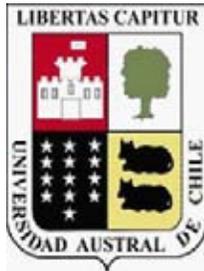


Universidad Austral de Chile

Escuela de Ingeniería Mecánica



PROPIEDADES SUPERFICIALES Y EVALUACION DE ADHERENCIA MECANICA - QUIMICA DE LAMINADOS METAL- POLIMERO

Trabajo para optar al Título de:
Ingeniero Mecánico

Profesor Patrocinante:
Dr. Ernesto Zumelzu Delgado
Ingeniero Civil Metalúrgico

DAVID JONATHAN PARDO CANO
Valdivia – Chile
2006

El Profesor Patrocinante y Profesores Informantes del Trabajo de Titulación comunican al Director de la Escuela de Mecánica de la Facultad de Ciencias de la Ingeniería que el trabajo de Titulación del señor:

DAVID JONATHAN PARDO CANO

Ha sido aprobado en el examen de defensa rendido el día _____, como requisito para optar al Título de Ingeniero Mecánico. Y, para que así conste para todos los efectos firman:

Profesor Patrocinante:

Dr. Ing. Sr. Ernesto Zumelzu D. _____

Profesores Informantes:

M.Sc. Sr. Rolando Ríos R. _____

M.Sc. Sr. Carlos Cabezas C. _____

V^oB^o Director de Escuela

Dr. Ing. Sr. Rogelio Moreno M. _____

Gracias a Dios por la fuerza que me brindó durante todos estos años, a mis padres y familia quienes siempre estuvieron conmigo dándome su incondicional apoyo.

INDICE

	Pag.
RESUMEN.....	1
SUMMARY.....	2
Capítulo I : <u>Objetivos</u>	
Introducción.....	3
1.1 Objetivo General.....	4
1.2 Objetivos Específicos.....	4
Capítulo II : <u>Generalidades de los materiales metal-polímeros</u>	
2.1 Polímeros.....	5
2.1.1 Características generales.....	5
2.1.2 Polietileno Tereftalato (PET).....	6
2.2 Chapa cromada ECCS.....	8
2.2.1 Procesos de Fabricación de la Chapa ECCS.....	8
2.2.2 Proceso de elaboración N°1.....	9
2.2.3 Proceso de elaboración N°2.....	11
Capítulo III : <u>Fenómenos de adhesión</u>	
3.1 Antecedentes generales de los adhesivos.....	13
3.2 Adhesión y Cohesión.....	13
3.3 Tipos de adhesivos.....	16
3.3.1 Adhesivos reactivos.....	17
3.3.2 Adhesivos prepolimerizados.....	17
3.4 Cintas adhesivas.....	18
3.4.1 Cintas transferidoras.....	19
3.4.2 Cintas de doble cara con soporte de bajo espesor.....	19
3.4.3 Cintas de doble cara con soporte de espuma.....	19

3.5 Unión adhesiva frente a agentes externos.....	19
3.6 Unión Adhesiva.....	20
3.6.1 Extendido.....	20
3.6.2 Aspereza.....	24
3.6.3 Difusión.....	25
3.6.4 Espesor.....	25
3.6.5 Presión.....	26
3.7 La interfase adhesiva.....	26

Capítulo IV: Caracterización superficial de materiales y su importancia en la adhesión

4.1 Topografía superficial con microscopia de fuerza atómica.....	29
4.1.1 Principio de funcionamiento.....	29
4.1.2 Diferentes formas de funcionamiento.....	30
4.2.-Análisis de las muestras por espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X, (XPS).....	31
4.2.1 Principio de funcionamiento.....	32
4.3 Ensayos de medición y distribución de poros.....	33
4.3.1 Determinación del tamaño de poro.....	34

Capítulo V: Técnicas para la evaluación de adherencia en materiales

5.1 Introducción.....	37
5.2 Ensayo de tracción.....	39
5.3 Ensayo “Pull-off”.....	39
5.4 Ensayo de uniones a tope.....	41
5.5 Pruebas de traslape y de esfuerzo cortante.....	42
5.5.1 Prueba de adherencia de traslape simple (adherentes delgados).....	42

5.5.2	Prueba de cizalle en Adherentes gruesos.....	43
5.5.3	Ensayo de adhesión de traslape doble.....	43
5.6	Ensayos de pelado.....	45
5.6.1	Pruebas de pelado de adherente rígido y adherente flexible.....	46
5.6.2	Ensayo de Pelado en T (T-peel).....	48
5.7	Balance de energía en un ensayo de pelado en T.....	50
5.8	Balance de energía en un estado continuo de desprendimiento.....	51
5.9	Disipación plástica en estado continuo de desprendimiento.....	52
5.10	Efectos del ángulo de pelado sobre la fuerza de desprendimiento.....	54

Capítulo VI: Desarrollo experimental previo

6.1	Ensayos preliminares.....	56
6.2	Probetas de prueba.....	58
6.3	Materiales e instrumentos.....	58
6.4	Ensayo con adhesivos líquidos.....	59
6.5	Ensayos con adhesivos en cintas de doble contacto.....	61
6.6	Selección el adhesivo.....	65
6.6.1	Relación de área de desprendimiento, tiempo y temperatura de cura.....	66
6.6.2	Conclusiones.....	67

Capítulo VII : Desarrollo experimental de propiedades superficiales y adherencia mecánica-química de las muestras.

7.1	Topografía superficial con microscopía de fuerza atómica de recubrimiento polimérico colaminado sobre chapa ECCS.....	69
7.2	Estudio de superficie en relación a la adhesión de recubrimientos PET sobre la chapa ECCS.....	69

7.3 Angulo de contacto (AC) del recubrimiento polimérico PET sobre la chapa ECCS.....	70
7.4 Angulo de contacto (AC) del recubrimiento polimérico PET sobre la chapa ECCS.....	70
7.5 Ensayo de pelado en T.....	71
7.6 Ensayo Mecánico-electroquímico.....	73
7.6.1 Elementos utilizados en el ensayo.....	74
7.7.- Ensayo de evaluación de comportamiento del material bajo cargas mecánicas extremas.....	75

Capítulo VIII: Resultados y discusión

8.1 Caracterización Superficial.....	76
8.1.1 Topografía superficial con microscopia de fuerza atómica de recubrimiento polimérico colaminado sobre chapa ECCS.....	76
8.1.2 Caracterización morfológica superficial mediante microscopía electrónica de barrido SEM	77
8.1.3 Angulo de contacto del recubrimiento PET sobre la chapa ECCS.....	79
8.1.4 .Tamaño y distribución de poros en el recubrimiento polimérico PET y su influencia en la adhesión con la chapa ECCS a nivel de interfase polímero-metal.....	82
8.1.5 Hojalata TFS o Chapa Cromada ECCS con Recubrimiento Colaminado.....	86
8.2 Resultados del ensayo T-peel.....	89
8.2.1 Area de desprendimiento.....	90
8.2.2 Energía Total de Desprendimiento (Wt).....	92

8.3 Ensayo electroquímico.....	96
8.3.1 Determinación del porcentaje de área desprendida.....	99
8.4 Ensayo de cargas extremas.....	100
CONCLUSIONES.....	103
BIBLIGRAFÍA.....	106
ANEXOS	
ANEXO A: Ficha técnica PET	
ANEXO B: Ficha técnica cinta adhesiva de doble contacto	
ANEXO C: Fotografías ensayo t-peel	
ANEXO D: Graficas fuerza v/s desplazamiento en el ensayo T-peel	
ANEXO E: Fotografías de muestras luego del ensayo electroquímico y pelado mecánico con cinta adhesiva	
ANEXO F: Análisis de presencia de cromo en probetas ensayadas	

RESUMEN

En la presente Tesis, se estudió las propiedades superficiales y de adherencia de materiales metal –polímeros (laminado ECCS-PET) para aplicaciones en la industria del envase y embalaje.

Para ello se utilizaron técnicas de laboratorio idóneas para la evaluación superficial de polímero y la chapa ECCS, estas son Microscopía electrónica SEM, microscopia de fuerza atómica, análisis de porosidad y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). Así mismo, para la evaluación de adherencia entre estos materiales se desarrollaron dos experimentos, a saber, ensayo de pelado (t-peel) y un ensayo electroquímico, también se comprobó el comportamiento de este material bajo la acción de cargas extremas (20 Ton - 40 Ton - 60 Ton)

Los análisis demostraron la gran continuidad física y uniformidad topográfica del PET, observándose una porosidad solo a nivel superficial y que no es significativa. Por otro lado, la chapa cromada registró niveles de contaminación (Ca, Na) mínimos y que no afectan mayormente los procesos de adhesión.

El ensayo T-peel registraron fuerzas promedio de 22,6 N y una energía promedio de 0,45Nm, obteniéndose un desprendimiento promedio de 60,7%. Se estableció que estos valores están determinados por el tiempo y temperatura de cura del adhesivo de prueba utilizado en las probetas.

El ensayo electro-químico permitió observar reacciones a nivel superficial y no a nivel de interfase, esto debido a la gran continuidad física del polímero, registrándose rangos de desprendimiento del 0,140%.

La evaluación del laminado bajo la acción de cargas extremas permitió observar la estabilidad estructural del polímero y su capacidad de mantener la homogeneidad de su estructura esferulítica, no apreciándose daños atribuibles a la acción de las cargas, solo se evidenció la compresión de las esferulitas por la acción de las cargas.

Lo anterior, demuestra la gran capacidad de adherencia del polímero a la chapa cromada, confiriéndole un alto grado de confiabilidad en su utilización como material base para la fabricación de envases alimenticios, entre otros usos.

SUMMARY

In the present Thesis, it was studied the superficial properties and of adherence of material metal -polymers (lamine ECCS-PET) for applications in the industry of the container and packing.

For they were used it technical of suitable laboratory for the superficial evaluation of polymer and the foil ECCS, these they are electronic Microscopy SEM, microscopy of atomic force, porosity analysis and X-Photoelectronic spectroscopic XPS, likewise for the valuation of adherence among these materials two experiments were developed, that is, I rehearse of peeled (t-peel) and an electrochemical rehearsal, was also proven the behavior of this low material the action of extreme loads (20 Tons - 40 Tons - 60 Tons)

The analyses demonstrated the great physical continuity and topographical uniformity of the PET, being observed an alone porosity at superficial level and that it is not significant. On the other hand, the chromed foil registered levels of contamination (Ca, Na) minima and that they don't affect the processes of adhesion mostly.

The rehearsal T-peel registered forces average of 22,6 N and an energy 0,45Nm average, being obtained a detachment average of 60,7% .Se established that these values are determined by the time and temperature of cure of the test adhesive used in the test of probes.

The electro-chemical rehearsal allowed to observe reactions at superficial level and not at interface level, this due to the great physical continuity of the polymer, registering ranges of detachment of 0,140%.

The evaluation of the laminate one under the action of extreme loads allowed to observe the structural stability of the polymer and its capacity of maintaining the homogeneity of its structure esferulítica, not being appreciated attributable damages to the action of the loads, alone the compression of the esferulitas was evidenced by the action of the loads.

The above-mentioned, demonstrates the great capacity of adherence from the polymer to the chromed foil, conferring him a high degree of dependability in its use like material bases for the production of nutritious containers, among other uses.

CAPITULO I : OBJETIVOS

INTRODUCCIÓN

Mucho de los envases de alimentos están hechos de hojalata (acero base, sustratos de Fe Sn₂, estaño libre, óxido de cromo y cromo metálico como capa de pasivación), recubierta con un barniz sanitario como es el epoxifenólico, que actúa como barrera de protección superficial ante medios agresivos [1]. Sin embargo, este barniz puede desprenderse con relativa facilidad debido al contacto con alimentos de mayor acidez o debido a su degradación, dejando la superficie cromada en contacto directo con los alimentos, lo cual es tremendamente perjudicial para la conservación de los alimentos y con el consecuente daño a la salud de la población.

En la presente tesis, se estudia la adherencia mecánica del polímero PET (*Polietileno Tereftalato*), a la chapa cromada ECCS (*Electrolytic Chromium oxide Coated Steel*) para evaluar su utilización como barrera de protección para los alimentos y otras aplicaciones.

Para caracterización del recubrimiento polimérico, se utilizaron diversas técnicas de laboratorio a saber: microscopia de fuerza atómica, microscopia electrónica de barrido SEM, análisis B.E.T. para la porosidad, y para la caracterización de la chapa cromada se utilizó espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS).

Además se realizaron ensayos normalizados para la evaluación de la adherencia mecánica, como: ensayo de pelado en T (*t-peel*), ensayo Electroquímico y ensayo de compresión para evaluar el comportamiento del recubrimiento bajo la acción de cargas extremas. Bajo este marco teórico-experimental se plantearon los siguientes objetivos para el estudio del laminado metal-polímero.

OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo General:

Estudiar las propiedades superficiales y de adherencia de materiales metal - polímeros con aplicaciones en la industria automotriz, envase y de embalaje

1.1.2 Objetivos Específicos:

1.2.1.- Caracterizar recubrimientos poliméricos tipo PET que actúan como barrera de protección para el acero. (Topografía, rugosidad, porosidad y morfología)

1.2.2.- Caracterizar las superficies de cromo electrolítico del acero según estado de oxidación y contaminantes presentes que influyen en la adhesión.

1.2.3.- Determinación de las fuerzas de adhesión mecánica entre el acero y el recubrimiento polimérico y cuantificación de la energía superficial y trabajo de adhesión.

1.2.4.- Implementación de un ensayo combinado mecánico-electroquímico para evaluar la adhesión del laminado metal polímero y su degradación.

1.2.5.- Evaluación del comportamiento del material metal- polímero bajo la acción de cargas mecánicas extremas.

CAPITULO II

GENERALIDADES DE LOS MATERIALES METAL-POLIMEROS

2.1.- Polímeros

Los Polímeros son materias compuestas por macromoléculas. Estas macromoléculas son cadenas compuestas por la repetición de una unidad básica llamada mero. De ahí el nombre poli (muchos) mero(parte) Lo que distingue a los polímeros de los materiales constituidos por moléculas de tamaño normal son sus propiedades mecánicas y su bajo peso. En general, los polímeros tienen una muy buena resistencia mecánica debido a que las grandes cadenas poliméricas se atraen. [2]

2.1.1.- Características generales

Bajo peso: Los polímeros son 3 veces más livianos que el aluminio y cerca de 8 veces más livianos que el acero lo que motiva su uso en la industria del transporte, deporte y embalaje.

Baja conductividad eléctrica

Los Polímeros son altamente indicados para aplicaciones donde se requiera aislamiento eléctrico, ya que polímeros no contienen electrones libres, responsables de la conducción eléctrica en los metales

Baja conductividad térmica

La conductividad térmica de los polímeros es cerca de mil veces menor que la de los metales, por esto, son altamente recomendados en aplicaciones que requieran aislamiento térmico.

Resistencia a la corrosión

Los ligamentos químicos presentes en los plásticos (covalentes/Van der Waals) les confieren mayor resistencia a la corrosión por oxígeno que en el caso de los metales (ligamiento metálico).

De entre sus características mecánicas destacan los siguientes:

Alta flexibilidad, variable a lo largo de faja bastante amplia, conforme al tipo de polímero y los aditivos usados en su formulación.

Alta resistencia a los impactos. Tal propiedad, asociada a la transparencia, permite la sustitución del vidrio en varias aplicaciones. Por ejemplo lentes de contacto (en acrílico o poli carbonato), focos de automóviles (poli carbonato), ventanas, etc.

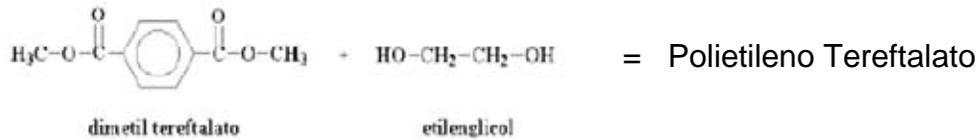
En la presente tesis el polímero utilizado como recubrimiento de la chapa cromada cuya adherencia será objeto de estudio, se denomina "**Polietileno Tereftalato**". Revisaremos algunas características:

2.1.2 Polietileno Tereftalato (PET)

El Polietileno Tereftalato (PET) es el polímero termoplástico más usado en nuestra sociedad. Los productos hechos de polietileno van desde materiales de construcción y aislantes eléctricos hasta material de empaque. Es barato y puede moldearse a casi cualquier forma, extruirse para hacer fibras o soplarse para formar películas delgadas.

El PET es un material caracterizado por su gran ligereza y resistencia mecánica a la compresión y a las caídas, alto grado de transparencia y brillo, conserva el sabor y aroma de los alimentos, es una barrera contra los gases, reciclable 100%, es duro, dimensionalmente estable y con muy buenas propiedades de impermeabilidad al agua y al oxígeno, resistente a la mayoría de los químicos (excepto a los álcalis, que lo hidrolizan). Puede ser transparente en su estado amorfo y de color blanco lechoso en estado cristalino.

El PET, se compuesto por dimetil tereftalato y etilenglicol y su formulación química es la siguiente:



Su empleo actual es muy diverso; como envase, quizás el uso más conocido, se emplea en bebidas carbónicas, aceite, aguas minerales, zumos, té y bebidas isotónicas, vinos y bebidas alcohólicas, salsas y otros alimentos, detergentes y productos de limpieza, productos cosméticos, productos químicos, lubricantes y productos para tratamientos agrícolas. En forma de film, se emplea en contenedores alimentarios, láminas, audio / video y fotografía, blisters, films "High-Tech", embalajes especiales, aplicaciones eléctricas y electrónicas. Además, existe un amplio sector donde este material se emplea en la construcción de diversos elementos; fibra textil, alfombras, tuberías, perfiles, piezas inyectadas, construcción, automoción, etc.

Héctor Montesinos, Jefe de Unidad de Calidad de Pet Packing S.A. presenta datos interesantes: “ El PET es un material químicamente inerte y sin aditivos, adecuado para el contacto con alimentos. En cuanto a la permeabilidad a los gases, el PET presenta valores considerablemente bajos, en comparación con otros materiales termoplásticos”. [3]

El PET, en resumen, es un plástico de alta calidad que se identifica con el número uno, o las siglas PET, o "PETE" en inglés, rodeado por tres flechas en el fondo de los envases fabricados con este material, según sistema de identificación SPI.

En el anexo A, puede encontrarse una ficha técnica de éste polímero con sus antecedentes.

2.2 Chapa cromada ECCS. [4]

La Chapa Cromada es una chapa de acero con bajo contenido en carbono, recubierta electrolíticamente por ambas caras una película de cromo metálico con una capa externa de óxidos e hidróxidos de cromo. Este producto es conocido internacionalmente bajo los nombres de "Tin Free Steel" (TFS) o "Electrolytic Chromium Coated Steel"(ECCS).

Tanto para la hojalata como para la chapa cromada existen tres calidades dependiendo de su forma de fabricación.

Simple reducción (SR): este material es fabricado mediante reducción al espesor deseado por laminación en frío, posteriormente el material es recocido y temperizado.

Doble reducción (DR): como su propio nombre indica, el material es sometido a una segunda reducción después del recocido para conseguir endurecimiento por deformación.

DWI: hojalata electrolítica fabricada a partir de un acero de alta limpieza, con máxima uniformidad y con anisotropía planar mínima, este material está especialmente indicado para aplicaciones donde se deba ser sometido a embutición profunda y posterior estirado.

2.2.1 Procesos de Fabricación de la Chapa de acero ECCS recubierta con Multicapas Poliméricas.

El proceso de la Chapa ECCS, es un nuevo producto de acero recubierto con diversos tipos de polímeros coextruidos, es decir fabricados con un proceso de laminado, logrando con una primera capa facilitar la adhesión de los restantes recubrimientos aplicando calor.

Los tipos de polímeros utilizados comúnmente como recubrimiento son:

- Películas Poliolefinas (PP/PE)
- Películas de Poliéster (PET)
- Películas Poliolefinas – Poliamidas.

Para hojalatas que tienen un espesor del orden de los 0.2 mm, el espesor de las películas de polímeros, varían entre 15 a 40 micrones.

Existen varios procesos, mediante los cuales se fabrica la Chapa de Acero ECCS recubierta con PET, estos varían dependiendo del fabricante, y se pueden distinguir 5 procesos de elaboración:

2.2.2. Proceso de elaboración

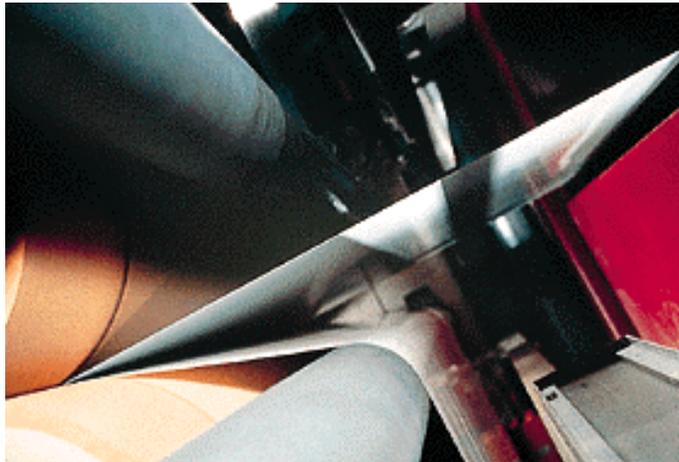


FIGURA N°1 Chapa de Acero en proceso de recubrimiento con polímero.

1) En una primera etapa el metal es calentado por inducción a una temperatura tal que las superficies internas de ambas superficies poliméricas, están sobre sus límites de fusión en las tomas de laminación.

2) En una segunda etapa son laminadas las películas de polímero y el metal para conseguir un contacto uniforme y libre de arrugas.

3) En una tercera etapa el laminado obtenido en el proceso anterior es recalentado mediante inducción.

4) En una cuarta etapa se produce la recristalización de los materiales poliméricos, manteniendo una temperatura alta por un tiempo mínimo de dos segundos.

5) En una quinta etapa el laminado uniformemente es enfriado mediante un baño de agua, esto, hasta asegurar que los polímeros dejen de estar en un estado blando. El proceso de enfriamiento asegura que las estructuras poliméricas de los recubrimientos sean retenidas.

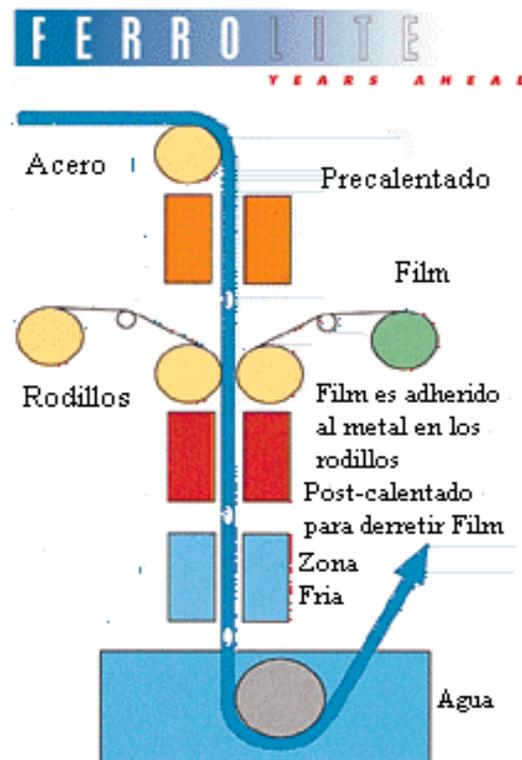


FIGURA N°2 Esquema del proceso de fabricación de la chapa ECCS recubierta con PET.

El doble proceso de calentamiento tiene los siguientes beneficios;

a) El primer aumento de temperatura, permite una unión inicial entre los polímeros y el metal puro sin causar ningún detrimento térmico inducido en la contracción dimensional de las respectivas películas.

b) Además, el proceso de doble calentamiento produce un aumento en la temperatura, que provoca un estado fusión de ambos recubrimientos. La temperatura esta siempre por sobre el punto de fusión del polímero pero bajo la temperatura a la cual ocurre la degradación térmica del material.

2.2.3. Proceso de elaboración N°2

Otro proceso utilizado para fabricar ECCS recubierta con PET, consiste en laminar simultáneamente ambas superficies de la chapa con diferentes materiales de espesores variados. Esto es posible si se recubre una cara con lamina PP o con lamina o laca de PET.

La combinación de lámina y laca también es posible. Para esto se utilizan cuatro diferentes métodos:

Método A: sin algún agente adhesivo una lámina de PET es térmicamente fijada al ECCS en un proceso continuo libre de solventes.

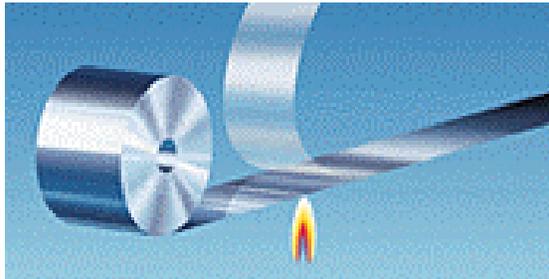


FIGURA N°3. Esquema del método A

Método B: una lamina de PET que es provista previamente de una capa de adhesivo, es aplicada al ECCS en un proceso continuo libre de solvente. La adhesión final de este proceso se consigue con el proceso de secado después del pintado o impreso de una de las caras de la chapa.

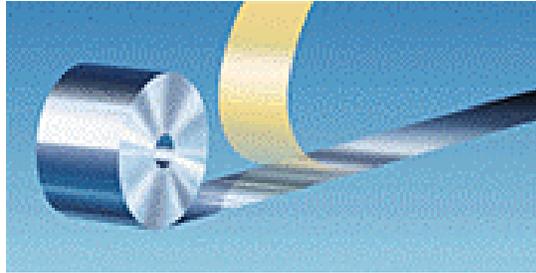


FIGURA N°4. Esquema del método B.

Método C: Un adhesivo es aplicado al ECCS antes de laminar una capa de PET o PP en la bobina.

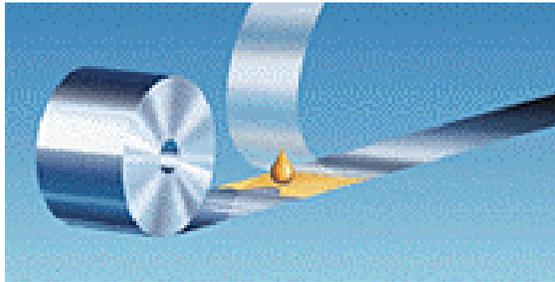


FIGURA N°5 Esquema del método C.

Método D: Bobinas de ECCS son recubiertas con laca por aplicación de rodillo. La laca es secada y luego curadas en un horno de secado.

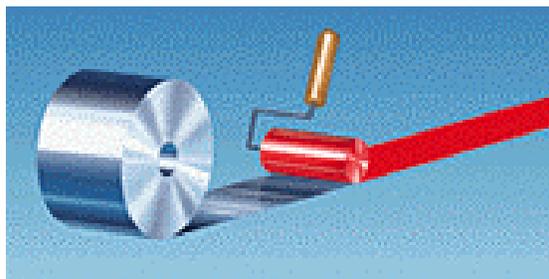


FIGURA N°6 Esquema del método D.

