

METODO DE DETERMINACION DE UNOS PARAMETROS REOLOGICOS SIMPLES DE UNA FORMULACION EPOXI PARA EL ESTUDIO DE LAS TENSIONES ORIGINADAS EN EL CURADO DE UNA CAPA DELGADA DE DICHA FORMULACION ADHERIDA A UN SUSTRATO RIGIDO. EXTENSION AL ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LOS CICLOS TERMICOS*

Luis Albajar Molera

Dr. Ingeniero de Caminos
Prof. Encargado del Curso de
Hormigón Armado de la E.T.S.I.C.C.P.M.

Director de Tesis:
Prof. Dr. José Antonio Torroja Cavanillas
Catedrático de Hormigón Armado y
Pretensado de la E.T.S.I.C.C.P.M.

679-11

Resumen

Hemos establecido un modelo reológico simplificado, que permite el cálculo de las tensiones entre una capa delgada de formulación y un sustrato (normalmente hormigón) al que se encuentra adherida durante el proceso de reticulación y a lo largo de los ciclos térmicos, siendo aplicable a sustratos de forma diferente. El modelo simplificado presenta el interés práctico de una experimentación sencilla, hecho importante a la hora de valorar formulaciones distintas para una aplicación concreta. Partiendo del modelo reológico real proponemos el modelo simplificado y valoramos su precisión previsible, para este tipo de procesos de tensiones. También planteamos la forma experimental de obtener los parámetros del modelo simplificado. Aplicando el método a casos reales valoramos su precisión en la práctica, que juzgamos aceptable.

**Tesis leída el 3 de diciembre de 1982 en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos de Madrid. Obtuvo la calificación de sobresaliente cum laude.*

1. Planteamiento del problema

Las formulaciones epoxi (morteros o adhesivos) se utilizan normalmente en la construcción, adheridas a un sustrato, frecuentemente hormigón. Tal es el caso de los pavimentos, reparaciones, encolado de elementos prefabricados con resina, impermeabilizaciones, etc.

La adherencia entre la formulación epoxi y material sustrato a lo largo de la superficie de contacto, hace que aparezcan tensiones de interacción en el cuerpo compuesto, que pueden ser importantes.

Las primeras tensiones de este tipo surgen como consecuencia de la retracción, que va ligada al proceso de reticulación de la formulación epoxi. En la práctica, la formulación, inicialmente una mezcla viscosa de resina epoxi, endurecedor y materia inerte, como harina de cuarzo y otros agregados, se coloca sobre la superficie preparada del sustrato, nada más realizada la mezcla.

A partir de allí el endurecedor reacciona químicamente con la resina, transformándose el conjunto de cadenas lineales (independientes) de ésta en una estructura tridimensional fuertemente reticulada. Este proceso de reticulación, a pesar de no implicar desprendimiento de productos secundarios, va acompañado de una disminución de volumen, además de una evolución de propiedades reológicas, desde un líquido viscoso a un sólido viscoelástico. La adherencia entre la formulación epoxi y el sustrato, que se desarrolla en la fase líquida de aquella, produce la coacción del sustrato durante el proceso de reticulación a la libre retracción de la formulación epoxi y aparece un proceso de tensiones, tensiones progresivamente más importantes a lo largo del tiempo cuanto mayor es la evolución de propiedades de la formulación desde un líquido a un sólido.

En la historia de una aplicación concreta, las tensiones debidas a la reticulación son las primeras cronológicamente. Las oscilaciones de temperatura son otra causa importante de tensiones entre ambos materiales, debido a la gran diferencia de coeficiente de dilatación térmica existente entre las formulaciones epoxi y el sustrato ($3,5 \times 10^{-5}$ frente a 10^{-5} 1/C° como promedio a la temperatura ambiente).

Tanto las tensiones debidas a la retracción de reticulación como las de origen térmico se producen en el cuerpo compuesto sin la acción

de fuerzas exteriores. Existen siempre y en muchas aplicaciones (pavimentos, reparaciones de hormigón, impermeabilizaciones, etc.), son las únicas acciones tensionales importantes; en cualquier caso constituyen siempre un estado inicial de tensiones. Otras acciones ambientales como la humedad, son menos significativas y más que causa, se pueden considerar condicionante del valor de las tensiones originadas en el curado y ciclos térmicos.

El objeto de nuestro estudio ha sido el de estos procesos de tensiones, originados sin la intervención de fuerzas exteriores, procesos que en principio cabe esperar sean importantes, pues se ha observado:

- a) Rotura del hormigón cerca de los extremos de la aplicación de la formulación epoxi, para algunas formulaciones (caso de ciertas juntas de calzada, determinadas reparaciones) sin actuación de fuerzas exteriores.
- b) En las roturas de probetas de hormigón encoladas con resina epoxi, la resistencia es del orden de la observada para la pieza íntegra, pero la rotura se inicia en el hormigón cerca del extremo de aplicación de la formulación epoxi, indicio de un debilitamiento originado previsiblemente por estas tensiones de interacción.

Hemos restringido inicialmente nuestro estudio, al caso de los procesos de tensiones que suceden en aplicaciones de las formulaciones en capa delgada.

Las aplicaciones en capa delgada son las más frecuentes (impermeabilizaciones, pavimentos, muchas reparaciones de hormigón, encolado de piezas prefabricadas, etc.). Además presentan tres aspectos específicos importantes:

- a) La exotermia de la reacción de reticulación no produce prácticamente elevación de temperatura en el interior de la capa de resina, la reticulación sucede a temperatura ambiente. Como consecuencia, la velocidad de reacción es menor claramente, que en el caso de capa gruesa y las tensiones al final del curado son exclusivamente las debidas a la contracción química, sin llevar superpuestas las de un enfriamiento, como sucede en el caso de capas gruesas.
- b) A efectos de los ciclos térmicos, el pequeño espesor de la capa de formulación hace que se pueda considerar una temperatura única dentro de ella y que su influencia en el proceso de transmisión de calor en el cuerpo compuesto, sea pequeña. Por esto, al menos en este estudio, admitiremos como válidos los métodos establecidos para obtener la evolución de los parámetros de las formulaciones epoxi relacionados con la transmisión de calor y concentraremos nuestra atención, de acuerdo con el apartado dos, en

los aspectos de las ecuaciones constitutivas que relacionan las historias de tensiones, deformaciones impuestas y temperaturas, como factores determinantes de las tensiones formulación-sustrato.

- c) Las propiedades de una formulación curada en capa delgada, son distintas (menor grado de reticulación) que en el caso de estar curada en espesor grueso, por la temperatura real a que se realiza el curado, debido a la exotermia de la reacción.

