenes de-

objetos grandes, las pruebas de éstos pueden no ser una base para revelar el probable comportamiento del objeto integral. Reconociendo las dificultades en una evaluación digna de confianza, sobre el comportamiento de un ensamble adhesivo se debe llegar a un método de prueba que sea representativo del caso específico y a un diseño del especímen que se asemeje lo más posible al artículo particular que se va a usar.

La exactitud y reproductibilidad de los resultados de las pruebas dependerá del control de las condiciones sobre las cuales sea llevado el proceso de adhesión. Antes de iniciar cualquier evaluación se recomienda tener una información completa en cada uno de los siguientes renglones:

1) El procedimiento para preparar las superficies antes de la aplicación del adhesivo, incluyendo la limpieza y secado de las superficies y los tratamientos especiales.
2) Indicaciones completas sobre el mezclado de los componentes que formen el adhesivo para su aplicación.
3) Especificaciones para la aplicación del adhesivo, incluyendo espesor de la película, número de recubrimientos que se deben aplicar, si se debe aplicar en una ó en las dos superficies adherentes y las condiciones del secado en donde se necesita más de un recubrimiento.
4) Las condiciones del ensamble antes de la aplicación de presión, incluyendo la temperatura ambiente, el porcen

taje de la humedad relativa y si debe de haber un tiempo previo al ensamble.

5) Las características del curado o endurecimiento, y la temperatura, y el tiempo que debe mantenerse la presión y la temperatura durante el proceso.

6) El Procedimiento de acondicionamiento antes de la prueba, a menos que se especifique un procedimiento estandar, incluyendo el período de tiempo, temperatura y humedad relativa.

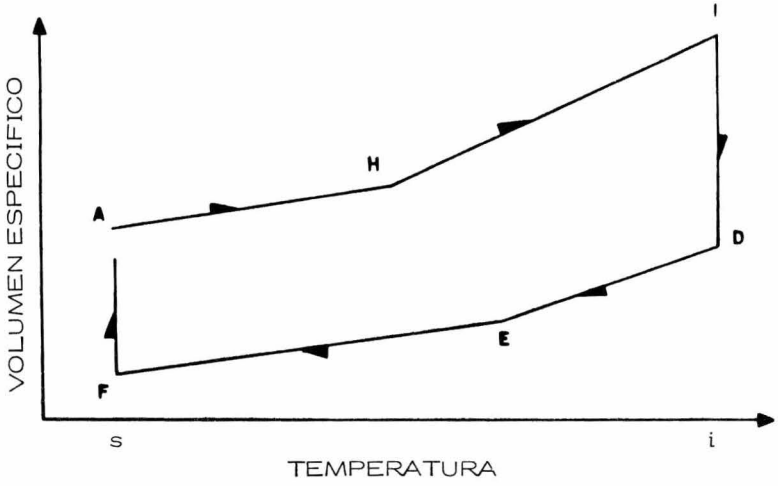
Se han desarrollado numerosos métodos de pruebas dependiendo del tipo de información que se desee obtener. Muchos se han preparado bajo los auspicios del Comité D-14 de adhesivos de la ASTM y se están haciendo continuos esfuerzos para desarrollar nuevos métodos de pruebas. (1)

III. ANTECEDENTES

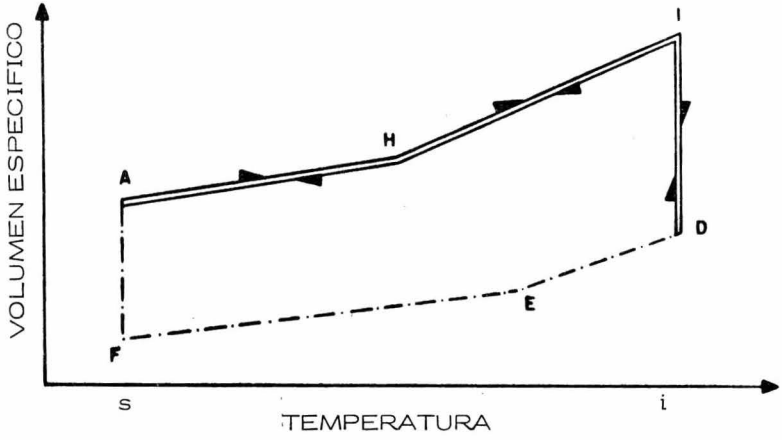
3.1 Efecto en las Altas Presiones en Juntas Adhesivas.

Los efectos de la presión y la temperatura durante la formación de juntas han sido investigadas en sistemas poliestireno - vidrio pyrex. (4) Las diferentes presiones y temperaturas aplicadas fueron diseñadas para demostrar los efectos separados de esfuerzos permanentes, esfuerzos transitorios y contacto interfasial en las juntas adhesivas.

El esfuerzo a la tensión aumentó a medida que la concentración de esfuerzos fué reducida por la aplicación de altas presiones en el sistema. Sin embargo, la solidificación isobárica del polímero (Fig. 1a.) condujo a un máximo esfuerzo a la ruptura como una función de la aplicación de altas presiones debido a la existencia de una presión crítica en la cual fueron disminuídos los esfuerzos térmicos permanentes. Por medio de un ciclo isotérmico de compresión -descompresión del fluído (Fig. 1b) se demostró que el esfuerzo a la ruptura aumentó junto con el área de contacto interfasial hasta que se alcanzó un máximo contacto. Un incremento del 100% en esfuerzo a la ruptura fué alcanzado cuando las muestras fueron sujetas a un procedimiento isometrico de moldeo diseñado de tal manera que se alcanzó un máximo de



(a)



(b)

Figura 1. Diagramas de moldeo, Ve vs T, para polímeros amorfos.

a) Ciclo de enfriamiento isobárico a alta presión.

b) Ciclo de compresión-decompresión isotérmica a alta temperatura.

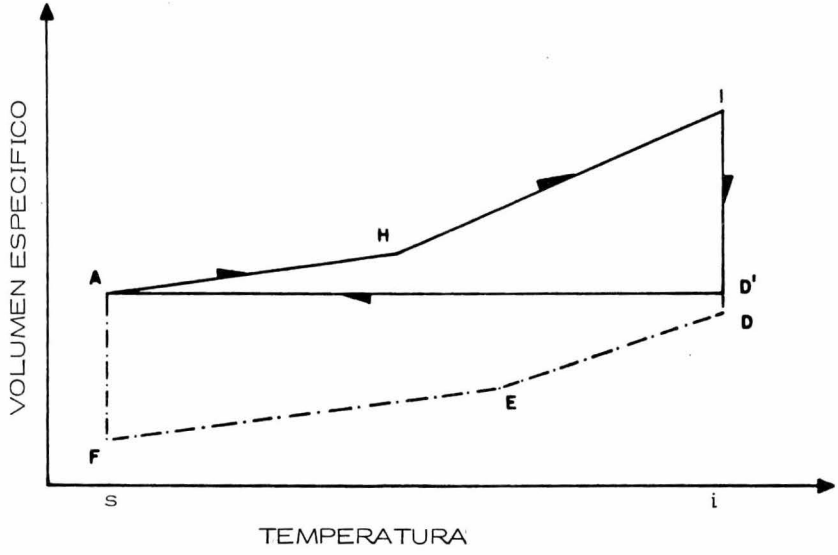


Figura 2. Diagrama de moldeo, Ve vs T, para polímeros amorfos.

Ciclo de enfriamiento isométrico.

contacto interfasial y se eliminaron los cambios de volumen durante - la solidificación del adhesivo. De esta manera, los esfuerzos térmi-- cos (incluyendo los transitorios) eran reducidos a cero. Este efecto - se logró aplicando suficiente presión al polímero fundido (Fig. 2) de tal manera que su volumen específico fuera idéntico al del polímero - vítreo a condiciones normales de temperatura y presión, después se - fué reduciendo la presión y la temperatura simultáneamente de tal manera que el volumen específico del polímero se mantuviera constante.

3.2 Efecto del Espesor de la Capa del Adhesivo.

La disminución en la resistencia mecánica, a la tensión, - de la junta con el espesor de la capa adhesiva ha sido extensamente estudiado.[8,9] Wake estableció la hipótesis de que la formación de esfuerzos internos en las interfases del adhesivo-adherente y los esfuerzos térmicos debidos a la contracción diferencial del adhesivo y el --- adherente son proporcionales al espesor de la capa del adhesivo.[10] R. Vera observó una marcada disminución del esfuerzo a la ruptura - al aumentar el espesor de la capa del adhesivo (Fig. 3a.) en un sistema poliestireno-vidrio.[4]

Ciertos adhesivos epóxicos son menos afectados por el espesor de la capa comparados con otros adhesivos estructurales como - se observa en la Fig. 3b.

3.3 Efecto del Tratamiento de la Superficie.

Otro de los factores importantes que afectan las propiedades de adhesión de un sistema es el tratamiento químico y mecánico --

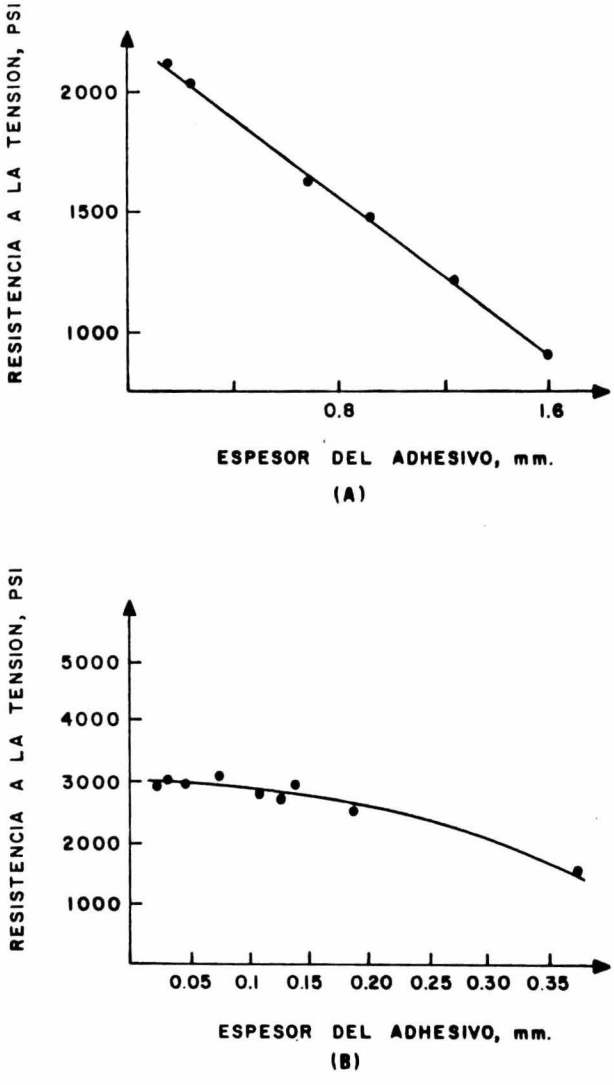


Figura 3. Efecto del espesor de la capa adhesiva en la resistencia mecánica de la junta. a) Poliestireno-vidrio pyrex. - -- b) Epoxi-Metal.

de la superficie del adherente. C.W. Jennings[5] encontró que los esfuerzos a la tensión de juntas con epoxi (Bisfenol A) eran consistentemente más elevados para superficies rugosas que para las pulidas, sin importar a que tipo de tratamiento químico fueron sometidos; pero el tratamiento químico con solución crómica en especímenes con un tratamiento mecánico específico favorecía considerablemente sus propiedades adhesivas en comparación con los que no eran tratados.