CAPÍTULO III FENOMENOS DE ADHESION

3.1 Antecedentes generales de los adhesivos. [5]

Un adhesivo es un material que permite la unión entre dos superficies o sustratos en el que actúan dos fuerzas esenciales, la adhesión y la cohesión: la adhesión es la fuerza de unión que se produce entre el adhesivo y el sustrato y la cohesión es la resistencia ejercida en el interior del adhesivo (Figura 7).

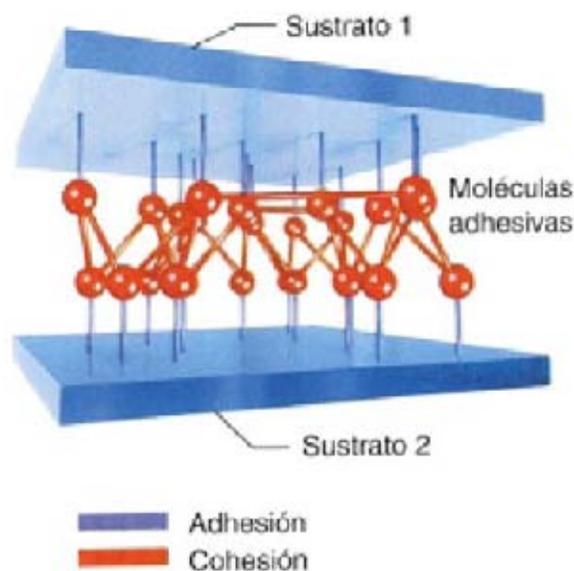


FIGURA N°7 Molécula de adhesivo entre dos sustratos. Adhesión y cohesión.

3.2 Adhesión y Cohesión [6]

Los adhesivos son puentes entre las superficies de los sustratos, tanto si son del mismo, como si son de distinto material. El mecanismo de unión depende de:

- La fuerza de unión del adhesivo al sustrato o
- La fuerza interna del adhesivo o cohesión

Por adhesión se entiende la fuerza de unión en la interfase de contacto entre dos materiales. Las fuerzas físicas de atracción y adsorción, que se describen como fuerzas de van der Waals, tienen una gran importancia en la unión. El

rango de estas fuerzas intermoleculares es considerablemente más bajo si el material adhesivo no está en contacto íntimo con las zonas a unir. Este es el motivo por el que el adhesivo debe penetrar totalmente en la rugosidad superficial y mojar toda la superficie. La resistencia de la fuerza adhesiva depende del grado de mojado (contacto intermolecular) y de la capacidad adhesiva de la superficie. Para una determinada tensión superficial del adhesivo, el mojado depende de la energía superficial del sustrato, aunque puede verse reducido si existen contaminantes superficiales.

La cohesión es la fuerza entre las moléculas dentro del propio adhesivo, manteniendo el material unido. Estas fuerzas incluyen los enlaces interatómicos fuertes de las cadenas poliméricas y los enlaces intermoleculares débiles (fuerzas de Van der Waals) de atracción entre distintas cadenas. La cohesión del adhesivo será por tanto la máxima resistencia esperable en una unión adhesiva.

La resistencia de una unión adhesiva se evalúa realizando un ensayo de rotura de la unión. El fallo puede ocurrir según tres posibles modos (Figura 8):

- **Fallo por cohesión:** cuando se produce la ruptura del adhesivo.
- **Fallo por adhesión:** cuando la separación se produce en la interfase sustrato-adhesivo.
- **Rotura del sustrato:** cuando el propio sustrato rompe antes que la unión adhesiva o que la interfase sustrato-adhesivo.

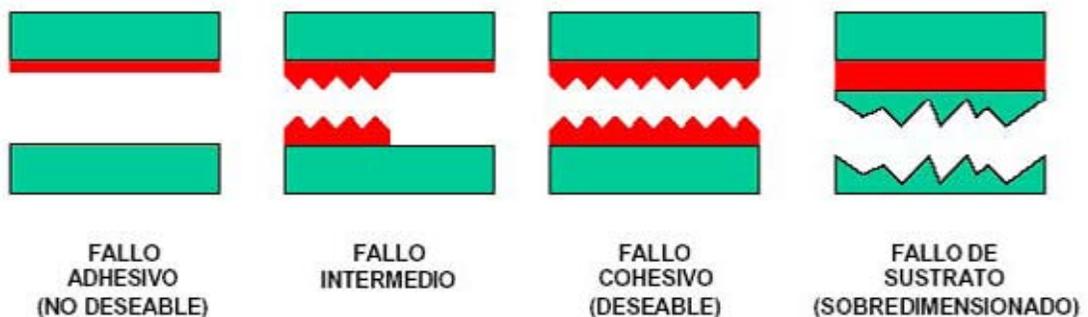


FIGURA N°8 Aspecto de rotura de una unión adhesiva

La inspección en la superficie de la fractura, puede indicar cual es el modo de falla predominante. La falta de adhesivo sobre regiones grandes de la superficie demuestra que el fallo es adhesivo. La presencia de adhesivo sobre ambas las superficies demuestra que la falla es cohesiva. Ambas mitades de la muestra deben ser revisadas; la superficie del adhesivo puede demostrar la falla del sustrato a través de la presencia de material y por tanto ayuda a confirmar el modo de falla de la topografía.

En aquellos casos en que el adhesivo falla cohesivamente muy cerca de la superficie del adherente, entonces la inspección debe hacerse utilizando microscopía o espectroscopía. [7]

Cuando se diseña una unión adhesiva se pretende que la rotura no sea en ningún caso adhesiva, es decir, que la separación nunca se produzca en la interfase sustrato-adhesivo. Los modos de rotura adhesiva no son nunca predecibles, puesto que la magnitud de la fuerza de adhesión, depende de un gran número de factores rara vez controlables en su totalidad. Por el contrario, sí se pueden conocer las características mecánicas del adhesivo y, por tanto, se pueden predecir las cargas a la rotura en modo cohesivo bajo diferentes tipos de esfuerzos. La rotura del sustrato se produce cuando se ha sobredimensionado la zona de unión, en función de las propiedades del metal base. Este fallo se considera un defecto de diseño, ya que se ha utilizado una cantidad de adhesivo superior a la mecánicamente necesaria, con el coste económico que eso supone.

La Adhesión depende de tres factores: **mecánico** (rugosidad y acabado superficial), **físico** (humectación del sustrato) y **químico** (naturaleza y afinidad que existe entre el sustrato y el adhesivo).

El adhesivo, una vez aplicado, alcanzará sus máximas propiedades tras el proceso de curado. El curado consiste en la transformación del adhesivo desde un líquido, más o menos viscoso, en un sólido. Este proceso puede durar, en función del adhesivo, desde escasos segundos a varias semanas. El curado puede consistir en una reacción de polimerización, parcial o total de adhesivo, o

en la eliminación del disolvente o emulsionante, del adhesivo ya polimerizado, que lo mantenía en estado fluido. Hasta que el curado no se completa, la unión adhesiva deberá manejarse con precaución para evitar su deterioro.

La falla puede originarse en regiones donde la tensión excede la fuerza cohesiva del adhesivo, que depende de muchos factores como la temperatura, rangos de tensión, historial de carga y la exposición química. Sin embargo, la falla también puede empezar en la interfaz donde la tensión local excede la adherencia de la fuerza interfacial . Estos aspectos necesitan ser considerados.

La fuerza de la adherencia dependerá de muchos factores, incluyendo:

- modo de carga
- espesor relativo entre el adhesivo y el adherente
- Fuerzas de atracción entre el adhesivo y el adherente
- Presencia de defectos o contaminación
- Grado de contacto íntimo entre el adhesivo y la superficie
- Propiedades superficiales del sustrato
- Propiedades del material y del adherente en la región interfacial
- Grado de degradación química y física de la interface

3.3 Tipos de adhesivos

Existen una gran cantidad de adhesivos de diferentes naturalezas y origen. Eso hace que la clasificación de los mismos se haya realizado de muy diversas maneras. La clasificación más simple es la que los divide en dos grandes grupos:

Adhesivos reactivos: el curado se realiza después de su aplicación

Adhesivos no reactivos o prepolimerizados: El polímero base ya existe en el seno del propio adhesivo.

Los primeros se caracterizan porque el adhesivo en estado líquido, viscoso, gel, etc. se halla constituido por monómeros o cadenas oligómeras que polimerizan y/o se entrecruzan durante el proceso de polimerización que ocurre cuando tal adhesivo se ubica entre los sustratos a unir. Dentro de estos grandes grupos se definen diversas subclases [8]:

3.3.1 Adhesivos reactivos

a) Curan mediante poliadición como los cianoacrilatos, los anaeróbicos o los acrílicos

b) Curan mediante policondensación como los epoxis o las siliconas, Poliuretanos

Los principios de la adhesión son comunes a todas las familias adhesivas. Sin embargo, sólo los adhesivos reactivos son capaces de dar soluciones fiables a los problemas de ingeniería.

3.3.2 Adhesivos prepolimerizados

a) En fase líquida

- i) Soluciones acuosas como los cementos, las colas o el almidón
- ii) Soluciones orgánicas como el caucho natural
- iii) Emulsiones o líquidas como los adhesivos en base a PVC

b) En fase sólida

- i) Adhesivos piezo-sensibles como los adhesivos de contacto o las cintas adhesivas
- ii) Adhesivos termofusibles o hot melts

Los factores geométricos que se consideran de forma general a la hora de caracterizar un adhesivo, son la anchura de la adhesión, la longitud de solapamiento y los espesores de adhesivo y sustratos. La resistencia a cortadura es directamente proporcional a la anchura de solapamiento. Sin embargo, la relación entre longitud de solapamiento y resistencia de la unión no es lineal [9]

3.4 Cintas adhesivas

Se pueden distinguir dos grupos claramente diferenciados:

- .Cintas de una cara
- .Cintas de doble cara

Los componentes básicos de una cinta de una cara son soporte y adhesivo. En el siguiente esquema se añaden otros componentes que pueden estar o no presentes.



FIGURA N°9 Esquema de una cinta de doble cara

Las cintas de doble cara son cintas autoadhesivas por ambas caras, por lo que su única aplicación es unir dos superficies. Por este motivo, su empleo y aplicaciones son más parecidas a las de los adhesivos convencionales. Frente a éstos presentan las siguientes limitaciones:

- .No tienen capacidad de rellenado de holguras.
- .No penetran en superficies rugosas o poco homogéneas (madera, poliéster/fibra de vidrio, etc.).
- .Tienen resistencias muy inferiores.

Sin embargo presentan ventajas en cuanto a la comodidad de su uso y su empleo inmediato. No obstante su utilización sólo es posible si al menos uno de los dos sustratos es flexible, debido a los problemas que acarrea la falta de paralelismo que suelen presentar las uniones entre sustratos rígidos.

Podemos clasificar las cintas de doble cara en tres grupos:

3.4.1 Cintas transferidoras. Son el grupo más sencillo. Están formadas por una láminas de autoadhesivo depositadas sobre un protector (papel siliconado, normalmente) que permite su manejo. Emplean por lo general adhesivos acrílicos.

3.4.2 Cintas de doble cara con soporte de bajo espesor. Tienen un soporte intermedio entre dos capas de adhesivo. El soporte tiene en ocasiones la única misión de facilitar el manejo de la cinta. En otras ocasiones permite que la cinta sea removible, así como que existan cintas de doble cara con adhesivos o niveles de adhesión distintos para cada cara. Los soportes utilizados son tisú, papel o plásticos (poliéster, PVC, polipropileno, etc.)

3.4.3 Cintas de doble cara con soporte de espuma. El soporte es una espuma sobre la que se laminan cintas transferidoras o de doble cara. Existen espumas autoadhesivas en toda su masa que no precisan de esta laminación (espumas acrílicas). Solventan los problemas de falta de paralelismo por lo que son aptas

para su uso en la unión de sustratos rígidos. Las espumas más utilizadas son las de poliuretano, neopreno, polietileno, EVA, acrílicas y PVC. [10]

3.5 Unión adhesiva frente a agentes externos [11]

Una vez que el adhesivo ha curado completamente y por tanto adquirido sus características físico-químicas definitivas, se verá sometida a una serie de agentes externos que pueden modificar sus propiedades. El medio puede debilitar la junta adhesiva y provocar el fallo frente a esfuerzos mecánicos más débiles que los previstos.

Por ello, es necesario caracterizar las propiedades físico-químicas de cada adhesivo y su variación frente a los agentes externos a los que pueda verse sometida. Esto es lo que se conoce como "durabilidad del adhesivo".

Los valores de resistencia ambiental se dan siempre en relación a la resistencia definitiva que se logra en la junta adhesiva. Normalmente se emplean ensayos

normalizados (a tracción, desgarro, etc.) y se observa la pérdida de la resistencia inicial en porcentaje, tras exponer la probeta al agente concreto durante un número determinado de tiempo [8]. Las gráficas resultantes nos dan una idea de la degradación de la unión adhesiva bajo tales condiciones.

Los factores que pueden afectar la unión adhesiva pueden ser clasificados en los siguientes grupos:

1. Temperatura.
2. Humedad.
3. Fluidos: aceites, combustibles, disolventes orgánicos y clorados, agentes químicos agresivos, gases refrigerantes, etc.

Los efectos de la **temperatura** sobre la unión adhesiva son muy diversos, y dependen del modo en que la junta es sometida a los extremos de temperatura. Así, podemos diferenciar entre:

1. Efecto de las temperaturas bajas.
2. Resistencia al calor.
3. Envejecimiento a temperatura.

3.6 Unión Adhesiva [12]

Para una ligadura de máxima fuerza, es esencial que el adhesivo tenga afinidad con los materiales sólidos (substrato) que van a ser ligados, y que a la vez entre en contacto físico con éste en todos los puntos. Para ello, el substrato debe estar libre de polvo, aceite o de otros contaminantes; por otra parte, el adhesivo debe desplazar el aire y las moléculas de agua de la superficie.

3.6.1 Extendido

Todos los materiales, ya sean Líquidos o sólidos, tienen fuerzas superficiales; a estas fuerzas se les llama "tensión superficial" en los líquidos y "energía superficial" en los sólidos. Una gota de cualquier líquido sobre una superficie plana, formará un montículo debido a la tensión superficial. El sólido, en

cambio, tratará de extenderla hacia una forma plana. Si la energía superficial es mayor que la del líquido, la gota se extenderá.

La tensión superficial regula la intimidad del contacto que puede lograrse con un Adhesivo sobre una superficie sólida. Todas las superficies tienen un cierto grado de textura microscópica que debe recubrirse para lograr una buena adherencia.

Este planteamiento pone en evidencia que el mojado puede lograrse, ya sea aumentando la energía superficial del sólido, o bien, la tensión superficial del líquido. La energía superficial de los sólidos también puede expresarse como "tensión superficial crítica", esto es, la tensión superficial que se requiere en el líquido para que moje al sólido. Las tensiones superficiales críticas de los metales limpios y de los óxidos metálicos, son superiores a las del agua y de los materiales orgánicos. Los polímeros orgánicos sólidos tienen tensiones superficiales críticas inferiores a las del agua. [13]

El adhesivo con viscosidad baja tiende a formar un ángulo de equilibrio, β , (FIG.N°10) en la superficie del sustrato. Este ángulo estará en equilibrio cuando las fuerzas de la superficie de las orillas de las gotas estén en balance.

El extendido tiene relación, como su nombre lo indica, a la capacidad del adhesivo de extenderse sobre el sustrato y dependerá del ángulo de equilibrio de gota (β) si es prácticamente cero, el adhesivo se ha extendido muy bien estando en íntimo contacto con el sustrato. Por el contrario, si el ángulo es muy alto, el adhesivo se ha extendido muy poco teniendo poca afinidad con el sustrato.

Una forma de medir la energía superficial libre de un sólido consiste en observar el ángulo que forma un líquido de tensión superficial conocida en contacto con tal material. El ángulo de contacto es una característica interfacial independiente de la masa de líquido depositada o de sus propiedades reológicas.

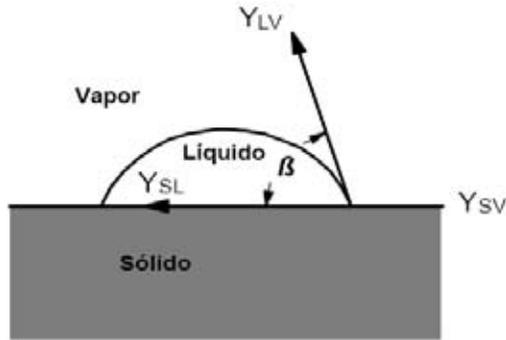


FIGURA N°10 Ángulo de contacto en la interfase entre un líquido y un sólido.

Se considera que un líquido moja a un sólido cuando el ángulo de contacto es inferior a 90° . Esto sólo se produce cuando la tensión superficial del líquido es igual o inferior a la energía superficial del sustrato. En caso contrario se dice que tal líquido no moja el sólido en cuestión.

[14] Al fluir el adhesivo y encontrar un valle éste fluirá dentro del valle (buen mojado) o hará un puente sobre éste (mal mojado). Los adhesivos que tienen altas fuerzas atractivas para sí mismos, serán mas viscosos y tienden a formar puente sobre los valles teniéndose como resultado una menor área de contacto entre el adhesivo y el sustrato, reduciéndose la resistencia del pegado.

Un problema especial se presenta cuando el adhesivo es aplicado disuelto en solvente ; el solvente puede fluir dentro de la sup. del valle mas rápidamente que el adhesivo, por lo cual resulta que el adhesivo se mantiene flotando sobre la capa de solvente. Cuando el adhesivo es curado el solvente se pierde por evaporación y produce un vacío entre el adhesivo y el sustrato.

Los procesos de limpieza se pueden evaluar con el **ensayo de rotura de gotas de agua** : al aplicar varias gotas de agua sobre una superficie limpia de forma inadecuada, la forma esférica de la gota se mantiene bastante, pero si el agua se extiende, el mojado es satisfactorio (la cara de unión está suficientemente limpia). Sin embargo la variación en la dureza del agua afecta a la tensión superficial y entonces no se obtienen ensayos confiables.



FIGURA N°11 Ejemplo de diferentes tipos de mojados

La siguiente ecuación nos permite definir mas específicamente el extendido:

$$\cos \beta = \frac{(Y_{sv} - Y_{sl})}{Y_{lv}} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Donde el coseno de equilibrio del ángulo de contacto β , es igual a la tensión de la superficie del sustrato, Y_{sv} , menos la tensión interfacial entre el líquido y el sustrato, Y_{sl} , dividida por la tensión de la superficie del líquido Y_{lv} .

Entonces, se favorece el extendido del líquido y el ángulo de contacto es bajo cuando:

- i. El sustrato está libre de contaminación y posee una respetable superficie de energía atractiva (alto Y_{sv})
- ii. El adhesivo tenga una verdadera afinidad con el sustrato (bajo Y_{sl})
- iii. La tensión de la superficie del adhesivo Y_{lv} es baja.

3.6.2 Aspereza

Los sustratos poseen en general, y como ya lo hemos mencionado, valles, poros y capilaridades lo que hace que su superficie sea áspera, esto contribuye a aumentar la ligadura y amarre mecánico con el adhesivo (ver figura N°12). Por lo tanto las superficies lisas no son deseables, o presentan inconvenientes, para obtener una buena unión entre su superficie y el adhesivo.

Cuando las superficies tienen capilaridades abiertas o pasajes que son mojados por el adhesivo, este tratará de fluir a través de ellos.

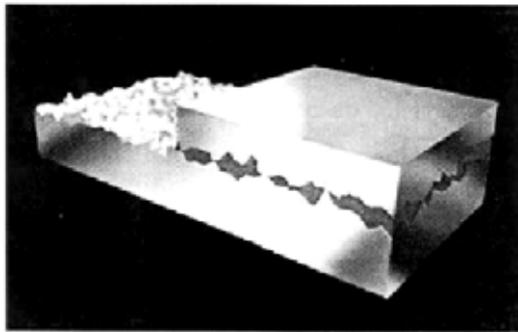


FIGURA N°12 Modelo adhesión mecánica en superficie porosa

De Bruyne en un tratado extensivo del efecto de la forma de un poro de un sustrato, en picaduras cónicas; establece que cuando el ángulo de contacto del líquido (θ), mas el ángulo de declive del poro, (ϕ) sumados dan menos de 180 grados, tenderá a ocurrir cierta penetración en la picadura.

Si la suma es mayor a 180 grados, la presión del líquido será negativa, y no penetrará en la picadura, a menos que sea forzada por una presión exterior. (Figura N°13)

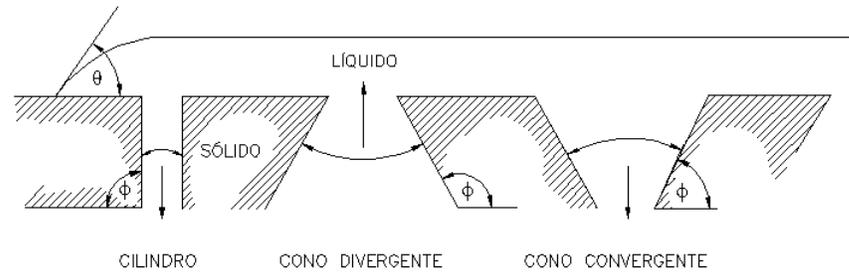


FIGURA N°13 Efecto de la forma del poro sobre la presión capilar

La profundidad de penetración de un adhesivo en un poro, y la cantidad de aire atrapado dependerá no solamente de su forma, sino también en la tensión de adhesión, viscosidad o consistencia del adhesivo, tamaño del poro y tiempo de fraguado.

El control de estas variables deberá proveer un control sobre el aire entrampado y del entrelazado mecánico del adhesivo y el sustrato.

3.6.3 Difusión

Al entrar en contacto un sólido con moléculas de líquido o vapor, éste los absorberá y disolverá hasta alcanzar el equilibrio entre las moléculas absorbidas y su presión de vapor externo. Una vez alcanzado el equilibrio, no habrá más absorción a menos que haya un cambio en las condiciones externas, o se aplique un gradiente que fuerce a las moléculas absorbidas a emigrar hacia fuera del sólido.

Cuando el aire está atrapado en una interfase adhesiva, y se cura el adhesivo con presión y calor, el aire tiende a disolverse en el adhesivo, y por lo tanto aumenta el área real de ligado.

3.6.4 Espesor:

Para lograr una máxima fuerza de unión entre una capa adhesiva y un sustrato, ésta debe ser tan delgada como sea posible sin llegar a una unión insuficiente. Las diversas razones que demuestran la convivencia de las películas delgadas son:

- Se requiere una fuerza mayor para deformar una película delgada que una gruesa.
- Existe mayor posibilidad de cristalización y de fluidez a medida que el espesor aumenta.
- Si el adhesivo es rígido, una película delgada es más resistente contra el agrietamiento a la flexión.
- Existe mayor probabilidad de que existan burbujas de aire, partículas sólidas sin ligar a medida que el volumen de adhesivo aumenta.
- Las tensiones internas en las interfaces del adhesivo y las tensiones térmicas debidas a las diferencias de expansión son razonablemente proporcionales al espesor de la película.

3.6.5 Presión: La aplicación de presión en una película adhesiva antes de que el adhesivo está curado promoverá una permeación de los poros y valles de las superficie del sustrato, y el desplazamiento o compresión del aire u otros gases atrapado en la interface. En conjunción con el calor, la presión tiende a mitigar las burbujas y a promover la solución de los gases atrapados en la unión.

3.7 La interfase adhesiva [15]

La interfase es una fase de características diferenciadas entre el adhesivo y el adherente. Sus propiedades determinan que se produzca una adhesión adecuada.

En algunos casos, no hay correspondencia entre las predicciones basadas en las propiedades superficiales del adhesivo y del sustrato (adhesión intrínseca) y la adhesión medida mediante un ensayo mecánico (adhesión experimental). La adhesión es, pues, un fenómeno complejo.

El concepto de distancia en la interfase puede justificar la falta de acuerdo entre la adhesión intrínseca y la experimental. Así, se pueden definir tres zonas diferentes en la interfase, dependiendo de la distancia respecto a la superficie

del sustrato, que pueden ser caracterizadas mediante tres procesos o mecanismos diferentes:

1. Región comprendida entre la superficie del adherente hasta 1 nm.

En ella se producen enlaces químicos entre átomos del adhesivo y del adherente (interacciones químicas). Se caracteriza mediante medidas de ángulos de contacto y espectroscopía Auger. Cuando la ruptura de la unión se produce en esta zona de la interfase, suele existir acuerdo entre adhesión intrínseca y experimental.

2. Región comprendida entre 1 y 103 nm.

En ella se producen cambios morfológicos en la estructura de las cadenas poliméricas (interacciones moleculares entre cadenas de polímero).

Es una zona de la reticulación, cristalización o curado de adhesivos. Se caracteriza mediante las técnicas habituales de análisis de superficie (espectroscopia IRATR, XPS). Cuando la ruptura de la unión adhesiva se produce en esta zona, las propiedades de cohesión del adhesivo determinan la adhesión experimental. Es además una zona influenciada por las propiedades superficiales del adherente y del sustrato.

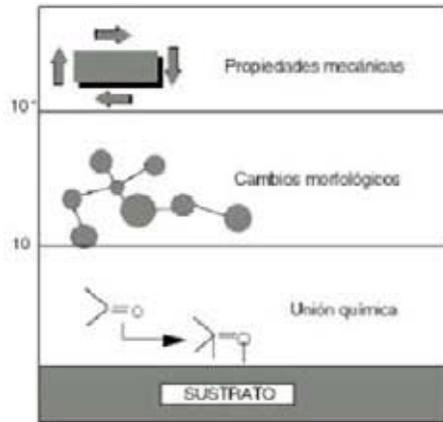
3. Región situada por encima de 103 nm.

Es la zona en la que se transmiten los esfuerzos mecánicos realizados durante un ensayo de medida de la adhesión (interacciones a larga distancia entre grandes moléculas). Influyen en ella las propiedades reológicas y viscoelásticas del adhesivo. Se caracteriza mediante técnicas de caracterización de polímeros (DSC, DMTA, reometría de esfuerzo controlado, ensayos esfuerzo-deformación).

Cuando la ruptura de la unión adhesiva se produce en esta zona no existe acuerdo entre la adhesión intrínseca y la experimental, siendo difícil de predecir la magnitud de la adhesión práctica.

La complejidad de la región interfacial hace imposible, excepto quizás en los sistemas de modelos sencillos, predecir la resistencia de la unión adhesiva. Por

lo tanto, son necesarias pruebas de uniones adhesivas para determinar parámetros de resistencia de adherencia.



Hay muchos métodos de prueba disponible pero su utilidad para establecer fuerza de adherencia cuantitativa es variable. Incluso en configuraciones de uniones simples las distribuciones de esfuerzos en la capa adhesiva pueden ser sumamente complicadas y pueden ocurrir una mezcla de cizallamiento, pelado, etc. [8]

FIGURA N°14 Regiones en la interfase

CAPÍTULO IV: CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES Y SU IMPORTANCIA EN LA ADHESIÓN

La idea que uno se hace de un objeto a menudo está restringida al aspecto exterior de éste. A veces un simple examen visual basta para comprobar si un material tiene propiedades metálicas o aislantes, si está oxidado, etc. Pero en la mayoría de los casos, esta imagen que se percibe y que es simplemente de la superficie de la muestra, es imprecisa. ¿Cómo, efectivamente dar una descripción de los fenómenos de contaminación, adsorción molecular, etc. que están presentes a escala microscópica?