La gran concreción del tema de nuestro estudio, las tensiones entre la formulación y el sustrato que aparecen en el curado y en los ciclos térmicos, no excluye una notable complejidad.

De los trabajos anteriores sobre el tema se deduce que la variación de propiedades de las formulaciones epoxi con la temperatura es muy importante (1), cambio de propiedades que obviamente sucede también a lo largo del proceso de reticulación. Es esta evolución de propiedades reológicas a lo largo del proceso de tensiones, de la formulación epoxi, la causa principal de la complejidad del tema de estudio planteado y la razón de las dudas y limitaciones que nos presentan los trabajos anteriores sobre esta cuestión.

De forma necesariamente sintética, podemos resumir el estado de conocimiento del tema:

- a) No se plantea de forma explícita, en los trabajos anteriores, un modelo de comportamiento reológico de las formulaciones epoxi que incluya su doble aspecto de materiales con memoria (deformaciones de fluencia importantes) y de materiales de propiedades evolutivas con el tiempo (curado) o con la temperatura (ciclos térmicos).
- b) Como consecuencia de lo anterior, se proponen ensayos de cuerpos compuestos particulares (2), (3), para medir las tensiones producidas por la interacción formulación-sustrato en puntos concretos. El carecer de un modelo reológico impide extender el conocimiento de las tensiones a aplicaciones en que el sustrato tenga forma o naturaleza distinta a la del ensayo.

Esta restricción es particularmente importante pues no nos permite en ningún caso conocer las tensiones cerca de los extremos de la aplicación de la formulación epoxi, zona crítica a efectos de la posible fisuración del hormigón.

- c) Una clasificación de formulaciones con relación a las tensiones de interacción

formulación-sustrato, basada en las tensiones en un cuerpo compuesto concreto, puede producir errores importantes cuando la naturaleza o forma del sustrato difieran de la del ensayo.

- d) No se valora el hecho de ser las formulaciones epoxi, materiales con memoria. En los trabajos anteriores se miden tensiones en momentos aislados de la historia del curado y ciclos térmicos (final del primer calentamiento, final del enfriamiento, etc.), pero no la historia completa. Como consecuencia, el concepto de «retracción efectiva» (3) retracción que sucede con la formulación endurecida, responsable según Whitesides de las tensiones máximas formulación-sustrato, aparece mezclado con las tensiones de origen térmico. Tampoco se estudia la influencia del máximo relativo de tensiones, en el primer calentamiento (1), en las tensiones, en los enfriamientos posteriores. No se encuentra tampoco explicación satisfactoria al incremento de tensiones observado a temperatura ambiente, a lo largo de los primeros ciclos calentamiento-enfriamiento (3), atribuyéndolo a la «retracción efectiva» de forma confusa.

2. Método del modelo simplificado, como forma práctica de resolución

2.1. Análisis inicial del tipo de modelo de comportamiento y de la forma de los procesos tensionales.

La dificultad del estudio de los procesos de tensiones de interacción formulación-sustrato, objeto de nuestro trabajo, se centra en las propiedades reológicas evolutivas a lo largo del curado y ciclos térmicos de las formulaciones epoxi, aspecto en el que la aportación de los trabajos anteriores es claramente insuficiente.

Conocidas estas ecuaciones constitutivas, los medios actuales disponibles de cálculo del medio continuo (elementos finitos, por ejemplo), nos permiten el cálculo de la historia de tensiones.

En materiales con «memoria» como son las formulaciones epoxi, la propia historia de tensiones, en un proceso determinado, influye en las tensiones y deformaciones en un momento dado, en este aspecto nuestro estado de conocimiento inicial es muy deficiente, pues se limita a puntos aislados del conjunto del proceso.

Hemos tratado de mejorar nuestro conocimiento en estos dos temas: modelo reológico e historia de tensiones.

Con relación al modelo reológico partimos de los datos de ensayos de fluencia isoterma, a diferentes temperaturas, para formulaciones epoxi reticuladas (4), (5), de donde se deduce un comportamiento viscoelástico lineal (admite superposición) para el rango de tensiones y deformaciones impuestas de los procesos que queremos estudiar, es decir:

$$\epsilon(t) = \int_0^t f(t - \tau) d\sigma(\tau)$$

con

$$f(t) = J_0 + \sum J_i (1 - e^{-\lambda_i t}) + t/\eta_\infty$$

$$\lambda_i = G_i/\eta_i \quad J_i = 1/G_i \quad [1]$$

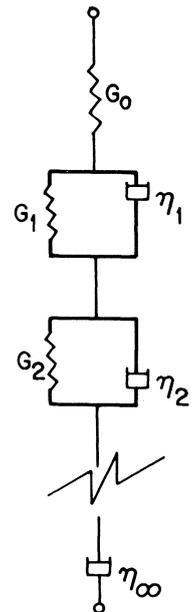


Fig. 1

La influencia fundamental de la temperatura T, es la variación de la viscosidad ηi de los elementos Kelvinianos del modelo lineal (fig. 1)

$$\eta_i = A_i e^{E_i/RT} \quad [2]$$

El admitir una energía de activación Ei diferente para cada elemento Kelviniano, supone una gran generalidad frente a los materiales «termorreológicamente simples» que suponen una energía de activación única E, generalidad necesaria si pretendemos un método apto para el estudio de formulaciones epoxi muy diferentes. Introduciendo la condición [2] en el modelo isoterma [1] deducimos el modelo para ciclos térmicos:

$$\epsilon(t) = \epsilon_0(t) + \int_0^t f(\tau, t) d\sigma(\tau)$$

$$f(\tau, t) = J_0 + \sum J_i (1 - e^{-\int_\tau^t \frac{G_i}{\eta_i(\vartheta)} d\vartheta}) + \int_\tau^t \frac{d\vartheta}{n_\infty(\vartheta)}$$

[3]

ε0(t) = retracción térmica

Modelo que conserva el carácter lineal, con relación a la historia de tensiones, pero con una función de fluencia $f(\tau, t)$ función de la historia de temperaturas. Denominaremos a este modelo, modelo lineal de propiedades variables o evolutivas (deformación funcional lineal de la historia de tensiones). Extenderemos este modelo al proceso de curado (con una expresión de $f(\tau, t)$, diferente) basados en la analogía de la evolución de propiedades dinámicas de las formulaciones epoxi a lo largo del curado y de los enfriamientos (7).

Para el conjunto del proceso:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0(t) + \int_0^t f(\tau, t) d\sigma(\tau), \quad [4]$$

$\varepsilon_0(t)$ = contracción térmica o retracción

ya que en el origen, las tensiones son cero.

Desde un punto de vista práctico, este modelo presenta el inconveniente de la determinación experimental de $f(\tau, t)$, que para un ciclo térmico concreto exige numerosos ensayos de fluencia para tiempos iniciales $\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$ diferentes.