C.W. Jennings a partir de sus experimentaciones sobre efectos de tratamiento mecánico y químico de las superficies metálicas llegó a las siguientes conclusiones:

a) La rugosidad al azar de la superficie de un adherente puede aumentar el esfuerzo a la tensión o al corte de una junta adhesiva.

b) El aumento del esfuerzo a la ruptura es función de la rugosidad de la superficie del adherente.

c) El esfuerzo a la tensión puede ser función del estado metalúrgico de la superficie del adherente.

d) Una junta adhesiva puede tener una resistencia superior a la del mismo adhesivo.

e) Las variaciones en el esfuerzo a la ruptura de juntas adhesivas con tratamiento en la superficie del adherente pueden estar asociadas con un cambio en la distribución de esfuerzos en la interfase adherente-adhesivo.

3.4 Sistema Aluminio-Epoxi-Aluminio.

3.4.1 Propiedades y aplicaciones de las resinas epóxicas. Casi todas las resinas epóxicas se derivan de la epiclorhidrina. El grupo -- epóxico, $-\overset{O}{\overset{/\backslash}{C-C}}-$, es un anillo de tres componentes y es muy reactivo. Los compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos, como las aminas, ácidos, fenoles, alcoholes y tioles, reaccionarán con el - grupo epóxico formando una molécula más grande e introduce un grupo hidroxilo secundario.

Una Mol de Bisfenol A, que es un producto de la condensación de acetona y fenol, reaccionará con dos moles de epiclorhidrina para formar un éter alcohol.

$$Cl-CH_2-\overset{O}{\overset{/\backslash}{CH-CH_2}} + HO-(C_6H_4)-C(CH_3)_2-(C_6H_4)-OH + H_2\overset{O}{\overset{/\backslash}{C-CH}}-CH_2-Cl$$

$$\longrightarrow Cl-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-(C_6H_4)-C(CH_3)_2-(C_6H_4)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-Cl$$

Bajo condiciones alcalinas, se pierde ácido clorhídrico - del éter alcohol, para formar diepóxido líquido.

$$\overset{O}{\overset{/\backslash}{CH_2-CH}}-CH_2-O-(C_6H_4)-C(CH_3)_2-(C_6H_4)-O-CH_2-\overset{O}{\overset{/\backslash}{CH-CH_2}}$$

Aumentado la proporción de Bisfenol A a la epiclorhidrina dentro de un rango de 1:2 a 1:1, se obtiene resina de la fórmula - estructural.

$$R_1-\left[O-(C_6H_4)-C(CH_3)_2-(C_6H_4)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2\right]_n-R_2$$

Las resinas comerciales son mezclas de polímeros en - las cuales el valor de n varía de cero a aproximádamente veinte. De aquí que, resinas en las que el valor promedio de n sea igual ó ma--

yor que dos son sólidos a temperatura ambiente. El punto de fusión de las resinas sólidas aumenta al aumentar el valor promedio de n.[6]

Las resinas epóxicas se pueden curar con aminas primarias, secundarias o terciarias ó con anhídridos ácidos orgánicos. Las aminas primarias y secundarias reaccionan con el epóxido para formar, respectivamente, aminas secundarias o terciarias que contienen un hiróxilo secundario.

$$R\text{-}NH_2 + \overset{\diagup O \diagdown}{CH_2\text{-}CH} - \longrightarrow R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}$$

Las aminas secundarias resultantes continúan la reacción con los epóxidos de la siguiente manera,

$$R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-} + \overset{\diagup O \diagdown}{CH_2\text{-}CH} \longrightarrow \text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}N(R)\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}$$

La dietilentriamina, $(NH_2CH_2CH_2)_2NH$, y la trietilentetramina, $H_2NCH_2(CH_2NHCH_2)_2CH_2NH_2$, son aminas primarias de uso común para curar adhesivos epóxicos a temperatura ambiente. El número de hidrógenos activos de las aminas que están disponibles en estos compuestos para la acción química son una buena indicación de su reactividad.

La dietilamino-propilamina (DEAPA), $CH_3CH_2CH_2N(CH_2CH_2NH_2)_2$, es un agente de curado que se usa frecuentemente con adhesivos que curan a temperaturas intermedias. Como contienen un nitrógeno terciario y uno primario, es al mismo tiempo un catalizador y un agente endurecedor, si se fuera a usar el DEAPA como un agente de curado del tipo de hidrógeno reactivo, su concentración

tendría que ser 34 partes por 100 partes de resina epóxica. Sin embargo, casi siempre se usa a una concentración de aproximadamente 6%, dando un buen curado a temperaturas intermedias.[1]

Los sistemas epóxicos curan sin que resulten subproductos (como agua u otro volátil) de la reacción de condensación y pueden consecuentemente ser utilizados con aplicación de presión. Cuando el curado se efectúa correctamente, su fuerza de cohesión y de adhesión es muy alta y la falla puede ocurrir en el adherente. La contracción durante el curado es muy baja y puede aún ser reducida con el uso de ciertas cargas inorgánicas. Debido a su alto grado de entrecruzamiento, los adhesivos epóxicos y epóxicos modificados, mantienen su forma cuando son sometidos a esfuerzos prolongados. Son muy resistentes a la humedad y a muchos solventes. Sus propiedades físicas pueden ser variadas en un amplio rango seleccionando las resinas básicas y agentes de curado, mezclando con otras resinas, como las fenólicas, para mejorar la resistencia al calor y con poliamidas o polisulfuros para mejorar la flexibilidad. La presencia de epóxidos, hidróxilos, aminas y otros grupos polares, como los carboxilos y sulfuros, les confiere una alta adhesión específica con los metales, vidrio y cerámica. Esto las hace extremadamente versátiles como adhesivos para unir materiales disímiles.

Las condiciones de curado pueden ser variadas desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 200° C, dependiendo del catalizador o endurecedor utilizado.[6]

3.4.2 Aluminio como Adherente. El aluminio puede ser unido así mismo, o a otros metales, madera, vidrio y otros materiales por medio de adhesivos, utilizando adhesivos de resinas sintéticas recientemente desarrolladas. Tales juntas, cuando son hechas apropiadamente, son más eficientes, en su resistencia a la tensión y fatiga, que las juntas remachadas o soladas. Sin embargo, su aplicación está limitada a un rango estricto de temperatura y de resistencia a la humedad.

Los adhesivos generalmente apropiados para unir aluminio son las resinas apóxicas, con o sin la adición de un acelerador, resinas fenólicas, resinas polisulfúricas o mezclas de estas. Las resinas epóxicas son las más utilizadas y se encuentran de diversas formas, líquidas o pastas de dos o una parte, las de dos partes consisten de la resina y el endurecedor en envases separados. Estos son mezclados apropiadamente antes de ser aplicados y deben ser utilizados dentro de un tiempo límite.

El curado se realiza a temperatura ambiente en un período de 24 horas, aunque las propiedades máximas se pueden obtener pasando varios días. Las pastas de una parte deben ser curadas a temperaturas elevadas, generalmente 175°C, por cerca de una hora.

La resistencia mecánica de las juntas varía de acuerdo con el adhesivo utilizado y el método de preparación, se han reportado resultados hasta de 330 kg/cm^2 probadas en corte.

Las superficies a unir deben estar limpias y el método de preparación puede tener gran efecto sobre las propiedades mecánicas

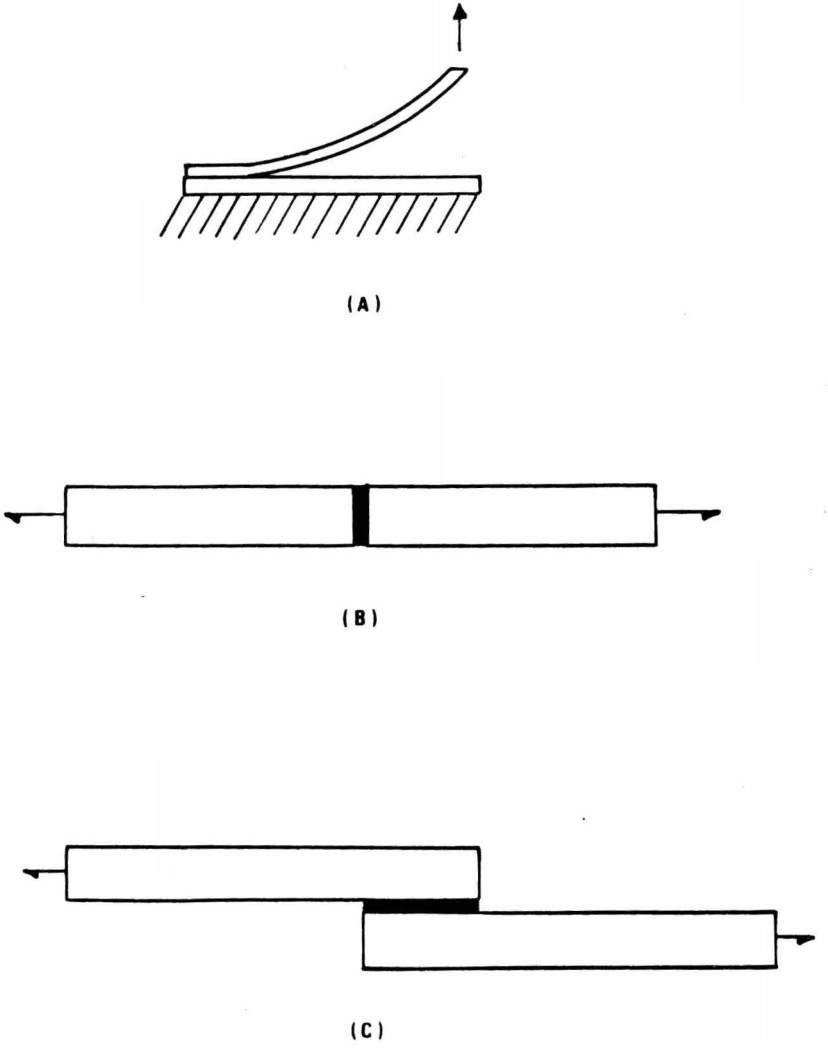


Figura 4. Tipos de probetas para pruebas mecánicas en juntas adhesivas. a) Exfoliación. b) Tensión, junta de tope. c) Corte, junta de - traslape.

de la junta. Se obtienen resultados óptimos desgrasando y tratando - químicamente la superficie con solución crómica (1 parte de dicomato de sodio, 10 partes de ácido sulfúrico concentrado, 30 partes de -- agua destilada).

