

Caracterización de uniones adhesivas entre composites termoplásticos reforzados con fibra continua (CFRTP) y caucho vulcanizado bajo una sollicitación de carga a cizalla



Characterization of an adhesive bonding between continuous fiber reinforced thermoplastic (CFRTP) composites and vulcanized rubber under a shear load

Daniel Tobalina-Baldeón y Felix Sanz-Adan

Universidad de la Rioja. Dpto de Ingeniería Mecánica. Prolongación San José de Calasanz, 2 - 26004 Logroño, La Rioja (España)

DOI: <http://dx.doi.org/10.6036/8903> | Recibido: 04/07/2018 • Inicio Evaluación: 12/07/2018 • Aceptado: 22/10/2018

ABSTRACT

- The aim of this paper is to study and to propose a methodology to test and characterize a bonding joint between rigid substrates made of Continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites (CFRTP) and over injected vulcanized rubber under a shear load. The EU agreed on a compromise to enforce stricter rules on CO2 emissions for the automotive industry, which has led cars manufactures to be focused in a lightweight car body policy by using CFRTP materials. Therefore, the behavior of the different kind of joints in these new materials has to be studied. The test defined in this paper is based on a single lap joint concept in which a shear load is applied to the sandwich sample in order to characterize the maximum loads and to analyze the different types of failures produced. The methodology defined has been applied on a wide range of test samples made of different element combinations in order to confirm that the methodology can be used as a generalized guideline to characterize all the variety of rubber-CFRTP bonding joints combinations regardless the materials and additives used.
- **Keywords:** composite, vulcanized rubber, continuous Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites, CFRTP, adhesive bonding; automotive, anti-vibration.

RESUMEN

El objetivo de este artículo es estudiar y proponer una metodología para ensayar y caracterizar uniones adhesivas entre sustratos rígidos formados por materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibra continua (CFRTP) y goma vulcanizada bajo una sollicitación de carga a cizalla. La UE se comprometió en establecer reglas más estrictas respecto a las emisiones de CO2 en la industria de automoción, lo que ha derivado en que los principales fabricantes de coches se centren en una política de reducción de peso del cuerpo del vehículo mediante el uso de materiales CFRTP. Por lo tanto, se debe estudiar el comportamiento de estos nuevos materiales bajo distintos tipos de uniones. El ensayo definido en este documento se basa en un concepto de probeta "single lap" sobre la que se aplica una carga de cizalla con el fin de obtener las cargas máximas y analizar los diferentes tipos de fallos producidos. La metodología definida se ha aplicado en una amplia gama de probetas fabricadas con diferentes combinaciones de materiales para confirmar que la metodología puede ser usada como guía generalizada para caracterizar toda la variedad de

combinaciones de uniones adhesivas de goma-CFRTP, independientemente de los materiales y aditivos utilizados.

Palabras clave: composite, caucho vulcanizado, composites termoplásticos reforzados con fibra continua, CFRTP, unión adhesiva, automoción, anti-vibración.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la producción mundial de automóviles se ha disparado [1, 2], lo que ha derivado en alcanzar valores máximos históricos de CO₂ [3, 4]. En la actualidad, uno de los desafíos sociales clave de hoy es la des-carbonización del transporte por carretera. La Comisión Europea se ha convertido en la principal institución en este ámbito al aprobar una ley que establece objetivos obligatorios de reducción de emisiones para 2020 [5]. Esta decisión ha llevado a los fabricantes de automóviles a centrarse en una política de aligeramiento en la estructura de los vehículos, a pesar de que se requieren las mismas características de seguridad, comodidad, reciclabilidad y costo.

El peso promedio de un automóvil de clase media está alrededor de 1.2 a 1.5 toneladas métricas. Al disminuir el peso en 100 kg, el consumo de gas / combustible cae entre 0,3 y 0,6 L / 100 km [5].

Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos materiales ligeros. Actualmente, los termoplásticos se utilizan principalmente con refuerzos discontinuos de fibra, como fibras cortas o partículas de vidrio grafito de carbono/grafito [6, 7, 8]. Sin embargo, en los últimos años, se han desarrollado compuestos termoplásticos reforzados con fibra continua (CFRTP) [9, 10], que se han vuelto más atractivos debido a sus ventajas con respecto a sus materiales homólogos más convencionales de matriz termoestables, como mayor resistencia química, mejor tolerancia a los impactos, sus condiciones de almacenamiento más flexibles y sus ventajas respecto a la reciclabilidad.

Los CFRTP tienen la ventaja de poder ser fabricados en procesos industriales automatizados, manteniendo las mismas propiedades mecánicas y ligereza que sus homólogos. Sin embargo, su uso aún está en desarrollo. Hay pocos datos y la mayoría de ellos son de fabricantes que se centran en estudios personales muy específicos. No se han encontrado estudios científicos genéricos, ni respecto a la evaluación entre los diferentes materiales, ni entre las investigaciones o datos de los fabricantes.

Los automóviles futuros probablemente tendrán una gran cantidad de componentes compuestos en su interior [11]. Pero, para lograrlo, es necesario tipificar de manera fiable las propiedades

tecnológicas de estos materiales, que actualmente carecen de una gran falta de repetitividad y fiabilidad de los valores estimados.

Las propiedades de los diferentes compuestos termoplásticos proporcionados por los fabricantes [12] dependen de muchos factores, como el porcentaje de fibra, la carga aplicada y la dirección de las fibras. [13] Por lo tanto, estos datos se pueden utilizar para obtener una idea inicial y general sobre el posible comportamiento del material. Sin embargo, no todas las propiedades tecnológicas de la materia prima están caracterizadas y, además, su comportamiento cambia después del proceso de termoconformado. Por lo tanto, es necesario realizar pruebas de caracterización específicas para cada caso particular de acuerdo con los requisitos del producto final.