Para estudiar las superficies sobre una escala macroscópica, se necesita de herramientas que permitan el seguimiento de la evolución por lo tanto permitir la posibilidad de modificar y mejorar estas superficies.

Existen diversas técnicas de caracterización y la unión entre ellas permiten estudiar las propiedades fisicoquímicas de las superficies.

En la presente Tesis, se utilizaron diversas técnicas de microscopía electrónica para la caracterización de materiales, las cuales son: Microscopía de fuerza atómica (MFA), espectroscopía fotoelectrónica de rayos- X (XPS), y el análisis B.E.T. para la determinación de poros, los cuales se efectuaron en otras universidades del país en actividades de colaboración.

4.1.- Topografía superficial con microscopia de fuerza atómica

4.1.1 Principio de funcionamiento [16]

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un ***cantilever*** muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal, usualmente duro.

La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél. La dirección

del haz láser reflejado por la parte posterior del cantilever cambia con la torsión del mismo.

La longitud del cantilever es de 200 μ m, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por un ordenador.

La resolución del instrumento es de menos de 1nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones.

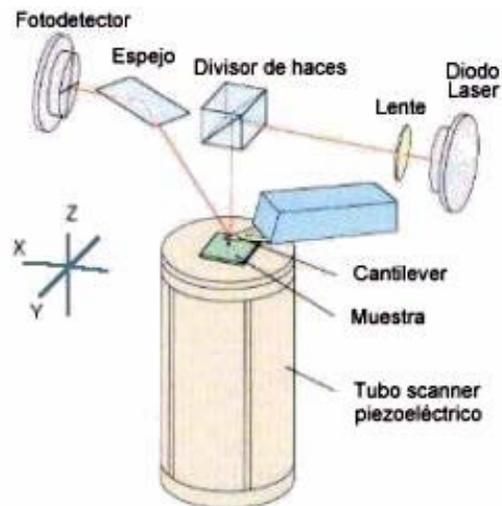


FIGURA N°15 Componentes de microscopio de fuerza atómica

4.1.2 Diferentes formas de funcionamiento [17]

Modo de contacto : Este modo de barrido requiere retroalimentación, de manera que la repulsión entre el listón y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido.

Modo de altura constante : En este modo de barrido la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la flexión del listón. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad

Modo sin contacto : Este modo de barrido requiere retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el listón (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el listón y la muestra.

Modo dinámico : Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantilever (que vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad

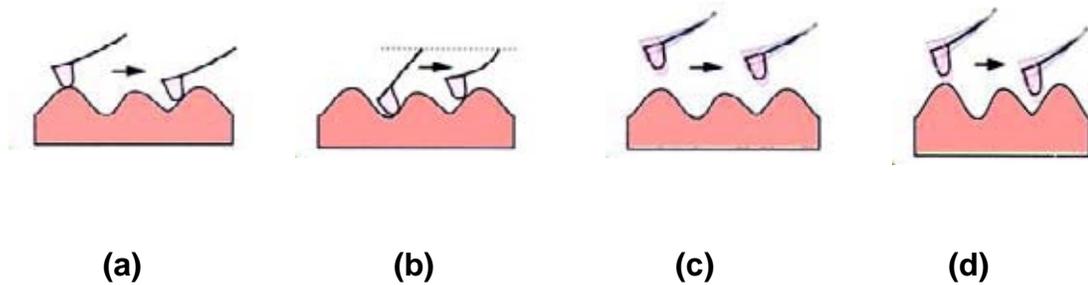


FIGURA N°16. Diferentes modos de funcionamiento. a) Modo de contacto b) Modo altura constante c) Modo sin contacto d) Modo dinámico

4.2.-Análisis de las muestras por espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, (XPS). [18]

Muchos de los estudios de caracterización superficial de materiales se efectúan con técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X, XPS.

Esta técnica proporciona información en estudios de adhesión sobre composición química, análisis cuantitativo elemental de grupos químicos, desde espectros de alta resolución, estados de oxidación, perfiles en profundidad de homogeneidades, etc. La mayoría de los elementos pueden ser detectados,

excepto el hidrógeno presente en las muestras la cual representa su principal limitante.

Sabemos que la materia está compuesta por átomos y que estos a su vez están compuestos de un núcleo y diversos electrones circundantes al núcleo. Cada uno de estos electrones lleva consigo información de su dirección de procedencia. El objetivo es atraparlos para descubrir de qué átomo provienen. Para poder liberarlos del núcleo los excitamos mediante una fuerza atractiva por la exposición del bombardeo de rayos -X. Esta clase de luz les confiere suficiente energía para liberarlos del núcleo. En cuanto han sido liberados algunos de ellos viajan a través de la materia y llegan a la superficie. Los electrones que llevan suficiente energía en ese momento, pueden abandonar el sólido al vacío circundante.

En cuanto están en este vacío, los electrones son captados por un analizador de electrones. Además son clasificados de acuerdo a su tarjeta de identidad. La información que interesa es la supuesta energía obligatoria que tenían antes de dejar el átomo. Todo lo que se debe hacer es estar contando estos electrones versus su energía obligatoria y se obtiene un espectro similar al que se muestra en la figura 17

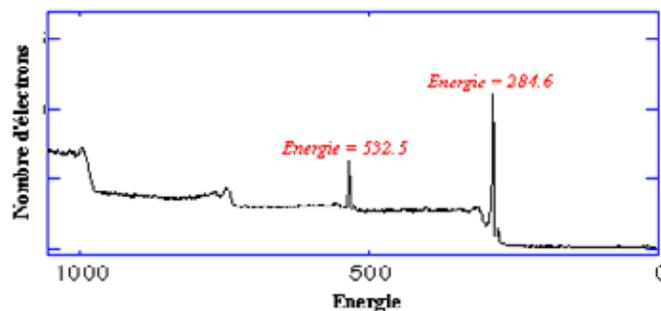


FIGURA N°17. Espectro de energía versus numero de electrones

4.2.1 Principio de funcionamiento.

Como el primer paso, es necesario preparar la muestra. El tamaño de la muestra podría variar de algunos milímetros a algunos centímetros, en parte depende del instrumento pero principalmente de la tecnología a utilizar.

La muestra es introducida en una primera cámara (cámara de preparación de la muestra). Esta cámara es bombeada por altas bombas de vacío (llamadas también bombas de vacío secundarias) las cuales provocan un vacío debajo de 10^{-7} mbar. Cuando se ha conseguido el vacío correcto, la muestra es trasladada a la cámara de análisis y el ensayo XPS puede dar comienzo. El vacío de la cámara de análisis se extiende de 10^{-8} mbar a 10^{-11} mbar. La Figura 18 muestra un esquema del principio de adquisición del espectro XPS.

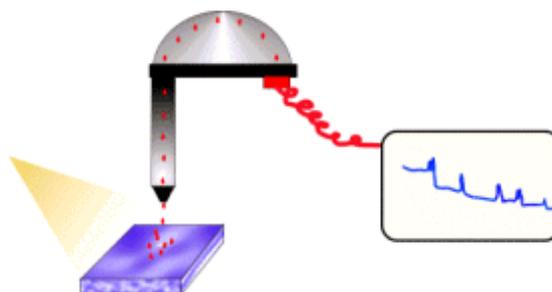


FIGURA N°18 Esquema del principio del ensayo XPS.

Sin embargo, debe mencionarse que al hacer análisis con XPS siempre existe algo de carga estática en la muestra que hace que los electrones salgan con una energía cinética distinta de la que tendrían si la superficie no estuviera cargada, lo que arrastra un error sistemático al cálculo de la energía de ligadura. Por ello y cuando es posible, se utiliza el pico de emisión del carbón de la muestra como un estándar ya que este pico se debe a la contaminación atmosférica por haberla expuesto al aire.

4.3 Ensayos de medición y distribución de poros

Cualquier estudio que implique evaluar la superficie de un polímero considera el análisis de la existencia de poros. En la caracterización de materiales es importante determinar la morfología de poros para conocer si estos son abiertos o cerrados y conocer su distribución. Los materiales porosos han sido usados en muchas aplicaciones. Pueden ser clasificados por diferentes criterios tales como: tamaño de poro, forma poro, materiales y métodos de producción.

4.3.1 Determinación del tamaño de poro: El Porosímetro de Mercurio y métodos de adsorción de gas (MAG) son comúnmente usados para medir el tamaño y distribución del tamaño de poro. El MAG es aplicado generalmente para microporos <200 nm de diámetro [19], es una técnica no destructiva, segura y limpia comparada con la del Hg.

Este método es usado para medir tamaño de poro y su distribución en la superficie de una muestra. La cantidad de gas adsorbido de la superficie de un cuerpo poroso depende de su microestructura, presión y temperatura. La estructura de poro de un cuerpo poroso puede ser evaluada desde la isoterma de adsorción, la cual es la cantidad de gas absorbido a una temperatura dada.

Asumiendo la teoría de adsorción de Brunauer-Emmett-Teller BET, [20] el área de superficie de un material poroso puede ser medido usando la isoterma de adsorción obtenida. Este método complementa las observaciones de estructura de poro observados por microscopía electrónica.

Por otra parte, el área de superficie específica se puede medir también con el método de adsorción de gas. El método BET es el más común para determinar las áreas de superficie desde adsorción de gas. La monocapa de gas adsorbido es calculada desde la isoterma de adsorción a varias presiones con la teoría BET.

El nitrógeno es generalmente usado porque tiene baja reactividad con la mayoría de los sólidos y está fácilmente disponible como gas puro o líquido.

La ecuación que rige el procedimiento BET es la siguiente [21] :

$$\frac{m}{m_0} = \frac{C \cdot a_w}{(1 - a_x) \cdot [1 + (C - 1) \cdot a_w]} \quad \text{Ec (4.1)}$$

Donde, m = Humedad de equilibrio en base seca; m_0 = Humedad de monocapa en base seca; C = constante relacionada con calor de sorción; a_w =actividad de agua.

Esta ecuación BET permite el cálculo de la “mono capa” sobre la superficie [22]

La figura 19 muestra el diseño básico de los elementos constitutivos del aparato BET.

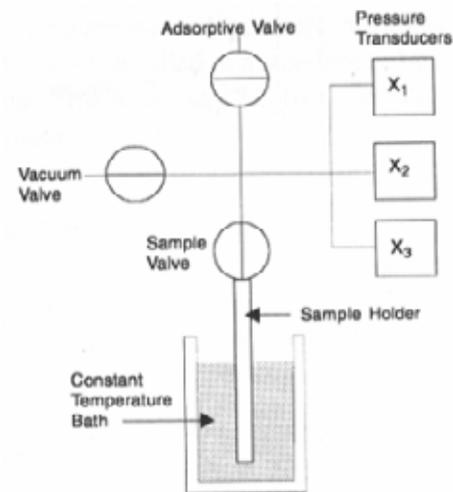


FIGURA N°19 Diagrama esquemático básico del aparato BET

La Teoría BET asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno al licuarse y adsorberse sobre superficies sólidas limpias llenará toda la superficie disponible formando capas múltiples como la mostrada en la figura 20.

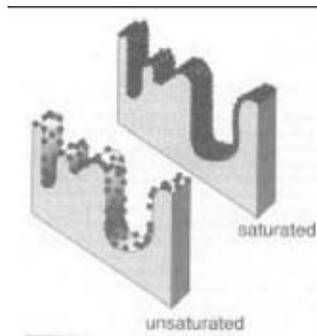


FIGURA N°20. Saturación del sólido mediante gas BET

Algunos ejemplos de Isotermas de adsorción y desorción derivadas del análisis BET tanto para sólidos porosos y no porosos, se muestran en la figura 21.

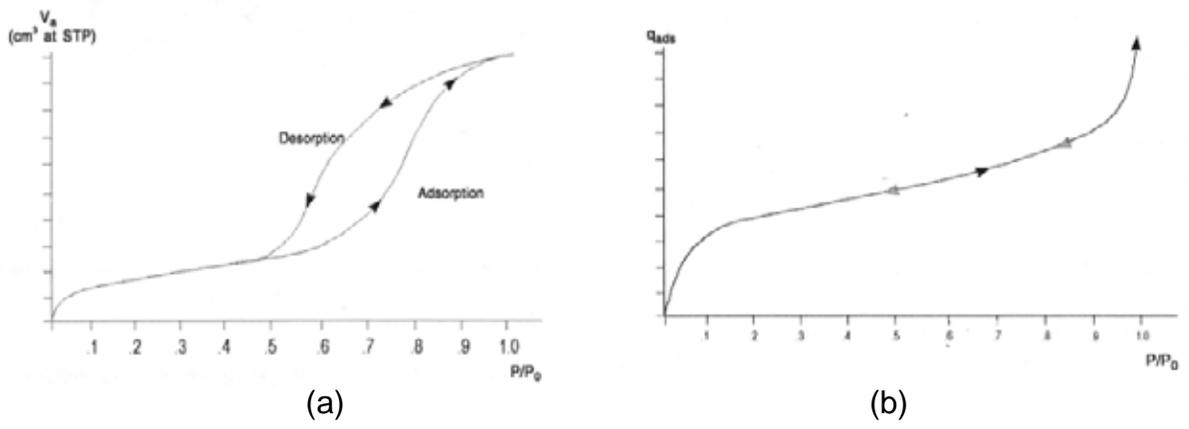


FIGURA N°21 (a) Isothermas de sólidos porosos (b) Isothermas de sólidos no porosos

CÁPÍTULO V: TÉCNICAS PARA LA EVALUACIÓN DE ADHERENCIA EN MATERIALES

5.1 Introducción [23]

La reacción mecánica de los sistemas de materiales, tales como juntas adhesivas, revestimientos o composites dependerá de las propiedades de los materiales y de la interfase dentro de estos sistemas. Para diseñar estructuras unidas por adhesión, se requiere información exacta de los materiales a unir, esta información se obtienen mediante especímenes de pruebas. Tales datos pueden arrojar un indicador de la resistencia cohesiva del adhesivo.

La resistencia de la interfase entre el adhesivo y un sustrato viene a ser un parámetro importante de diseño. La Información de la resistencia de la interfase es normalmente obtenida a través de pruebas de uniones adhesivas, tales como, pruebas de cizalle en uniones traslapadas, pruebas de pelado, etc.

En muchas de éstas pruebas de uniones, los modos de fallos observados tienden a ser mixtos (interfacial y cohesivo) y puede ser difícil de detectar el punto de falla inicial. Por consiguiente, las propiedades cuantitativas de la interfaz, es raramente considerado en los procesos de diseño debido a la falta de datos válidos.

La caracterización exacta de los materiales en la interfase requiere instrumentos sofisticados para medir en pequeñas escalas. Muchos de los métodos de análisis de alto vacío disponibles para los análisis químicos de las superficies pueden no ser enteramente adecuado para la caracterización de la interfase. El desarrollo de técnicas tales como, pruebas de scanner o microscopía de fuerza atómica ofrecen un buen alcance para la determinación de las propiedades en la interfase. Desde el punto de vista de la ingeniería, la propiedad más importante puede ser, la resistencia o “fortaleza” de la interfase. Si el modo de falla es debido a una verdadera falla interfacial o una falla en la

capa en el límite del material, la interfase probablemente haga pequeñas diferencias en los diseños de ingeniería.

En teoría, si toda la energía libre en la superficie puede ser cuantificada, entonces la energía requerida para la falla de la interfase puede ser calculada directamente. La “mojabilidad” (y al ángulo de contacto) son técnicas de medida que permiten la determinación de la energía superficial. Desgraciadamente los acercamientos de la energía superficial ha sido solo para aplicaciones limitadas en la predicción de la fuerza de unión. Además, los acercamientos de la energía superficial ignoran cualquier interacción química directa entre el adhesivo y el adherente y también fallan por considerar cualquier cambio en las capas de las superficies, debido a la presencia de capas secundarias. La “Mojabilidad” es por tanto un método conveniente para la evaluación adecuada de la unión, pero será difícil de relacionar directamente la fortaleza de la unión.

Una técnica alternativa para caracterizar la energía de la interacción entre superficies, es la determinación de fuerzas de separación y radio de contacto usando mecanismos de superficie de fuerza sensitivas. Sistemas de medidas de fuerzas altamente sensibles permiten la medición de fuerzas de adhesión extremadamente pequeñas. Esta medición requiere que las superficies sean molecularmente suaves o lisas. Esto se logra, generalmente, mediante el uso de substratos en las que se ha adherido una lámina de mica. Monocapas de polímeros pueden ser depositados en la superficie de la mica y medir su interacción directamente. Este tipo de medición puede entregar exactamente la resistencia de la adhesión, pero es limitado en los tipos de materiales en los que pueden ser estudiados a través de los requerimientos de superficies molecularmente lisas.

Cuando se considera un método de prueba para establecer fuerza adhesiva hay algunos requisitos básicos que deben ser considerados. Un método de prueba apropiado debe [7]:

- Inducir la falla en la interfaz bajo estudio.
- Proveer datos de prueba cuantitativos que son apropiados para el cálculo de diseño.
- Uniformidad de la distribución de tensión en la región de falla
- Sencillez en los preparativos de la muestra y procedimientos de prueba confiables
- Que sea aceptado por los usuarios (métodos estandarizados)

Existen una serie de técnicas y métodos tendientes a evaluar la adherencia mecánica entre materiales. Algunas de las estas técnicas se describen a continuación.

5.2 Ensayo de tracción [24]

Los ensayos de tracción son usados para determinar la resistencia de la adhesión de un adhesivo, provocada por la fuerza necesaria para “jalar” el adhesivo de una superficie (o a una parte de la superficie). Dentro de los ensayos de tracción se encuentran el ensayo “pull off” que usa para comprobar la adhesión y el curado de adhesivos y recubrimientos, y el ensayo “pull out” que se emplea para evaluar la adhesión fibra-resina en sistemas mixtos o compuestos, con el objetivo de poder aplicarlos en la evaluación de sistemas mas grandes.

5.3 Ensayo “Pull-off”

Este ensayo puede ser usado con cualquier tipo de recubrimiento o adhesivos. Un rodillo cilindrico (comúnmente aluminio) es pegado sometiendo a prueba el recubrimiento (ver figura N°22). El sustrato es inmovilizado por algún sistema de sujeción y el rodillo es tirado normalmente a la superficie. La máxima fuerza es registrada y usada para determinar la tensión máxima de falla.

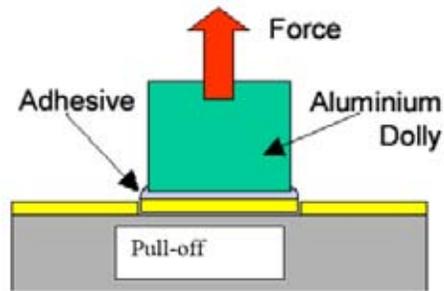


FIGURA N°22. Geometría del ensayo Pull Off

Para testear un adhesivo, el rodillo podría ser pegado directamente en la superficie de interés en cualquier tipo de superficie, debido a esta cualidad y que además la prueba puede llevarse a cabo *in-situ*, es que éste test es usado comúnmente en la industria de la construcción para evaluar la evolución de sus uniones adhesivas.

Las mayores fuentes de error en este ensayo, resultan del desalineamiento de cualquiera de los elementos o de la fuerza aplicada, al no estar alineados, se introducen fuerzas de flexión en la capa adhesiva. Las tensiones de "Despegue" que se dan como resultado se concentran en un borde de probeta y reducen el grado de resistencia. Como con todas pruebas de uniones adhesivas, la distribución de tensiones será no-uniforme y los resultados susceptibles a la geometría de la muestra. Por esto podría ser difícil controlar la forma y el tamaño del filete en el borde del rodillo. Mas allá de esto lo que importa es que el origen de la falla ocurrirá en el punto más débil de la unión - esto podría no estar en la superficie del interés. La tensión máxima que puede ser aplicada puede ser limitada por la fuerza cohesiva del adhesivo o la fuerza de unión del rodillo adhesivo. En tal caso, la prueba nos daría una mínima resistencia de adhesión del sistema.

5.4 Ensayo de uniones a tope

Las pruebas de unión a tope es una prueba rigurosa para un adhesivo en la cual el adhesivo ha experimentado altos niveles de esfuerzos y tensiones hidrostáticas.

La Figura 23 muestra un esquema de esta prueba. La probeta de este ensayo es preparada por la unión de dos barras de sección transversal equivalente, ambas unidas en sus extremos. La junta es puesta en tensión para obtener la máxima resistencia en tensión.

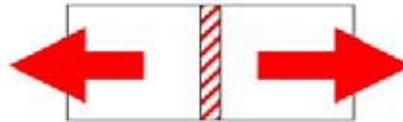


FIGURA N°23. Geometría de la prueba de unión a tope

No obstante, parezca confiable su ejecución, obteniendo datos seguros y exactos de este test puede ser un desafío ya que es necesario el perfecto alineamiento entre la fuerza aplicada y la probeta para evitar obtener resultados erróneos. Asegurando el alineamiento entre ambos se obtendrá, de esta manera, la fuerza real de tensión máxima. Se han realizado procedimientos que virtualmente han eliminado los problemas de alineamiento de éste test. Sin embargo persiste la no-uniformidad en la distribución de tensiones que continuamente causa problemas en la interpretación de la máxima tensión en el adhesivo, esto es posible ya que la probeta podría ser perfilada en alguna parte para producir una mayor uniformidad en la distribución de tensiones.

5.5 Pruebas de traslape y de esfuerzo cortante

Esta prueba es ejecutada luego que los adherentes traslapados se someten a tensión para generar predominantemente tensión de cizallamiento dentro de las

capas adhesivas. Estas clases de pruebas incluyen algunos de los mas familiares pruebas de uniones adhesivas tales como los siguientes:

5.5.1 Prueba de adherencia de traslape simple (adherentes delgados)

La prueba de adherencia de traslape simple, tales como el siempre presente ensayo de empalme y cizalla, son relativamente confiables desde la perspectiva de la preparación de la muestra y de la prueba. Sin embargo esta prueba tiene reconocidas limitantes para la determinación exacta de los parámetros de diseño de las uniones adhesivas. Las tensiones están concentradas al final del traslape. La dirección y magnitud de las tensiones dependen de numerosos factores:

- ❖ Aplicación de la carga y desviación (un incremento en cualquiera de ambas provoca un aumento en la tensión);
- ❖ La reacción mecánica del adhesivo (el comportamiento elástico o elástico - plástico)
- ❖ Rigidez mecánica de los adherentes (la rigidez más baja resulta en tensiones de pelado más altos)
- ❖ Geometría al final del traslape (la forma de esquinas de adherentes, filete de las uniones)

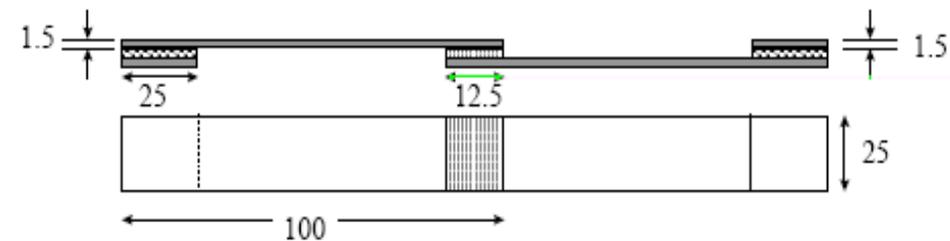


FIGURA N°24 geometría de la probeta de traslape simple

5.5.2 Prueba de cizalle en Adherentes gruesos

La prueba de cizalle para adherentes gruesos son preferentemente utilizados para determinar parámetros de diseño como el espesor, reducción de las

tensiones de pelado (aunque no su eliminación) de adherentes rígidos. La geometría de la probeta típica se muestra en la figura 18. El estado de las tensiones es predominantemente de cizalle, pero existen tensiones de desprendimiento o pelado al final del empalme. La falla ocurre al final de la línea de unión, y es por tanto, sensible a la geometría de esa región. El lugar de la falla está muy cerca del adherente y de este modo es posible una falla interfacial. Las grietas se extienden a lo largo de la interfase. Se puede conseguir una unión mas alta si los bordes de los adherentes y de los filetes son removidos para remover la concentración de tensiones. Las tensiones al final del traslape son complejos y difíciles de calcular analíticamente, aunque hoy existen los medios técnicos para su evaluación, como los elementos finitos (FE).

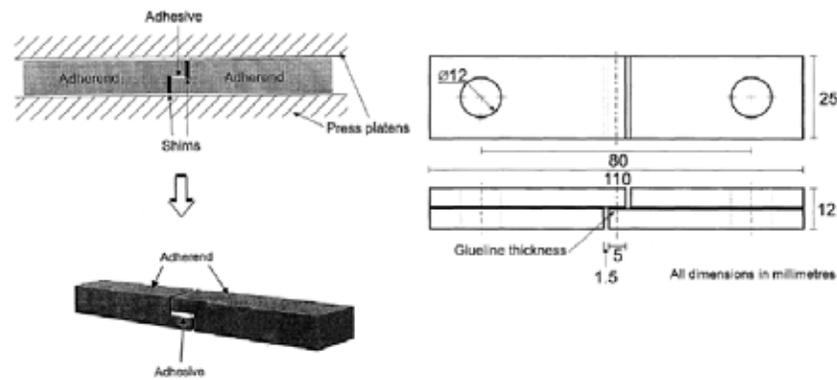


FIGURA N°25 Prueba de cizalle en adherentes gruesos

5.5.3 Ensayo de adhesión de traslape doble

Los intentos de eliminar la carga excéntrica, responsable del doblamiento de los adherentes y la rotación de la región adherida, han resultado en el desarrollo de una variante simétrica de la prueba de cizallamiento de empalme simple, conocido como la unión de traslape doble [24]. La figura 25 indica una representación esquemática de la unión simétrica de doble empalme donde el adherente central es dos veces el grosor del adherente exterior. Aunque al ser doble reduce tensión de pelado en los adherentes exteriores es inevitable su presencia, ya que la carga es aplicada a los adherentes exteriores por medio

del adhesivo, fuera del eje neutro. Una flexión adicional puede ocurrir al final de la unión doble, aún cuando se aplique una sujeción de la muestra, para esto se recomienda el uso de un separador adicional rígido para minimizar este efecto. Momentos flectores introducen esfuerzos de tensión a través de la capa adhesiva hasta el final del traslape libre y esfuerzos de compresión en el otro extremo. El adherente central está libre de momentos flectores, pero ahí existen todavía elementos sometidos a esfuerzos de pelado al final del traslape. Las tensiones al final de las uniones dependen a las propiedades mecánicas de los adherentes, a la forma final de las uniones y a la geometría de los filetes adhesivos.

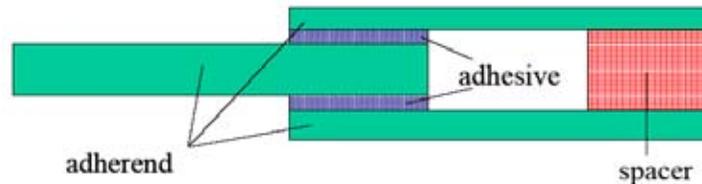


FIGURA N°26 Geometría ensayo de traslape doble

El ensayo de adhesión de doble traslape elimina algunas de las desventajas de la prueba de empalme simple, pero es más costosa de preparar. La ubicación de la máxima tensión puede ser controlada a través de la forma final de los adherentes delgados y la forma final de los filetes. Por tanto esta muestra tiene el potencial de evaluar la cohesión de sistemas adhesivos de materiales en adherentes de distinto grosor. Sin embargo diferencias en la rigidez del doblado de los adherentes podrían complicar la comparación de datos determinados para materiales diferentes.