Con relación a la historia de tensiones, hemos realizado una serie de ensayos destinados a tener un registro continuo de la evolución de las mismas a lo largo del curado y de los ciclos térmicos.

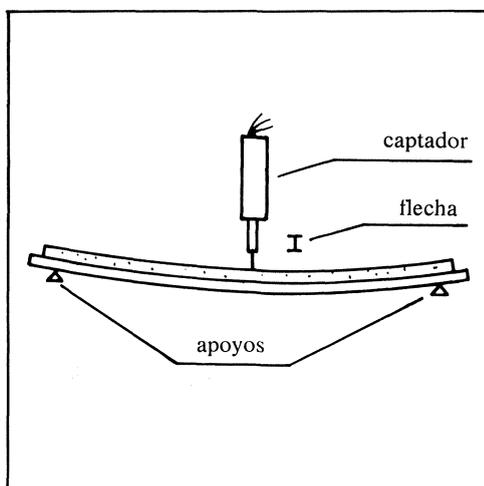
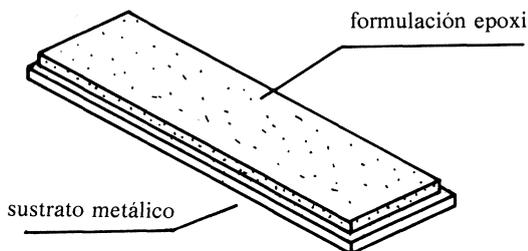


Fig. 2.—La contracción de la formulación produce la curvatura de la probeta.

Hemos utilizado una serie de cinco probetas diferentes en cuanto a sus dimensiones, descritas en la figura 2.

Se trata de un perfeccionamiento de la probeta «resina-vidrio» de Whitesides (3), puesto que nosotros registramos la flecha en el centro de la probeta de forma continua y para cinco probetas simultáneamente, que difieren notablemente entre sí en el espesor de la chapa metálica. Demostramos que estas flechas son una medida de las tensiones de interacción formulación-sustrato, con lo que disponemos de la historia registrada de las tensiones para el caso de sustratos de rigidez muy diferente reproducidos por los distintos espesores de las probetas. Los ciclos térmicos se han realizado fundamentalmente entre 20 y 60° C con una duración de cinco horas de calentamiento y otras cinco de enfriamiento, con el fin de recoger condiciones climáticas extremas y una velocidad lenta de tipo también climático.

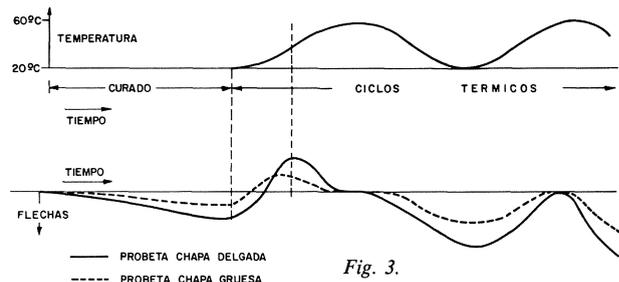


Fig. 3.

La figura 3 resume estos ensayos que cualitativamente presentan un aspecto análogo para distintas formulaciones.

Gracias a la gran definición del ensayo, podemos deducir una serie de aspectos no recogidos en trabajos anteriores, de los procesos de tensiones:

- Las tensiones nulas como consecuencia del reblandecimiento al final del primer calentamiento, hecho señalado en la referencia (1), son una causa fundamental para que las tensiones máximas se produzcan al final de los enfriamientos.
- Cualitativamente existe una gran similitud entre la evolución de flechas y tensiones entre las distintas probetas y por lo tanto entre los distintos sustratos, para la misma formulación.
- Formalmente es análogo el curado a los enfriamientos, los calentamientos son procesos inversos y el primer calentamiento es un proceso singular. Las tensiones cero al final del primer calentamiento, por relajación de tensiones, suponen prácticamente una

memoria «borrada» y un nuevo origen de tensiones.

- d) Estabilidad de las curvas flechas temperatura a partir del primer o segundo enfriamiento.

2.2. *Proposición de un modelo simplificado como método práctico de cálculo de las tensiones de interacción formulación-sustrato.*

Conocemos la gran dificultad experimental de la aplicación práctica del modelo lineal de propiedades evolutivas, a la hora de determinar $f(\tau, t)$.

Necesitamos un método sencillo, por la realidad en la aplicación de tener que conocer y comparar formulaciones epoxi muy diferentes.

Si limitamos nuestro estudio al caso de las tensiones de interacción que aparecen en el curado y ciclos térmicos, cabe pensar en un modelo simplificado, del lineal, suficientemente aproximado para estos procesos.

En efecto, la similitud de los procesos de tensiones en las probetas de sustrato de grosor muy diferente, implica la similitud en el caso de los distintos sustratos reales, pues la diferencia esencial entre unos y otros es también la mayor o menor coacción que imponen a las dilataciones o contracciones libres de la formulación.

Si los procesos de tensiones fueran estrictamente proporcionales, hemos demostrado que el modelo lineal coincide exactamente con cada uno de los dos modelos simplificados:

Modelo 2 términos $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \Delta\sigma/E_{r1}$ con:

$$1/E_{r1} = f(t, t) + \frac{\int_0^t \frac{\partial}{\partial t} f(\tau, t) d\sigma_0(\tau)}{d\sigma_0/dt} \quad [5]$$

Modelo 3 términos $\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_0 + \Delta\sigma/E_{r2} + \sigma\psi$ con:

$$1/E_{r2} = f(t, t) \quad \psi = \frac{\Delta t \int_0^t \frac{\partial}{\partial t} f(\tau, t) d\sigma_0(\tau)}{\sigma_0(\tau)}$$

$\sigma_0(t)$ es un proceso de tensiones perteneciente al conjunto de procesos proporcionales,

$\Delta\varepsilon_0$ es el incremento de retracción no tensional (reticulación o térmica) de la formulación.

En adelante denominaremos $1/E_r$ a $1/E_{r1}$ ó $1/E_{r2}$ indistintamente.

La identidad se verifica sea cual fuere la forma de la función de fluencia.

La ventaja experimental es evidente al tener que determinar sólo dos o tres parámetros a lo largo del proceso.

Por otra parte, conocidos los parámetros del modelo simplificado, las tensiones se calculan por un método normal de cálculo del medio continuo.

El resto del trabajo consiste en valorar la precisión de este modelo simplificado, que inicialmente adoptaremos como medio de estudio de los procesos de tensiones de interacción formulación-sustrato.