El diseño de una junta adhesiva es muy importante puesto que tales juntas demuestran una resistencia muy baja a la exfoliación (Fig. 4a.)

Las juntas de tope (Fig. 4b.) sencillas son poco satisfactorias y en general son mejores las juntas de traslape (Fig. 4c), alcanzándose una máxima resistencia cuando al traslape es por lo menos - veinte veces el espesor del adherente.

Este tipo de juntas son de aplicación limitada, i.e. no son apropiadas para soportar temperaturas superiores a 200°C y no son -- muy resistentes a esfuerzos prolongados a temperaturas por arriba -- de 120°C. Son afectadas por climas calientes y húmedos, aproximadamente un 70 a 75% de la resistencia original ya se habrá perdido en un lapso de dos a tres años en dichas condiciones ambientales.(7)

IV. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiales.

Los materiales utilizados en este trabajo fueron: como - - adhesivo, una resina epóxi marca Araldite AW106 que endurece con la adición del Endurecedor HV953U, en proporción 100 : 80 partes por peso, ambos producidos por CIBA-GAIGY de México, S. A. El Araldite AW106 es un líquido viscoso de color marfil sin disolventes y con cargas. El Endurecedor HV9530 es un líquido muy viscoso con aspecto parecido a la miel. Se utilizó agente desmoldante QV10 Araldite también fabricado por CIBA-GEIGY.

Como adherente se utilizó aluminio aleación 6062 T6 (notación de la Aluminum Association 1954), cuya geometría se muestra en la Fig. 5.

4.2 Caracterización de Materiales.

La caracterización del adhesivo se efectuó mediante un análisis térmico en un aparato DSC (Thermal Analyzer modelo 990, - - Dupont Instruments).

En el primer análisis se detectaron cambios caloríficos en función de la temperatura, ΔT vs T, lo cual el aparato lo hace automáticamente.

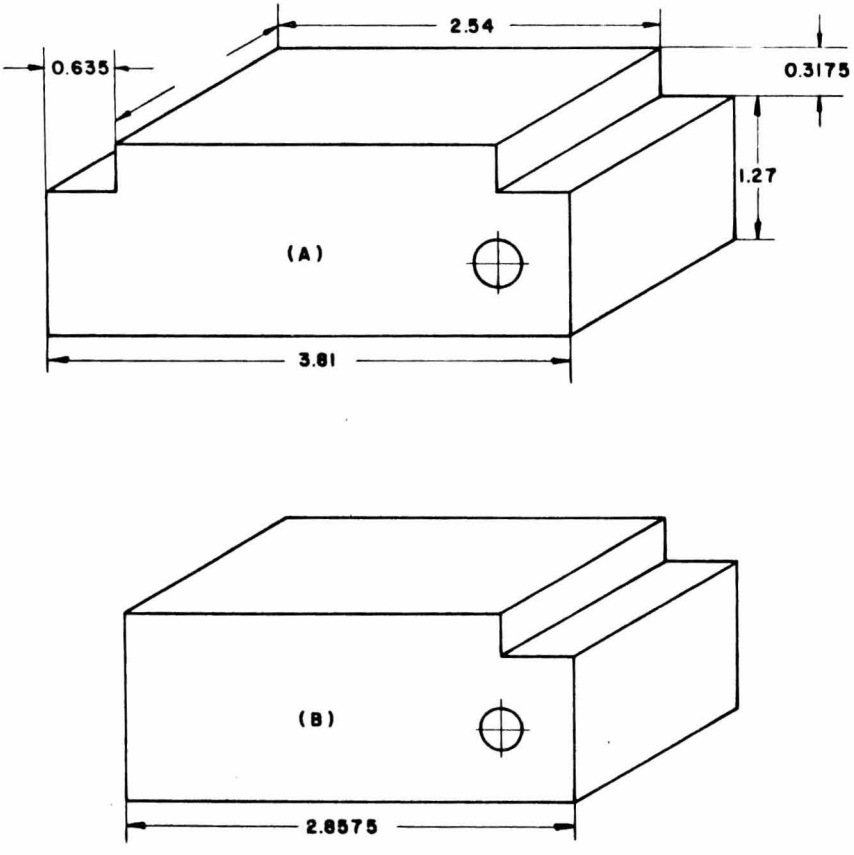


Figura 5. Geometría del adherente para prueba de clivaje.

a) Adaptada para el presente trabajo.

b) Recomendada por la norma ASTM D1062-51.

Procedimiento: Se coloca una cantidad conocida de muestra en una charola DSC y se coloca en la celda térmica del aparato sobre el termopar de la muestra conjuntamente con una charola conteniendo el material de referencia, que en este caso es aire, sobre el termopar de referencia. Se programó la consola de operaciones del aparato a las condiciones siguientes:

- Modo de operación: calentamiento
- Velocidad de calentamiento: 10° C/min.
- Escala T: 50° C/in.
- Escala Δ T: 0.5° C/in.

Se inicia la operación del aparato y se obtiene la gráfica.

Para el segundo análisis se utilizó el mismo módulo DSC para obtener cambios caloríficos en condiciones isotérmicas y en función del tiempo, ΔT vs θ .

El procedimiento es similar al primero con excepción de que el modo de operación es el tiempo.

El tercero, es un análisis dilatométrico que se realiza en el módulo termomecánico del aparato, TMA (Thermo Mechanical Analyzer). Consiste en detectar cambios en dimensiones de la muestra en función del tiempo o la temperatura, por medio de un analizador electrónico de desplazamiento.

Procedimiento: Se coloca una cantidad conocida de muestra sobre la celda TMA de dimensiones conocidas. Se coloca la punta del analizador de desplazamiento sobre la muestra. Se programó la consola de

operaciones bajo las siguientes condiciones:

- Modo de operación: Isotérmico 60°C
- Escala eje de las X : 10 min./in
- Escala eje de las Y : 0.004 mv/in
- Sensibilidad en eje Y : 5.8×10^{-4} in/in

Se inicia la operación del aparato y se obtiene la gráfica.

La caracterización de la superficie del adherente se efectuó mediante un microscopio óptico Nachet modelo 300, Francia, con iluminador modelo 2410. Se fotografió, con ayuda de este aparato, el estado de la superficie del adherente a diferentes grados de pulido con o sin tratamiento químico y para ello se empleó película de 35 mm. de alto contraste 64 ASA.

4.3 Tratamiento de la superficie del adherente.

El diseño del adherente fué tomado de la norma ASTM- D1062-51, con una modificación para un mejor control del espesor de la capa del adhesivo aplicado Fig. 5, la cual no interfiere en el diseño de la prueba.

Para el pulido de la superficie del adherente se utilizó el método Buehler que consiste en lijar la superficie con polvo de carburo de silicio (SiC), de diferente número de malla,180, 320, 400 y 600 respectivamente y finalmente con una suspensión de óxido de cerio (CeO), de 1.0 micra. El aparato utilizado en el pulido fué un Buehler Analyst AB modelo 44-1502.

El tratamiento químico de la superficie del adherente se

basó en la norma ASTM D2651-67, método A para aluminio que consiste en sumergir la muestra en mezcla crómica (partes por peso 30 de - H_2O , 10 de H_2SO_4 y 1 de $Na_2Cr_2O_7$) a 67° C por 10 minutos. Posteriormente se lava con agua destilada y se seca.

4.4 Equipo de Moldeo.

El equipo de moldeo utilizado en este estudio se construyó como parte de un proyecto sobre los efectos de altas presiones de moldeo en juntas adhesivas y plásticos reforzados, habiendo sido diseñado de acuerdo a los objetivos del mismo. Este consiste en una prensa -- equipada con el instrumental necesario para el control de las operaciones de moldeo, Fig. 6, con las siguientes especificaciones:

- Capacidad de trabajo: 20 toneladas.
- Distancia máxima entre las platinas: 25 cm.
- Areas de trabajo de las platinas: 20 × 20 cm^2
- Sistema de calentamiento: resistencia dentro de las platinas.
- Rango de temperaturas: 18° C - 300° C.
- Enfriado: circulación de agua en el interior de las platinas.
- Control y lectura de la temperatura: independiente para cada platina.
- Control de presión: por manómetro y transductor eléctrico.

Las muestras sometidas a las operaciones requeridas de - moldeo son previamente colocadas en un molde diseñado para resistir altas presiones. El molde tiene una capacidad de 6 muestras y consta de 2 paredes fijas, B y B^1, dos móviles, A y A^1, una base y un pistón, C, sobre el cual se ejerce la presión; Fig. 7. Un termopar de hierro-

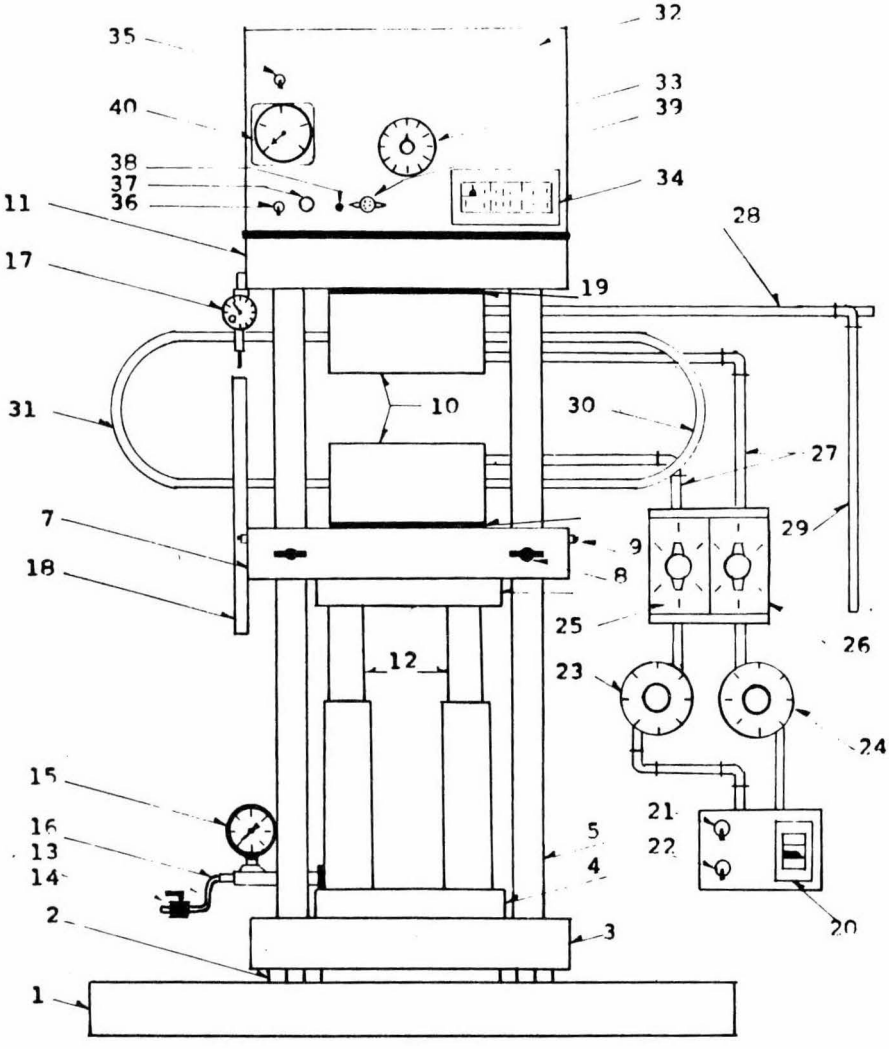


Figura 6. Diagrama de la prensa de moldeo empleada en el presente trabajo.