5.6 Ensayos de pelado

Las pruebas de pelado se utilizan comúnmente para determinar la resistencia en uniones adhesivas. Científicamente, esta prueba de adherencia tiene dos ventajas que la diferencian con los otros métodos de prueba [25] .

a) La falla de la unión adhesiva se produce en un rango controlado

b) la fuerza de pelado es una medida directa del trabajo de desprendimiento. En un sentido general, una medición de fuerza de pelado no distingue las contribuciones de la energía de fractura adhesiva y la energía de flexión plástica. [26]

En vez de eso compara, separadamente, la fuerza adhesiva con la energía total requerida para pelar la estructura. Varios trabajadores han informado sobre los enfoques analíticos donde la energía de flexión plástica puede ser calculada. Sus análisis han sido aplicados para sistemas de pelado de laminados polímero - metal, y no es anormal encontrar que la energía plástica contribuye hasta el 90 % de la energía de entrada aplicable al laminado. Esto indica que, solamente el uso de la fuerza de pelado podría ser digno de la evaluación.

Estos enfoques analíticos han sido usados con ensayos de pelado como pelado con brazo fijo y pelado en T [6]. A decir verdad, estas pruebas de pelado también han estado normalizadas en relación a medir la fuerza adhesiva a través de la medición de la fuerza de pelado [27]. Sin embargo, luego que los cálculos analíticos son combinados con la medición de resistencia de pelado, entonces se puede obtener un valor de la fuerza de fractura adhesiva (GA).

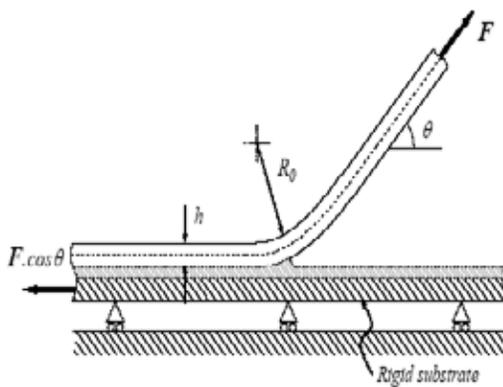
Los enfoques analíticos corregirán un error posiblemente grande en la determinación de la fuerza de fractura adhesiva, particularmente cuando hay una alta contribución de flexión plástica. Sin embargo, la exactitud de los cálculos depende de la precisión en el análisis y la exactitud de los parámetros experimentales requeridos para los cálculos. Este último puede ser en dos formas, primero, una medición de resistencia de pelado para un brazo fijo o procedimiento de pelado en T. Segundo, una descripción del comportamiento de esfuerzo-deformación de tensión de pelado que necesitan para ser modelado como una función bilineal con el objeto de hacer los cálculos manejables [5]. Inevitablemente, habrá errores relacionados con tales cálculos y por lo tanto es útil examinar estos métodos.

Desde un punto de vista práctico, el ensayo de pelado es muy útil porque es simple de ejecutar y por que representa un modo de falla bajo condiciones de servicio, por ejemplo, para cintas adhesivas. [25]

5.6.1 Pruebas de pelado de adherente rígido y adherente flexible

Hay algunas pruebas de pelado para evaluar la adhesión entre un adherente flexible y un adherente rígido. La mayor diferencia entre estos métodos es el ángulo de pelado y si éste ángulo se mantiene constante durante la prueba. Gran parte de la energía es disipada en el adherente, en vez que en el adhesivo. Datos exactos de las propiedades mecánicas elasto-plásticas de tanto el adhesivo como los del adherente son importantes en los análisis de esta prueba. Se acostumbra a utilizar la pruebas de pelado para caracterizar adhesivos flexibles (incluyendo adhesivos sensibles a la presión) que para adhesivos estructurales rígidos. La prueba de pelado básico se muestra en la figura 27a) en el cual una tira flexible de grosor h y de ancho b es pelada de un sustrato jalando la tira con una fuerza F y en un ángulo θ . La energía total por unidad de área, G , en la unión adhesiva es mostrada en la ecuación 5.1.

$$G = \frac{F}{b} (1 - \cos \theta) \quad \text{Ec (5.1)}$$

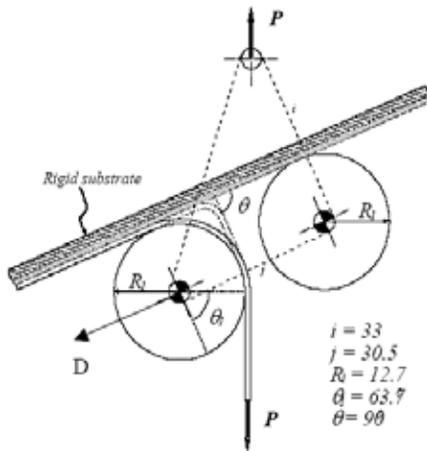


a) diagrama cuerpo libre

b) Muestra real del ensayo

FIGURA N°27 Prueba de pelado básico

El método de rodillos suspendidos, determina la fuerza de pelado entre un adherente rígido pegado a uno flexible. El mecanismo de rodillo permite que el ángulo de pelado se mantenga constante durante toda la prueba. El elemento fijo de la prueba puede ser ajustado para modificar el ángulo de pelado. La carga media obtenida durante el pelado es un indicador de las características de la unión. La Figura 28a) muestra el método de este ensayo



a) Diagrama de cuerpo libre



b) Muestra real del ensayo

FIGURA N°28 Método del ensayo de pelado de rodillo suspendido

La prueba de pelado de tambor ascendente (climbing drum peel test) es un método estandar para determinar la unión adhesiva en estructuras del tipo sándwich. En la figura 29 se muestra el método de esta prueba. El tambor es el encargado de pelar la capa flexible de la estructura rígida en un ángulo constante de pelado. Al igual que el método anterior, se mide la carga media de pelado. Este método es usado principalmente en la industria aeroespacial. [26]

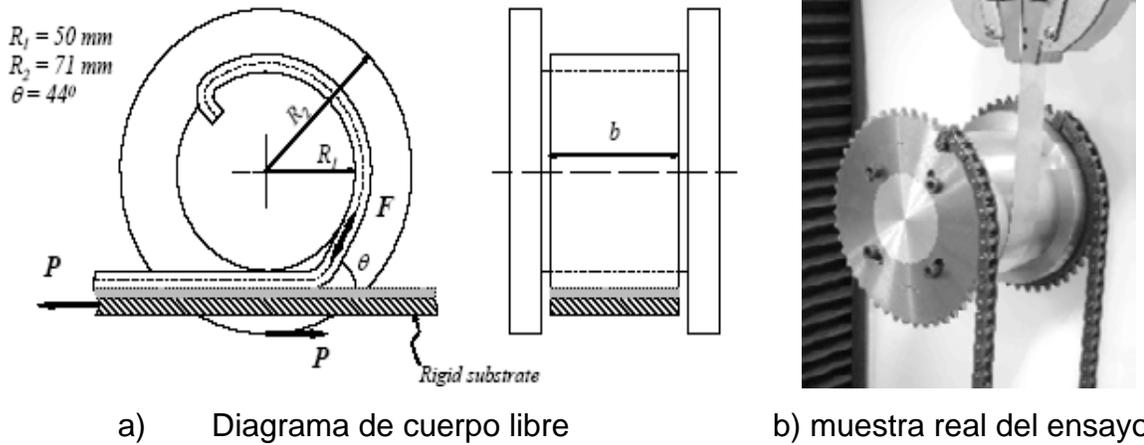


FIGURA N°29. Método del ensayo de pelado climbing drum

Las pruebas de pelado, mientras entregan datos comparativos útiles, son incapaces de proveer mediciones cuantitativas de la fuerza de la interfase. Por lo tanto, no hay garantía de que la ruta de la fractura estará a lo largo de la interfaz. Las distribuciones de tensión dependen de las características geométricas locales como la agudeza de la grieta y ángulo de pelado. Aparte de la industria aeroespacial, estas pruebas parecen haber encontrado poco aceptación en la industria para generar datos de diseño de estructuras adhesivas. La conversión entre carga de pelado por unidad de área a tensiones requiere suposiciones sobre la extensión de la zona de pelado que son probablemente inexactos. [27] Acontecimientos recientes sobre el resultado de los análisis del ensayo de pelado se concentran en la determinación de las propiedades de la resistencia a la fractura [26]

5.6.2 Ensayo de Pelado en T (T-peel) [28]

La prueba o ensayo de pelado es comúnmente usado para evaluar la resistencia de los sistemas adhesivos para una carga de pelado de fuerza normal. La probeta T-peel se muestra en la figura 30. Esta prueba requiere de un adherente flexible, es decir, aquellos que se puedan doblar en un ángulo de 90° . La prueba se realiza bajo velocidades de separación constante en una máquina de prueba tensión estándar. La curva fuerza – deformación mide la

máxima fuerza producida y la fuerza de pelado (por estado continuo de propagación de grietas). La prueba se realiza frecuentemente para evaluar la durabilidad y en esta prueba la fuerza de pelado se usa para evaluar los sistemas de unión.

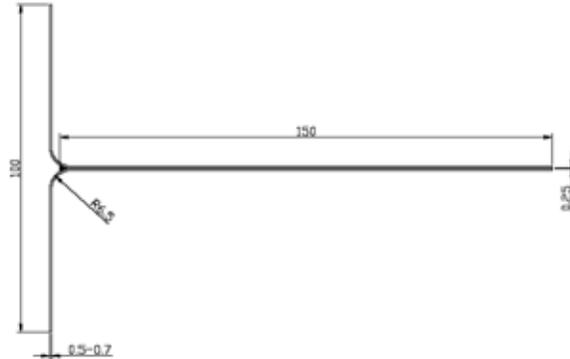


FIGURA N°30 Probeta T-Peel

El desarrollo de las uniones T-peel depende de las uniones de los materiales y su geometría. La mayoría de las deformaciones en esta prueba ocurre en el adherente. Por consiguiente, el espesor, la rigidez, la fuerza de rendimiento plástico tienen las mayores influencias en los resultados de la prueba. Los adherentes se doblan durante la prueba, cambiando la distribución de su tensión. El grado del filete en la unión influye en la fuerza y dirección de la falla inicial. El tamaño del filete debe controlarse cuidadosamente durante la fabricación. La flexibilidad del adhesivo puede alterar la ubicación de la máxima tensión. Con los adhesivos rígidos, como un epoxy, la concentración de tensión ocurre al final del filete. En el caso de adhesivos más flexibles, la concentración de tensión está dentro del filete. El lugar de la falla y la dirección de la propagación de la grieta puede variar entre la interfaz y el centro de la capa adhesiva.

La evidencia sugiere que es improbable que el ensayo de pelado en T (t-peel), provea datos exactos de la resistencia interfacial (para propósitos de diseño). La propagación de grietas no necesariamente puede ser a lo largo de la interfase. La máxima carga en la unión es sensible debido a varios factores; en particular al

radio local de curvatura y al ángulo de pelado del adherente cerca del extremo de la grieta, y es difícil de relacionar al material o a una propiedad de la interfase.

5.7 Balance de energía en un ensayo de pelado en T [29]

El ensayo de pelado en T es ampliamente usado para caracterizar la unión adhesiva entre recubrimiento delgado y un sustrato. La mayor ventaja es que experimentalmente es relativamente sencillo y la fuerza de adhesión junto con la resistencia de unión interfacial tiene una relación conceptual simple, la cual es el balance de energía de desprendimiento.

En general, parte del trabajo hecho por la fuerza de desprendimiento es usado para romper la unión interfacial. La otra parte del trabajo, es disipada, en parte, a través de una deformación plástica y el resto es acumulado como tensión de energía elástica de tensión residual.

Todo el trabajo realizado por la fuerza de desprendimiento es usada para producir el rompimiento de la unión interfacial de la superficie, si la configuración (forma) del adherente no cambian cerca del punto de desprendimiento. Esta condición puede ser satisfecha si las dimensiones de la probeta largo-ancho es mucho mayor que el espesor del adherente. Suponiendo que estas condiciones son satisfechas, se tiene un desprendimiento elástico perfecto.

Luego, como lo muestra la ecuación 5.2, la energía de fractura interfacial por unidad de área, G_0 , puede ser expresado como:

$$\Gamma_0 = \frac{F \cdot dl}{w \cdot dl} = \frac{F}{w} = p \quad \text{EC.(5.2)}$$

Donde, F es la fuerza total de desprendimiento, w es el ancho del adherente, y dl es el avance virtual de pelado. La fuerza de pelado (por unidad de ancho) es p . En un caso ideal la energía de fractura interfacial, G_0 , puede ser considerado como la unión de energía atómica por el número de uniones atómicas por unidad

de área. La ecuación número 5.2 nos dice que la fuerza de pelado es la medida de la energía de fractura interfacial.

Si ocurre una deformación plástica durante el desprendimiento, debe considerarse el trabajo plástico en la relación del balance de energía. La cantidad de trabajo plástico puede ser importante cuando η ($\eta = 6 EP / \sigma^2_y t$) es mayor que la unidad en un ensayo t-peel con $\theta = 90^\circ$. Siendo η : fuerza de pelado adimensional, E, σ^2_y son módulos elásticos de tensión de fluencia y t el espesor del adherente.

Se considera que la deformación plástica es causada por dos fuentes importantes. Una es la deformación plástica causada por concentraciones de esfuerzos cerca del punto de desprendimiento, y la otra fuente es causada por la deformación o flexión del adherente flexible.

5.8 Balance de energía en un estado continuo de desprendimiento [30]

En un ensayo de pelado en T, después de iniciarse la desadherencia la fuerza de desprendimiento o fuerza de pelado se aproxima a valores constantes. Bajo condiciones de estado continuo, el balance de energía puede ser formulado como sigue:

$$Wt = \frac{P}{b}(1 - \cos \phi) = G + Wp + We \quad \text{Ec. (5.4)}$$

Donde Wt , es la energía total de desprendimiento por unida de área, p es la fuerza de pelado continuo, b es el ancho del adherente, ϕ es el ángulo de pelado, G es la energía de fractura de la unión adhesiva, Wp es la energía de disipación plástica del adherente y We es la energía elástica almacenada, que es despreciablemente pequeña en comparación con los demás términos. La fuerza

de pelado en un estado continuo hace referencia a la resistencia de pelado de la unión [29]

5.9 Disipación plástica en estado continuo de desprendimiento

La figura 31 muestra la configuración de la deformación de un adherente en un estado continuo de desprendimiento en un ensayo de pelado. La curva esfuerzo-deformación sobre un punto del adherente con sección transversal y el diagrama momento-curvatura son mostrados en forma idealizada en la figura N°32. El momento y la curvatura son adimensionales, a saber:

$$m = \frac{M}{M_0} \quad ; \quad k = \frac{K}{K_e} \quad \text{Ec. (5.6)}$$

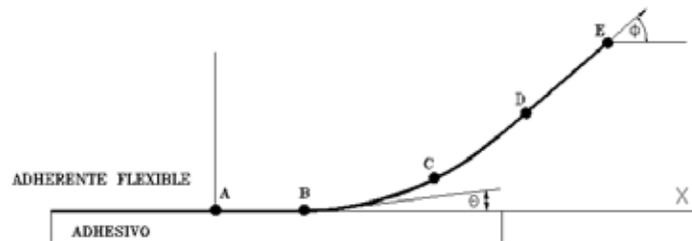


FIGURA N°31. Configuración del adherente en estado continuo de desprendimiento en prueba de pelado

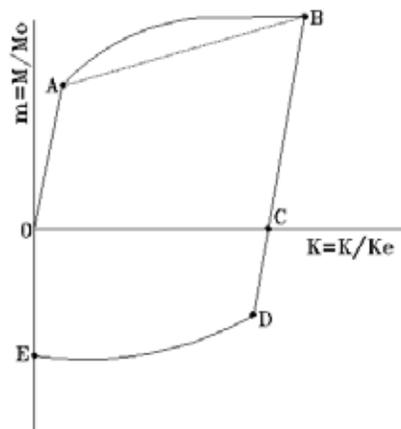


FIGURA N°32 Diagrama de momento-curvatura en estado continuo de desprendimiento

Donde M y K son el momento por unidad de ancho y la curvatura del eje centroidal del adherente de sección transversal respectivamente, mientras que M_o y K_e son el último momento plástico por unidad de ancho y el límite elástico de curvatura, respectivamente. Para un material perfectamente elástico, estos términos son definidos por:

$$M_o = \frac{\sigma_y^2}{4} \quad ; \quad K_e = \frac{2\sigma_y}{Eh} \quad \text{Ec. (5.7)}$$

Donde E y h son el modulo de Young's y el espesor del adherente flexible, respectivamente.

En la figura anterior (Fig.31), el adherente deja de ser elástico en el punto A, donde consigue el límite elástico de curvatura y el momento de fluencia ($M_e = 2/3 M_o$). Desde el punto A hasta el punto B el adherente es deformado plásticamente y alcanza la curvatura máxima (k_B) en la raíz (B) del adherente. Experimentando una descarga elástica durante el tramo B-D y una carga plástica inversa en el tramo D-E para enderezar el adherente.

Para un material plástico perfectamente elástico está dado por las siguientes ecuaciones:

$$W_p = M_o \cdot K_e \cdot \left(\frac{2}{3k_B} + \frac{k_B^2}{3} - 1 \right) \quad ; \quad 1 \leq k \leq 2 \quad \text{Ec. (5.8)}$$

$$W_p = M_o \cdot K_e \cdot \left(2k + \frac{10}{3k} - 5 \right) \quad ; \quad 2 \leq k \quad \text{Ec. (5.9)}$$

Por lo tanto el problema de predecir la disipación plástica se reduce a determinar el factor adimensional de curvatura máxima, k_B , que en un estudio separado de la parte del adherente, puede ser analizado en mayor profundidad [29]

Algunos autores [30], han obtenido expresiones finales relacionando el origen de la curvatura, energía aplicada, ángulo de pelado, y propiedades del adherente

para un ángulo de pelado de 90° . Básicamente, luego del mismo procedimiento, sus resultados pueden ser extendidos para un ángulo de pelado general, produciendo las siguientes expresiones:

Para $k_B \geq 2$

$$k_B = 1 + \frac{\eta}{12} (1 - \text{SEN} \theta_B) + \left[\left\{ 1 + \frac{\eta}{12} \cdot (1 - \text{SEN} \theta_B) \right\}^2 - \frac{4}{3} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{EC. (5.10)}$$

y para $1 \geq k_B \leq 2$

$$k = \sqrt{\eta \cdot (1 - \text{COS}(\phi - \theta_B))} \quad \text{EC. (5.11)}$$

Donde θ_B , es la rotación de la base del adherente en el punto de desprendimiento.

η es la fuerza de pelado adimensional y está definido por:

$$\eta = \frac{3P}{b \cdot M_o \cdot Ke} \quad \text{EC. (5.12)}$$

5.10 Efectos del ángulo de pelado sobre la fuerza de desprendimiento

Anteriormente se mencionó que el ensayo de pelado es de gran utilidad ya que representa un modo de falla bajo condiciones de servicio, sin embargo, las diferentes maneras en que la prueba es ejecutada, en particular las variaciones de los ángulos de pelado θ en las cuales la capa adhesiva es separada, han arrojado valores muy diferentes para el trabajo de desprendimiento.

Este comportamiento anómalo ha sido atribuido a los cambios en la distribución de los esfuerzos de tensión originando en la interfase un desprendimiento a diversos ángulos. Alternativamente ha sido atribuible a los cambios en los modos de falla, principalmente de fallas por cizalle en pequeños ángulos de pelado para una pérdida de tensión en ángulos mayores. Ninguna de estas explicaciones

parece completamente aceptable; el primero porque dentro de las limitaciones del análisis de tensión, el factor k muestra que necesariamente está cercana a la unión en todos ángulos de pelado y el último porque la falla del sólido elástico dúctil bajo la aplicación de fuerza de cizalle establece comúnmente el lugar en que se tiene la tensión de ruptura, bajo la acción del mayor componente de esfuerzo de tensión. En lugar de una contribución adicional para el trabajo de desprendimiento se piensa que proviene de la energía irreversiblemente gastada en doblar la capa adhesiva fuera del substrato, cuando la capa es imperfectamente elástica. Este trabajo adicional será más grande en ángulos de pelado más grandes porque la capa será sometida a un doblado más severo. [25]

CAPÍTULO VI: DESARROLLO EXPERIMENTAL PREVIO

6.1.- Ensayos preliminares

El adhesivo apropiado, según estudios previos y recomendaciones de investigadores para éste tipo de ensayo es una cinta adhesiva de doble contacto termo-adherente en base a poliamida o una cinta conocida comercialmente con el nombre de Nylon 12. Sin embargo, estos no fueron posibles de encontrar en el mercado nacional y los volúmenes de venta de productos similares en el extranjero hacían inviable su importación.

En una primera etapa, se experimentó con dos tipos de adhesivos líquidos que ofrece el mercado local para comprobar la adherencia al Polietileno que éstos poseen.

Posteriormente, y continuando con la búsqueda de adhesivos que pudiesen ser de utilidad para el ensayo de pelado, se contactó a “RS Chile” que dentro de la gama de producto ofrecidos, se encontraron una serie de adhesivos en cintas de doble contacto, por lo cual se adquirieron para su experimentación, 4 tipos de cintas adhesivas.

Se construyeron una serie de probetas de experimentación para cada tipo de adhesivo.

Las probetas, sujetas mediante prensas, se introdujeron en el horno a temperatura ambiente y se sometieron a calentamientos hasta alcanzar la temperatura de prueba, una vez que ha alcanzado esta temperatura se la mantuvo constante durante un lapso de tiempo determinado, luego de esto, se dejó enfriar y se tiró manualmente de las aletas de la probeta con el objeto de poder determinar el adhesivo que logre un mayor desprendimiento del recubrimiento polimérico registrando su temperatura y tiempo de curado, las cuales serán la base para el ensayo normalizado.

La figura N°30 presenta un diagrama de flujo para determinar la cinta adhesiva que se utilizará en los ensayos.

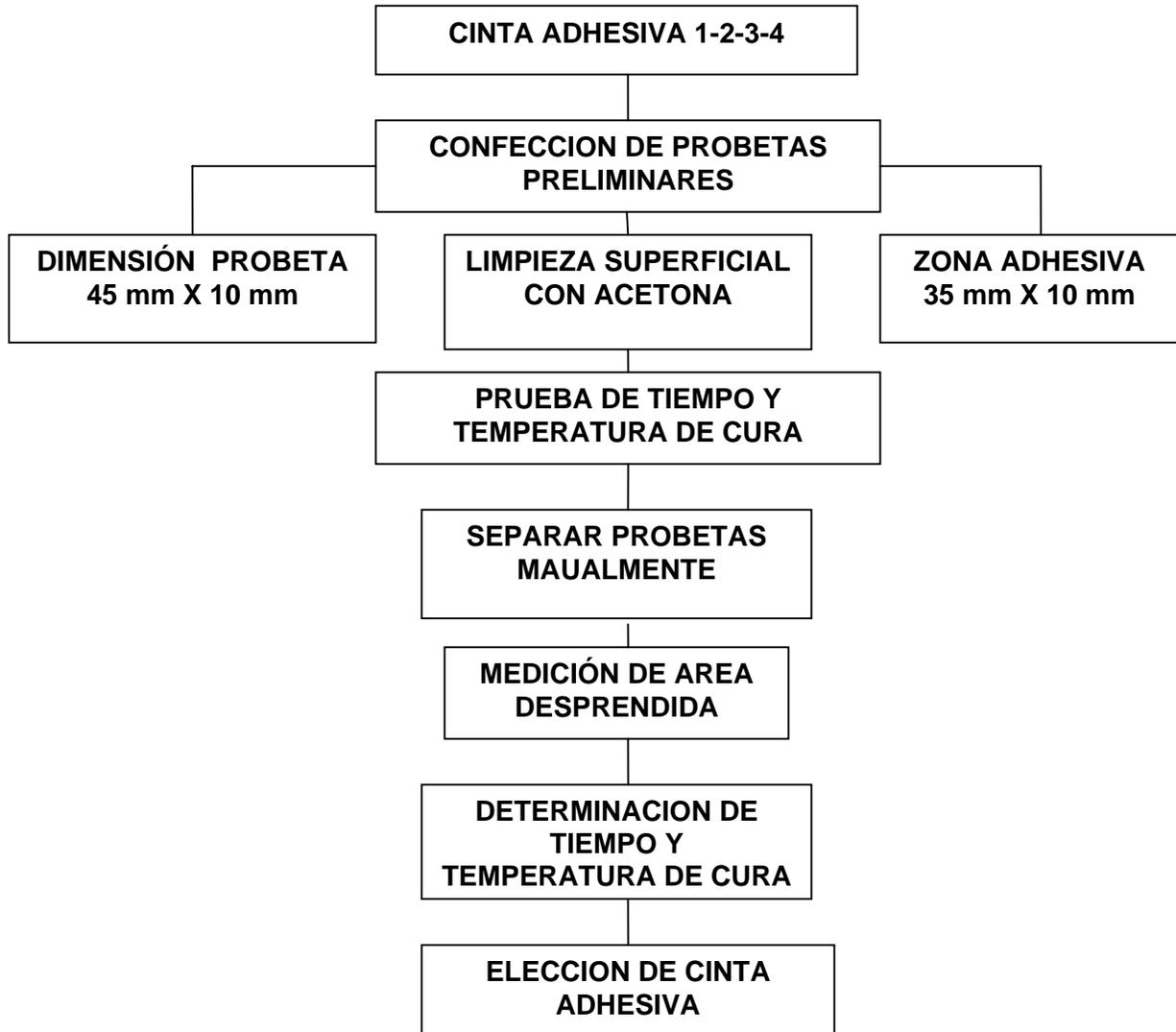


FIGURA N°33 DIAGRAMA FLUJO ELECCIÓN CINTA ADHESIVA

6.2 Probetas de prueba

Para realizar los ensayos preliminares en búsqueda de un adhesivo que nos entregue resultados satisfactorios, se confeccionaron probetas de prueba de 45 mm X 10 mm, con una superficie de adherencia de 350 mm² (35 mm X 10 mm). Una vez confeccionadas las probetas, se limpió la superficie de las mismas con un paño limpio humedecido con acetona con el objeto de eliminar cualquier impureza que pudiese afectar el proceso de adherencia.

6.3 Materiales e instrumentos

6.3.1 Horno eléctrico: Se utilizó un horno eléctrico Blue M, modelo N°OV-500C-2, que posee un rango de temperaturas desde 38°C A 260°C. Este horno funciona, introduciendo al hogar del horno masas de aire caliente, conducido por un ventilador y generado por una serie de resistencias.

Este horno tiene la particularidad de mantener la temperatura constante una vez que ha alcanzado la temperatura deseada dentro de sus rangos de operación.

6.3.2 Termómetro digital: Para comprobar la temperatura, se utilizó un termómetro digital tipo termocupla marca EXTCH con el cual se pueden registrar temperaturas de hasta 1300°C . Este termómetro consta de una varilla metálica, que se introduce en la parte superior del horno, encargándose de censar la temperatura.