3. Desarrollo del método del modelo simplificado

3.1. *Comprobación mediante simulación, de la precisión previsible del modelo simplificado, para el cálculo de las tensiones de interacción formulación-sustrato.*

Como un paso previo hay que tener en cuenta las dos circunstancias siguientes:

- En capas delgadas, el radio de curvatura es mucho mayor que el espesor de la capa, las tensiones en la formulación debidas a la retracción proporcionan un estado plano de tensiones, en el plano medio.
- El módulo de elasticidad del hormigón y en mayor medida en el caso del acero, es claramente superior al de las formulaciones epoxi, tipo adhesivo, que son las normalmente utilizadas en capa delgada. Como consecuencia es fácil deducir, que las tensiones originadas por la retracción o dilatación y contracción térmicas, son predominantemente isotropas, en el plano medio de la capa delgada de formulación, es decir, las tensiones principales en la formulación en dicho plano son muy similares.

Por otra parte, esta pequeña deformabilidad relativa del material sustrato hace que la transmisión de tensiones entre formulación y sustrato se realice fundamentalmente mediante tensiones tangenciales en una zona pequeña junto al extremo de la aplicación. Para puntos no próximos al extremo de la capa de formulación,

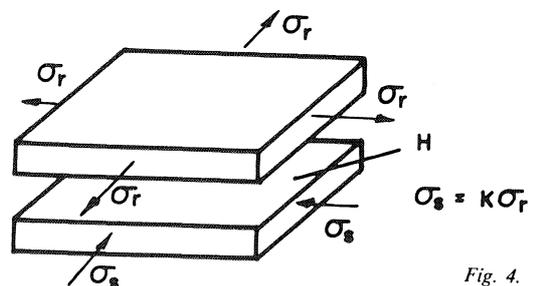


Fig. 4.

el estado de tensiones es prácticamente isótropo y además no está influido por la forma de la ley de transmisión de tensiones entre ambos materiales y por lo tanto a tensiones dobles, triples, etc., en la formulación corresponden tensiones dobles, triples, etc., en el sustrato, en el punto correspondiente de contacto.

La evolución real de las tensiones en estos puntos, si conociéramos la forma de la función de fluencia $f(\tau, t)$ de la expresión [4], se podría calcular estableciendo las condiciones de

compatibilidad, en la superficie de contacto H del elemento de la figura 4.

K es una constante función del punto del cuerpo compuesto que estamos estudiando.

Sabemos por la experimentación reflejada en la figura 3, que estos procesos de tensiones guardan similitud para distintos cuerpos compuestos o zonas de los mismos (distintos valores de K en la figura 4) pero no son matemáticamente proporcionales. Una cuestión primera y fundamental es conocer la precisión del modelo simplificado [5] cuando lo aplicamos a los procesos reales que no son estrictamente proporcionales. Para ello realizamos un proceso de simulación, basados en el elemento de la figura 4, como medio de reproducir los procesos de tensiones reales, con la metodología siguiente:

- Suponemos una serie amplia de funciones $f(\tau, t)$ y $\varepsilon_o(t)$ (discretizadas para facilitar el cálculo) que incluyen ampliamente, según un criterio pesimista, los comportamientos reales de formulaciones epoxi.
- Calculamos para cada una de estas formulaciones ficticias, la evolución de las tensiones σ_r en la resina en una serie de cuerpos del tipo de la figura 4, con valores K diferentes K_1, K_2, K_3 , que representan cuerpos reales distintos (o distintos puntos dentro de un mismo cuerpo compuesto).
- Obtenemos para cada formulación ficticia [$f(\tau, t), \varepsilon_o(t)$] los valores de los parámetros del modelo simplificado a lo largo del proceso ($E_r, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$) y calculamos a partir de ellos, la evolución de las tensiones σ_r para los mismos cuerpos, tipo figura 4, con valores $K = K_1, K_2, \dots, K_n$, por comparación con los valores obtenidos con el modelo lineal [$f(\tau, t)$ y $\varepsilon_o(t)$] llegamos a la conclusión de la precisión del método.
- Para obtener los parámetros del modelo simplificado ($E_r, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$) utilizamos el mismo método que luego veremos en la práctica. Conociendo de la evolución de las tensiones $\Delta\sigma_i$ calculadas a partir del modelo lineal correspondiente a cada formulación

ficticia, para tres cuerpos, tipo figura 4, distintos, $K_i = K_1, K_2, K_3$, obtenemos ($E_r, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$) por medio del sistema de ecuaciones $\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_i(E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o)$ que liga para el elemento de la figura 4, de constante K_i tensiones y parámetros del modelo simplificado. Obtenidos $E_r, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$, calculamos $\Delta\sigma_i$ para un elemento K_i diferente y obtenemos la precisión del modelo simplificado comparado con los valores obtenidos de $\Delta\sigma_i$ a partir del modelo lineal correspondiente.

El elemento pésimo es el de coacción total $K_i = 0$ y en este caso el resultado es muy satisfactorio:

- Para curado y enfriamientos existe un error en $\sigma_r < 2,5\%$ en el peor de los casos para ambos modelos ($E_r, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$).
- Análogo resultado para calentamientos posteriores al primero.
- En el primer calentamiento, sólo es válido el modelo de tres términos $E_r, \psi, \Delta\varepsilon_o$ y el error en $\sigma_r \leq 3\%$, error que no influye en el resto del proceso al ser $\sigma_r = 0$ al final del primer calentamiento.

— Los procesos reales no son perfectamente isótropos. Hemos calculado las tensiones en el caso de anisotropía máxima para modelos lineales y modelos simplificados y prácticamente no existe error adicional.

El método seguido es conocer el modelo simplificado que liga procesos de tensiones y de deformaciones isótropas en el plano ($E_r^*, \psi^*, \Delta\varepsilon_o$ ó $E_r^*, \Delta\varepsilon_o$) para una serie de modelos lineales y estimar una evolución de unos parámetros ν ó ν_1, ν_2 (dos y tres términos) análogos a un coeficiente de Poisson, comprendidos entre 0,3 y 0,5. Errores en la estimación de ν ó ν_1 y ν_2 del orden de 0,1, con relación a los correspondientes al modelo lineal, supuesto real, afectan en menos del 1% a las tensiones ya que éstas son preponderantemente isótropas.