DESCRIPCION DE LA FIGURA 6

1. Mesa de la prensa.
2. Tornillos exagonales con fondo de gota.
3. Placa de sustentación inferior.
4. Placa de aumento.
5. Barras guías.
6. Placas para aumentar el área de contacto.
7. Placas de sustentación móvil.
8. Tornillos de mariposa para fijar la placa a las barras.
9. Graseras (para mantener a las chumaceras lubricadas).
10. Platinas superior e inferior.
11. Placas de sustentación superior.
12. Pistón.
13. Manguera del aceite.
14. Válvula.
15. Manómetro.
16. Conector para manómetro con reducción para acoplar el tranductor.
17. Micrometro de carátula.
18. Barra extensión del micrometro a la placa móvil.

19. Placa aislante (para platina y placa superior, platina y placa - móvil).
20. Switch Platina inferior.
21. Switch Platina superior.
22. Switch Platina inferior.
23. Variac Platina inferior.
24. Variac Platina superior.
25. Reloj eléctrico platina inferior.
26. Reloj eléctrico platina superior.
27. Tubería conduit para cables de electricidad platina superior e inferior y Tablero.
28. Tubería de entrada de agua o aire para enfriar.
29. Tubería de salida del agua.
30. Manguera que conecta a la tubería de la entrada de agua. Aire para enfriar a la platina inferior.
31. Manguera que conecta a la tubería de la salida.
32. Tablero de control.
33. Selector de canales.
34. Indicador de temperatura.
35. Switch (para la corriente del voltímetro).
36. Switch para amplificador.
37. Fusible.
38. Piloto.
39. Enchufe para transductor de presión.
40. Voltímetro de carátula.

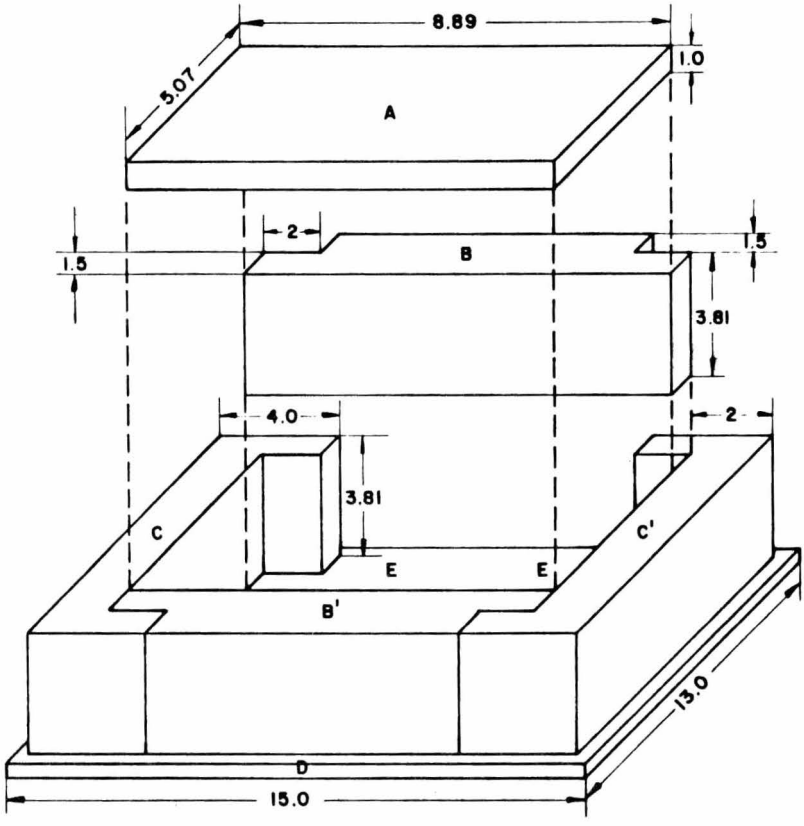


Figura 7. Molde para la preparación de juntas adhesivas a altas presiones. A y A' paredes fijas. B y B' paredes móviles. C pistón.

constantan se adapta al molde para controlar la temperatura de las - - muestras sometidas a la operación de moldeo.

4.5 Preparación de Juntas Adhesivas.

Las juntas adhesivas se preparan en el molde de alta pre - sión. Las superficies internas del molde se limpian perfectamente y se les aplica el agente desmoldante (QV 10 Araldite). Se colocan 6 - piezas de aluminio en el molde con la superficie tratada hacia arriba. Una lámina de aluminio recubierto con agente desmoldante se coloca - entre los adherentes de tal manera que queden 3 piezas a cada lado de la lámina. Ocho barras de acero inoxidable recubiertas de papel alu - minio previamente tratado con agente desmoldante se colocan sobre los escalones de las piezas de aluminio, Fig. 8. La altura de las barras - de acero sirve para controlar el espesor de la capa adhesiva así como la uniformidad en el espesor. El espesor de la capa adhesiva se puede aumentar por medio de láminas de aluminio que se coloca sobre las ba rras de acero. La misma cantidad de adhesivo se vacía sobre la super ficie de las 6 piezas de aluminio. Otras 6 piezas de aluminio con la su perficie tratada hacia abajo, se colocan sobre el adhesivo con su respec tivo par en el molde. Finalmente, se coloca el pistón en posición y se procede a la operación de moldeo.

4.6 Técnica de Moldeo.

Tres ciclos de moldeo fueron experimentados para obser - var el efecto de esfuerzos residuales en la resistencia mecánica de las juntas adhesivas.

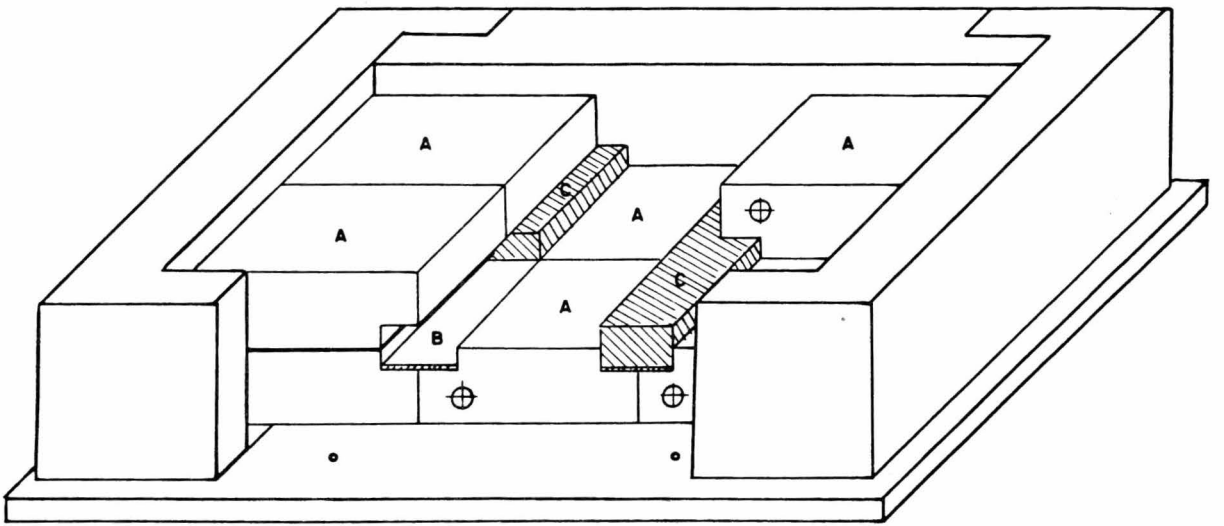


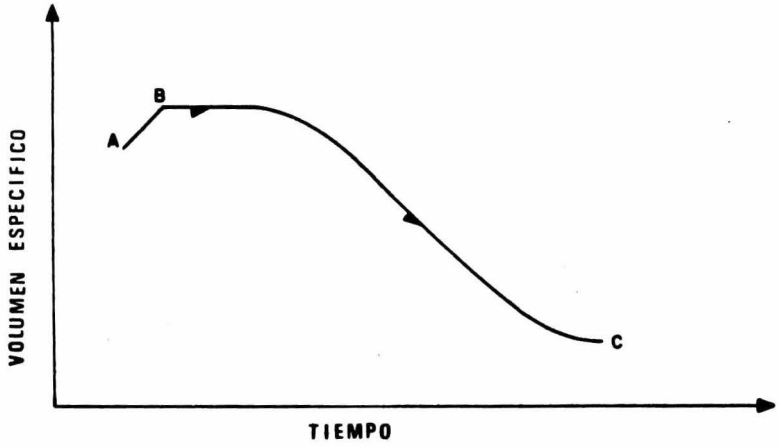
Figura 8. Detalle de preparación de las juntas en el molde de alta presión. A adherente. B lámina de aluminio. C barra de acero.

Ciclo I. El molde con las muestras en su interior se coloca en una - prensa de moldeo, Fig. 6, y se calienta a 60° C para incrementar la - velocidad del curado y bajo una presión de contacto mínima de 5 Kg/- cm^2, punto A, Fig. 9a. Se deja que cure la resina durante 12 horas en estas condiciones, línea AB, con lo cual se asegura la solidifica - ción total del adhesivo, punto B.

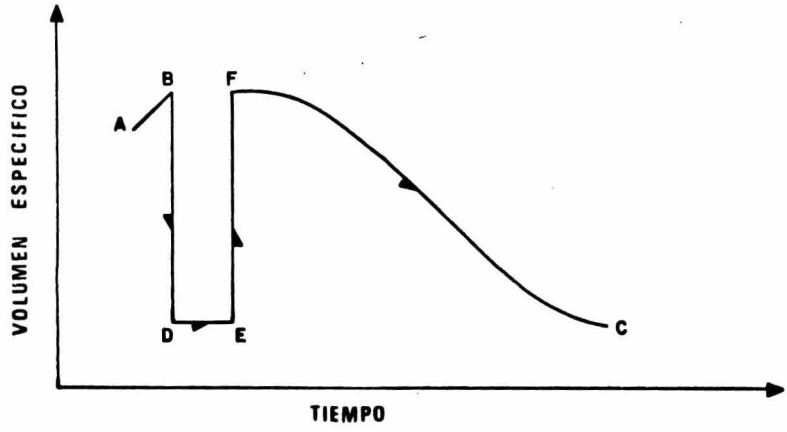
Ciclo II. El Molde con las muestras en su interior se coloca en la - prensa a una temperatura de 60° C, punto A, Fig. 9b. Se aplica sobre las muestras una presión de 360 Kg/cm^2 para asegurar un contacto - máximo entre adhesivo y adherente, línea AC, se mantienen estas condiciones por un lapso de 30 minutos, línea CD, y a continuación se reduce la presión aplicada a 5 Kg/cm^2, línea DE. Finalmente, se deja - curar la resina durante un lapso de 12 horas para asegurar su solidificación antes de extraer las muestras del molde, línea EB.