Mediante este instrumento se verificó que el horno alcance la temperatura deseada y que posteriormente la mantenga constante.

6.3.3 Prensas de sujeción: se utilizó una serie de prensas para proporcionar la presión necesaria de tal manera de garantizar que el adhesivo esté en íntimo contacto con la superficie de la probeta. (ver punto 3.7 Unión Adhesiva)

6.3.4 Cronómetro: Se utilizó un cronómetro digital de pulsera para medir el tiempo de exposición de la probeta dentro el horno.

6.4 Ensayo con adhesivos líquidos.

Los adhesivos que se sometieron a prueba fueron los encontrados en el comercio local, a saber, Adhesivo epóxico de endurecimiento rápido (Araldit) y un adhesivo instantáneo en base a cianoacrilato conocido comercialmente con el nombre de “La gotita”.

6.4.1 Experiencia N°1: Adhesivo epóxico de endurecimiento rápido (Araldit)

Este adhesivo, está compuesto por dos tubos; uno contiene la resina epóxica, color miel y el otro contiene un catalizador o acelerador, color celeste claro. Estas dos partes se mezclaron en cantidades iguales y se aplicaron a la superficie a adherir utilizando una espátula, posteriormente se le dejó fraguar a temperatura ambiente.

Posteriormente, y ya trascurrido 2 horas (a pesar de que, se aseguraba la adherencia en 5 minutos), se simula el ensayo de pelado tirando manualmente de las aletas destinadas para este propósito y con el objeto de separar una lámina de la otra.

Resultado: Se registro una falla cohesiva, no hubo adherencia en la superficie, quedando rastros de adhesivo en ambas caras de la probeta, además que no se percibió resistencia al pelado.

La probeta ensayada se muestra en la figura 34



FIGURA N°34 Probeta con adhesivo epóxico de endurecimiento rápido
(Araldit)

6.4.2 Experiencia N°2: Adhesivo instantáneo “La gotita”

Una vez que se ha limpiado la superficie de la probeta con Acetona, se aplica el adhesivo el cual se extiende sobre la superficie la cual se desea adherir. Los resultados, a temperatura ambiente, son los siguientes:

Resultado: Se observó una gran resistencia al despegue de las láminas, aunque no se registro desprendimiento del polímero de la superficie, ésta resistencia al despegue determinó que se reiterara el ensayo ahora sometiendo la probeta a una temperatura controlada con el objeto de lograr la homogeneidad del adhesivo con el polímero.

En esta etapa, se confeccionaron 3 probetas y se calentaron lentamente a temperatura constante y variados tiempos de exposición.

El cuadro N° 1 muestra en resumen los resultados de éste adhesivo.

CUADRO N°1 Resumen de los ensayos con adhesivo instantáneo

Temperatura (°C)	Tiempo (Min.)	Observaciones
150	20	se observa pequeños puntos de desprendimiento, quedando rastros de adhesivo en ambas caras de la probeta, no hubo resistencia al pelado
150	40	Se observó desprendimiento del Polietileno, pero no por efecto el pelado, sino por la degradación del adhesivo
150	60	Se observó un mayor desprendimiento del Polietileno, pero no por efecto el pelado, sino por la degradación del adhesivo

Las probetas de este ensayo pueden verse en la figura 35

**FIGURA N°35** Probetas de pre-ensayo con adhesivo instantáneo “la gotita”

A) 150°C -20 min. B) 150°C – 40 min. C) 150°C – 60 min.

En estos tres ensayos se apreció que el adhesivo perdió su capacidad de adherencia ya que las láminas se desprendieron sin necesidad de tirar de las aletas de la probeta.

6.5 Ensayos con adhesivos en cintas de doble contacto

Para estos ensayos, y siguiendo el procedimiento descrito en el punto 1.1, se fabricaron una serie de probetas para cada tipo de cinta adhesiva.

Las cintas adhesivas utilizadas para este ensayo, fueron las siguientes:

- C2C - A:** Cinta adhesiva de doble contacto con base de polipropileno
- C2C - B:** Cinta adhesiva de doble contacto de espuma de polietileno con goma adhesiva sintética
- C2C - C:** Cinta adhesiva de doble contacto de espuma de polietileno con adhesivo acrílico permanente sensible a la presión
- C2C - D:** Cinta adhesiva de doble contacto con adhesivo acrílico de alta adherencia “BDF TESA”

6.5.1 Experiencia N°1: Ensayo con cinta adhesiva C2C – A

Se ensayaron 4 probetas con este tipo de cinta adhesiva, las temperaturas de prueba fueron 200°C y 230°C, los tiempos de curado fueron de 15-30-40 minutos al cabo de los cuales , y después de dejar enfriar las muestras, se tiró manualmente de las aletas de la probeta destinadas para este fin y se comprobó lo siguiente:

- No hubo desprendimiento de la superficie polimérica.
- A medida que aumentaba la temperatura y tiempo de curado, el adhesivo perdía adherencia.
- Se observaron residuos de adhesivo en forma de lámina transparente y que conforme aumentaba la temperatura adoptaba un tono rojizo-café.

Algunas probetas con este tipo de cinta adhesiva se muestran en la figura 36

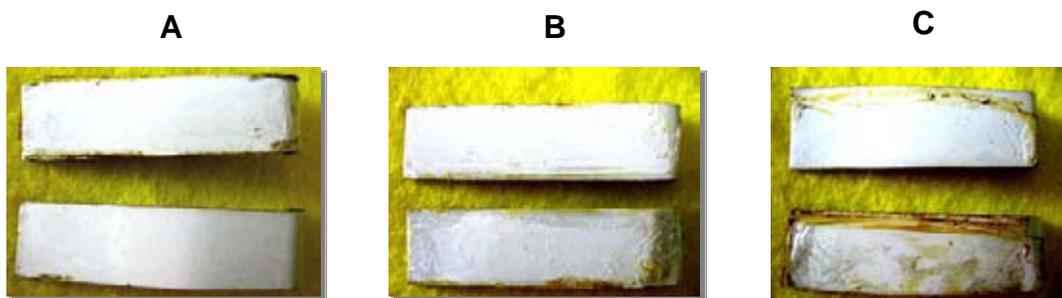


FIGURA N°36: A) 200°C – 30 min. B) 230°C – 15 mi.
C) 230°C – 40 min.

6.5.2 Experiencia N°2: Ensayo con cinta adhesiva C2C - B

Para este adhesivo se ensayaron probetas a 200°C - 230°C y tiempos de curado de 30 y 40 minutos. Una vez cumplido el tiempo de curado, se extraen las probetas del horno y se dejan enfriar. Posteriormente se tiran manualmente de las aletas de la probeta comprobándose lo siguiente:

- a) Hubo desprendimiento de PET en ambas láminas de la probeta.
- b) Conforme aumentaba el tiempo de curado, se percibió una baja en la resistencia al pelado
- c) A medida que aumentaba la temperatura y tiempo de curado, disminuyó los residuos de adhesivo

Algunas probetas con este tipo de cinta adhesiva se muestran en la figura 37

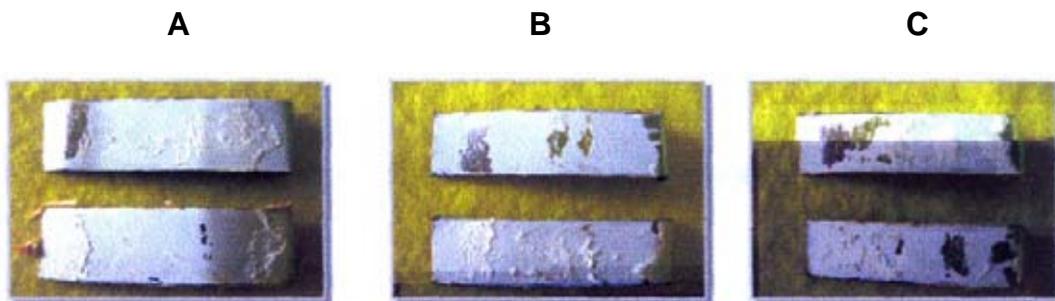


FIGURA N°37 A) 200°C – 40 min. B) 230°C – 30 min.
C) 230°C – 40 min.

6.5.3 Experiencia N°3: Ensayo con cinta adhesiva C2C - C

Para la evaluación de este adhesivo, se sometieron las probetas a temperaturas de 200°C - 230°C - 240°C y tiempos de cura de 15-30-40 minutos, luego de esto, se tiró manualmente de las aletas de la probeta, registrándose principalmente lo siguiente:

- a) Hubo desprendimiento de PET en diferentes zonas de la probeta a medida que aumentaba la temperatura

- b) Se percibió una gran resistencia al pelado que se mantuvo más o menos constante con el aumento de los tiempos y temperaturas de cura.
- c) Quedan residuos de adhesivo en la probeta
- d) El desprendimiento se localizó en puntos aislados, los que se fueron uniéndose conforme aumentaba la temperatura

Algunas probetas con este tipo de cinta adhesiva se muestran en la figura 38

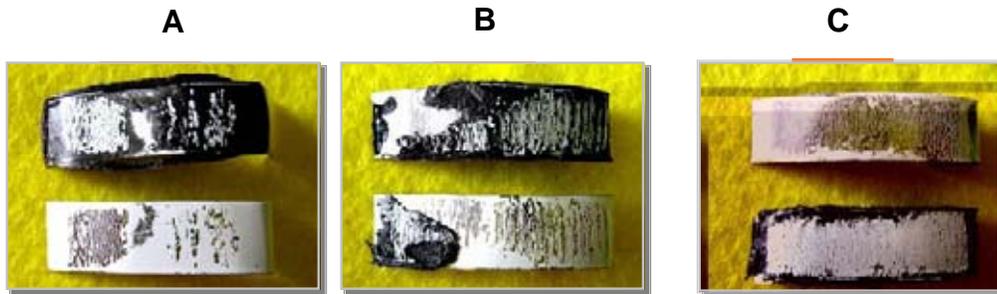


FIGURA N°38: A) 200°C -30 min. B) 230°C -30min.
C) 240°C -40min.

6.5.4 Experiencia N°4: Ensayo con cinta adhesiva C2C – D

Para la evaluación de este adhesivo, se sometieron las probetas a temperaturas de 200°C – 230°C – 240°C y tiempos de cura de 15-30-40 minutos, luego se esto, se tiró manualmente de las aletas de la probeta, registrándose principalmente lo siguiente:

- a) Se observó un aumento de desprendimiento de PET a lo largo de toda la probeta conforme aumentaba la temperatura y tiempo de cura.
- b) Se percibió resistencia al pelado el que disminuyó a partir de los 230 °C
- c) Quedan residuos de adhesivo en ambas láminas de la probeta.
- d) Se logró una mayor uniformidad del desprendimiento a los 230°C a partir de los 30 minutos de cura.

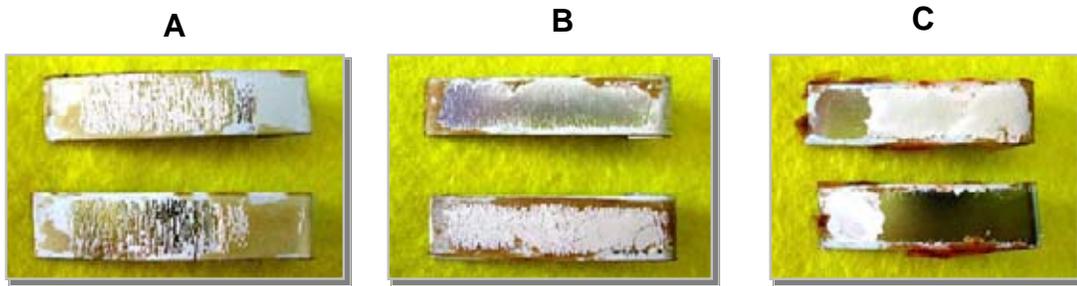


FIGURA N°39 A) 200°C – 30 min. B) 230°C- 30 min.
C) 230°C -40 min.

6.6 Selección el adhesivo

Según lo observado en las experiencias antes descritas, se concluye lo siguiente:

- a) Se descartó la utilización del adhesivo epóxico de endurecimiento rápido (Araldit), ya que no se observó adherencia a la superficie del sustrato.
- b) Se descartó la utilización del adhesivo instantáneo “La gotita” no obstante que a temperatura ambiente lograba una apreciable adherencia, ésta se perdía al someterlo a las temperaturas indicadas además de corroer la superficie de PET.
- c) Se descartó la utilización de la cinta C2C-A, por que no se consiguió desprendimiento de PET.
- d) Se descartó la utilización de la cinta C2C-B , a pesar de que se logró un desprendimiento por pelado de la superficie polimérica, este desprendimiento es mucho menor que las registradas con las otras cintas adhesivas
- e) Se aprobó, preliminarmente, la utilización de la cinta C2C-C ya que se consiguió abundante zona de desprendimiento, además se observó una apreciable resistencia al pelado.

- f) Se aprobó, preliminarmente, la utilización de la cinta C2C-D debido al gran desprendimiento observado y la resistencia al pelado que esta cinta ofreció.

6.6.1 Relación de área de desprendimiento, tiempo y temperatura de cura

Para determinar, cual de estas dos últimas cintas adhesivas, se utilizará en los ensayos normalizados, además de los tiempos y temperaturas de cura, se midió las áreas de desprendimiento utilizando un software llamado “sigma scan pro” .

Los resultados, se muestran en la tabla N°2 y en la tabla N°3 para las cintas adhesivas C2C-C y C2C-D respectivamente.

Tabla N°2: Área de desprendimiento con cinta adhesiva C2C-C

TIEMPO	15 Min.		30 Min.		40 Min.	
TEMPERATURA	AD (mm ²)	%	AD (mm ²)	%	AD (mm ²)	%
200°C	100	28,59	112,35	32,099	107,9	30,82
230°C	89,37	25,54	160,9	45,972	141,1	40,32
240°C	107,1	30,59	163,98	46,85	248,9	71,12

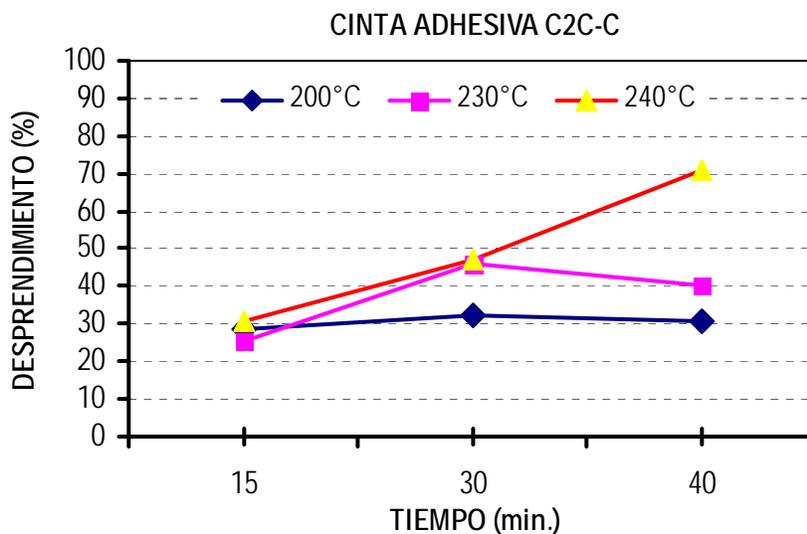
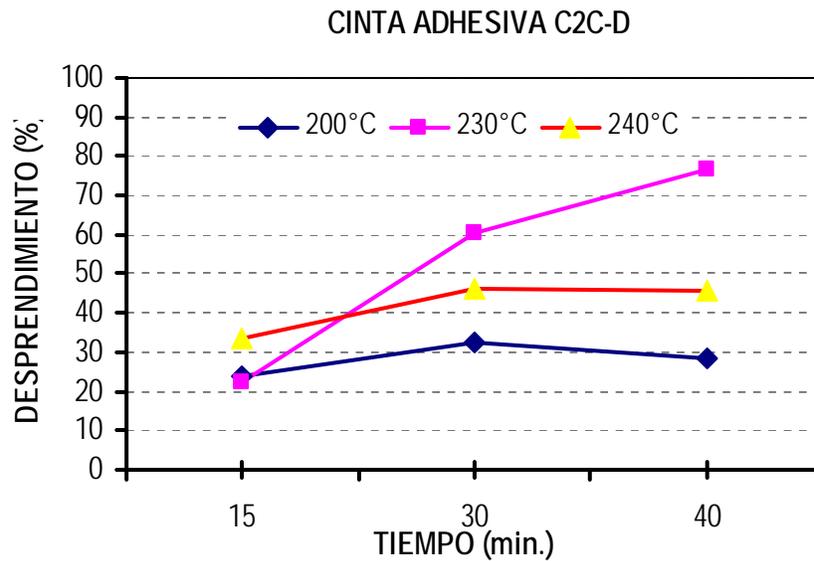


FIGURA N°40: Gráfico Temperatura -tiempo de cura versus Desprendimiento

Tabla N°3: Área de desprendimiento con cinta adhesiva C2C-D

TIEMPO	15 Min.		30 Min.		40 Min.	
TEMPERATURA	AD (mm ²)	%	AD (mm ²)	%	AD (mm ²)	%
200°C	83,87	23,96	114,05	32,586	99,99	28,57
230°C	77,96	22,27	211,38	60,395	267,8	76,5
240°C	5,914	33,4	162,29	46,369	159,1	45,46

**FIGURA N°41:** Gráfico Temperatura -tiempo de cura versus desprendimiento

6.6.2 Conclusiones

Observando las gráficas anteriores, se observa que los mayores porcentajes de desprendimiento ascienden al 71.12% que corresponde a los 240°C para la cinta adhesiva C2C-C y al 76.5% que corresponde a los 240°C para la cinta adhesiva C2C-D. Sin embargo existen algunas limitantes mencionadas a continuación:

1.- La cinta adhesiva C2C-C, si bien logra un buen porcentaje de desprendimiento, posee un espesor relativamente grueso y con un alto grado de elasticidad, lo que eventualmente podría arrojar datos erróneos en el ensayo de tracción. Además se prefieren adhesivos cuyo espesor sea el menor posible, según lo indicado en el punto 3.6.4.

2.- La cinta adhesiva C2C-D, posee un excelente nivel de adherencia el que **se pierde apreciablemente a los 240°C**, ya que a esta temperatura se apreció una “**degradación**” del adhesivo, puesto que al tirar de las aletas, las láminas se desprendieron sin el menor esfuerzo.

Con respecto al tiempo de curado, se percibió que por sobre los 30 minutos de tiempo de cura, la probeta perdía apreciablemente su capacidad de resistencia al pelado.

Por estas razones, se concluye que:

- a) El adhesivo a utilizar en el ensayo normalizado de pelado será la **cinta adhesiva C2C-D** por presentar mejor desempeño que los demás adhesivos a las mismas temperaturas y tiempos de curado.
- b) La temperatura de cura del adhesivo será de 230°C, que es la temperatura en la cual se registran los mayores porcentajes de desprendimiento, y no los 240° C por lo explicado anteriormente.
- c) El tiempo de cura del adhesivo corresponderá a 30 minutos, que es el tiempo de cura para los 230 °C

CAPÍTULO VII : DESARROLLO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE Y ADHERENCIA MECANICA-QUIMICA DE LAS MUESTRAS.

7.1 Topografía superficial con microscopia de fuerza atómica de recubrimiento polimérico colaminado sobre chapa ECCS.

Para el estudio de topografía de la superficie del PET sobre la chapa ECCS se uso en equipo Nanoscopio III A digital Instruments. Se cortaron muestras de 0.5 x 0.3 cm. de material para observar la superficie y variaciones topográficas en su extensión previa limpieza con ultrasonido.

La caracterización de las topografías del PET sobre la chapa muestra la importancia de esta barrera de protección para impedir el contacto y degradación de los sustratos metálicos con soluciones agresivas en envases y al mismo tiempo evitar la desadherencia de los recubrimientos.

7.2 Estudio de superficie en relación a la adhesión de recubrimientos PET sobre la chapa ECCS.

Para el análisis superficial a la chapa cromada ECCS con recubrimiento colaminado PET se efectuará utilizando espectroscopía de rayo x (XPS), la cual permitirá obtener espectros de los recubrimientos propiamente tales y de las muestras desnudas (sin recubrimientos). Se obtendrá, además, información de los elementos O y C de las capas más externas de los recubrimientos como la existencia de eventuales contaminantes (Na, Mg, Ca).

En el caso de la chapa ECCS, se obtendrán el análisis espectral de Cr y Fe, también en profundidad, para el estudio de los óxidos o compuestos presentes como micro constituyentes de la chapa cromada.

7.3 Ensayos de medición y distribución de poros del recubrimientos polimérico PET.

Se cortaron discos de chapa ECCS recubierta con PET , con diámetro de 7 mm, que se colocaron en el equipo BET. El tiempo de absorción de gas para

las muestras fue aproximadamente de 3,5 horas, obteniéndose las respectivas isotermas de las superficies de las muestras. Estos ensayos fueron efectuados en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y también por proyectos de colaboración en la Universidad de Valladolid, España.

7.4 Angulo de contacto (AC) del recubrimiento polimérico PET sobre la chapa ECCS.

Los resultados de la determinación del AC del recubrimiento sobre la chapa ECCS, utilizando un Goniómetro y gotas de agua con un volumen máximo de 5 micro/litros depositadas sobre la superficie, se analizan a través de un conjunto de fotografías de imágenes de dichas gotas.

Las gotas han sido remarcadas por un círculo para mostrar su casi perfecta esfericidad, haciéndolo pasar por los puntos de contacto con la superficie y el punto más alto de la gota. Se hicieron también mediciones de AC después de 30 minutos evaluándose su comportamiento de escurrimiento. Si la gota no se hubiese expandido no habría adhesión, a lo que es lo mismo si la gota no moja la superficie no se adhiere.

La confiabilidad de los ángulos obtenidos es de alrededor de un grado.

Conociendo el AC es posible determinar teóricamente el trabajo de adhesión o energía superficial del sustrato mediante la ecuación:

$$W_A = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad \text{Ec.(7.1)}$$

en que W_A es el trabajo de adhesión, γ_{LV} la tensión superficial del líquido y θ el ángulo de contacto (AC)

Tal como se mencionó el punto 3.6.1, menores valores de AC indican mejor mojabilidad por el adhesivo y por ende las energías superficiales del sustrato y adhesivo son adecuadas, produciéndose un alto número puntos de contacto entre las superficies de ambos en la interfase. Sin embargo debe

tenerse presente para la discusión de resultados algunas limitaciones de las medidas de AC como son: el líquido seleccionado y la rugosidad superficial.

7.5 Ensayo de pelado en T

Para el ensayo de pelado en T (T-peel) se cortaron 10 láminas de la chapa cromada recubierta con PET de 110 mm x 20 mm, con las que se confeccionaron 5 probetas con una superficie de adhesión de 90 x 20 mm cada una, la superficie sin adhesivo (20 x 20 mm) tiene por objeto proporcionar una superficie de sujeción para las garras de la máquina de ensayo. Las probetas se confeccionaron utilizando el mismo procedimiento descrito en el capítulo 5 y con la temperatura y tiempo de cura establecido en el mismo capítulo.

Para éste ensayo se utilizó una máquina de ensayo universal de tensión electromecánica Instron 1011la que funcionó bajo las condiciones de operación especificada en la tabla 4

Tabla N°4 Condiciones de operación, máquina electromecánica Instron 1011.

Transductor	: 50 Kgf
Rango de carga	: 40%
Break	: 20%
Peak	: 2%
Velocidad	: 200 mm / min.

Luego que las probetas han pasado por el proceso de curado, se doblan los extremos sin adhesivo en 90° para fijarlos a las garras de la prensa electromecánica Instron 1011 y utilizando un transductor de 50 Kgf se aplica una fuerza constante a una velocidad de 200 mm/ min.

El registrador de la prensa electromecánica medirá el Peak de fuerza y la energía total aplicada para provocar la separación de ambas láminas y en su

El registrador de la prensa electromecánica medirá el Peak de fuerza y la energía total aplicada para provocar la separación de ambas láminas y en su efecto medir la adherencia mecánica entre la chapa cromada y la superficie polimérica.

La máquina tensora electromecánica de ensayo universal, utilizada en éste ensayo se muestra en la figura 42.

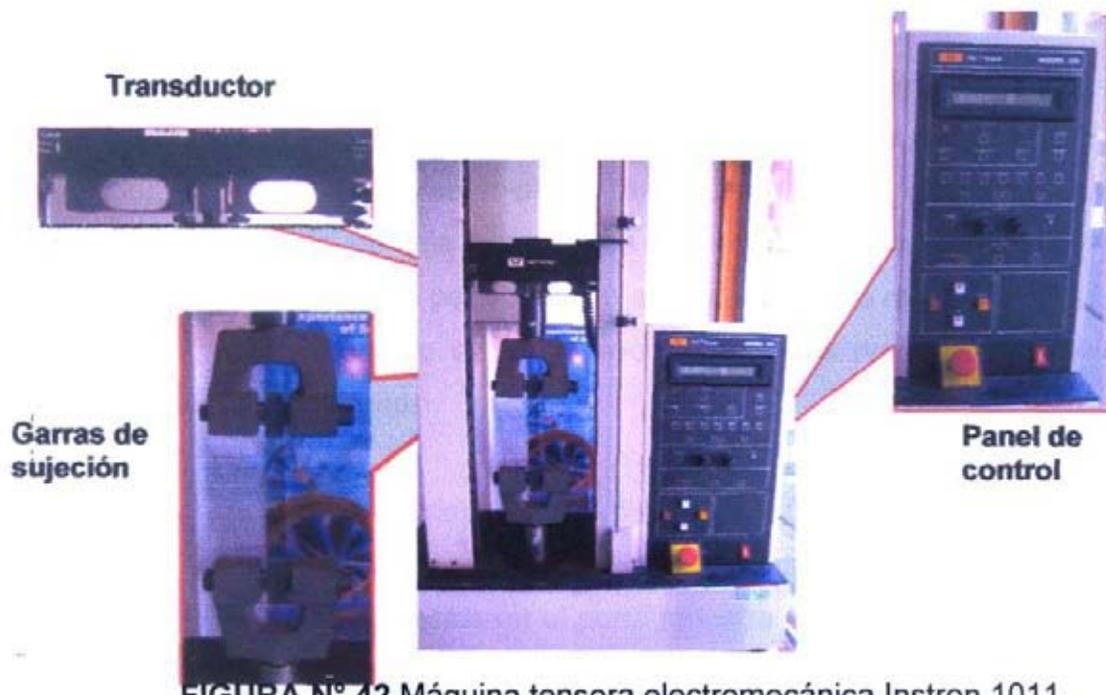


FIGURA N° 42 Máquina tensora electromecánica Instron 1011.

Posteriormente, muestras de cada probeta se sometieron a microscopía electrónica para comprobar si durante el ensayo de pelado se desprendieron partículas de cromo de la superficie metálica producto de la fuerza de desprendimiento.

7.6 Ensayo Mecánico-electroquímico

La Prueba de adherencia en un ensayo electroquímico consistió en una polarización potencioestática de la superficie de la muestra a -2000 mV (SCE) por 30 minutos en una solución de ácido cítrico con un pH=3 y una concentración de 0.1M. Este tratamiento, induce la formación de hidrógeno gaseoso, debilitando la adherencia desde la interfase y que, junto con los resultados de la adherencia, proveen alguna idea de la estabilidad química de la interfase y los efectos de la degradación del recubrimiento de la chapa. Después de éste tratamiento la muestra se deja secar.