El sector de la automoción está a la cabeza del cuadro de indicadores europeo de inversión en I+D [14] y uno de los temas principales de estas investigaciones es tratar de reemplazar las partes metálicas por materiales CFRTP.

Actualmente, todos los componentes de antivibración se ensamblan en los componentes del automóvil (amortiguadores, brazos de control, enlaces de suspensión, montajes del motor...) mediante un proceso en el que se aplica una fuerza en el mismo hasta completar el montaje y, en algunos casos, es necesario un casquillo metálico exterior en el componente anti-vibratorio (bujes, *silentblock*...) para asegurar una fuerza de expulsión alta. Sin embargo, si fuera posible demostrar que es factible inyectar el caucho sobre un componente CFRTP de automóvil y obtener altas cargas de adherencia, no se necesitaría el manguito metálico exterior y se podría inyectar la goma sobre la propia estructura de CFRTP, lo que se traduciría en una estructura anti-vibratoria más barata y más ligera y, por lo tanto, no sería necesario un proceso de montaje del "silent" en la estructura, lo que implica una reducción de costes.

Además, una de las propiedades más significativas de los materiales compuestos con matriz termoplástica es su comportamiento de aislamiento de vibraciones [15, 16] mediante absorción de energía. Esta característica los hace perfectos para diferentes aplicaciones, como amortiguadores y sistemas antivibratorios tales como bieletas, soportes de motor, diferencial o *silentblocks* (Fig. 1).



Fig. 1: Componentes antivibratorios en la industria del automóvil - CMP Automotive Group [17]

Por lo tanto, si se puede demostrar una buena adherencia entre el caucho y el CFRTP, el componente metálico utilizado en estas partes podría reemplazarse por materiales compuestos CFRTP.

El objetivo principal de este trabajo ha sido estudiar la adherencia específica entre materiales compuestos de matriz termoplástica reforzados con fibras continuas de carbono o vidrio y caucho vulcanizado [18] y definir un procedimiento de ensayo adecuado que proporcione resultados fiables con repetitividad.

Esta metodología podría ser utilizada por los fabricantes de automóviles o proveedores del sector como una guía general para determinar con fiabilidad las propiedades de adherencia (carga mínima de adherencia/rotura y sus tipos de fallos) de toda la variedad de combinaciones de uniones adhesivadas de caucho-CFRTP, independientemente de los materiales y aditivos utilizados.

2. TEST DE ADHESIÓN: MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. ASPECTOS GENERALES

En las piezas anti-vibratorias y de componentes de amortiguación, el caucho se vulcaniza sobre el componente rígido (acero o aluminio). Es necesaria una unión de goma / rígido perfecta, de forma que el comportamiento dinámico y estático de la pieza no se vea afectado y no falle durante la prueba de fatiga antes de los ciclos predichos debido a una falta de unión entre ambos.

La medida del ángulo de contacto entre un líquido polar y el sustrato determina la mojabilidad del material (fig.2) [19]. Mediante el método de la gota sésil o de análisis de forma ("Drop Shape Analysis" - DSA) se mide el ángulo de contacto utilizando la imagen de la gota sésil en los puntos de intersección (puntos de contacto entre las tres fases) entre el contorno de la gota y la proyección del sustrato. Existen estudios que relacionan la mojabilidad de los materiales, que es la capacidad de un líquido para extenderse sobre una superficie sólida, con la capacidad de un material para ser adhesivado [20, 21]. Es decir, la propiedad de adhesión depende en gran medida de los fenómenos de las superficies. Cuanto más bajo es el ángulo de contacto, más alta es la mojabilidad del sustrato y la capacidad de ser adhesivado.

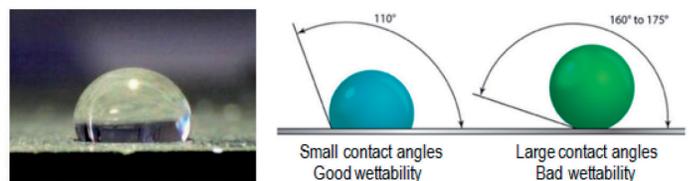


Fig. 2: Gota de agua (líquido polar) sobre muestra de caucho. Efecto de la mojabilidad en los ángulos de contacto [22]

Las superficies de baja energía (por ejemplo: nylon, hidrocarburos, etc.) interactúan principalmente con líquidos a través de las fuerzas de dispersión (van der Waals).

Basándose en la ecuación de Young (1) [23], W. Zisman observó que el $\cos\theta$ aumentaba linealmente a medida que la tensión superficial (γ_{LV}) del líquido disminuía. Además, observó que una superficie presenta una mayor mojabilidad cuando γ_{LV} y θ es bajo [24, 25].

$$0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos\theta \quad (1)$$

El estudio anterior podría aplicarse para estudiar la capacidad de adhesión del CFRTP. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es analizar la adhesión entre el CFRTP y el caucho sobre-inyectado y vulcanizado, cuando ambos se adhieren durante el proceso de vulcanización. Además, el ensayo propuesto está enfocado en la aplicación final de la unión en componentes estructurales de antivibración y de amortiguación del automóvil y, en este tipo de aplicaciones con unión adhesivadas, los estudios de mojabilidad, ángulos de contacto y energía superficial de cada material no son suficientes. Además, la industria del automóvil requiere ensayos de adhesión destructivos para estudiar las propiedades de adhesión. En este tipo de prueba de adhesión realizada en el producto, los principales fabricantes de automóviles generalmente requieren una carga de rotura mínima y especifican un porcentaje mínimo de rotura por caucho en la probeta tras ser ensayada.