Ciclo III. El molde con las muestras en su interior se coloca en la - prensa a una temperatura de 60° C, punto A, Fig. 10. Se aplica una - presión de 360 Kg/cm^2 para asegurar un contacto máximo y teniendo - en cuenta que bajo esta presión el volúmen específico del líquido es - igual al del sólido a presión atmosférica, línea AC. Se mantienen estas condiciones por 30 minutos y a continuación se reduce la presión - de tal manera que no existe cambio en el volúmen específico de la resina conforme esta se va curando, línea CB, hasta llegar al punto B a - condiciones ambientales.

Una vez preparadas las juntas adhesivas se extraen del -



(A)



(B)

Figura 9. Diagramas, Ve vs θ, para adhesivos termofijos.

a) Ciclo I. b) Ciclo II.

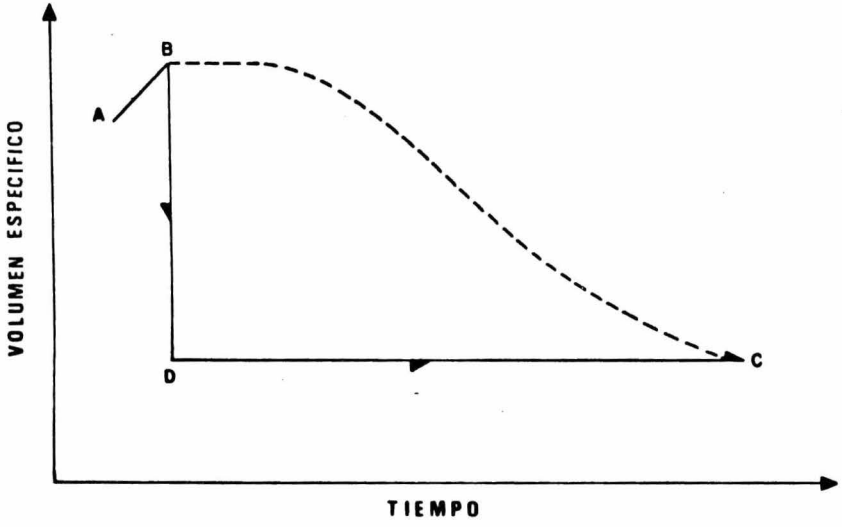


Figura 10. Diagrama, Ve vs Θ , para adhesivos termofijos.

Ciclo III.

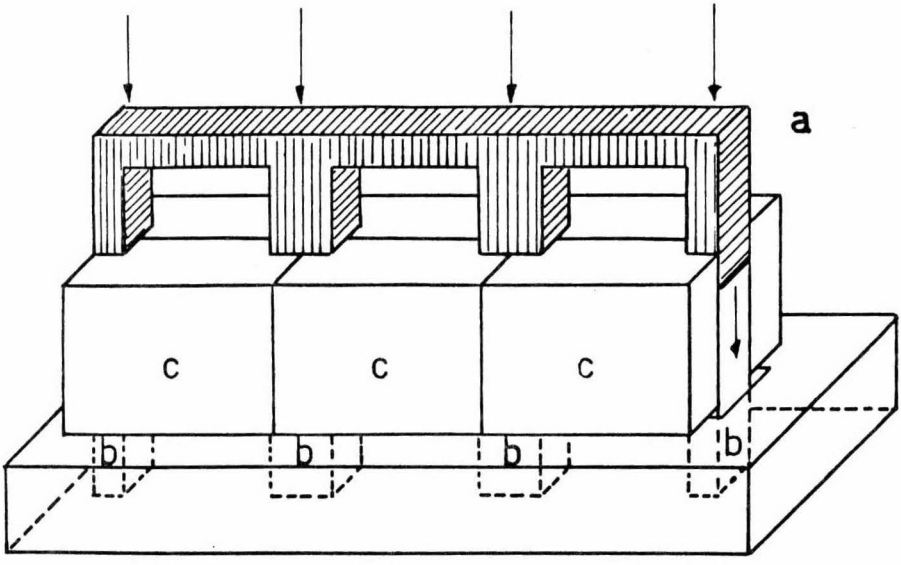


Figura 11. Diagrama que muestra la técnica de extracción de las barras de acero que controlan el espesor de la capa - adhesiva. a. Implemento de extracción por presión. b. barras de acero. c. adherente.

molde cuidadosamente sacando primero las paredes removibles del - molde con la ayuda de dos tornillos de acero que se atornillan en la base del molde y que empujan hacia fuera dichas paredes.

Las barras de acero que se encuentran en las juntas adhesivas se extraen de acuerdo a la Fig.11. Esta operación debe hacerse con mucho cuidado para no dañar la junta adhesiva. Todas las muestras fueron sometidas a un período de postcurado de 10 minutos a una temperatura de 100° C.

4.7 Pruebas Mecánicas.

La resistencia mecánica de la junta adhesiva se midió bajo la prueba de clivaje, norma ASTM D1062-51, con la ayuda de una - máquina universal de pruebas (Baldwin Tate Emery Testing Machine, Baldwin-Lima Hamilton Corp., Type Universal). La velocidad de deformación utilizada fué de 9.4 mm/min para todas las muestras. - Las mordazas fueron diseñadas especialmente para adaptarse a la -- geometría de la junta, Fig. 12, y de acuerdo con la norma mencionada.

Cada valor del esfuerzo a la ruptura es el promedio de -- por lo menos cuatro determinaciones.

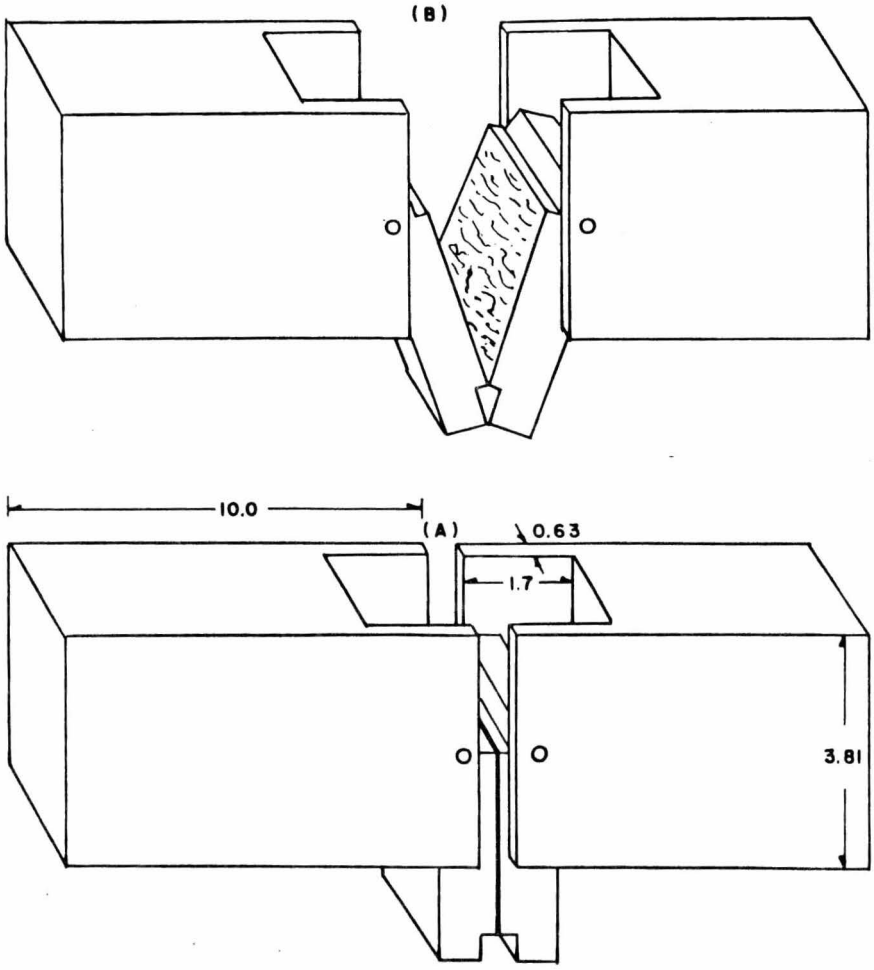


Figura 12. Diseño de las mordazas para la prueba mecánica de clivaje.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Pruebas Preliminares.

5.1.1 Caracterización de Materiales. De acuerdo con el análisis - efectuado en la celda de análisis térmico (Differential Scanning - - - Calorimeter, modelo 990, Dupont Instruments), se observó que cua - tro horas después de haber mezclado la resina epóxi con el endurecedor a una temperatura de 25° C ésta se encontraba a 60° C, la resina endureció en un lapso de 10 minutos. En la Fig. 13, se observa el - efecto de la reacción exotérmica de curado, la temperatura de la - - muestra ascendió a 73.65° C, indicando claramente la etapa del gelado. También se determinó que la resina requiere un período mínimo de postcurado de 10 días ya que antes de este lapso se observan picos exotérmicos como se muestra en una gráfica ΔT vs T, Fig. 14, indicativos de reacción química, ya que la mezcla no contiene volátiles.

En el análisis dilatométrico efectuado en la celda TMA - (Thermo Mechanical Analyzer) a una temperatura de 60° C, se observó una contracción volumétrica del adhesivo de 4.36% correspondiente a la solidificación del material, Fig. 15.