Posteriormente, se desprendió mecánicamente el recubrimiento de la chapa por medio de la cinta adhesiva C2C-D (la misma cinta utilizada en los ensayos de pelado). Luego de esto se midió el área desprendida versus el área no desprendida de la superficie expuesta en la disolución a través de microscopía electrónica y se determinó por absorción atómica los iones metálicos que fueron atacados por el electrolito en el ensayo debido a la presencia de defectos superficiales del polímero.

Para este ensayo, se confeccionaron 8 probetas de 15 mm de diámetro las cuales fueron sometidas a una limpieza superficial con Acetona y posteriormente fueron puestas en el porta muestra e introducidas a la celda en cuyo interior se encontraba la solución de ácido cítrico por 30 minutos.

La figura 43 muestra el ensayo realizado

En una primera etapa se estabilizó el conjunto para lograr un voltaje y una corriente constante para evitar perturbaciones en la medida, luego de esto se programó el Potencióstato para inducir los -2000 mV en el sistema.

7.6.1 Elementos utilizados en el ensayo

Potenciostato: Instrumento encargado de perturbar controladamente el sistema para mantener la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

Electrodo de Referencia: Es un electrodo de calomelano y su función es proporcionar, en la cercanía de la superficie de la muestra, la carga positiva

Electrodo de Trabajo: Es el encargado de proporcionar los electrones, para que en conjunto con los protones del ácido cítrico, se produzca el hidrógeno

Electrodo de platino: Es el encargado de corregir las perturbaciones de corriente en la celda

Tester de voltaje: Estos instrumentos se utilizaron para verificar que se esté entregando los -2000 mV por una parte y la diferencia de potencial de corriente por el otro.



Celda con solución cítrica



Potenciostato



Tester de control

FIGURA N°43: ensayo electro-químico

Luego que las muestras fueron ensayadas, se examinaron mediante microscopía electrónica para observar los cambios morfológicos en la superficie por acción de del gas, los cambios en la interfase y la permisión de este gas por los poros.

7.7.- Ensayo de evaluación de comportamiento del material bajo cargas mecánicas extremas

Este ensayo tiene por finalidad comprobar el comportamiento estructural del material y los cambios morfológicos que presenta al someterlo a cargas mecánicas extremas.

Para la evaluación del comportamiento de este material, se confeccionaron 3 probetas de pruebas de 35 mm x 10 mm con una superficie de prueba de 200 mm² (20mm x 10mm).

La acción de las cargas se realizó mediante una prensa hidráulica de accionamiento manual, de propiedad de una maestranza local de la ciudad en la que se pueden inducir cargas de hasta 120 Toneladas. Sin embargo tal prensa nunca ha sido operada más allá del 70%, por lo que los valores de cargas inducidas no superan este rango.

CAPÍTULO VIII: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Caracterización Superficial

8.1.1 Topografía superficial con microscopia de fuerza atómica de recubrimiento polimérico colaminado sobre chapa eccs.

En las siguientes figuras se describen las observaciones de topografía y rugosidad superficial de las muestras del polímero protector base PET.

En la Figura 44, se tiene la topografía en una longitud de 15 μm de la superficie del recubrimiento colaminado. Para los dos puntos de medición (verde y rojo) la altura máxima de los picos es de 56 y 90 nm respectivamente. La morfología superficial se aprecia con puntos claros y oscuros del film protector.

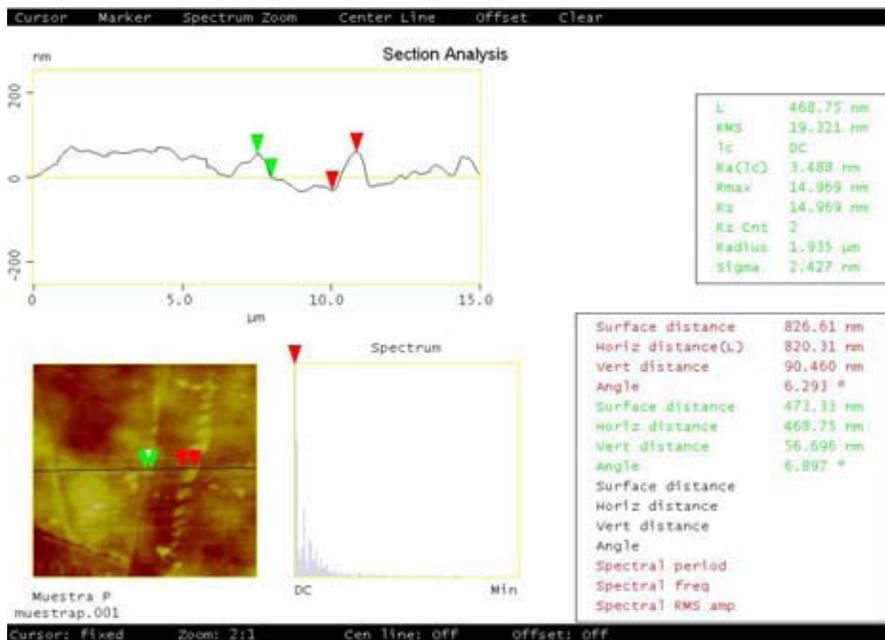


FIGURA N° 44. Topografía Colaminado por MFA

Mientras que en la figura 45 se tiene en otra zona una medición lineal de topografía en 15 μm . Se midieron tres puntos (verdes, negros y rojos) obteniéndose distancias verticales de 56,92 y 10 nm respectivamente. Se observa que el perfil tiene pequeñas diferencias con respecto a la figura 44.

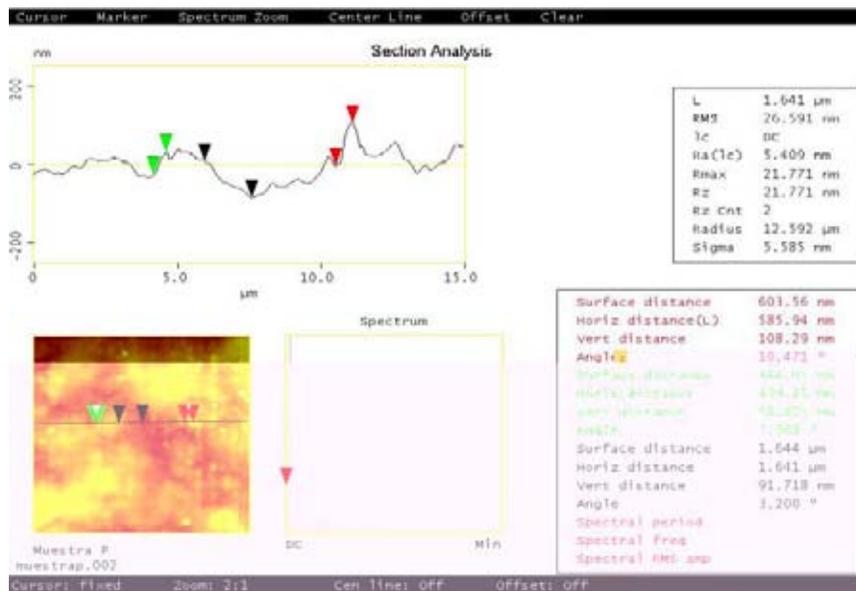


FIGURA N^a 45. Topografía Colaminado por MFA.

Al seleccionar otra zona superficial, se repite una topografía irregular que alcanza picos de hasta 100nm, lo que evidencia una idéntica rugosidad en las dimensiones analizadas del recubrimiento polimérico protector.

Los resultados demuestran una gran continuidad física del PET sobre el acero que asegura una buena función de protección, al tener pocos defectos e irregularidades superficiales.

8.1.2 Caracterización morfológica superficial mediante microscopía electrónica de barrido SEM

Estas son observaciones por microscopia electrónica de barrido SEM en que se caracteriza la morfología superficial de las muestras. El PET en general tiene una estructura de fabricación biaxialmente orientada, debido al efecto del laminado, temperatura y co-extrusión sobre la chapa. figura 46

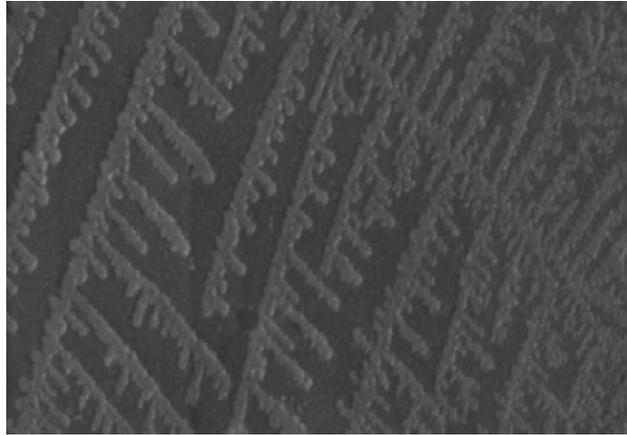


FIGURA N° 46 Microscopía Electrónica de Barrido.
Aumento 3000X

Con mayor aumento se observa morfología del film colaminado sobre chapa cromada. Se tiene una estructura cristalina biaxialmente orientada, que se repite en toda la superficie. Film es continuo y homogéneo, no se visualizan poros.

Esta estructura se asocia en la literatura a un tipo de recubrimiento resistente al medioambiente. MEB, x 3.28 Kx.

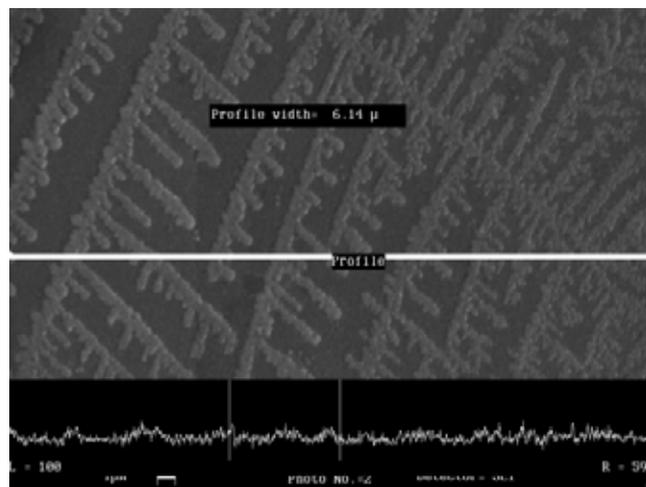


FIGURA N°47. Topografía film colaminado

La topografía del film colaminado, mostrada en la figura 47, sobre la chapa cromada es uniforme, como se ve en la parte inferior de la figura. Lo anterior

indica una adecuada adherencia del film a la parte metálica, sin mayor rugosidad o defectos superficiales. Microestructura biaxialmente orientada. MEB, x 3.28 Kx.

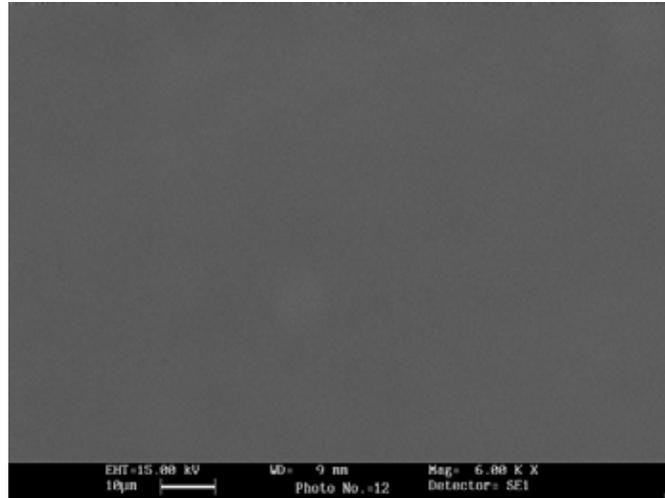


FIGURA N° 48 Microscopía Electrónica de Barrido.
Aumento 6000X

8.1.3 Angulo de contacto del recubrimiento PET sobre la chapa ECCS.

Las figuras 49 Y 50 describen la imagen de la gota y sus respectivos AC para algunas de las mediciones efectuadas.



FIGURA N° 49 AC de 85°
de recubrimiento colaminado
sobre chapa ECCS

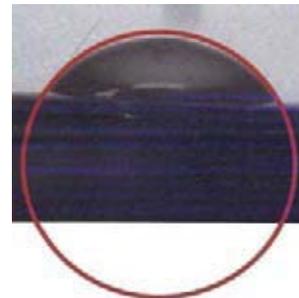


FIGURA N°50 AC de 55 grados de
recubrimiento colaminado
sobre chapa ECCS, 30 minutos
después.

Se tiene entonces, según el punto 3.6.1, un mojado parcial de la superficie de la chapa ECCS.

Para la medición del ángulo de contacto, era necesario tener en cuenta las limitantes que este experimento conlleva, estas limitantes son: el **líquido adecuado y la rugosidad superficial del material**.

El líquido, debía cumplir los siguientes requisitos **[6]** :

- Poco volátil
- Poco viscoso
- No ser tóxico
- No debe atacar o reaccionar con la superficie del sólido
- No debe reaccionar con la luz, humedad y temperatura

Entre los líquidos que cumplían estas exigencias están :

1. Polar: Agua

2. No polar: CH₂I₂, 1-bromo naftaleno, n-alcanos (>C5)

3. Polar / no polar: etano diol, glicerina, dimetil sulfóxido, dimetil formamida

Por esta razón, el líquido utilizado para medir el ángulo de contacto fue **agua** cuya tensión superficial es de **72.8 mN/m**.

En cuanto a la homogeneidad de la rugosidad superficial, que es el otro factor que valida la medición del ángulo de contacto, se tiene las siguientes restricciones:

1.- El líquido puede quedarse tapando la entrada de las heterogeneidades.

2.-En algunos casos no es posible distinguir entre mojabilidad parcial y mojabilidad total aunque el ángulo de contacto sea similar.

Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, la rugosidad superficial del colaminado es mínima debido a la escasa porosidad de la superficie lo que

contribuye a la continuidad del polímero. Por lo anterior podemos decir que los datos registrados en cuanto al ángulo de contacto, son válidos.

Por lo tanto, y tomando la ecuación 7.1, se puede calcular el trabajo de adhesión de la superficie polimérica sobre la chapa cromada. A saber:

$$W_A = 72.8 \text{ mN/m} \cdot (1 + \cos 85^\circ) \longrightarrow W_A = 79,14 \text{ mN/m}$$

$$W_A = 72.8 \text{ mN/m} \cdot (1 + \cos 55^\circ) \longrightarrow W_A = 114,55 \text{ mN/m}$$

Por otro lado, y según la ecuación 8.1, podemos encontrar la tensión superficial Y_{sl} teniendo presente que el trabajo de adhesión también puede expresarse, según la ecuación de Dupré [32] :

$$W_a = Y_{sv} + Y_{lv} - Y_{sl} \quad \text{Ec (8.1)}$$

Para un ángulo de contacto de 85° , se tiene que:

$$Y_{sl} = 31 \text{ mN/m} + 72.8 \text{ mN/m} - 79.14 \text{ mN/m} \quad \mathbf{Y_{sl} = 24.66 \text{ mN/m}}$$

Para un ángulo de contacto de 55° , se tiene que:

$$Y_{sl} = 31 \text{ mN/m} + 72.8 \text{ mN/m} - 114.55 \text{ mN/m} \quad \mathbf{Y_{sl} = -10.75 \text{ mN/m}}$$

En la tabla N° 5 se resume, el AC para el recubrimiento (el más representativo, luego de tres ensayos), los valores de trabajo de adhesión W_A calculados en tiempo cero y a los 30 minutos.

Tabla N° 5 AC de recubrimientos sobre la chapa ECCS y trabajo de adhesión.

Recubrimiento PET	AC (grados)		Trabajo de Adhesión W_A (m N/m)	
	t = 0	t = 30'	t = 0	t = 30'
Colaminado sobre chapa ECCS	85	55	79,14	114,55

8.1.4 .Tamaño y distribución de poros en el recubrimiento polimérico PET y su influencia en la adhesión con la chapa ECCS a nivel de interfase polímero-metal.

El estudio de poros en el ensayo de adsorción en cuanto a su tamaño, volumen y distribución se resumen en la Tabla N° 1.

Tabla N°6. Características de los poros en los recubrimientos del Colaminado.

Características	Colaminado
Diámetro Promedio de Poro (A°)	32,71
Volumen Total de Poros (cm ³ /gr)	0,0024
Area Superficie BET(m ² /gr)	2,96

De acuerdo a la clasificación de IUPAC para tamaño de poro, el recubrimiento PET se caracteriza por tener “**mesoporos**” a nivel superficial [31]

Se observa que el área BET y volumen total de poros no son tan significativos en el Colaminado lo que demuestra que el material tiene una superficie más o menos continua.

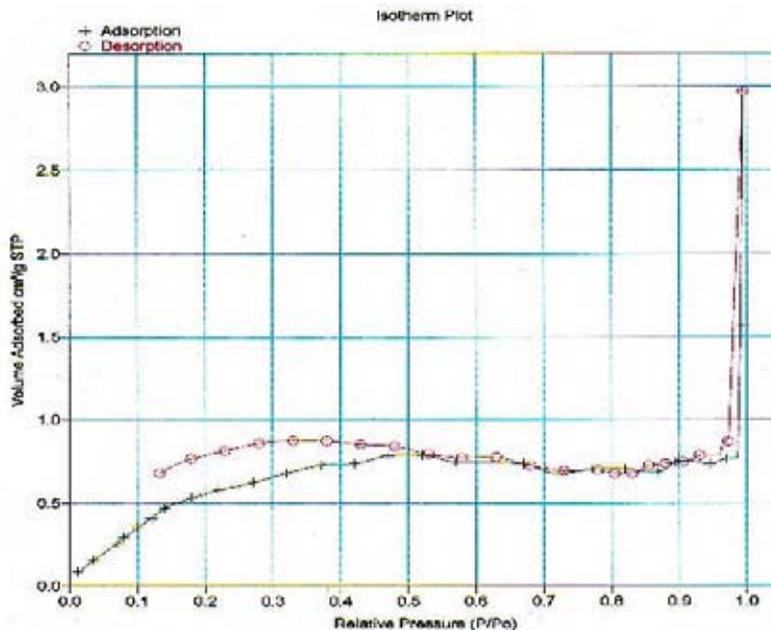
La Tabla 7 especifica área y volumen de poros en un determinado rango en la superficie del recubrimiento.

Tabla N°7. Area y volumen de poros en superficie recubrimientos para rango de diámetro poros de 17,0 - 3000,0 (A°)

Parámetro	Colaminado
Area superficie de poros (m ² /gr)	2,14
Volumen de poros (cm ³ /gr)	0,0026

Los resultados de las respectivas isothermas de adsorción y desorción a nivel superficial del recubrimiento polimérico PET se describen en las siguientes figuras.

En la figura 51 se describen las isothermas de adsorción y desorción de la variación del volumen de poro. Hay variaciones entre las curvas debido al bajo valor de área de superficie BET, a pequeñas presiones relativas, a las cuales los volúmenes se ajustan a medida que aumenta las presiones cerca de 1 (P/Po). Se aprecia en la curva de adsorción que el máximo volumen de poro (0,7 cm³/gr) se detecta alrededor de una presión relativa de 0.5 (P/Po).



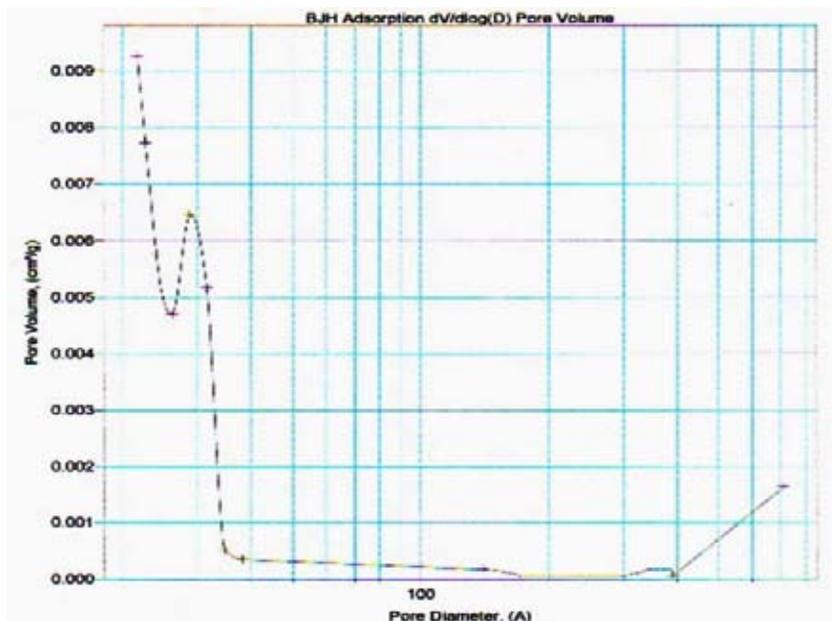
Started: 15/01/03 12:36:46
 Completed: 15/01/03 15:59:57
 Report Time: 15/01/03 16:00:53
 Sample Weight: 0.0992 g
 Warm Free space: 26.7380 m³
 Equil. Interval: 10 secs

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath: 77.35 K
 Thermal Correction: No
 No Smoothed Pressures: No
 Cold Free space: 84.2180 cm³
 Low Pressure Dose: None

FIGURA N°51. Isothermas adsorción y desorción de variación volumen de poro en función presión relativa, muestra PET.

En la figura 52 se tiene la curva de variación del volumen de poro del recubrimiento PET en el ensayo de adsorción.

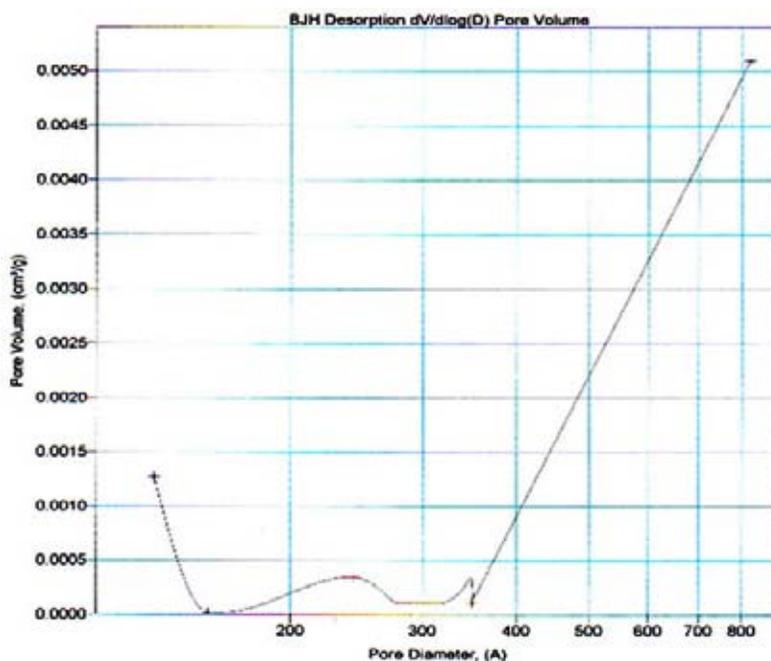
A medida que el diámetro de poro aumenta a 200 (Å) el volumen de poro prácticamente es nulo, lo que evidencia la presencia y distribución de poros de menor tamaño en la superficie de recubrimiento. Cerca de diámetro de poro de 400 Å nuevamente hay un incremento de su volumen, por la existencia de otro rango de tamaño de poro. Al comparar con la isoterma de desorción de la superficie del PET, figura 53, hay una gran diferencia de las variaciones de volumen de poro respecto a su diámetro, debido fundamentalmente a una distribución con bajos valores de superficie de poro, que el equipo registra con distorsiones respecto a las mediciones efectuadas por adsorción.



Completed: 15/01/03 15:59:57
 Report Time: 15/01/03 16:00:53
 Sample Weight: 0.0992 g
 Warm Freespace: 26.7380 cm3
 Equil. Interval: 10 secs

Analysis Adsorptive: N2
 Analysis Bath: 77.35 K
 Thermal Correction: No
 Smoothed Pressures: No
 Cold Freespace: 84.2180 cm3
 Low Pressure Dose: None

FIGURA Nº52. Variación volumen de poro en función del diámetro de poro, muestra PET.



Started: 15/01/03 12:36:46
 Completed: 15/01/03 15:59:57
 Report Time: 15/01/03 16:00:53
 Sample Weight: 0.0992 g
 Warm Freespace: 26.7380 cm³
 Equil. Interval: 10 secs

Analysis Adsorptive: N₂
 Analysis Bath: 77.35 K
 Thermal Correction: No
 Smoothed Pressures: No
 Cold Freespace: 84.2180 cm³
 Low Pressure Dose: None

FIGURA N° 53. Volumen poro versus diámetro de poro, ensayo desorción muestra PET.

El análisis del tamaño y distribución de poros a nivel superficial, del recubrimiento estudiado, es el principal factor que origina las interacciones físico-químico de soluciones agresivas con los sustratos metálicos y da información de la degradación que tendrá por ejemplo el material aplicado como un envase en el tiempo.

Los resultados muestran que el PET tiene poros a nivel superficial, lo que explicaría una cierta susceptibilidad a la corrosión de la chapa ECCS con los medios ensayados, en el supuesto que los poros sean abiertos y alcancen la interfase metálica.

También, el tamaño y distribución de poros tendrá influencia en el comportamiento de la adhesión del recubrimientos polimérico sobre la chapa a nivel de interfase. Dado que las soluciones tenderán a desprender los films en la base de los poros tal como se observó en los ensayos de porosidad, y en

menor grado si los poros son cerrados, aspectos de caracterización que son fundamentales en la evaluación de la adherencia de recubrimientos.

8.1.5 Hojalata TFS o Chapa Cromada ECCS con Recubrimiento Colaminado.

En la figura 54 se tiene el espectro del recubrimiento colaminado sobre la chapa ECCS sin erosionar, detectándose O y C de acuerdo a las energías de unión. Al erosionar la superficie con 4 kV durante 5 minutos se observan cambios en la intensidad del oxígeno en 1S, tal como se describe en el espectro de la figura 55

Al remover el recubrimiento colaminado de la chapa, y dejar esta última expuesta con la superficie cromada, se observa en la figura 56 intensidad versus profundidad, los espectros principales de O, Cr y Fe. Claramente, se tiene que el perfil de profundidad disminuye con el tiempo para O y Cr y aumenta con Fe, lo que concuerda con la estructura de sustratos de la chapa ECCS.