— El cuerpo de la figura 4 no es válido cerca de los extremos (al influir allí la forma de la ley de transmisión de tensiones entre ambos materiales). Hemos estudiado cerca del extremo las tensiones calculadas a partir de modelos lineales y de los correspondientes modelos simplificados en casos muy diferentes (cuerpo prismático; caso de capa delgada de formulación sobre sustrato semiinfinito) y la precisión es análoga a la obtenida en el caso de los puntos interiores (cuerpo de la figura 4). En resumen, cabe esperar la alta precisión (error en $\sigma_r < 2,5\%$) para las tensiones calculadas a partir del modelo simplificado, conocida la evolución de

$E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ y $E_r^* \Delta \varepsilon_0$ del modelo simplificado que liga σ y ε isotropas; la aplicación real obliga a estimar ν ó ν_1 y ν_2 dentro de un rango de variación entre 0,3 y 0,5, lo que permite un error menor de 0,1 en la estimación y una influencia despreciable, en la práctica, para el caso real en que existe una anisotropía acotada de dichos procesos de tensiones.

Posteriormente, veremos que el modelo de tres términos $E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ se utilizará para los calentamientos y el de dos $E_r^* \Delta \varepsilon_0$ para curado y enfriamientos, siendo estos últimos el proceso crítico a efectos de tensiones.

Por otra parte, el significado de ν , ν_1 y ν_2 , es el siguiente: $1/E_r^* = (1 - \nu)/E_r$ dos términos y $1/E_r^* = (1 - \nu_1)/E_r$ y $\psi^* = \psi (1 - \nu_2)$ tres términos.

3.2. Método experimental para obtención de los parámetros del modelo simplificado ($E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ ó $E_r^* \Delta \varepsilon_0$)

3.2.1. Descripción del método experimental

Para obtener los parámetros del modelo simplificado que liga tensiones y deformaciones isotropas en el plano, procedemos como en la simulación. Experimentamos tres procesos de tensiones diferentes, para la misma formulación y para el mismo proceso térmico, medimos una magnitud como la tensión, función de los parámetros reológicos de la formulación y a partir del sistema de ecuaciones $\Delta \sigma_i = \Delta \sigma_i (E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0)$ ó $\Delta \sigma_i = \Delta \sigma_i (E_r^* \Delta \varepsilon_0)$ obtenemos los parámetros $E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ a lo largo del proceso.

Por conveniencia experimental utilizamos las probetas «chapa-resina» descritas en la figura 2.

En este caso se dan procesos de tensiones isotropos en la formulación, se obtienen procesos de tensiones diferentes variando el espesor de la chapa y la magnitud que registramos es la curvatura, resolvemos el sistema de ecuaciones $\Delta C_i = \Delta C_i (E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0)$. Presenta la ventaja de un registro continuo, desde el principio, fácil y fiable de la curvatura (que juega un papel análogo a la tensión en la simulación).

Finalmente, hemos llegado a una normalización del ensayo de forma que éste se realiza con cinco probetas diferentes, de espesor de la capa de resina de 2 mm y espesores de la chapa de acero comprendidos entre 0,5 mm a 1,5 mm. Realizamos un registro continuo de las cinco flechas y de la temperatura a lo largo del curado isotermino y una serie de ciclos térmicos entre 20° C y 60° C normalmente.

La resolución del sistema de ecuaciones, se verifica para una serie de intervalos de tiempo próximos con lo que se obtienen una serie de valores

de $E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ para estos intervalos que después se llevan a gráficos. La resolución tiene en cuenta las cinco probetas; existen unas condiciones excesivas para determinar tres parámetros que nos permiten, posteriormente, comparando ΔC_i calculadas con ΔC_i medidas, valorar tanto la precisión del modelo como la del ensayo, ya que la coincidencia sólo es posible si se dan ambas circunstancias; es como si realizásemos dos ensayos diferentes simultáneamente y comparáramos resultados para valorar la dispersión del método y del ensayo.

Este artificio de las condiciones excesivas es importante a la hora de valorar la dispersión propia del ensayo, ya que la formulación es la misma en todas las probetas y se eluden las diferencias de composición inevitables cuando se realizan ensayos diferentes con la misma formulación.

Como resultado del ensayo obtenemos, gracias a un programa de cálculo con ordenador, la evolución de $E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ y $\sigma_r \Delta \varepsilon_0$ con el tiempo (curado) y con la temperatura (ciclos térmicos), también se obtiene para cada intervalo la comparación entre ΔC_i calculada y ΔC_i medida para cada probeta, como un indicador de la precisión del ensayo.

3.2.2. Valoración de la influencia de la dispersión experimental en la dispersión de los parámetros del modelo simplificado.

Sabemos por la simulación previa que, entre las tensiones calculadas a partir del modelo simplificado y las del modelo lineal, que suponemos real, existe un rango de dispersión menor del 2,5 % en σ_r acumulado al final de los enfriamientos (punto crítico). Hay que añadir, para saber el rango de dispersión real, la introducida por la experimentación.

En primer lugar el sistema de ecuaciones $\Delta C_i = \Delta C_i (E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0)$ utilizado para obtener $E_r^* \psi^* \Delta \varepsilon_0$ presenta pequeñas diferencias con el comportamiento de las probetas más flexibles en la zona de grandes flechas, las dimensiones de las probetas presentan variaciones de espesor de la capa de resina, los captadores presentan pequeños errores de linealidad y lecturas parásitas por calentamiento diferente en los ciclos térmicos.

Adoptando las normas de ensayo señaladas en la tesis, el conjunto de estas circunstancias, produce una dispersión experimental menor del 1,5 ó 2 %.

Existen errores sistemáticos que afectan por igual a todos los ensayos y que por lo tanto se corrigen multiplicando E_r^* y $\Delta \varepsilon_0$ por dos coeficientes, son conocidos y evitables y no afectan a la comparación entre formulaciones diferentes, si se realizan los ensayos en las condiciones normalizadas.

Quedan por valorar la influencia en la dispersión del resto de factores propios del ensayo, lo que hacemos a continuación a partir de los resultados experimentales reales.

4. Análisis de los resultados de una serie de ensayos. Valoración de la dispersión propia del ensayo

4.1. Criterios de valoración

Hemos realizado una serie amplia de ensayos, de fórmulaciones muy distintas dentro de los adhesivos normalmente utilizados en capa delgada, con el fin fundamental de valorar la precisión del método de ensayo, dentro de su campo de aplicación normal. Lógicamente estos ensayos nos han permitido, además, detectar propiedades peculiares de las formulaciones ensayadas.

Para valorar la dispersión propia del ensayo nos basamos en el hecho observado de la estabilización, a partir del segundo o tercer ciclo térmico de las flechas con la temperatura para ciclos térmicos análogos. Esto implica una estabilización de propiedades en función de la temperatura y por lo tanto, la dispersión entre procesos análogos es una medida de la dispersión del ensayo (la dispersión debida al modelo simplificado y a la ejecución de probetas está ya acotada).