En la caracterización de la superficie del adherente efec - tuado por microscopía óptica, se observó con mayor claridad la mor-

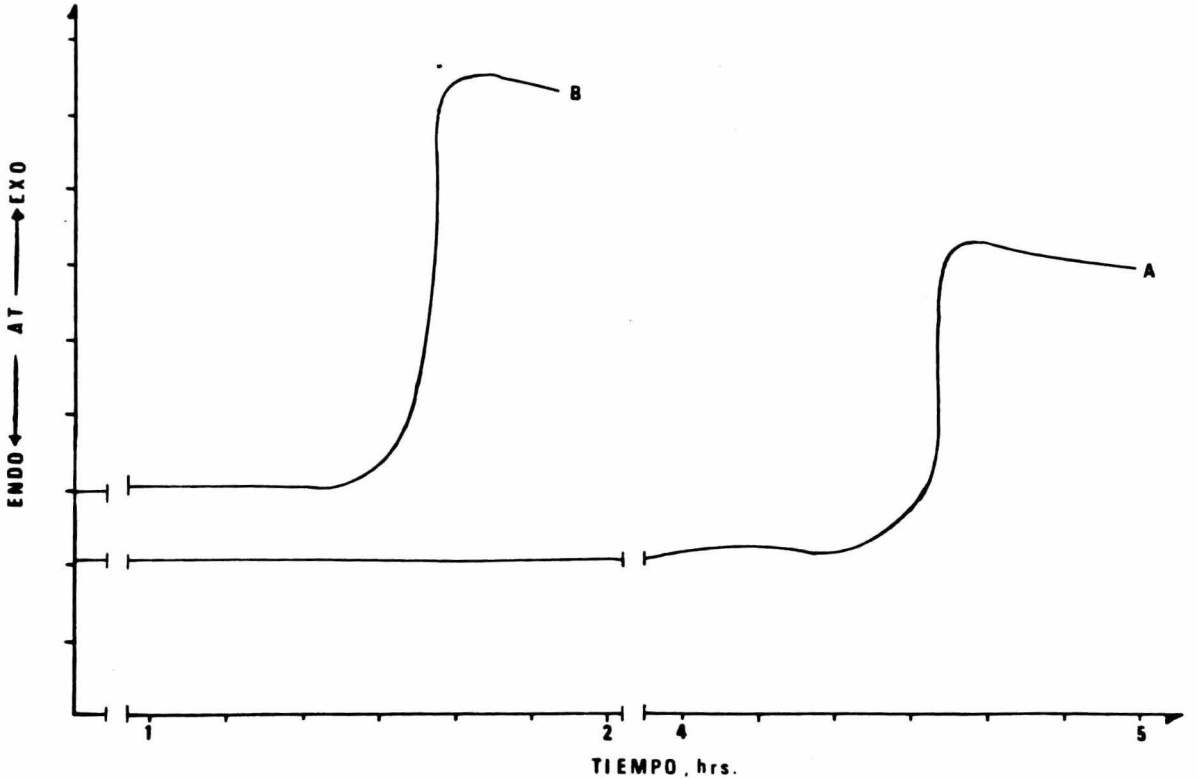


Figura 13. Gráfica ΔT vs θ de adhesivo epóxico obtenida por calorimetría diferencial para la determinación de tiempos de curado. A. a 25° C y B. a 60°C.

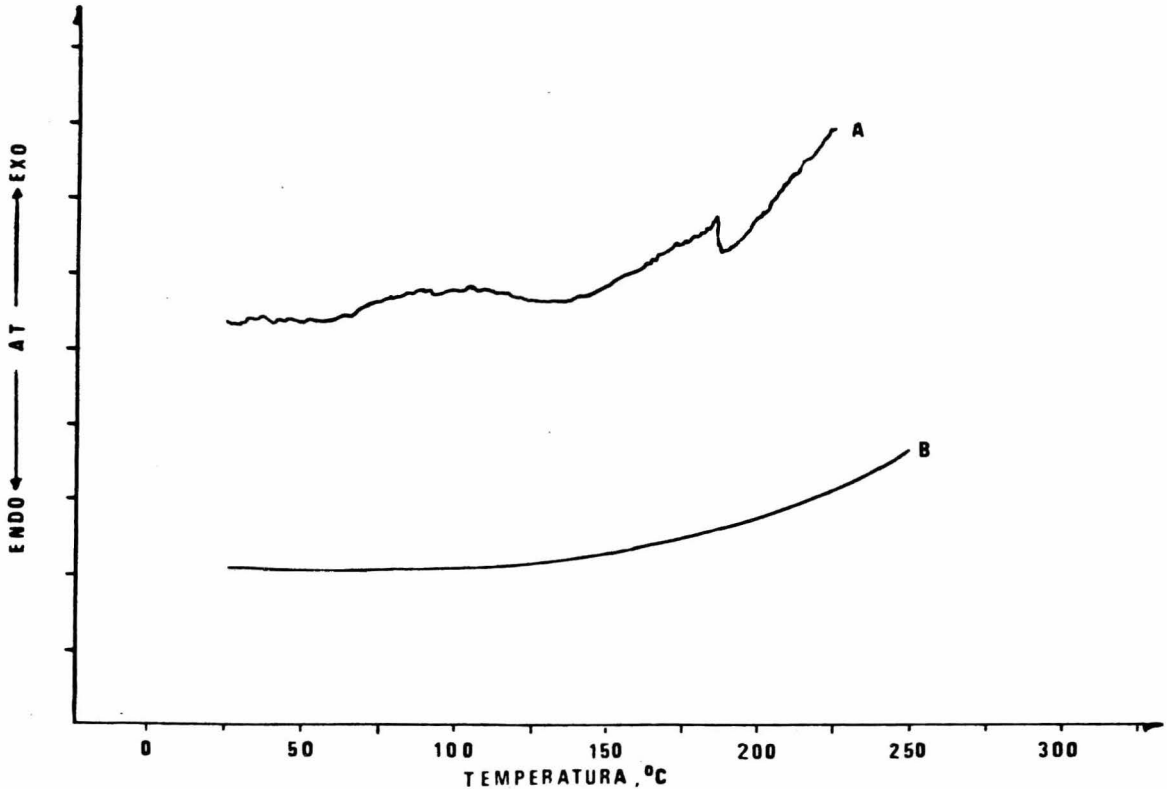


Figura 14. Gráfica ΔT vs T de adhesivo epóxico obtenida por calorimetría diferencial para la determinación de tiempos de curado. A. Después de 24 horas de endurecimiento. B. Después de 10 días de endurecimiento.

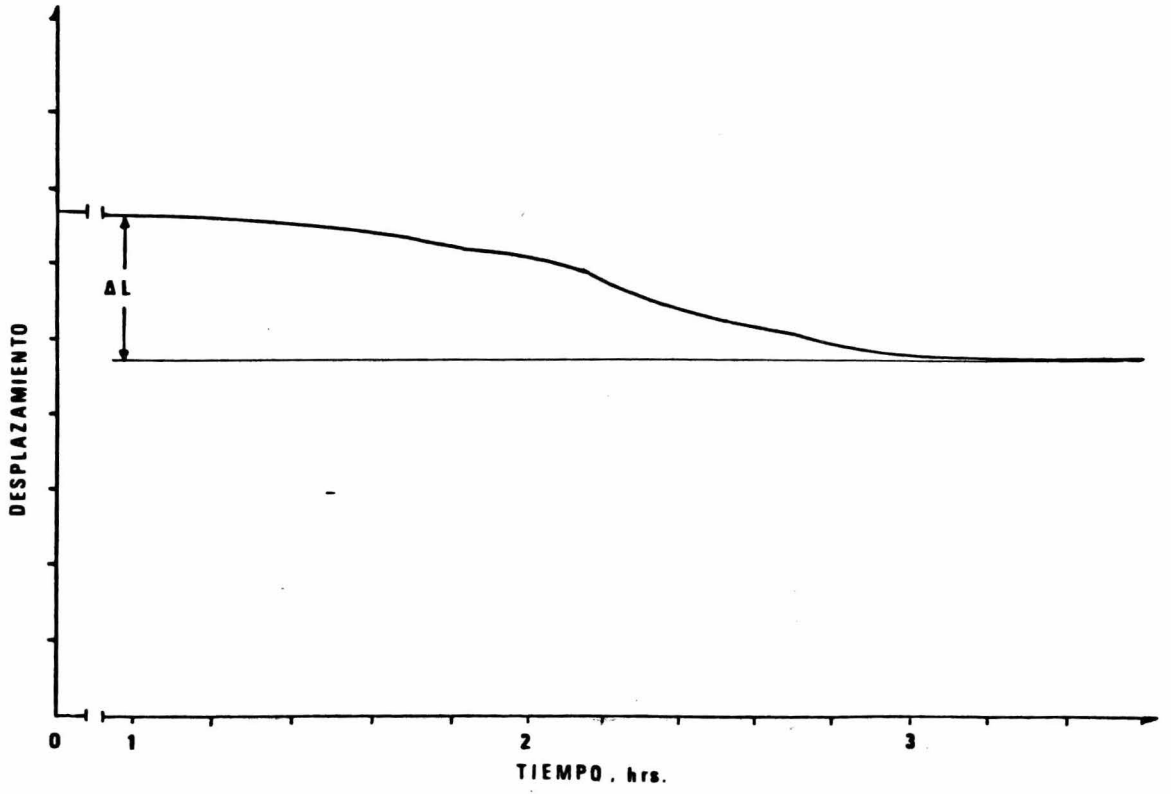


Figura 15. Gráfica ΔL vs Θ de adhesivo epóxico obtenida por análisis Termomecánico para la determinación de grado de contracción.

fología de la superficie del adherente a diferentes grados de pulido -- con y sin tratamiento químico, Fig. 16. En la figura se observa una rugosidad notable para la muestra lijada con polvo de SiC malla 180 y a medida que aumenta el número de malla la rugosidad disminuye correspondientemente hasta que prácticamente desaparece al pulirla con suspensión de CeO.

5.1.2. Tipo de Resina. Para observar la dependencia de la resistencia al clivaje con el tipo de resina epóxica, se efectuaron pruebas preliminares con 2 tipos diferentes de resinas, Araldite AW 106 (con cargas) y Araldite 6020 (sin cargas). Todas las muestras fueron sometidas al Ciclo I de moldeo, con un espesor constante de la capa adhesiva de 0.250 $\pm$ 0.025 mm, la superficie del adherente a un pulido final con suspensión de CeO y con subsecuente tratamiento químico. En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos. Se observó en la resina AW106 una mayor resistencia al clivaje en comparación con la - - 6020 y un 80% de falla adhesiva en la primera por un 96% en la resina 6020. Las características observadas en la resina AW106 en comparación con las de la resina 6020, mayor fuerza de adhesión y menor - fragilidad del adhesivo, la hicieron más apropiada para los objetivos fijados.

5.2 Efecto del Tratamiento de la Superficie.

Para la realización de esta prueba las muestras fueron sometidas a dos diferentes grados de pulido. En las primeras muestras la superficie se lijó con polvo de SiC malla 180, produciendo una nota

TABLA I.