La metodología explicada en este documento se ha definido para caracterizar las propiedades de unión adhesiva de CFRTP / caucho en función de los requisitos de la industria del automóvil.

Para lograr una adherencia óptima, es necesario la combinación de tres factores: una elección correcta del adhesivo, una tra-

tamiento adecuado de la superficie del material base y un proceso de aplicación de adhesivo preciso y controlado.

2.2. MATERIALES

La metodología definida se ha aplicado a una amplia gama de probetas realizadas con diferentes combinaciones de materiales para confirmar que la metodología se puede usar como una guía generalizada para caracterizar toda la variedad de combinaciones de uniones de goma-CFRTP, independientemente de los materiales y aditivos utilizados.

Para el sustrato rígido de las muestras, se ha utilizado una nueva familia de productos compuestos basada en una matriz termoplástica reforzada con fibras continuas tejidas bidireccionalmente. Esta configuración de material es la más apropiada para reemplazar las partes metálicas en términos de propiedades mecánicas y producción en masa. Los composites de PA6 reforzados con fibra de vidrio y los composites de PA6.6 reforzados con fibra de carbono de la marca Tepex®, son los materiales utilizados como sustratos rígidos en las pruebas descritas en este documento (tabla 1) [12].

Para una unión efectiva, el adhesivo debe humedecer completamente la superficie de cada sustrato. Para unir sustratos de acero o aluminio, siempre se aplica una capa inicial de un agente de unión llamado "primer", seguida de la aplicación de una capa de un agente de unión llamado "cover". En el caso de utilizar plásticos como sustratos rígidos, se aplica una doble capa de "cover" para promover la adhesión.

En esta metodología, como la matriz de los materiales compuestos es un material termoplástico, se aplicará una doble capa de "cover" a los sustratos rígidos. En todas las muestras se ha aplicado un agente adhesivo comercial de base solvente para unir elastómeros a sustratos de metal y plástico durante el proceso de vulcanización [26]. El agente de unión utilizado está compuesto por una mezcla de polímeros dispersos, agentes de reticulación y sólidos suspendidos en un sistema de solvente orgánico. El agente adhesivo se diluye y se pulveriza sobre el área de unión de los sustratos de CFRTP donde se va a sobreinyectar el caucho. El grosor de cada capa adhesiva es de aproximadamente 0,25µm.

Además, se deben formar fuertes interacciones de atracción entre el adhesivo y los sustratos. Para satisfacer esta condición, la superficie del sustrato donde se aplica el adhesivo debe limpiarse previamente mecánicamente o químicamente para promover una mejor adhesión. Este proceso tiene gran influencia en la calidad y en la duración de la unión adhesiva. El fosfatado es un tratamiento químico usado comúnmente para limpiar sustratos de acero, mientras que el desengrase se usa comúnmente para los sustratos de plásticos. Con respecto a la limpieza mecánica, el método más común es el granallado; el cual, además, aumenta la rugosidad de la superficie lo cual, en algunos casos, promueve una mejor adhesión.

Las superficies de los materiales de CFRTP se han tratado mediante dos procesos diferentes para analizar la influencia del tratamiento previo de los sustratos. La mitad de las muestras se han tratado químicamente con un desengrasado con tetracloroetileno para limpiar la superficie, mientras que la otra mitad se ha tratado mecánicamente con un granallado con acero abrasivo GL40, que también aumenta la rugosidad de la superficie (Figura 3).

Fibra	Polímero	Densidad(Kg/dm ³)	Contenido de Fibra (%)	Tensión de Tracción (MPa)	Módulo de Tracción (GPa)	Tensión de Flexión (MPa)	Módulo de Flexión (GPa)
Roving Glass	PA6	1.8	45	405	22	620	19
Carbon	PA6.6	1.4	45	785	53	760	45

Tabla 1: Propiedades de los materiales CFRTP

Con respecto al caucho, se han utilizado dos gomas diferentes con diferente composición y distinta tensión de rotura (ver Tabla 2). Ambas gomas usadas son gomas procesadas industrialmente que se utilizan actualmente en componentes anti-vibratorios de automoción.

Los parámetros del proceso de vulcanización han sido analizados en profundidad para la fabricación de las muestras. En base a la geometría de las gomas utilizadas y del volumen de goma inyectado en la probeta de ensayo, se definieron el tiempo y la temperatura de vulcanización óptimos para evitar faltas de llenado y un comportamiento no deseado del caucho durante el proceso de vulcanizado. Para vulcanizar las muestras de ensayo se usó un molde de una sola cavidad. La formulación de caucho, el adhesivo y la vulcanización de piezas han sido realizados por el Departamento Técnico de CMP Automotive Group [17].

Los fabricantes de materiales compuestos no proporcionan información sobre la tensión interlaminar mínima de las láminas, ni las propiedades de adherencia del CFRTP/caucho, ni del método de preprocesado o de adhesivos recomendados para los CFRTP [27, 28 y 29].

2.3. METODOLOGÍA DEL ENSAYO

Existen diferentes tipos de ensayos para determinar las propiedades adhesivas del caucho con sustratos rígidos. Algunos de estos se muestran en las normas ASTM D429 [30] y EN ISO 14130 [27]. Estos ensayos cubren diferentes procedimientos para ensayar la resistencia estática de adherencia del caucho con materiales rígidos (en la mayoría de los casos, metales).