Los criterios de valoración adoptados son:

- a) En cada paso del proceso la comparación ΔC_i calculada - ΔC_i medida es una medida de la dispersión del ensayo al existir tres incógnitas (o dos para el modelo de dos términos) y cinco condiciones. Este criterio sustituye, con la ventaja de hacer intervenir más datos en los resultados de los cálculos de $E_r^* \psi^* \Delta \epsilon_0$, al criterio consistente en comparar los resultados de dos ensayos independientes.
- b) Comparación de los parámetros entre procesos térmicos comparables dentro de un ensayo:
 - b-1) Aspecto de las curvas E_r -Temperatura $\psi/\Delta r$ -Temperatura, ϵ_0 -Temperatura.
 - b-2) Comparación entre ciclos térmicos de los parámetros E_r y $\Delta \epsilon_0$ fundamentalmente.
 - b-2-1) Enfriamientos entre sí.
 - b-2-2) Calentamientos entre sí.
 - b-2-3) Enfriamiento con calentamientos posteriores.

Los criterios b-2-1 y b-2-2 nos dan una medida de la dispersión del ensayo, son sólo

aplicables cuando se ha alcanzado la estabilización de propiedades. El criterio b-2-3, además, nos da una idea de la posible diferencia de velocidad de calentamiento entre probetas y es siempre aplicable, pues el progreso de propiedades hacia la estabilización sucede a alta temperatura y por lo tanto las propiedades son análogas para un enfriamiento, y el calentamiento consecutivo al menos a temperatura media y baja.

- c) Comparación de las tensiones de coacción total $\Delta \sigma = E_r (\Delta \epsilon_0 - \sigma \psi)$ entre ciclos térmicos consecutivos alcanzada la estabilización.

4.2. Valoración de los resultados reales (desde el punto de vista de la dispersión del método)

Curado. No es posible la comparación (b) ni (c). La comparación ΔC_i calculada - ΔC_i medida (criterio a) nos da diferencias normalmente iguales o inferiores al 4 % lo que supone un 1 % de incremento de dispersión con relación al resto del ensayo (para $E_r < 10.000 \text{ Kg/cm}^2$, las dispersiones son mayores pero influyen poco estas zonas en las tensiones finales, al ser el material en ellas muy deformable).

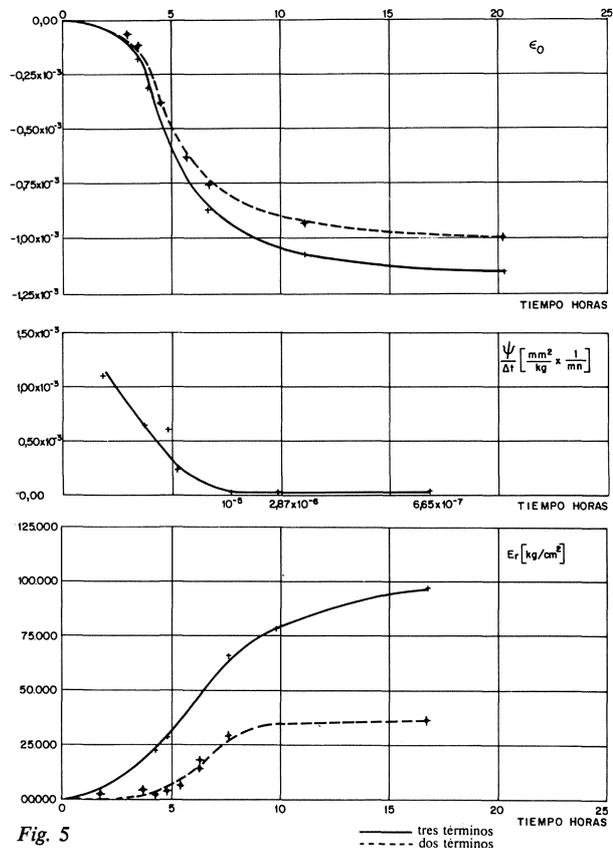


Fig. 5

La evolución de los parámetros es muy uniforme y lógica (ver figura 5) con clara ventaja normalmente para el modelo de dos términos, en cuanto a regularidad.

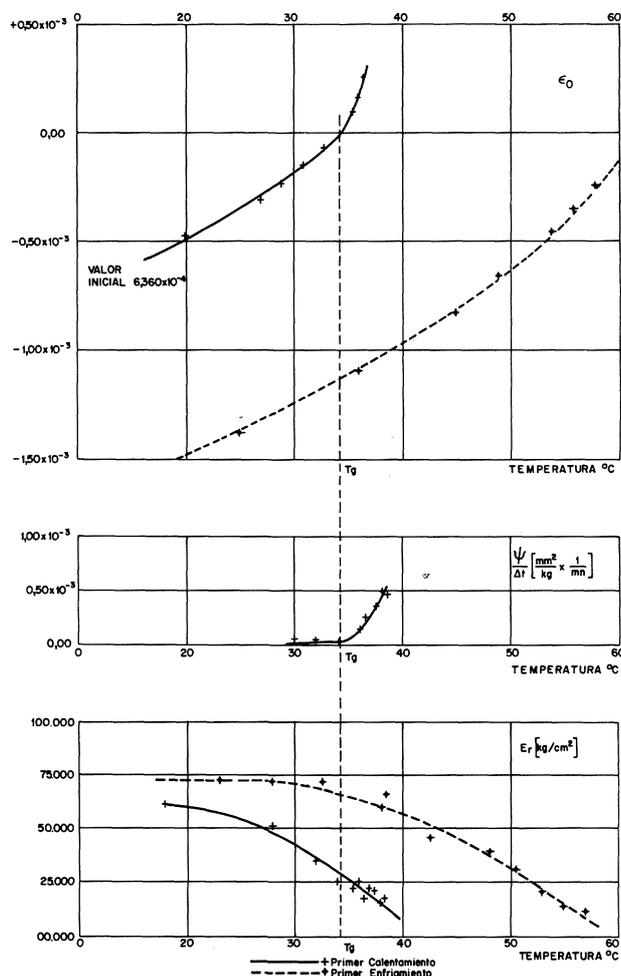


Fig. 6

— Primer calentamiento:

Criterio a) La comparación ΔC_i calculada — ΔC_i medida nos indica una clara ventaja del modelo de tres términos (hecho acorde con la simulación del apartado 3), con dispersiones medias del 2 % y máximas del 3 % hasta temperaturas elevadas (orden de precisión normal equivalente al del resto de los ciclos térmicos).

La observación de la evolución de los parámetros nos muestra una dispersión muy pequeña de los puntos y llama la atención la precisión con que se marca la temperatura de transición T_g tanto en la curva $\epsilon_0 \rightarrow$ Temperatura como en $\psi/\Delta t \rightarrow$ Temperatura (ver figura 6).