Al aplicar un zoom de la figura anterior, para ver los elementos de menor intensidad, se aprecia que el P y Sn están ausentes y que el Ca y Na son superficiales. Este último hecho, evidencia una pequeña contaminación del recubrimiento cromado con Ca y Na (residuos producto del proceso de cromado electrolítico) que podrían influir en la calidad de la adherencia del colaminado sobre la chapa ECCS, figura 57

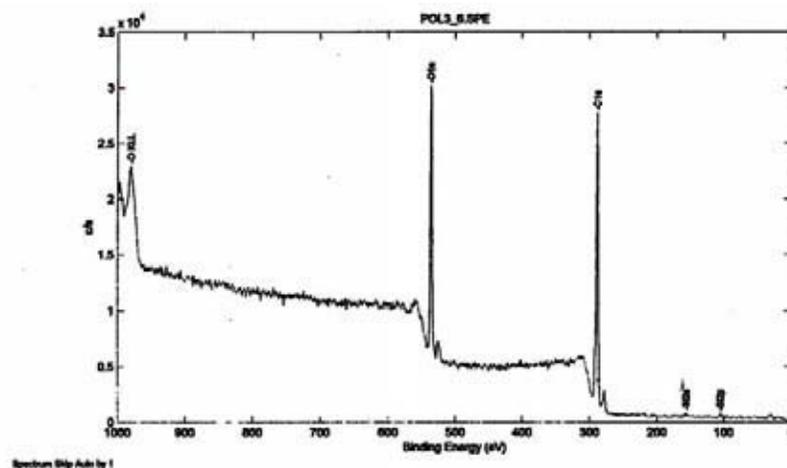


FIGURA N° 54. Chapa ECCS con recubrimiento colaminado, XPS sin erosionar.

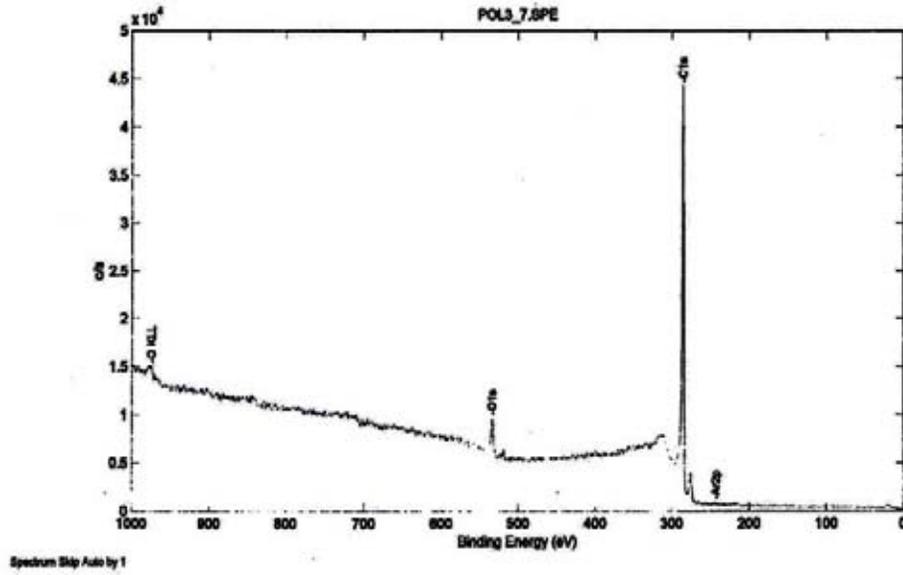


FIGURA N° 55. Chapa ECCS con recubrimiento colaminado, XPS erosionada a los 5 minutos

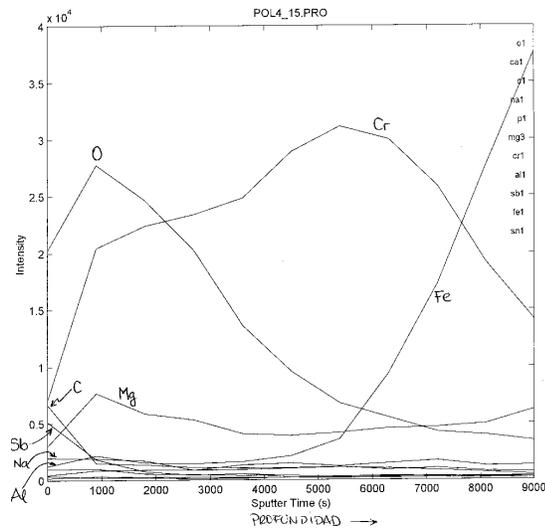


FIGURA N°56. Chapa ECCS sin recubrimiento colaminado, XPS superficie metálico.

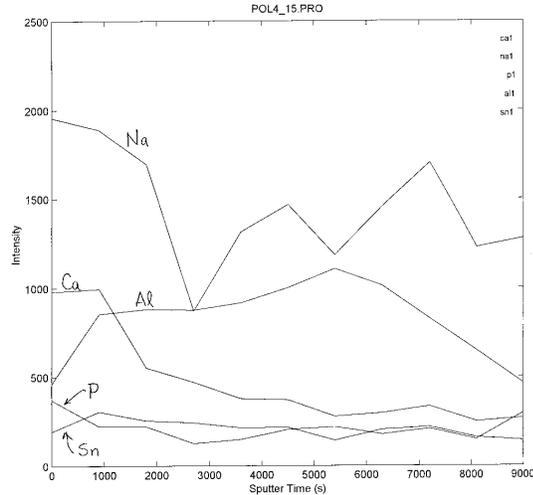


FIGURA N°57. Chapa ECCS sin recubrimiento colaminado, XPS superficie con elementos químicos de menor intensidad.

Las figuras con resultados de los espectros XPS obtenidos señalan claramente la composición de los elementos químicos presentes en las capas más externas de la superficie de las muestras analizadas.

En la chapa ECCS, la técnica XPS permite al erosionar la superficie tener información tanto del sustrato electrolítico de cromo como del acero, evidenciándose en el tiempo de erosión la diferencia de espesores, puesto que el registro de cromo disminuye en menor tiempo en la chapa ECCS. El principal estado de oxidación del cromo Cr_{3+} (Cr_2O_3), y se observó que la contaminación a nivel superficial es mínima y no es significativa para nuestras muestras en la evaluación de los ensayos de adherencia.

8.2 Resultados del ensayo T-peel

Luego de calibrar la máquina de ensayo Instron 1011, y de introducir los valores de condición de servicio, se lograron registrar los siguientes valores de fuerza y energía para cada probeta de ensayo mostrados en la tabla 8.

Tabla N°8. Valores de fuerza y energía en el ensayo de pelado

Probeta	Fuerza		Energía	
	Kgf	N	Kgf•cm	N•m
PR-A	1.615	15.8377	3.8426	0.3768
PR-B	2.735	26.8212	4.7251	0.4634
PR-C	2.615	25.6444	4.5862	0.4498
PR-D	3.235	31.7245	5.9843	0.5869
PR-E	1.327	13.0134	3.5478	0.3479
PROMEDIO	2.3054	22.60824	4.5372	0.44496
VARIANZA	0.6442	61.993	0.900	0.00864

Contrario a lo esperado, los valores de fuerza y energía registrados en este ensayo (22.61 N y 0.445 Nm) fueron menores que los registrados en el ensayo de pelado de recubrimientos orgánicos (epoxifenólicos) en sustratos de hojalata (55.227N y 5.255Nm) [12] realizados ambos ensayos bajo las mismas condiciones de calibración de la máquina tensora Instron 1011. esto se debe principalmente a:

- Diferencia de los recubrimientos (barniz epoxifenólico / film polímero)
- Tiempos y Temperatura de cura del adhesivo (200°C / 230°C)
- Espesor del recubrimiento (4-12 μm / 20-25 μm).
ver punto 3.6.4

En la figura 57 se muestra una gráfica que presenta los valores de energía y fuerza de desprendimiento del polímero

FUERZA Y ENERGIA DE DESPRENDIMIENTO
EN EL ENSAYO T-PEEL

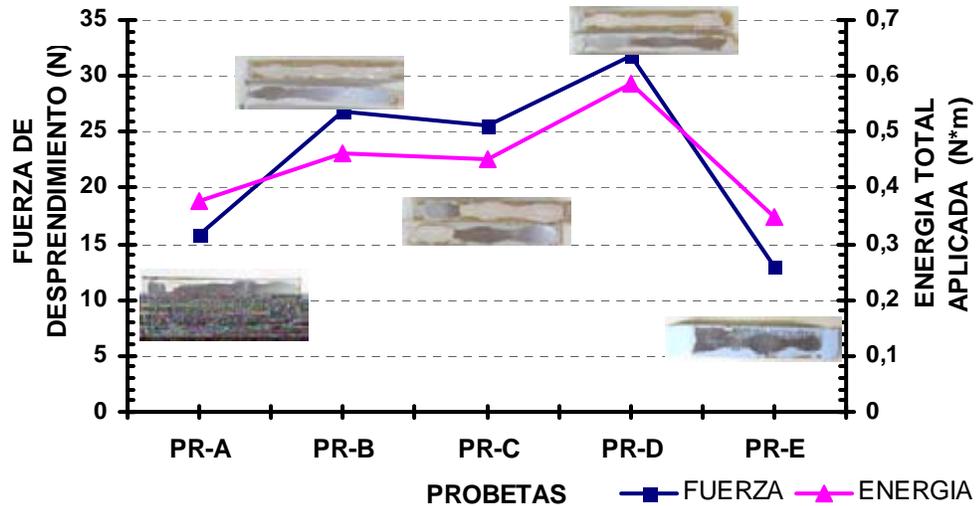


FIGURA N°58 Gráfico ensayo t-peel

8.2.1 Área de desprendimiento

El área de desprendimiento, se determinó utilizando un software denominado *Sigma scan pro*, el cual utiliza un espectro de colores para identificar el área desprendida.

Los resultados para cada probeta, se muestran en la tabla 9 considerando el área total de 1800 mm².

Tabla N° 9: Área de desprendimiento

Área total 1800 mm ²	Área de Desprendimiento	
	Valor (mm ²)	%
PR-A	1220.1437	67.78
PR-B	1199.1464	66.62
PR-C	980.8417	54.49
PR-D	1060.8820	58.94
PR-E	1007.8524	55.99
PROMEDIO	1093.7732	60.764
VARIANZA	12072.69	29.79952

Tales valores y porcentajes de desprendimiento se muestran, para una mayor claridad, en la figura 59

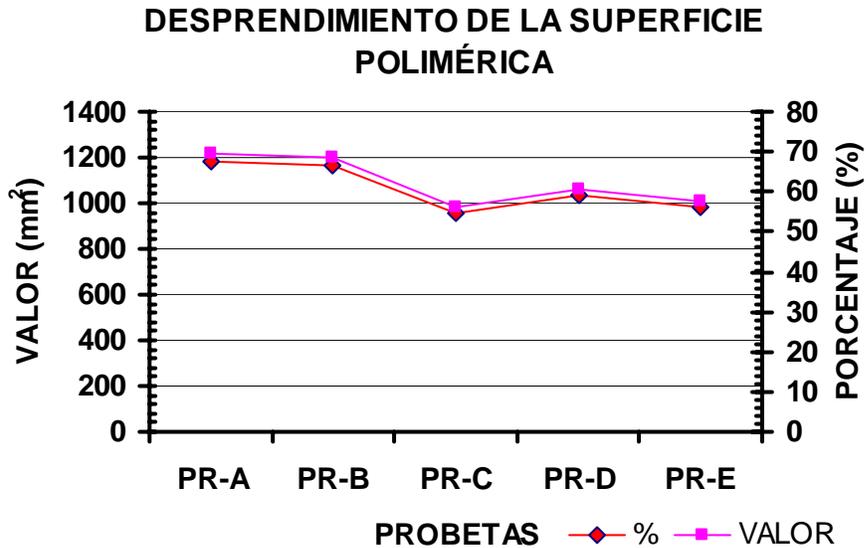


FIGURA Nº 59 Gráfico valor y porcentaje de desprendimiento de PET

En la figura 60, se presenta la relación del área de desprendida v/s área no desprendida.

En el desprendimiento intervienen factores como la temperatura y tiempo de cura del adhesivo, es decir que para una misma fuerza de pelado se registrarán valores diferentes de desprendimiento si se varía el tiempo y temperatura de cura.

Lo anterior, corrobora lo que se apreció en el punto 5.4 en la determinación de tiempo y temperatura de cura para cintas adhesivas de doble contacto

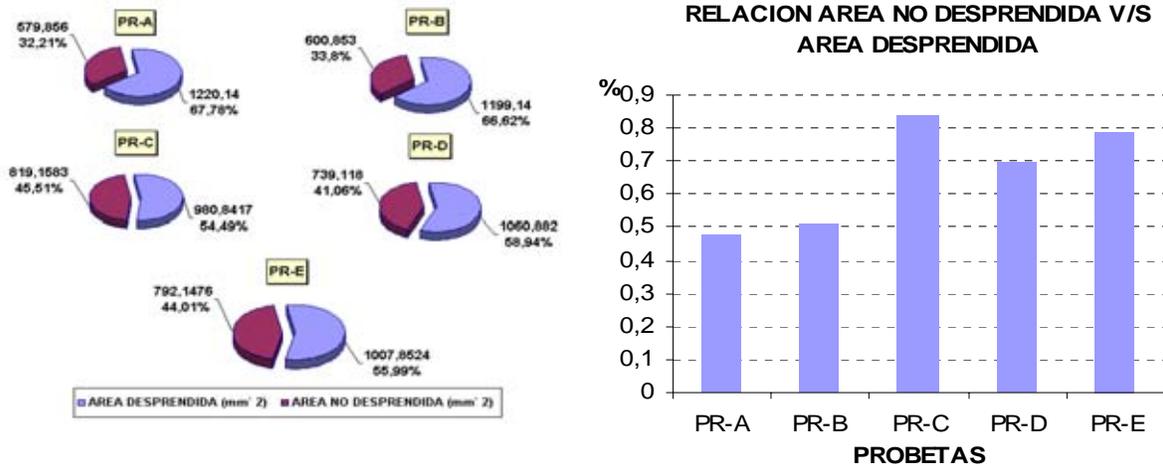


FIGURA N° 60: Relación área no Desprendida v/s área Desprendida

Aunque en principio, se puede pensar que el grado de desprendimiento está en directa relación con la fuerza de pelado, se pudo comprobar que en este caso, que el grado de desprendimiento es independiente del esfuerzo realizado para desprender la superficie polimérica de la chapa cromada, por ejemplo: para la mayor fuerza de pelado registrada 31.72 N que corresponde a la probeta PR-D se observó solo un desprendimiento del 58.94 %, en contraste con la probeta que registró el mayor desprendimiento 67.78%, solo se registró una fuerza de pelado de 15.8 N valores que corresponden a la probeta PR-A. Esto se explica debido a las alteraciones físico-químicas del recubrimiento polimérico durante el proceso de curado del adhesivo, provocadas por las altas temperaturas a las que se sometieron las probetas en este proceso, las que eventualmente pudieron ir en desmedro de la resistencia al pelado del recubrimiento.

8.2.2 Energía Total de Desprendimiento (Wt)

Para el ensayo de pelado en T con cinta adhesiva de doble contacto, se presenta un desarrollo de cálculo considerando el balance de energía bajo un estado continuo de desprendimiento.

Los datos del adherente flexible son:

$$\sigma_y = 59 \text{ Mpa}$$

$$h = 0.27 \text{ mm}$$

$$E = 2420 \text{ Mpa}$$

$$b = 20 \text{ mm}$$

$$W_t = \frac{22.6N \cdot (1 - \cos 90^\circ)}{0.02m} \quad (\text{EC.5.1})$$

$$W_t = 1130 \frac{N}{m} \qquad W_t = 1130 \frac{J}{m^2}$$

El último momento plástico por unidad de ancho (M_o), el límite elástico de curvatura (K_e) y μ son los siguientes:

$$M_o = \frac{59Mpa \cdot (2.7 \cdot 10^{-4})^2 m}{4} \quad (\text{EC.5.7}) \quad M_o = 1.075N$$

$$K_e = \frac{2 \cdot 59Mpa}{2420Mpa \cdot (2.7 \cdot 10^{-4})m} \quad (\text{EC.5.7}) \quad K_e = 180.59 \frac{1}{m}$$

$$\eta = \frac{3 \cdot 22.6N}{0.02m \cdot 1.075N \cdot 180.59 \frac{1}{m}} \quad (\text{EC.5.12}) \quad \eta = 17.462$$

Luego, para un factor de curvatura máxima $k \geq 2$ y considerando un promedio de las rotaciones experimentales de la base θ_B para $\Phi=90^\circ$

$$\begin{array}{l} \theta_B = 40^\circ \longrightarrow k_B = 3.072 \\ \theta_B = 47^\circ \longrightarrow k_B = 3.1019 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \theta_B = 40^\circ \\ \theta_B = 47^\circ \end{array}} \right\} k_B = 3.08695$$

Entonces la energía de disipación plástica causada por la deformación del adherente flexible es:

$$W_p = 437,5231 \frac{J}{m^2}$$

La energía de fractura necesaria para producir la ruptura de la unión de la superficie polimérica, se obtiene despejando de la ecuación de balance de energía.

$$G = W_t - W_p \longrightarrow G = 1130 - 437,5231 = 692.4769 \frac{J}{m^2}$$

Así, la razón entre la energía total aplicada y la energía de fractura es:

$$\frac{W_t}{G} = 1.632$$

Este valor, cercano a la proporcionalidad, indica que la mayor cantidad de energía fue destinada a la ruptura de la unión de la superficie polimérica, y en su efecto, al desprendimiento del recubrimiento, teniendo la energía de disipación plástica (W_p) una participación de un 39% de los valores de energía registrados.



FIGURA 61. Participación de los niveles de energía en el proceso de desprendimiento

Ahora, si consideramos que la energía total aplicada puede obtenerse directamente del ensayo realizado, dividiendo la energía de desprendimiento por el área adhesiva de la probeta, se obtiene lo siguiente:

$$W_t = \frac{0.44496 N \cdot m}{0.0018 m^2} = 247.2 \frac{N}{m} \longrightarrow W_t = 247.2 \frac{J}{m^2}$$

La diferencia observada entre tales rangos de energía W_t teórica y práctica, 247.2 N/m y 1130 N/m respectivamente, es cercana al 78% y explica la diferencia de comportamiento de las curvas de fuerzas y energía de desprendimiento.

Un resumen de los resultados obtenidos, se muestran en la tabla N°10

Tabla N°10 Resumen resultados balance de energía del ensayo T-peel

Adherente flexible	Fuerza P (N)	Wt $(\frac{J}{m^2})$	Wp $(\frac{J}{m^2})$	G $(\frac{J}{m^2})$	Wt/G
$\sigma_y = 59 \text{ Mpa}$ $E = 2420 \text{ Mpa}$	22.6	1130	437.52	692.48	1.632

Las gráficas obtenidas por análisis de microscopía electrónica y presentadas en el **ANEXO F**, muestran que los elementos presentes en las muestras luego del ensayo de pelado son: *CK, OK, SiK, TiK, FeK, BrL, SrL, Na k*, no registrándose la presencia de partículas de cromo las que deberían presentarse alrededor de los 5.4 KeV.

Cabe mencionar además, que la presencia de Na corrobora lo presentado en los ensayos de espectroscopia fotoelectronica de rayos X (XPS), donde se encontró rastros de este contaminante en la capa más externa de la superficie. Los valores encontrados en éste análisis tampoco son influyentes en los procesos de adhesión.

8.3 Ensayo electroquímico

Los resultados experimentales se muestran en la tabla N°11

Tabla N°11. Resultados ensayo electroquímico

Muestra N°	Tiempo de estabilización (Hrs.)	Valor de estabilización (Mv)	Variación de corriente (Mv)	Duración del ensayo (Min.)
1	17	-0.5	0	30
2	3	-0.7	0	30
3	17	-0.4	0	30
4	5.2	-0.6	0	30
5	3	-0.8	0	30
6	17	-1.0	0	30
7	3	-4.0	0	30
8	18	-4.0	0	30

El hecho de no registrar variaciones de corriente puede deberse, en una primera instancia, a la excelente calidad superficial del PET (escasa porosidad) o dicho de otra forma, que impide el contacto de la chapa cromada con el medio cítrico, debido a esto el protón no logra reducirse y formar hidrógeno gaseoso en la interfase. Esta hipótesis se condice con el análisis de la microscopía electrónica.

En las siguientes imágenes, se muestra el comportamiento del recubrimiento polimérico por la acción del ácido cítrico y el pelado mecánico con la cinta adhesiva.

En la figura 62 se presenta una muestra patrón del recubrimiento polimérico en un aumento de 1200X, se aprecia la gran homogeneidad de la superficie comparada con la figura 63 que presenta una muestra (aumento 1200X) luego de someterla al ensayo electroquímico pero sin efectuar el pelado mecánico

con la cinta adhesiva, se aprecia que si hubo reacción química logrando una deformación en la superficie pero que no alcanzó el substrato cromado.

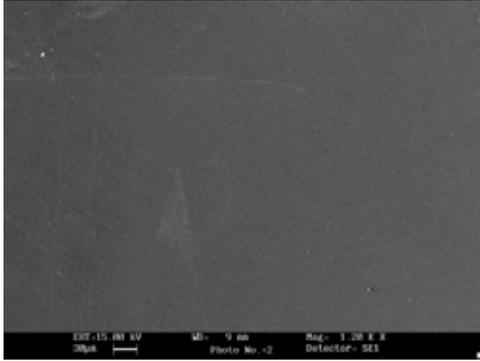


FIGURA N°62 Muestra patrón

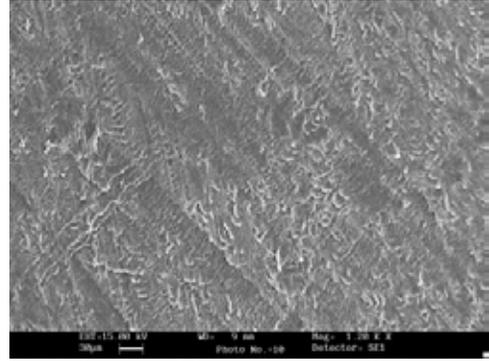


FIGURA N°63 Muestra después del ensayo químico sin pelado mecánico

En la figura 64 y 65 se presentan muestras ensayadas electro químicamente y con el posterior pelado mecánico con cinta adhesiva, en un aumento de 1200X y 6000X respectivamente, en ellas se aprecia que la superficie presenta un “escamado” producto del pelado en la dirección de pelado, sin embargo no se aprecia desprendimiento en las zonas mas profundas de las muestras, solo deformaciones en las capas mas externas de la superficie.

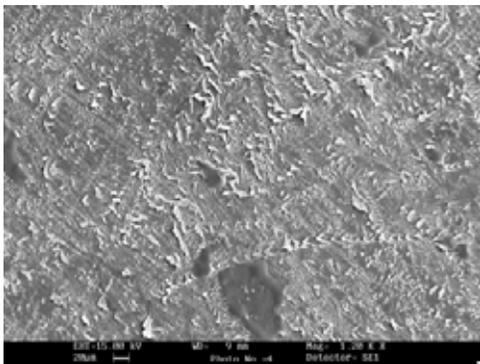


FIGURA N°64

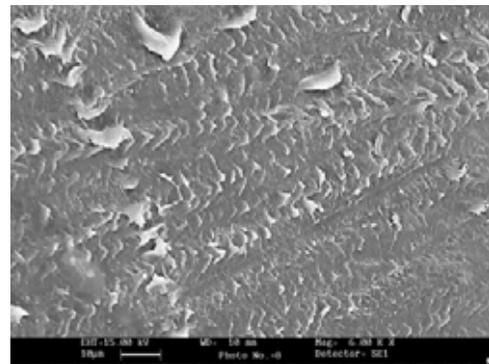


FIGURA N°65

En las figuras 66 y 67, se presentan muestras en un aumento de 200X en las que se aprecia rastros de adhesivo y posibles puntos de desprendimientos los que podrían tener la conformación de los denominados **poros cerrados**.

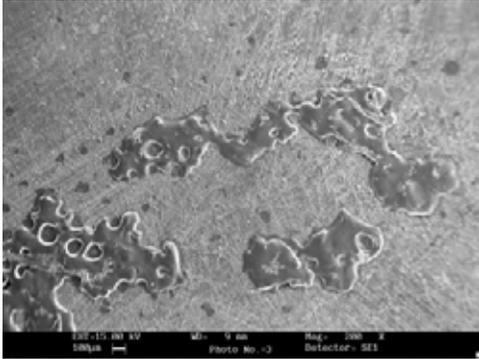


FIGURA N°66

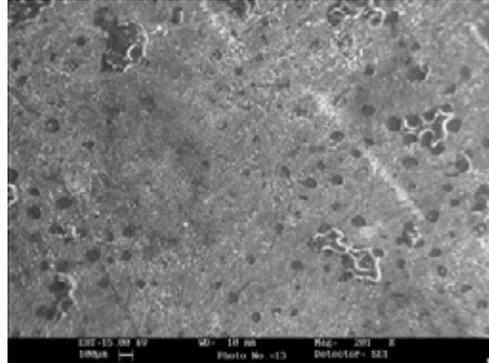


FIGURA N° 67

Para comprobar si lo anterior es efectivo, se sometieron estos puntos a un análisis de rugosidad para comprobar si en éstos existe una depresión en la superficie o si son irregularidades que están por sobre la superficie.

Las figuras siguientes muestran los resultados de los análisis.

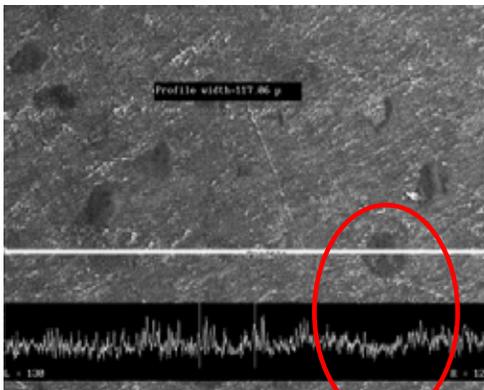


FIGURA N° 68

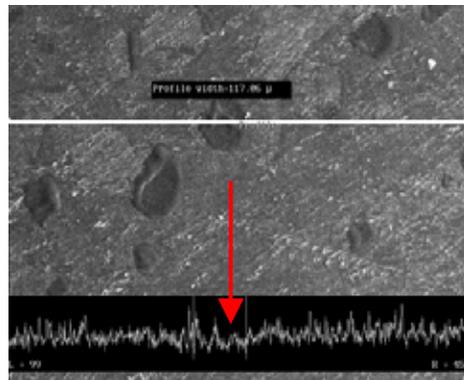


FIGURA N°69

En la figura 68 no se observan grandes depresiones en la zona analizada.

En la figura 69 se observa una muy leve depresión en punto evaluado, aunque podría considerarse que la depresión está dentro del rango promedio

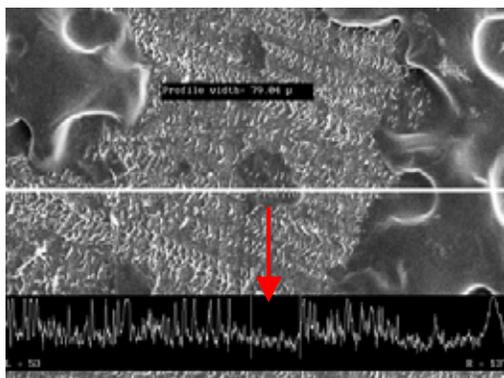


FIGURA N°70

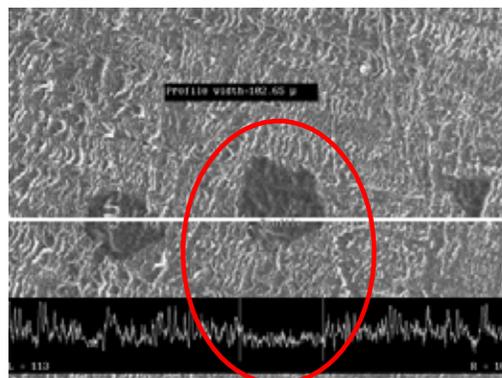


FIGURA N°71

En la figura 70, se observa rastros de adhesivo, junto con un posible punto de desprendimiento, en esta figura se observa que existe una depresión, al igual que en la figura 71, un tanto mas notoria que las anteriores muestras.