Dado que no existe una norma específica que defina un método de ensayo para determinar las propiedades de adherencia entre el caucho y los materiales compuestos termoplásticos reforzados con fibras continuas, sometidos a carga de cizalla, se usarán las siguientes normas como referencia: la norma ASTM D1002 [31], que es comúnmente utilizada para medir la resistencia a cizalla de los adhesivos que se utilizan para unir metales; la ASTM D3163 [32], que se emplea para adhesivos que unen sustratos plásticos rígidos; la ASTM D3164 [33], que se emplea para adhesivos plásticos que son utilizados para unir tanto sustratos plásticos como metálicos;

Denominación	Dureza (ShA)	Tensión de rotura (MPa)	Elongación máxima (%)
CAUCHO-1	60	22 - 28	410 - 600
CAUCHO-2	65	15 - 20	425 - 550

Tabla 2: Propiedades del caucho

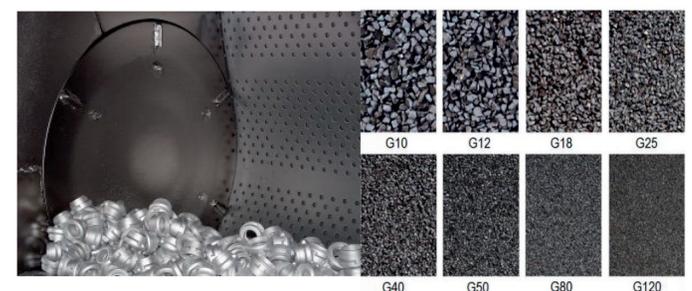


Fig. 3: Granalladora - Tamaños y tipos de granalla (G) desde 0.125mm aprox. (G120) a 2mm aprox. (G10)

y la ASTM D5868 [34] referente a la norma de ensayo de adherencia a cizalla de uniones de plástico reforzado con fibra (FRP). Sin embargo, ninguna de las normas descritas hace referencia a la unión adhesiva de caucho con composite CFRTP).

Para determinar la adherencia a cizalla, todos estos ensayos normalizados utilizan una probeta tipo "single lap" con una sola zona de unión entre los componentes. En esta metodología propuesta, se ha utilizado un concepto de probeta tipo "single lap" compuesta de CFRTP / adhesivo / caucho / adhesivo / CFRTP (Fig.4).

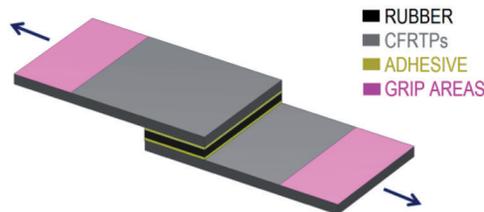


Fig. 4: Probeta de ensayo de concepto "single lap"

Las dimensiones de las probetas se muestran en la Figura 5.

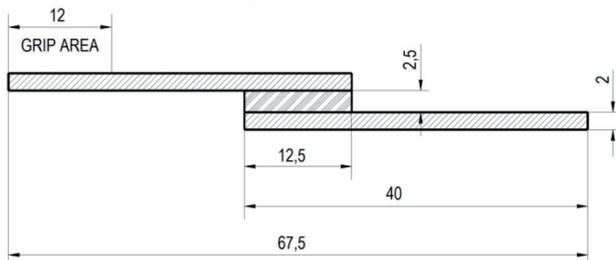


Fig. 5: Dimensiones de la probeta tipo "single lap". (ancho 24mm)

Para realizar la prueba se ha utilizado el siguiente equipo:

- **Máquina de ensayo** universal (máquina de prueba de tracción) con las siguientes especificaciones mínimas:
 - Servocontrol para mantener una velocidad constante durante el ensayo.
 - La carga de rotura debe estar entre el 15 y el 85% de la capacidad de la máquina. Esta regla puede estar anticuada ya que no debería haber problemas para llegar a la máxima capacidad de carga de una máquina. Muchos adhesivos fuertes requieren una máquina de ensayo con una capacidad

de 10,000 libras (50 kN). Para estos ensayos, las máquinas utilizadas son del fabricante Zwick [35].

- Se requiere **software** o herramienta electrónica adecuada para controlar la máquina, informar de la carga máxima y proporcionar un gráfica de fuerza / desplazamiento. El software utilizado para estas pruebas es Test Xpert de Zwick [35].
- **Mordazas:** las mordazas de tornillo dentadas se utilizan comúnmente para los ensayos de cizalla. Los agarres serrados están diseñados para hundirse en el material y evitar que se deslice. Las mordazas deben alinearse de manera que la línea central del conjunto de sujeción de las mordazas quede alineada con el centro del núcleo de goma de la probeta amarrada. Los agarres utilizados son del fabricante Instron [36].

Una vez que todo el equipo está preparado, las probetas se fijan con las mordazas de agarre y se aplica una carga de cizalla en las probetas a una velocidad constante hasta que la muestra rompe.

El gráfico de fuerza / desplazamiento se registra para poder analizar las cargas máximas y el desplazamiento. Además, se analiza el área de unión adhesiva de las muestras para describir el tipo de rotura obtenida el objetivo del análisis es conocer qué interfaz de la unión o qué componente de las muestras se han roto (caucho, CFRTP, adhesivo...).