A alta temperatura, con el material totalmente reblandecido (mucho después de haber alcanzado σ_r máx.) la dispersión es mucho mayor, pero esto no incide en el resto del proceso al ser $\sigma_r = 0$ al final del primer calentamiento, por relajación de tensiones.

— Enfriamientos y calentamientos posteriores al primero:

En primer lugar llama la atención la postreticulación (incremento rápido de reticulación a alta

temperatura) que se detecta por el incremento notable de E_r a alta temperatura entre primer enfriamiento y primer calentamiento, así como el descenso de la pendiente de la curva $\epsilon_0 \rightarrow$ Temperatura (ver figura 6). Esta postreticulación progresa a veces en el segundo y tercer ciclo (dependiendo de la formulación) hasta estabilizarse.

En todos los casos el modelo de dos términos proporciona los mejores resultados en los enfriamientos y el de tres en los calentamientos (zona intermedia y superior). Este hecho es congruente con la simulación del apartado 3-1 cuando se incluyen pequeños errores de lectura, a los que el modelo tres términos es muy sensible en el curado y enfriamiento, pero no en los calentamientos.

El criterio de comparación ΔC_i calculada — ΔC_i medida (criterio a) nos da dispersiones medias del 2 % y máximas del 3 % para $E_r > 10.000 \text{ Kg/cm}^2$ (las zonas reblandecidas a alta temperatura no influyen prácticamente en las tensiones finales).

Criterio b) Comparación entre parámetros de ciclos térmicos análogos, nos lleva a las siguientes conclusiones:

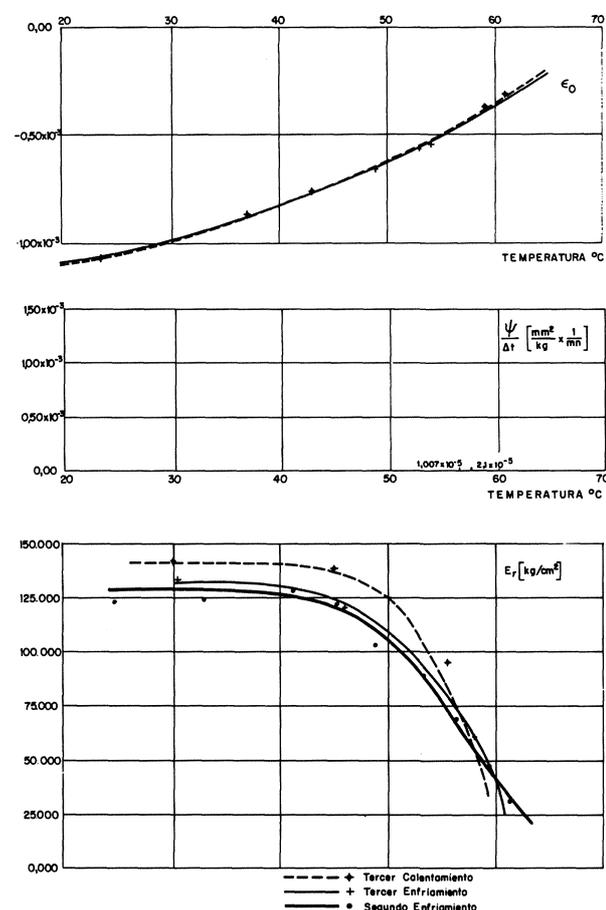


Fig. 7

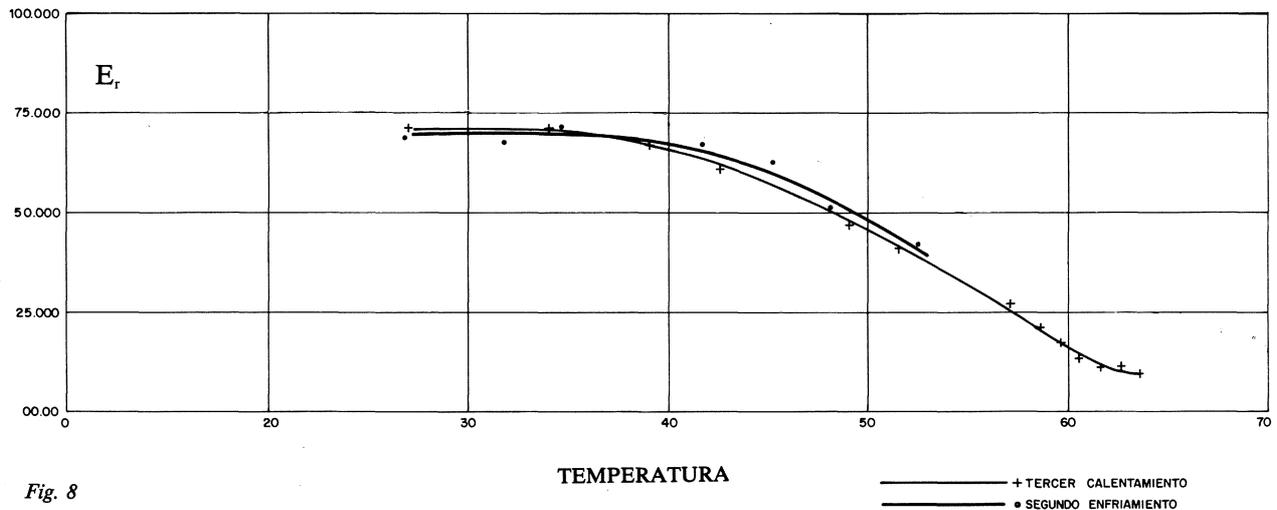


Fig. 8

b-1) La evolución de los parámetros es lógica y con dispersiones pequeñas.

b-2-1 y b-2-2) La comparación entre enfriamientos consecutivos o calentamientos consecutivos, permite detectar la postreticulación y cuando termina ésta. Para la zona estabilizada la dispersión en E_r (para $E_r > 10.000 \text{ Km/cm}^2$) es menor del 6 % y la dispersión en la pendiente de la curva $\epsilon_0 \rightarrow$ Temperatura (la pendiente es la que influye en las tensiones) es menor del 6 % y predominantemente de signo contrario al observado para E_r en un mismo ensayo.

Como consecuencia la dispersión en las tensiones es menor del 6 % en el caso de coacción total que es el más desfavorable (ver figura 7 comparando enfriamientos entre sí).

b-2-3) Comparación entre enfriamiento y calentamiento consecutivo:

Existen dos tipos de comportamiento, el primero (comportamiento a') reflejado por la figura 7 manifiesta unos valores de E_r notablemente mayores para el calentamiento que para el enfriamiento a baja temperatura e inversamente a alta. La dispersión en $d\epsilon_0/dT$ se mantiene siempre normal, menor del 6 %.