Resistencia al clivaje de juntas adhesivas con resinas epóxicas Araldite AW106 y 6020

Resina	Espesor, mm.	Promedio	Resistencia al clivaje, kg/cm.	Promedio
AW 106	0.255		75.0	
	0.240		51.0	
	0.270	0.248	57.0	63.2
	0.245		72.0	
	0.230		61.0	
6020	0.270		59.0	
	0.270		39.0	
	0.255	0.256	39.0	45.2
	0.245		42.0	
	0.250		47.0	

ble rugosidad en su superficie como se observa en la Fig. 16. En las muestras restantes la superficie del aluminio se pulió con suspensión de CeO reduciendo su superficie a un mínimo de rugosidad, Fig. 16. En ambos casos se trataron las superficies químicamente. El moldeo se efectuó de acuerdo al Ciclo I y dando un espesor constante de la capa adhesiva de 0.250 $\pm$ 0.025 mm. Los resultados, Tabla 2, demuestran que independientemente del grado de pulido de la superficie del adherente, el efecto del tratamiento químico resulta en una mayor resistencia mecánica de la junta, la resistencia aumenta en un 83% para muestras pulidas con CeO y en un 7% para los lijados con SiC malla 180. También se observó que entre más rugosa es la superficie mayor es la resistencia al clivaje. En las juntas en las que la superficie del adherente se pulió con suspensión de CeO pero sin recibir tratamiento químico, se observó un 99% de falla adhesiva en comparación con las anteriores en la que se observó un 80% de falla adhesiva. Además, las primeras mostraron muy baja resistencia al clivaje, 34.5 Kg/cm, en relación a las demás, 63.2, 82.5 y 88.2 Kg/cm. El tratamiento químico con solución crómica produce una rugosidad a nivel microscópico en la superficie del aluminio, [5] lo que hace a la junta más resistente a la prueba del clivaje. En el caso de superficies rugosas el efecto del tratamiento químico es menor debido a que la microrugosidad producida por la solución crómica es muy pequeña en comparación a la existente. Los resultados obtenidos están de acuerdo con la explicación anterior ya que en las superficies lijadas

TABLA II.

Efecto del tratamiento de la superficie del adherente en la resistencia de la junta.

Resina	Espesor, mm.	Promedio	Resistencia al clivaje, kg/cm.	Promedio	Tratamiento de la superficie
AW106	0.235		43.0		Pulido con suspensión de CeO, sin tratamiento químico.
	0.245		37.0		
	0.240	0.236	32.0	34.5	
	0.225		26.0		
AW106	0.255		75.0		Pulido con suspensión de CeO, con tratamiento químico.
	0.240		51.0		
	0.270	0.248	57.0	63.2	
	0.245		72.0		
	0.230		61.0		
AW106	0.270		84.0		Lijado con SiC No. 180. Sin tratamiento químico.
	0.275		80.0		
	0.280	0.272	94.0	82.5	
	0.265		72.0		
AW106	0.260		80.0		Lijado con SiC No. 180. Sin tratamiento químico.
	0.265		96.0		
	0.270	0.258	86.0	88.2	
	0.250		102.0		
	0.245		77.0		

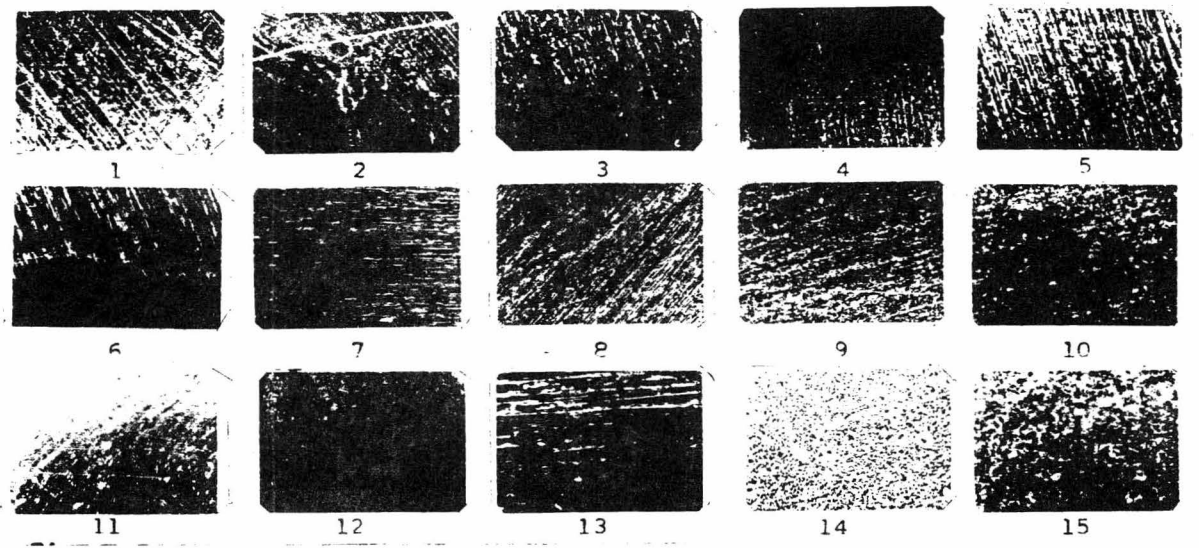


Figura 16. Fotografías de superficies de aluminio a diferentes grados de pulido. 1. Como se recibió. 2. Como se recibió y con tratamiento químico (T.Q.). 3. Lijada con SiC No. 180. 4. Lijada con SiC No. 180 y T.Q. 5. Lijada con SiC No. 320. 6. Lijada con SiC No. 320 y T.Q. 7. Lijada con SiC No. 400. 8. Lijada con SiC No. 400 y T.Q. 9. Lijada con SiC No. 600. 10. Lijada con SiC No. 600 y T.Q. 11. Pulida - con CeO. 12. Pulida con CeO y T.Q. (Las fotografías, 1 a 12, fueron tomadas a - 104 aumentos). 13. Lijada con SiC No. 400 y T.Q. 14. Lijada con SiC No. 600 y T.Q. 15. Pulida con CeO y T.Q. (Las fotografías, 13 a 15, fueron tomadas a 560 aumentos).

con polvo de SiC malla 180, la diferencia en resistencia al clivaje entre superficies con y sin tratamiento químico es pequeño. En cambio, la diferencia de resistencias al clivaje en muestras con superficies pulidas en CeO es muy marcado, ya que la rugosidad producida por la solución crómica es bastante significativa en comparación con la de la superficie casi lisa de la muestra pulida con CeO que no ha sido sometida a tratamiento químico.

El efecto de la rugosidad en la resistencia de la junta se podría explicar de la siguiente manera: a) una superficie pulida tiene un área real menor que una rugosa, lo que implica una fuerza mayor de ruptura de la junta, b) los picos de las asperezas en superficies rugosas pueden impedir la propagación de fisuras en la interfase. Además el tratamiento químico con solución crómica produce una oxidación completa de la superficie del aluminio por lo que aumenta la energía de superficie, lo cual implica una mayor atracción entre adhesivo y la superficie del adherente, aumentando el nivel de adhesión específica.

El efecto del tratamiento de la superficie en la resistencia de juntas adhesivas (aluminio-epóxi-aluminio) fué estudiado por C.W. Jennings [5] encontrándose bastante similaridad en la conducta observada por Jennings y la presente.

5.3 Efecto de la Técnica de Moldeo en la Resistencia de la Junta Adhesiva.

Los resultados obtenidos en los tres ciclos de moldeo con

diferentes espesores de capa adhesiva mostrados en las tablas 3, 4 y 5, se llevaron a una gráfica, Fig. 17, para observar de manera más clara el efecto de a) el espesor de la capa adhesiva en cada ciclo y b) el efecto de cada ciclo de moldeo en la resistencia de la junta adhesiva. Todas las muestras utilizadas en esta prueba fueron pulidas con suspensión de CeO, y tratadas químicamente con solución crómica.

En los Ciclos I y II se observa una marcada disminución de la resistencia de la junta adhesiva a medida que el espesor de la capa adhesiva ahumenta, mientras que en el Ciclo III la resistencia de la junta es independiente del espesor en el rango medido. La conducta observada en los Ciclos I y II concuerda con la observada por varios investigadores [2,4,8,10] tanto para el sistema aluminio-epóxi-aluminio como para otro sistemas adhesivos.

Por otra parte, existe una diferencia notable en el efecto de cada uno de los ciclos de moldeo en la resistencia de la junta adhesiva. En la gráfica, Fig. 17, se observa que la resistencia al clivaje aumenta en aproximadamente un 50% al forzar las muestras a un contacto óptimo entre adhesivo y adherente, Ciclo II. El incremento en resistencia al clivaje en muestras sometidas a Ciclo II se mantiene constante en relación a las sometidas a Ciclo I a lo largo de los diferentes espesores de capa. Esta diferencia se debe a que el Ciclo II produce un mejor mojado de la superficie del adherente por la resina y por consiguiente se aumenta el área de contacto y se disminuye el número de espacios vacíos. Estos espacios vacíos constituyen puntos

TABLA III.

Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo I.

Resina	Espesor, mm.	Promedio	Resistencia al clivaje, Kg/cm.	Promedio
AW106	0.140		71.0	
	0.150		76.0	
	0.155	0.150	82.0	72.0
	0.155		59.0	
AW106	0.200		62.0	
	0.205	0.202	67.0	64.5
AW106	0.230		61.0	
	0.240		51.0	
	0.245	0.248	72.0	63.2
	0.255		75.0	
	0.270		57.0	
AW106	0.385		66.0	
	0.400		56.0	
	0.416	0.408	74.0	59.5
	0.430		42.0	
AW106	0.705		23.0	
	0.710		35.0	
	0.715	0.716	47.0	33.0
	0.735		27.0	
AW106	1.010		33.0	
	1.015	1.016	37.0	32.0
	1.025		26.0	

TABLA IV.

Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo II.

Resina	Espesor, mm.	Promedio	Resistencia al clivaje, kg/cm.	Promedio
AW106	0.115		90.0	
	0.130	0.128	116.0	101.3
	0.140		98.0	
AW106	0.245		86.0	
AW106	0.365		70.0	
	0.375		58.0	
	0.375	0.386	72.0	80.0
	0.395		84.0	
	0.410		108.0	
	0.620		35.0	
AW106	0.685		59.0	
	0.695	0.696	72.0	61.3
	0.710		53.0	
AW106	1.150		62.0	
	1.160		36.0	
	1.175	1.161	47.0	49.3
	1.175		50.0	

TABLA V.

Resistencia al clivaje de juntas adhesivas sometidas a Ciclo III.