En las ensayos normalizados de adhesión metal / caucho, se define una terminología de rotura de adhesión para expresar el tipo de fallo [32, 33]. En este caso de estudio no hay una parte metálica ni una capa de adhesivo "primer" de imprimación, por lo que la terminología que se ha definido para el estudio del tipo de fallo en esta metodología propuesta es:

- *R* indica que el fallo está en la goma.
- *RC* indica fallo en la interfaz de la capa de adhesivo con la goma.
- *CC* indica fallo en la interfaz capa de adhesivo-composite
- *I* indica un fallo debido a una rotura interlaminar del composite (CFRTP)

Los porcentajes de los diferentes modos de fallo se definen de la misma forma que en el siguiente ejemplo: R-50 y RC-50; esto significa que aproximadamente un 50% del área mostró fallo por rotura de caucho y el otro 50% mostró fallo en la interfaz de la capa de adhesivo-caucho

El procedimiento de ensayo propuesto en este documento determina si es posible lograr o no, una unión adecuada entre el caucho vulcanizado y el material compuesto. También proporciona información sobre la adherencia y nos permite analizar valores

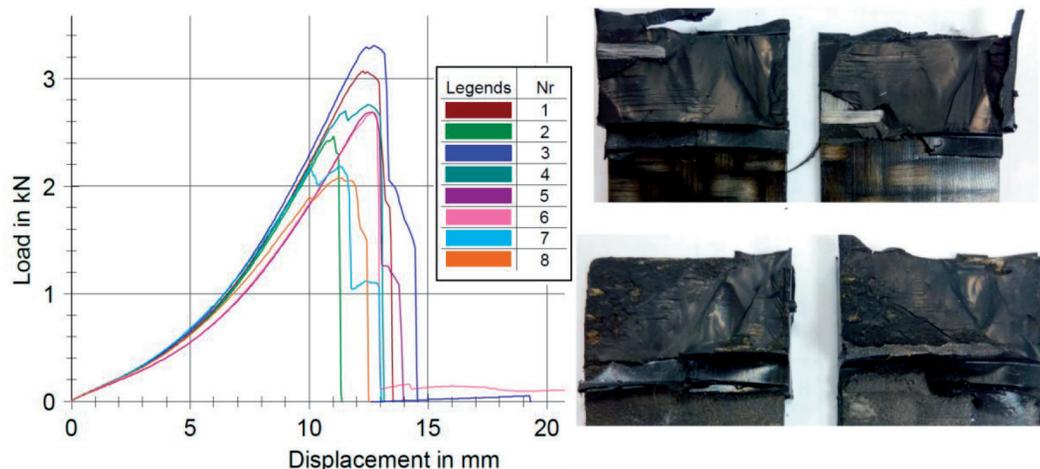


Fig. 6: Gráficas de los resultados y fotografías de las muestras con CAUCHO-1 (anchura=24mm)

de esfuerzo interlaminar del composite. Todas estas pruebas nos proporcionan datos que no están disponibles actualmente y son esenciales al diseñar piezas para esta gama de productos.

Para analizar la fiabilidad y la repetitividad del método de ensayo y poder analizar cómo afecta cada uno de los factores al tipo de rotura o cargas máximas alcanzadas, se han realizado diferentes muestras con una combinación de dos CFRTP diferentes, dos cauchos distintos y dos tratamientos superficiales (químico y mecánico). Teniendo en cuenta todos estos factores, se obtuvieron 2³ tipos diferentes de muestras que fueron analizadas. Este trabajo nos permite conocer la influencia de cada factor y demuestra que la metodología propuesta puede usarse como una guía general para caracterizar una unión adhesiva entre un material compuesto termoplástico y caucho vulcanizado sometida a un esfuerzo de cizalla.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ensayaron dieciséis muestras para el estudio de esta metodología. En los siguientes párrafos, los resultados se muestran ordenados en dos grupos diferentes según el caucho utilizado en las muestras.

3.1. CAUCHO-1

En la Figura 6 se muestran los resultados de todas las combinaciones de muestras que tienen en común que han sido fabricadas utilizando el CAUCHO-1.

Los desplazamientos máximos alcanzan valores similares en todas las combinaciones de las muestras ensayadas. Sin embargo, las cargas máximas son mayores cuando se utilizan compuestos CFRTP reforzados con fibra de vidrio. Además, las muestras de fibra de vidrio tienen un mayor porcentaje de rotura de caucho (tabla 3).

Con respecto a la influencia del tratamiento superficial, se observa que casi no hay diferencias en los resultados, excepto en el caso de las muestras de fibra de vidrio, en las cuales las cargas máximas y los porcentajes de caucho son mejores cuando se usa un tratamiento desengrasante en vez del granallado. Además, el proceso de granallado daña la delgada capa externa de matriz termoplástica, por lo que las fibras están expuestas a elementos externos (polvo, lubricantes, calor, etc.) e incluso podrían dañarse. Esto podría causar un peor comportamiento mecánico. Si las muestras desengrasadas dan los mismos o mejores resultados que las granalladas, el tratamiento óptimo sería el desengrase.

La tensión de rotura del caucho-1 es lo suficientemente alta como para llegar al punto de obligar a las muestras a romper por el adhesivo o el material compuesto antes que por la goma, lo cual permite analizar la influencia de cada componente (material compuesto y tratamiento superficial) en el tipo de fallo obtenido y la carga máxima alcanzada.

La mejor combinación, basada en la carga máxima y el mayor porcentaje de rotura por caucho, se ha obtenido con las probetas de GF & PA6 desengrasadas. Respecto a las cargas máximas, la peor combinación es CF & PA6.6 desengrasadas, pero en lo que respecta a la rotura del caucho, la peor es CF & PA6.6 granalladas.