El segundo comportamiento (comportamiento b') manifestado por otras formulaciones (figura 8),

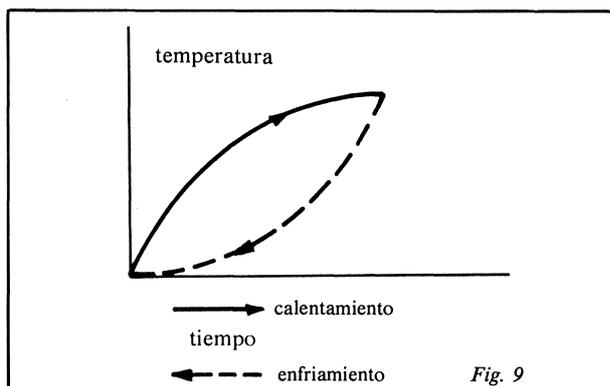


Fig. 9

muestra una dispersión análoga a la de los enfriamientos o calentamientos entre sí (dispersión en $E_r < 6 \%$ dispersión en $d\epsilon_0/dT < 6 \%$ y de signo contrario implica dispersión en $\sigma_r < 6 \%$).

Los ciclos térmicos presentan el aspecto de la figura 9, con lo que cabe el riesgo de diferencias de velocidad de calentamiento a baja temperatura entre probetas.

Sin embargo, el hecho de que en muchas formulaciones la dispersión en E_r sea normal $< 6 \%$ entre enfriamientos y calentamientos (análoga a la de los enfriamientos entre sí), al ser el ciclo térmico igual en todos los casos, obliga a desechar esta posibilidad.

La causa del comportamiento tipo a' (figura 7) hay que buscarla en el marcado carácter viscoelástico de muchas formulaciones, incluso a baja temperatura, que influye en $f(\tau, t)$ y lógicamente en los parámetros E_r, ψ, ϵ_0 del modelo simplificado. Esta influencia no supone un error, los parámetros son aptos para el cálculo con dispersiones menores del 6 % en σ_r , sino el hecho de que el carácter viscoelástico de la formulación hace que las tensiones, para una temperatura dada, sean distintas en el calentamiento y enfriamiento.

Es interesante señalar, que la existencia de comportamiento tipo a' confirma la influencia de los fenómenos viscoelásticos en el proceso y la necesidad de un método de estudio, como el propuesto, que los tenga en cuenta.

Apoyan la hipótesis de comportamiento correcto de los parámetros:

— El comportamiento tipo a' se ha observado en las formulaciones más deformables y viscoelásticas a temperatura ambiente mientras que el b' se observa en las formulaciones más rígidas y elásticas.

— En todos los casos la comparación ΔC_i calculada — ΔC_i medida, da dispersiones menores del 3 %.

— Con la postreticulación el comportamiento tipo a' se hace menos sensible.

— La comparación de σ_r de coacción total entre ciclos consecutivos, criterio c, da dispersiones menores del 5 % para enfriamientos consecutivos (incluyendo en el cálculo el calentamiento intermedio) en todos los casos.

— El hecho de ser E_r mayor para calentamientos que para enfriamientos a baja temperatura es acorde, para un material viscoelástico, con las velocidades de calentamiento y enfriamiento de la figura 9.

Finalmente la dispersión total del ensayo será 2,5 % (dispersión modelo lineal-modelo simplificado) + 1,5 % (probetas y ecuaciones) + 6 % (dispersión propia) = 10 % = ± 5 %.

La diferencia en σ_r de coacción total entre las distintas formulaciones supera el 100 %, luego el método del modelo simplificado es suficientemente preciso para la práctica (la diferencia supera el 200 % entre formulaciones si se incluyen formulaciones muy deformables).

Cabe señalar que la propiedad más destacada de las formulaciones ensayadas, es su clara diferenciación en cuanto a la distinta evolución de E_r con la temperatura.

5. Conclusiones

El método del modelo simplificado, permite mediante una experimentación simple, obtener los parámetros de un modelo reológico sencillo, apto para el cálculo de las tensiones en el curado

y ciclos térmicos entre una formulación y el sustrato (formulación aplicada en capa delgada).

Los parámetros son válidos para una formulación concreta y unos ciclos térmicos particulares (para ciclos térmicos distintos es necesario un nuevo ensayo).

El cálculo de las tensiones se realiza aplicando los métodos normales de cálculo del medio continuo, y los parámetros son aplicables a sustratos de forma cualquiera, estando asegurada su precisión en el caso de sustrato grueso sometido a ciclos térmicos (caso que ha sido objeto de una simulación específica, teniendo en cuenta los resultados de los propios ensayos en cuanto a rango de variación posible de propiedades de las formulaciones). El coeficiente de dilatación térmica del sustrato puede ser similar o inferior al de el acero de las probetas. Naturalmente, supone el estudio de un proceso de transmisión térmica en el cuerpo compuesto y cálculo de las tensiones correspondientes (por medio de los parámetros del modelo simplificado, que incluyen el efecto tensional de la capa de formulación).

Con relación a trabajos anteriores presenta una mayor generalidad de resultados, posibilidad real de cálculo de tensiones, incluso junto a los extremos de la capa de formulación (zona importante en caso de fractura) y una clasificación fiable de formulaciones en función de una aplicación concreta, todo ello compatible con una experimentación sencilla.

La precisión de ± 5 % en el cálculo de tensiones la juzgamos muy adecuada frente a variaciones en las tensiones del 100 % o más entre diversas formulaciones.

Bibliografía

1. **M. FERNANDEZ CANOVAS:** «Estudio del comportamiento de los revestimientos epoxi a los cambios de temperatura». Instituto Eduardo Torroja, cuaderno de investigación n.º 28 (1973).
2. **K. GAMSKI:** «Dilatation thermique des mortiers résineux». *Les résines de synthèse dans la construction (Rilem)*, pág. 360 (1970).
3. **G. W. WHITESIDES:** «Stresses in Epoxy Compounds for Portland Cement Concrete» ACI paper SP 21, pág. 93-106 (1968).
4. **ORI ISHAI:** «Delayed yielding of Epoxy Resins» *Journal of Applied Polymer Science* Vol. II, pág. 1863-1880 (1967).
5. **G. LOTTANTI und R. SIMEONI:** »Die Bedeutung der unwandlungstemperatur für das mechanische Verhalten tragender Teile aus Epoxydgie Bharzen». *Kunststoffe*, Bd 59, 1969 Heft 6, pág. 357-361 (1969).
6. **B. PERSOZ:** «Introduction à la Réologie». Editorial Dunod.
7. **ROBERT JENKINS and LOWELL KARRE:** «Cure Rates of Some Epoxy Systems». *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 10, pág. 303-313 (1966).