Resina	Espesor, mm.	Promedio	Resistencia al clivaje, kg/cm.	Promedio
AW106	0.090		110.0	
	0.105		80.0	
	0.155	0.142	105.0	94.6
	0.160		107.0	
	0.200		71.0	
AW106	0.425		106.0	
AW106	0.515		135.0	
	0.540		140.0	
	0.595	0.574	86.0	110. 0
	0.606		113.0	
	0.615		112.0	
AW106	0.905		101.0	
	0.945		94.0	
	0.955		128.0	
	0.970	0.969	126.0	115.0
	1.015		129.0	
	1.025		126.0	

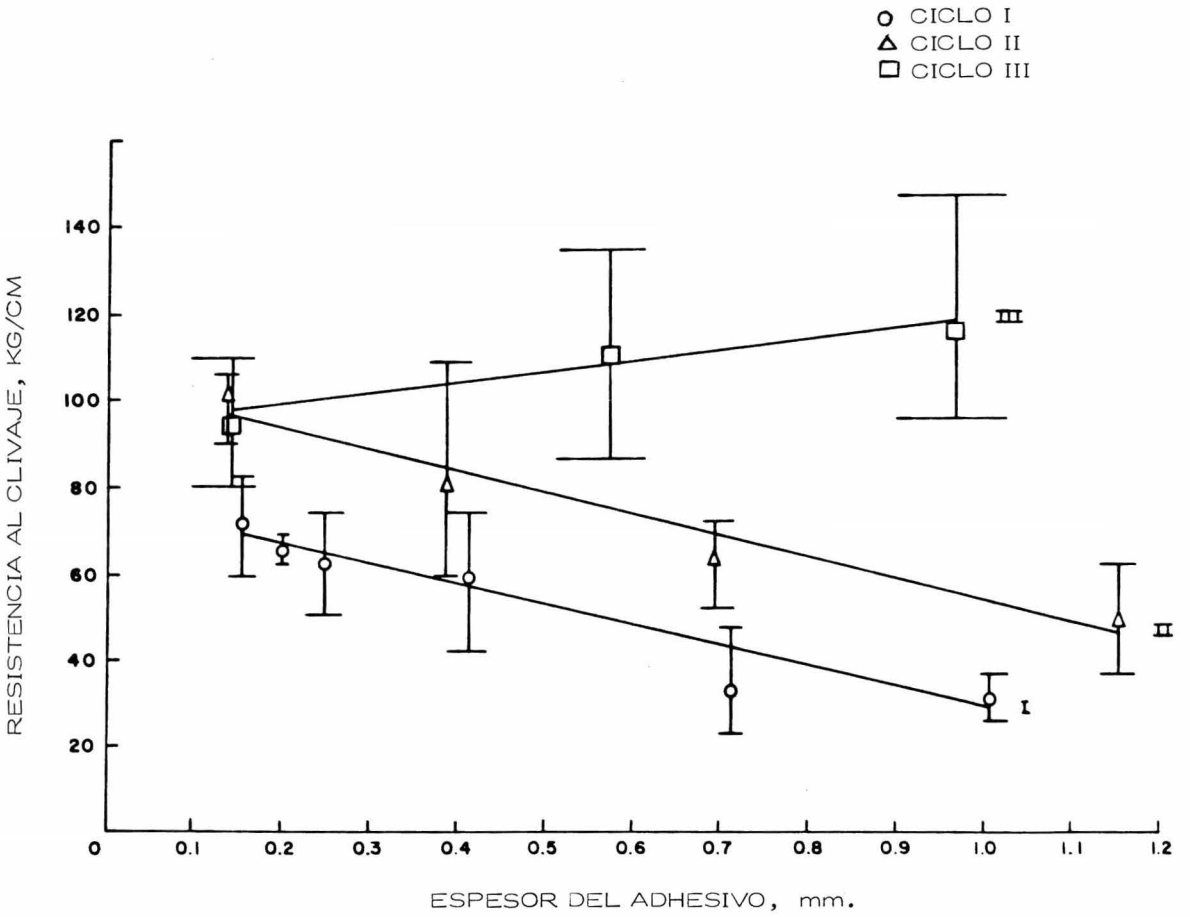


Figura 17. Efecto de la técnica de moldeo en la resistencia mecánica de juntas a diferentes espesores de la capa adhesiva.

de concentración de esfuerzos que originan el inicio prematuro de las fisuras, disminuyendo por consiguiente la resistencia de la junta. Los especímenes sometidos al Ciclo III muestran una notable diferencia en resistencia al clivaje con respecto a las sometidas a los Ciclos I y II, esta diferencia se acentúa a medida que el espesor de la capa adhesiva aumenta. La conducta en la resistencia al clivaje en las muestras sometidas a Ciclo III es debido tanto a la eliminación de esfuerzos residuales que generalmente se producen por los cambios de volúmen al contraerse la resina durante el curado, como a la eliminación de espacios vacíos que pudieran conducir a concentración de esfuerzos. El aumento de la diferencia en resistencia al clivaje del Ciclo III con respecto a los Ciclos I y II a medida que aumenta el espesor de la capa adhesiva se debe a que tanto en el Ciclo I como en el II el estado de esfuerzos debido a la contracción del adhesivo en la etapa de curado y la probabilidad de encontrar defectos en el adhesivo son proporcionales al aumento del espesor, esto hace que la resistencia mecánica de la junta disminuye en las muestras sometidas a los Ciclos I y II y sea independiente en las muestras sometidas a Ciclo III, acentuándose así la diferencia a medida que el espesor aumenta.

Las técnicas de moldeo utilizadas en el presente trabajo se basaron en las propuestas y experimentadas por Vera[4] (ver capítulo III, sección 3.1). El principio fundamental que sirvió para el desarrollo de las técnicas de moldeo utilizadas en ambos trabajos es el mismo y los resultados obtenidos en este estudio concuerdan con los

reportados por Vera. Esto indica la generalidad de la técnica empleada para eliminar esfuerzos residuales y optimizar el área de contacto interfasial (Ciclo III en el presente estudio y ciclo isométrico en Fig. 2), ya que dicha técnica ha sido experimentada tanto para adhesivos - termofijos como para adhesivos termoplásticos amorfos.

El hecho de que la técnica empleada involucra que el proceso de solidificación de adhesivo se realice en un sistema cerrado, - implica la exclusión de los adhesivos comerciales que solidifican por - evaporación del solvente que contienen y que requieren para mantenerse en forma líquida. Sin embargo, la mayoría de estos adhesivos - - caen en la categoría de los termoplásticos o elastómeros que funden a temperaturas relativamente bajas (80 - 180° C) lo que indica que estos polímeros pueden ser aplicados utilizando la técnica de altas presiones.

VI. SUMARIO Y CONCLUSIONES

Se ha investigado el efecto de altas presiones de moldeo en la resistencia al clivaje de juntas adhesivas de aluminio-epoxi- - aluminio. El objetivo del presente trabajo es demostrar que dicha - técnica produce un notable incremento en la resistencia mecánica - de juntas adhesivas y por consiguiente la generalidad del principio - fundamental en que se basó el desarrollo de dicha técnica. Se dise-- ñaron dos ciclos de moldeo para estudiar: a) el efecto del área de -- contacto real en la interface adhesivo-adherente (Ciclo II) y b) el - - efecto combinado de optimizar el área de contacto real y eliminar -- esfuerzos residuales en el adhesivo (Ciclo III), y considerando en ambos el efecto del espesor de la capa del adhesivo.

La disminución al mínimo de los esfuerzos interfasiales - producidos por contracción diferencial del adhesivo y adherente y la - formación de defectos o fallas interfasiales se logró mediante un procedimiento especial de moldeo (Ciclo III) diseñado de tal manera que - el contacto interfasial logrado entre adhesivo y adherente fué óptimo al mismo tiempo que se disminuyeron al mínimo los cambios de volumen generados durante la solidificación del adhesivo. Esto se logró apli-- cando una presión de 360 kg/cm^2 para asegurar un contacto máximo -

entre adhesivo y adherente, teniendo en cuenta que bajo esta presión el volúmen específico del adhesivo líquido es igual al del sólido a -- presión atmosférica, y reduciendo la presión de tal manera que no - se produzcan cambios en el volúmen específico de la resina conforme esta se va curando. Mediante la aplicación de ésta técnica de moldeo (Ciclo III) se logra una optimización en las propiedades mecánicas de juntas adhesivas (43% a espesores de capa adhesiva de 0.1 mm. hasta 290% a espesores de 1 mm.)

El efecto del espesor de la capa adhesiva se estableció - sometiendo muestras con diferentes espesores de capa a tres ciclos de moldeo. De acuerdo con los resultados obtenidos se encontró que la resistencia de la junta disminuye al aumentar el espesor de la capa adhesiva, pero al eliminar los esfuerzos residuales, producidos - por contracción diferencial entre adhesivo y adherente y por la pre-- sencia de espacios vacíos (Ciclo III), la resistencia de la junta es independiente del espesor de la capa adhesiva, por lo tanto, el efecto - del espesor de la capa adhesiva en la resistencia de la junta depende de la distribución de esfuerzos residuales y defectos estructurales -- en la capa adhesiva.

El efecto del tratamiento de la superficie del adherente - también fué investigado, se demostró que el aumento del esfuerzo a - la ruptura en función de la rugosidad de la superficie del adherente, es decir, que el aumentar el área de contacto real, el esfuerzo a la ruptura de la junta adhesiva se incrementa (Un 140% de aumento se -

observó en las lijadas con SiC malla 180 con respecto a las pulidas -- con CeO). También se demostró que, independientemente del grado de pulido de la superficie del adherente, las muestras sometidas a tratamiento químico con solución crómica aumentan las propiedades mecánicas de la junta adhesiva (83% de aumento entre las pulidas a CeO y 7% entre las lijadas con SiC malla 180). El incremento de área y adhesión específica producido por el tratamiento químico resulta en una mayor - resistencia mecánica de la junta adhesiva.

Este trabajo demuestra que existe una correlación entre el método de preparación de la junta adhesiva y su resistencia mecánica, ya que el aumentar el área de contacto y al reducir los defectos estructurales aumenta la resistencia (Ciclo II). Al minimizar esfuerzos residuales también aumenta la resistencia, de tal manera que el control -- de ambos efectos resulta en una junta de propiedades mecánicas óptimas (Ciclo III).

Un estudio realizado sobre el tratamiento de la superficie - en un sistema aluminio-epoxi-aluminio [5] y otro en el que se utilizaron técnicas similares de moldeo en un sistema vidrio-poliestireno-vidrio[4] reportaron resultados similares a los obtenidos en el presente trabajo. De acuerdo a estas comparaciones se concluye que la técnica empleada para optimizar las propiedades mecánicas de juntas adhesivas se puede aplicar a otros sistemas adhesivos, y ello demuestra la generalidad - - del principio científico empleado en el desarrollo de dicha técnica.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Irving Skeist, HANDBOOK OF ADHESIVES, Reinhold Pub. Corp., New York, 1962.

2. C. V. Cagle, ADHESIVE BONDING, TECHNIQUES AND - - APPLICATIONS, Mc Graw Hill, New York, 1968.

3. J. Shields, HANDBOOK OF ADHESIVES, Butterworths, London, 1970.

4. Ricardo Vera, The Effects of High Contact Pressures and - - Temperatures on the Adhesion of Amorphous Polystyrene to - - Borosilicate Glass, Tesis de Maestría, Universidad de Case - - Western Reserve, Cleveland Ohio, 1972.

5. C. W. Jennings, Surface Roughness and Bond Strength of - - Adhesives, Journal of Adhesion, Vol. 4 (1), p. 25-38, 1972.

6. Parker and Taylor, ADHESION AND ADHESIVES, Pergamon - Press, Oxford, 1966.

7. P. C. Verley, THE TECHNOLOGY OF ALUMINUM AND ITS - ALLOYS, Newnes - Butterworths, London 1970.

8. W. A. Dukes and R. W. Bryant, The Effect of Adhesive Thickness on Joint Strength, Journal of Adhesion, Vol. 1, p. 48, 1969.

9. G. Kraus and J. E. Manson, Adhesion of Polyethylene and - -

Polystyrene to Steel, Journal of Polymer Science, Vol. 6 (5), p. 625, 1950.

10. W. C. Wake, ADHESION, ed. D. D. Eley, Oxford, 1961.