3.2. CAUCHO-2

En la Figura 7 se muestran los resultados de las muestras con CAUCHO-2.

Los máximos desplazamientos alcanzados son menores en comparación con los resultados obtenidos utilizando el caucho-1. Esto se debe a que la tensión de rotura del caucho-2, así como el valor máximo de deformación a rotura, son menores que las del caucho-1. En base a los resultados con caucho-1, en el que se

Muestra	Composite	Tratamiento superficial	Fuerza Máx. (daN)	Desplazamiento Máx. (mm)	Fallo
1	GF & PA6	Granallado	306.93	12.27	R70 RC25 I5
2	GF & PA6	Granallado	246.27	11.04	R75 I25
3	GF & PA6	Desengrasado	330.67	12.71	R75 RC20 I5
4	GF & PA6	Desengrasado	275.45	12.46	R90 I10
5	CF & PA6.6	Granallado	268.73	12.67	R50 RC50
6	CF & PA6.6	Granallado	268.53	12.72	R40 RC40 CC10 I10
7	CF & PA6.6	Desengrasado	218.47	11.31	R70 CC30
8	CF & PA6.6	Desengrasado	207.39	11.37	R40 RC55 CC5

Tabla 3: Resultados de las muestras con CAUCHO-1

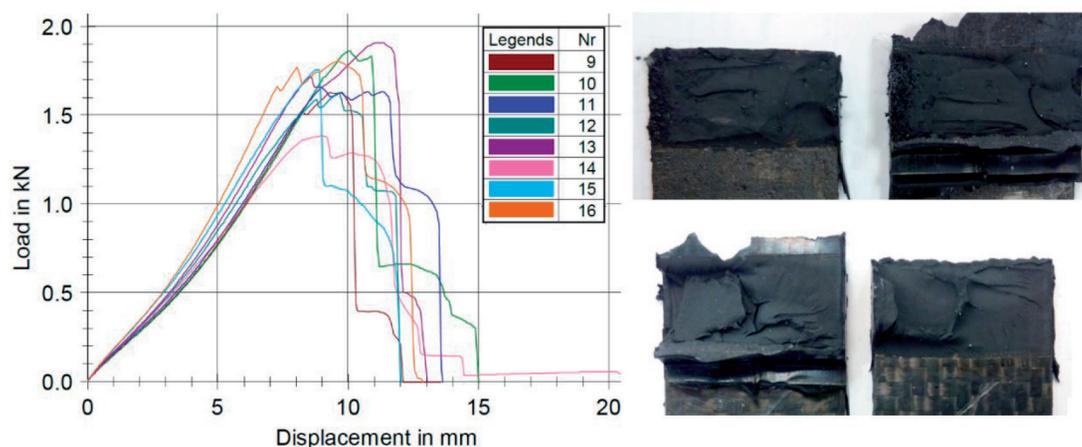


Fig. 7: Gráficas de los resultados y fotografías de las muestras con CAUCHO-2 (anchura=24mm)

obtuvieron diferentes tipos de fallos, parece que la resistencia del caucho-2 es menor que la resistencia del adhesivo y que la resistencia interlaminar, puesto que en este caso el caucho siempre se rompe primero. De lo contrario, aparecerían fallos por rotura de adhesivo o interlaminares. Sin embargo, el tipo de rotura con el caucho-2 es casi siempre R100.

3.3. DISCUSIÓN

Analizando las Tablas 3 y 4 se observa que el tipo de caucho y el tipo de CFRTP son los componentes de las muestras que más influyen en los resultados obtenidos. Los valores máximos de carga obtenidos, que son los principales valores requeridos por los fabricantes de automóviles, pueden agruparse por el tipo de material CFRTP y caucho. De esta forma, la desviación estándar de la población se puede calcular para cada uno de estos cuatro grupos (tabla 5).

Teniendo en cuenta que la dureza del caucho tiene una tolerancia de ± 5 ShA, lo cual podría afectar a los resultados, y que los fabricantes de automóviles permiten una variación de $\pm 15\%$ en los resultados, podemos concluir que la prueba propuesta es válida. Puesto que, aunque los resultados se han agrupado sin tener en cuenta la influencia del tratamiento superficial del CFRTP, la máxima desviación de los resultados es del 12,34%.

Las cargas máximas son mayores con caucho-1. Esto se debe a que la resistencia a la tracción del caucho-1 es mayor (22-28MPa) que la resistencia a la tracción del caucho-2 (15-20MPa). Esta mayor resistencia hace que los especímenes se rompan a través de una combinación de roturas de todos los diferentes elementos (caucho, adhesivo e interlaminar). También se demuestra que la resistencia interlaminar del CFRTP es lo suficientemente alta como para soportar las tensiones del ensayo sin provocar roturas interlaminar severas.

Por otro lado, las muestras vulcanizadas con caucho-2 alcanzan casi la mitad de las cargas en comparación con el caucho-1. Sin embargo, los valores de carga siguen siendo óptimos y, ade-

más, el fallo siempre es mayor o igual que R95, lo que no sucedió con el caucho-1.

El mayor porcentaje de rotura en ambos cauchos se encuentra siempre en el caucho, seguido del adhesivo. Los fabricantes de automóviles, además de definir un valor de carga de rotura mínima, generalmente requieren un porcentaje mínimo de rotura por caucho en torno al 80/90%. Algunas de las muestras vulcanizadas con caucho-1 no alcanzan estos valores mínimos de rotura de caucho definidos para el producto final. Sin embargo, el estudio se basa en muestras tipo "single lap" para evitar la influencia de la geometría del producto final. Como la geometría modificará el tipo de fallo, la factibilidad de este requisito debe analizarse en el producto final.

El hecho de que una goma producida industrialmente que se está utilizando actualmente en componentes estructurales anti-vibratorios y de amortiguación en los vehículos comerciales rompa durante el ensayo antes de se produzca una rotura o fallo interlaminar demuestra claramente que el material compuesto puede ser utilizado en este tipo de uniones en elementos estructurales.

Los composites compuestos de matriz PA6.6 reforzada con fibras continuas de carbono obtienen resultados óptimos, con respecto a las cargas máximas, con ambos cauchos. Sin embargo, el tipo de rotura y las cargas máximas no son tan buenos como los resultados obtenidos con los CFRTP reforzados con fibras de vidrio. En la tabla 3 se muestra que solo en las probetas fabricadas con composites reforzados con fibras de carbono se obtienen fallos del tipo "CC", lo que significa una rotura por la interfaz adhesivo-composite.

4. CONCLUSIONES

Centrándose en el comportamiento de los materiales compuestos (CFRTP), se ha demostrado que son completamente aptos para este tipo de uniones, ya que no ha habido ningún fallo debido

Muestra	Composite	Tratamiento superficial	Fuerza Máx. (daN)	Desplazamiento Máx. (mm)	Fallo
9	GF & PA6	Granallado	162.81	9.33	R95 I5
10	GF & PA6	Granallado	186.27	10.08	R100
11	GF & PA6	Desengrasado	190.85	11.13	R100
12	GF & PA6	Desengrasado	138.35	9.01	R95 RC5
13	CF & PA6.6	Granallado	165.28	9.01	R100
14	CF & PA6.6	Granallado	162.42	9.62	R95
15	CF & PA6.6	Desengrasado	175.53	8.8	R90 RC10
16	CF & PA6.6	Desengrasado	180.08	9.57	R100

Tabla 4: Resultados de las muestras con CAUCHO-2

	CF & PA6.6 & R-1	GF & PA6 & R-1	CF & PA6.6 & R-2	GF & PA6 & R-2
Fuerzas máximas (daN)	268.73	306.93	165.28	162.81
	268.53	246.27	162.42	186.27
	218.47	330.67	175.53	190.85
	207.39	275.45	180.08	138.35
AVG	240.78	289.83	170.83	169.57
SD	28.12	31.88	7.23	20.93
SD (%)	11.68	11.00	4.23	12.34

Tabla 5: Fuerzas Máximas & SD

a una falta de adherencia causada por el material compuesto. No se han encontrado fallos debidos a una baja resistencia interlaminar en el compuesto. Además, para analizar las cargas alcanzadas con CFRTP en comparación con el acero, se fabricaron probetas con acero mecanizado (42CrMo4 (1.7225) EN 10083) y posteriormente granallado, se adhesivaron con el mismo agente adhesivo y se vulcanizaron con caucho-1. Las muestras de acero alcanzaron cargas máximas entre 254daN y 311daN. Estos valores son similares o incluso más bajos que algunas combinaciones fabricadas con materiales compuestos (consultar la tabla 3: 246daN - 307daN). Además, al usar materiales compuestos en lugar de acero, el peso específico se reducirá entre un 77-82%.

Los materiales compuestos hechos de matriz PA6.6 reforzados con fibras continuas de carbono muestran porcentajes más altos de fallos "RC". Además, solo en los composites de PA6.6 y CF aparecen fallos "CC". Esto significa que la adhesión no es tan buena como la de los composites PA6 y GF. Sin embargo, el rendimiento de ambos compuestos es adecuado para estas aplicaciones. Se podrían realizar futuras investigaciones analizando diferentes combinaciones de adhesivos comerciales o desarrollando un agente de unión adhesiva específico para mejorar la adhesión cuando se usan composites con matriz de PA6.6 reforzada con fibras continuas de carbono.

El tratamiento adecuado para estos materiales compuestos es el desengrasado. Los resultados obtenidos son los mismos o incluso mejores que con el granallado. Además, con el desengrase se evitará dañar la capa termoplástica externa provocada por un proceso de granallado.

La geometría de la probeta propuesta y la metodología definida son representativas, fiables y muestran repetitividad en los resultados. Podría establecerse como una guía general para caracterizar y analizar el comportamiento de adhesión de uniones adhesivadas de composite / caucho bajo un esfuerzo de cortadura.

Para cada producto final se debe realizar un ensayo destructivo para analizar el modo de fallo. Si fuera necesario, deberá ajustarse la combinación de adhesivos utilizados y los componentes del caucho para poder alcanzar la rotura mínima de caucho requerida.

REFERENCIAS

[1] European automobile manufacture's association (ACEA). The automotive industry pocket guide 2016/2017. Available online: <http://www.acea.be> (accessed on 29.09.18)

[2] IHS Markit Ltd. (Information Handling Services). Available online: <https://news.ihsmarkit.com/news-releases> (accessed on 29.09.18).

[3] Boyd, R., N. Stern and B. Ward, 2015. What will global annual emissions of greenhouse gases be in 2030, and will they be consistent with avoiding global warming of more than 2°C?. Policy Paper. Centre for Climate Change Economics and Policy and Grantham Research Institute on Climate Change and the Environment, London, UK. Available at: <http://www.lse.ac.uk/GranthamInstitute/> (accessed on 29.09.18)

[4] NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration - U.S. Department of Commerce. Available online at: <http://www.noaa.gov/> (accessed on 29.09.18)

[5] European Commission. Reducing CO2 emissions from passenger cars. Available online at: <http://ec.europa.eu>. (accessed on 29.09.18)

[6] Materials group. University Cambridge. Available at: <http://www-materials.eng.cam.ac.uk> (accessed on 29.09.18)

[7] Martin A.Masuelli. Introduction of Fibre-Reinforced Polymers-Polymers & Composites: Concepts, Properties and Processes. INTECH Science.2013. Chap.1. DOI: 10.5772/54629

[8] Michigan Technological University. Material Department. Available at: <http://www.mtu.edu/materials/> (accessed on 29.09.18)

[9] Beguinel Johanna, Gérard Jean François, LortieFrédéric, Gérard Pierre, and MaupetitJérôme. New Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Composites: An analysis of Interfacial Adhesion from the micro scale to

the macro scale. Conference paper. 20th International Conference on Composite Materials Copenhagen, 19-24th July 2015

[10] Asociación Española de materiales compuestos. Available at: <http://www.aemac.org/> (accessed 29.09.18)

[11] Opportunities in Global Thermoplastic Composites Market 2012-17: Trends, Forecast and Opportunity Analysis - ucintel group. Available at: <http://www.lucintel.com> (accessed on 29.09.18)

[12] TEPEX®: automotive applications-bond laminates. Available at: <http://bond-laminates.com>. (accessed on: 29.09.18)

[13] Seyyedvahid Mortazavian; Ali Fatemi. Effects of fiber orientation and anisotropy on tensile strength and elastic modulus of short fiber reinforced polymer composites. Composites Part B: Engineering. April 2015 Volume 72, Pages 116-129. DOI: 10.1016

[14] IRI - Economics of Industrial Research and Innovation. Available at: <http://iri.jrc.ec.europa.eu/scoreboard.html> (accessed 29.09.19)

[15] Takashi Ishikawa, Kazuaki Amaoka, Yuichi Masubuchi, Tetsuya Yamamoto, Atsuhiko Yamanaka, Masahiro Arai, Jun Takahashi. Overview of automotive structural compo sites technology developments in Japan. Composite Science and Technology. Volume 155, 8 February 2018, Pages 221-246.2017. DOI: 10.1016

[16] X. Lyu, J. Takahashi and I. Ohsawa. Dynamic Measurement of Elastic Modulus of CFRTP by Vibration. Conference paper. 9th Asian-Australasian Conference on Composite Materials. Suzhou, China. October 2014

[17] CMP Automotive Group products. Available at: <http://www.cauchometal.com/>. (accessed on: 02.10.18)

[18] Sivaraman R., Roseenid T., Siddanth S. "Reinforcement of Elastomeric Rubber Using Carbon Fiber Laminates". International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology Vol.2, Issue 7, July 2013. ISSN: 2319-8753

[19] I.Shuterland y Richard Heath. Application of Contact Angle Measurement to Wettability, Surface Energy and Adhesion Properties of Polymers. Progress in Rubber Plastics Recycling Technology 14(3):151-173. January 1998. ISSN: 02667320. CODEN: PRPRC

[20] Robert J. Good. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. Journal of Adhesion Science and Technology. Volume 6.1992

[21] Kash L. Mittal. Contact Angle, Wettability and Adhesion, Volume 4. 29 May 2006. ISBN 9789067644365

[22] AEIRioja. Cluster de Automoción de La Rioja. Available at: <http://www.aeiriojaautomocion.es/es> (accessed 29.09.18)

[23] Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. Philosophical Transactions of the Royal Society. 1805

[24] Johnson, Rulon E. (1993) in Wettability Ed. Berg, John. C. New York, NY: Marcel Dekker, Inc. ISBN 0-8247-9046-4

[25] Zhu, Ruzeng; Cui, Shuwen y Wang, Xiaosong. Theoretical foundation of Zisman's empirical equation for wetting of liquids on solid surfaces. European Journal of Physics, v31 n2 p251-256 Mar 2010. DOI: 10.1088/0143-0807/31/2/001

[26] Kömmerling industrial sealants & Adhesives. Available at: <http://www.kommerlinguk.com/bonding-agents.htm> (accessed 29.09.18)

[27] EN ISO 14130_1997: Fibre-reinforced plastic composites. Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method. (<http://www.iso.org/>) (accessed 29.09.18)

[28] EN ISO 527-04_1997: Plastics. Tensile properties. Part 4: Text conditions for isotropic and orthotropic fibre-reinforced plastic composites.

[29] EN ISO 14126_2001: Fibre-reinforced plastic composites. Determination of compressive properties in-plane- direction.

[30] ASTM D 429-03_2006: Standard Test Methods for Rubber Property - Adhesion to Rigid Substrates. (<http://www.astm.org/>).

[31] ASTM D1002. Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-to-Metal) (<https://www.astm.org>)

[32] ASTM D3163-01(2014) Standard Test Method for Determining Strength of Adhesively Bonded Rigid Plastic Lap-Shear Joints in Shear by Tension Loading (<https://www.astm.org>)

[33] ASTM D3164-03(2017) Standard Test Method for Strength Properties of Adhesively Bonded Plastic Lap-Shear Sandwich Joints in Shear by Tension Loading (<https://www.astm.org>)

[34] ASTM D5868 - 01(2014)Standard Test Method for Lap Shear Adhesion for Fiber Reinforced Plastic (FRP) Bonding (<https://www.astm.org>)

[35] Zwick/Roell Testing system (<https://www.zwick.com/>) (accessed 29.09.18)

[36] Instron. Material testing machines (<http://www.instron.us/en-us/>) (accessed 29.09.18)