En todas las muestras presentadas, se observan que los puntos en cuestión tienen una distribución de relativa uniformidad, siendo las dos primeras de forma redondeada y las dos últimas de forma cuadrangular. Además, se observa que en todas ellas las depresiones no alcanzan el sustrato metálico, por lo tanto, podemos inferir que estas depresiones corresponden a la formación de lo que se denomina poros cerrados, existiendo por tanto desprendimiento del polímero en la capa superficial del recubrimiento.

8.3.1 Determinación del porcentaje de área desprendida

Para determinar el porcentaje de área desprendida, se tomó como referencia la figura 70 (la mas característica) en la cual se asume que el punto evaluado tiene una sección rectangular aprox. de $102.65 \mu \times 102.65 \mu$, esta sección de desprendimiento se extrapoló y comparó a la sección total de la figura 65 ($2266.66 \mu \times 3316.66 \mu$)

Del análisis anterior se deduce que al porcentaje área desprendida asciende al valor de **0.140 %**, o dicho de otra forma, el porcentaje de área NO desprendida es **99.85%**.

Comparando estos valores de desprendimiento con los registrados en el ensayo de pelado, se observa la gran diferencia de cantidad de desprendimiento logrados en ambos ensayos. La gran diferencia entre ambas se debe a las condiciones de preparación de las probetas, mientras que en el ensayo de pelado, las probetas se sometieron a elevadas temperaturas lo que alteró sus condiciones de resistencia naturales, en el ensayo electroquímico las probetas se sometieron a prueba sin preparaciones previas, lo que hace mas representativo los valores registrados en este ensayo.

8.4 Ensayo de cargas extremas.

Se confeccionaron, con la chapa ECCS recubierta con PET, 3 probetas de ensayo bajo la acción de cargas mecánicas de compresión con cargas diferentes cada una de ellas en un área superficial de 2 cm².

En la tabla 12 se presentan las cargas y la presión a las cuales cada probeta fueron expuestas.

Tabla N°12. Cargas mecánicas y presión de prueba

Probeta	Cargas Mecánicas	Presión Kg/cm²
A	20000 Kg	10000
B	40000 Kg	20000
C	60000 Kg	30000

Las probetas ensayadas se muestran en la figura 72



FIGURA N°72. Probetas sometidas a cargas mecánicas extremas

A) 20000 Kg. B) 40000 Kg. C) 60000 Kg.

En las siguientes imágenes , se presentan las muestras sometidas a las cargas extremas antes mencionadas con un aumento aprox. de 87.600X. En ellas se puede apreciar los cambio morfológicos en su estructura en la medida que la carga aumenta.

En la figura 73 se presenta la muestra patrón en la que se puede apreciar una estructura del tipo esferulítica de distribución regular con un tamaño aprox. de 150 a 200 Nm

En la figura 74 se presenta la muestra sometida a una compresión de 20 Ton. de fuerza, en ella ya es posible evidenciar una leve compresión de las esferulitas, además de marcas atribuibles a la calidad superficial del elemento de compresión de la prensa

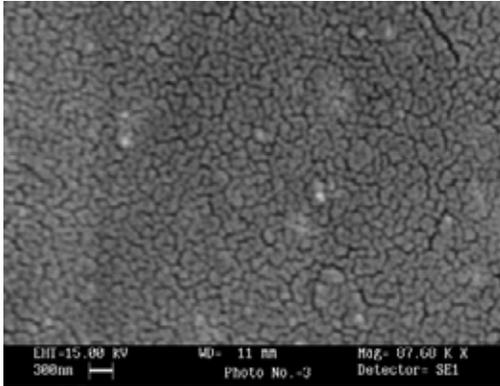


FIGURA N°73 Muestra patrón

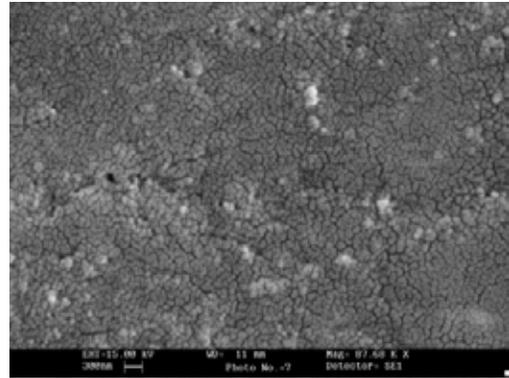


FIGURA N°74 Muestra a 20000 kg de compresión

En las figuras 75 y 76, se presentan las muestras sometidas a cargas de 40 y 60 Toneladas respectivamente.

En ellas se aprecia que la estructura esferulítica se va haciendo cada vez mas compacta debido a las magnitudes de las cargas, no obstante a ello mantiene la homogeneidad de su distribución.

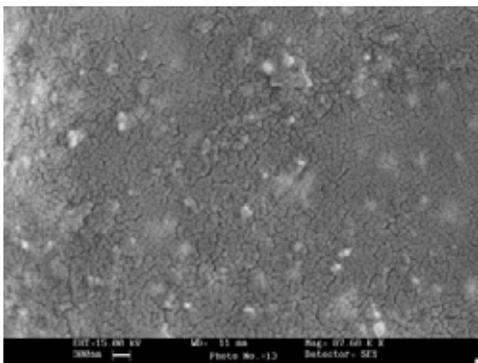


FIGURA N°75 Muestra a 40000 kg de compresión

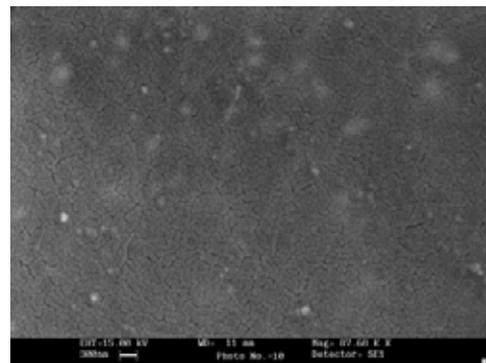


FIGURA N°76 Muestra a 60000 Kg de compresión

CONCLUSIONES

Las conclusiones de la presente tesis, son válidas para los parámetros establecidos y las condiciones en las cuales se desarrollaron los ensayos experimentales.

1. El polímero PET proporciona una excelente barrera de protección para el acero al tener una gran continuidad física debido a la gran regularidad superficial, en cuanto a la porosidad, el PET presenta poros solo a nivel superficial y de bajo valor, teniendo una configuración de poros mas bien cerrados, es decir, no alcanzan la interfase metálica, esto asegura una buena protección contra la corrosión, lo que se corroboró en los ensayos electroquímicos. Además su tamaño y distribución no interfieren mayormente en los procesos de adhesión.
2. El estado de oxidación de la chapa cromada ECCS es Cr^0 y Cr_2O_3 que protege al acero, las trazas de otros elementos detectados no representan una limitantes para su utilización, puesto que los niveles de contaminación (Ca, Na) son mínimos y no influyeron mayormente en el proceso de adhesión metal –polímero.
3. El nivel de contacto intermolecular del polímero PET y la chapa ECCS es fuerte y regular, lo que está en directa relación con la capacidad de adherencia y la resistencia al pelado. Registrándose un valor de energía promedio $0.5 \text{ N}\cdot\text{m}$
4. El polímero PET representa una excelente protección contra el acero ante medios cítricos, ya que los efectos observados fueron solamente superficiales no alcanzando los niveles más profundos de la interfase, debido a que no se registraron variación de corriente, lo que se

asocia a la escasa porosidad y poros más bien cerrados, siendo este ensayo mas representativo y confiable que el ensayo T-peel, siendo éste último mas bien referencial, por lo que no es conveniente adoptar los valores registrados en este ensayo para caracterizar la resistencia adhesiva entre el laminado ECCS-PET.

5. El colaminado PET sobre la chapa ECCS posee una gran capacidad mecánica de soportar esfuerzos de compresión producto de cargas extremas, ya que no se verificaron cambios morfológicos ni estructurales importantes luego del ensayo, manteniendo su homogeneidad y distribución. Solo se observaron deformaciones y compresión de las esferulitas a nivel microestructural.

Finalmente, se puede concluir en general que el colaminado ECCS-PET posee una excelente nivel de interacción física y química reflejada a nivel de sustrato en su capacidad de adherencia entre ambos materiales, lo que le confiere un alto grado de confiabilidad al utilizarlo como material base para la confección de envase de productos alimenticios y otras aplicaciones.

Se recomienda para futuros ensayos, la evaluación del laminado bajo condiciones dinámicas tanto en medio seco como en medios húmedos, para comprobar su comportamiento bajo éstas condiciones.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFIA

- [1] **E. Zumelzu, F. Rull, C. Cabezas**, “Adherencia, caracterización y desempeño de recubrimientos epoxifenólicos sobre hojalatas electrolíticas”, jornadas sam/conamet/simposio materia 2003, pg. 11-01
- [2] **A. A. Gorni**, “introdução aos plásticos” .Revista Plástico Industrial 10/09/2003. <http://www.gorni.eng.br/intropol.html>
- [3] <http://www.cmf.cl>
- [4] **www.apeal.org**
- [5] Loctite Worldwide design handbook. Loctite 2ª edición, 1995
- [6] **M. Madrid V.** “tecnología de la adhesión” Loctite España, 2000 pp-20
- [7] Bruce Duncan, Bill Broughton “Characterising strength of adhesion”. Crown Copyright 2004, July 2004
- [8] **M. Madrid V.** “Seminario sobre adhesivos” Loctite Henckel, pp-7-8
- [9] **J.C. del Real, S. Martínez , M.A. Martínez, F. López**
“Caracterización mecánica de los adhesivos para uniones estructurales sometidas a vibración”, VIII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandia 2002
- [10] **M. Madrid V.** “Tecnología de la adhesión”, TEMA 5, pp. 113-114, año 2000
- [11] **M.Madrid V.**”Seminario sobre adhesivos”, loctite henkel. Pg-51-52,1998

- [12] **G.Jipolou**, "Implementación del ensayo T-peel para medir la adherencia mecánica entre recubrimientos orgánicos y sustratos de hojalata", Tesis, 1996
- [13] **Plastiglas**, "Manual técnico pegado, plastiglas de México S.A. DE C.V.
- [14] www.google.com "paper adhesivos"
- [15] **José M.Martín M**, Universidad de Alicante, tecnología de la adhesión 2000)
- [16] <http://www.jenck.com/shim-spm9500-t.htm>
- [17] <http://www.fisica.uh.cu/bibvirtual/fisica%20general/microscopios/AFM.ht>
- [18] [http/ www.lasurface.com](http://www.lasurface.com)
- [19] Schaefer, 1994
- [20] Ishizaki K. y col.,m 1988
- [21] **Erick Rivera Valls** durabilidad y envasado de alimentos, 2004
- [22] [<http://www.si-mex.com.mx/BOLETINES/areadesuperficie.ppt#6>]
- [23] **Bruce Duncan, Elena Arranz, Louise Crocker and Jeannie Urquhart**, " Tests for Strength of Adhesion" Project MMS8, February 2004
- [24] **Bruce Duncan & Louise Crocker** " review for strength of adhesion" Project MMS8, December 2001
- [25] **A.N. GENT and S.Y. KAANG** "effect of peel angle upon peel force", journal of adhesion vol.24. pp 173-174, 1991

[26] L. F. Kawashita, D. R. Moore, J. G. Williams, “a comparison of peel tests for metal-polymer laminates in aerospace applications” Imperial College London, 2004

[27] Bruce Duncan and Bill Broughton, Characterising Strength of Adhesion, Crown Copyright 2004, July 2004

[28] Bruce Duncan & Louise Crocker . Review of Tests for Adhesion Strength, , NPL Report MATC(A)67 december 2001)

[29] Kyung-Suk Kim, Junglhl Kim, Elasto-plastic análisis of the peel test for thin film adhesión. Journal of Engineering Materials and Technology, Vol 110, July 1998

[30] A. K. Moitudú, A. Sinclair, J Spelt. Analisis of the peel test: prediction of adherend plastic dissipation and extraction pf fracture energy in metal-metal adhesive joints. American Society for testing and materials, 1995

[31] K. Ishizaki, S.Komarneni,M. Nanko, “porous material” Kluber academic publisher, London 1998

[32] www.tecnun.es

ANEXOS

ANEXO A: Ficha técnica PET

PET

Descripción General:

Marcas comunes: Arnite Dacron Hostaphan Impet Melinar Melinex Mylar Rynite Terylene Trevira

Descripción general : Es el termoplástico poliéster más común. Este polímero

Propiedades Eléctricas

Constante Dieléctrica @1MHz	3,0
Factor de Disipación a 1 kHz	0,002
Resistencia Dieléctrica (kV mm ⁻¹)	17
Resistividad Supeficial (Ohm/sq)	10 ¹³
Resistividad de Volumen a ^C (Ohmcm)	>10 ¹⁴

Propiedades Físicas

Absorción de Agua - Equilibrio (%)	<0,7
Absorción de Agua - en 24 horas (%)	0,1
Densidad (g cm ⁻³)	1,3-1,4
Indice Refractivo	1,58-1,64
Indice de Oxígeno Límite (%)	21
Inflamabilidad	Auto extinguable
Resistencia a los Ultra-violetas	Buena

Propiedades Mecánicas

Coeficiente de Fricción	0,2-0,4
Dureza - Rockwell	M94-101
Módulo de Tracción (GPa)	2-4
Relación de Poisson	0,37-0,44(oriented)
Resistencia a la Tracción (MPa)	80, para filmes biax. 190-260
Resistencia al Impacto Izod (J m ⁻¹)	13-35

Propiedades Térmicas

Calor Específico ($J K^{-1} kg^{-1}$)	1200 - 1350
Coefficiente de Expansión Térmica ($\times 10^{-6} K^{-1}$)	20-80
Conductividad Térmica a 23C ($W m^{-1} K^{-1}$)	0,15-0,4
Temperatura Máxima de Utilización (C)	115-170
Temperatura Mínima de Utilización (C)	-40 a -60
Temperatura de Deflección en Caliente - 0.45MPa (C)	115
Temperatura de Deflección en Caliente - 1.8MPa (C)	80

Resistencia Química

Acidos - concentrados	Buena
Acidos - diluidos	Buena
Alcalís	Mala
Alcoholes	Buena
Cetonas	Buena
Grasas y Aceites	Buena
Halógenos	Buena
Hidrocarburos Aromáticos	Aceptable

Propiedades para Película de Politereftalato de Etileno

Propiedad		Valor
Alargamiento a la Rotura	%	60-165
Calor Específico	$kJ kg^{-1} K^{-1}$	1,3
Conductividad Térmica @23C	$W m^{-1} K^{-1}$	0,13-0,15
Factor de Disipación @1 MHz		0,016
Permeabilidad al Agua @25C	$\times 10^{-13} cm^3 \cdot cm cm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	100-115
Permeabilidad al Dióxido de Carbono @25C	$\times 10^{-13} cm^3 \cdot cm cm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	0,07-0,11
Permeabilidad al Hidrógeno @25C	$\times 10^{-13} cm^3 \cdot cm cm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	0,45
Permeabilidad al Nitrógeno @25C	$\times 10^{-13} cm^3 \cdot cm cm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	0,0034-0,0038
Permeabilidad al Oxígeno @25C	$\times 10^{-13} cm^3 \cdot cm cm^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$	0,015-0,04
Resistencia Dieléctrica a 25 μ m de grosor	$kV mm^{-1}$	300
Resistencia al Desgarro Inicial	$g \mu m^{-1}$	18-54

ANEXO B: Ficha técnica cinta adhesiva de doble contacto



Certificate No.: B0.28470



tesa 7158 Double-sided self-adhesive tape

Product Description/ Application:

tesa 7158 is a double-sided splicing tape equipped with non-woven backing and coated with an acrylic adhesive of very high tack. It has good shear strength, is resistant to light and ageing, and largely resistant to plasticisers.

Applications:

- Splicing of paper and film webs.
- Mounting of name plates and signs.
- Mounting of plastic bags, continuous stationery, posters, displays etc.

Dimensions:

Lengths:	50, 100 m
Widths:	9, 12, 19, 25, 30, 38, 50, 75, 100 mm

Other dimensions on enquiry.

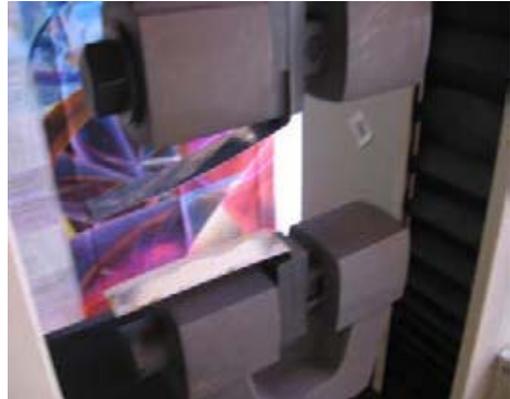
Technical Data: (mean values)

Backing	Colour	Liner	Thickness ¹⁾	Adhesive	Adhesion ¹⁾
non-woven fabric	transparent	silicone-coated paper	0,100 mm (without liner)	modified acrylic	16,8 N/25 mm

¹⁾ Parameters of the specification

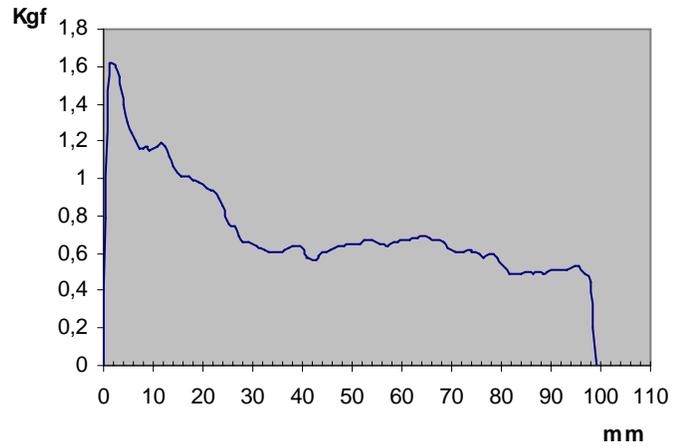
3582 -
01/06

ANEXO C: Fotografias ensayo t-peel

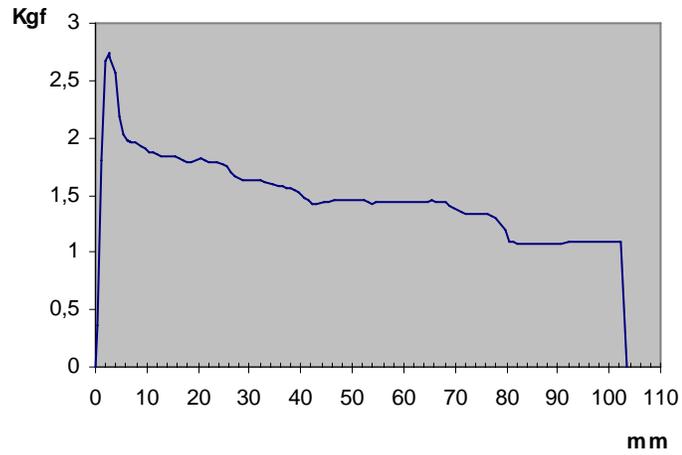


ANEXO D: Graficas fuerza v/s desplazamiento en el ensayo T-peel

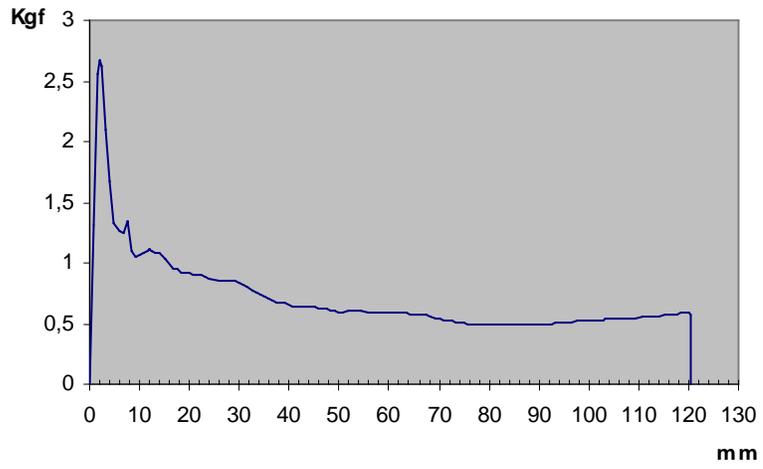
ENSAYO N°1



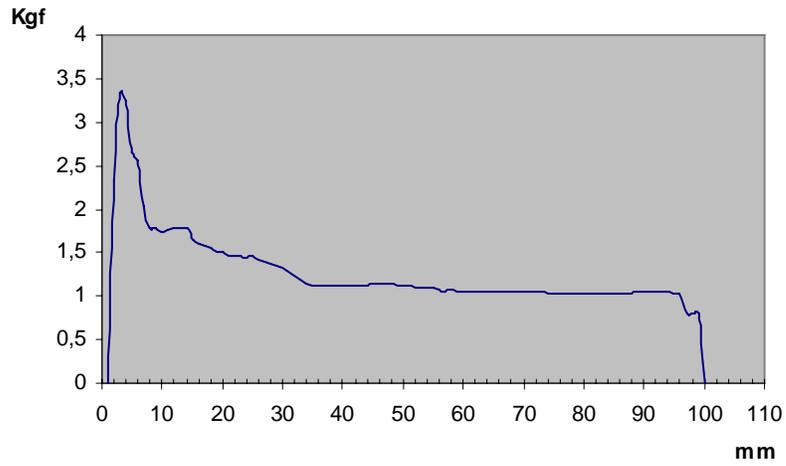
ENSAYO N°2



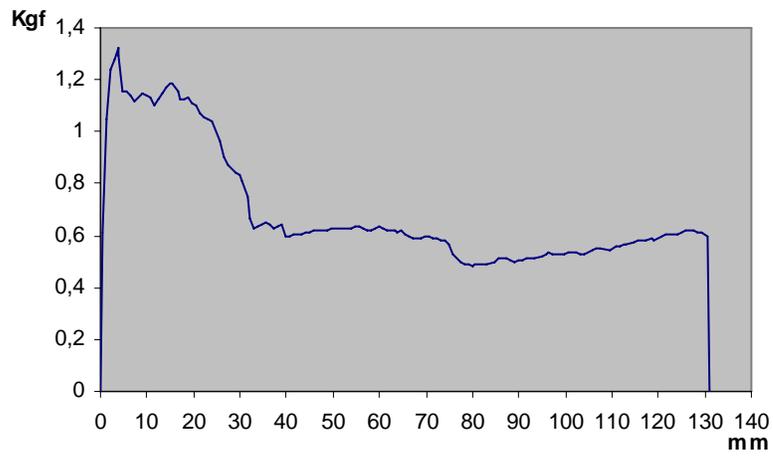
ENSAYO N°3



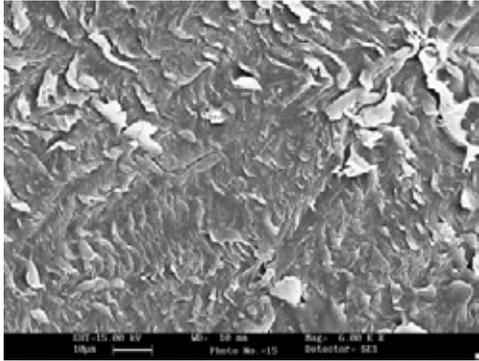
ENSAYO N°4



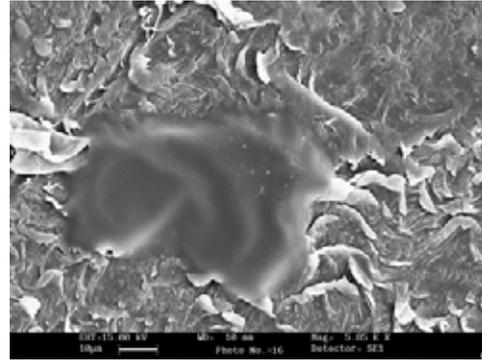
ENSAYO N°5



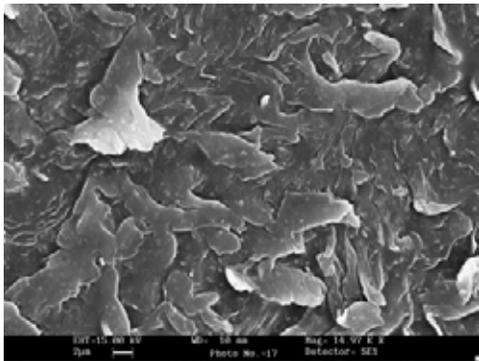
ANEXO E: Fotografías de muestras luego del ensayo electroquímico y pelado mecánico con cinta adhesiva



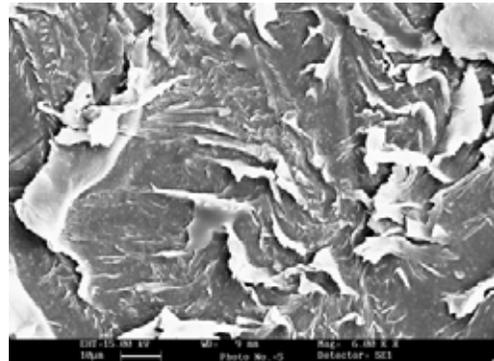
MUESTRA EN AUMENTO DE 6000X



MUESTRA EN AUMENTO DE 5800X



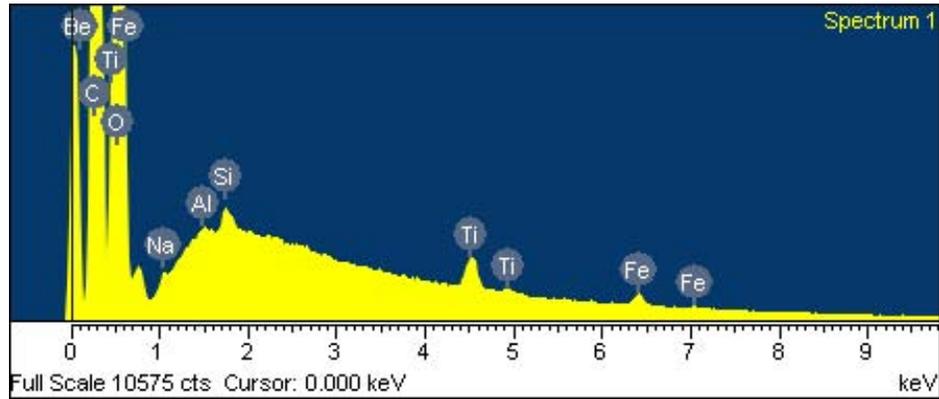
MUESTRA EN AUMENTO DE 15000X



MUESTRA EN AUMENTO DE 6000X

ANEXO F: Análisis de presencia de cromo en probetas ensayadas

PROBETA PR-A



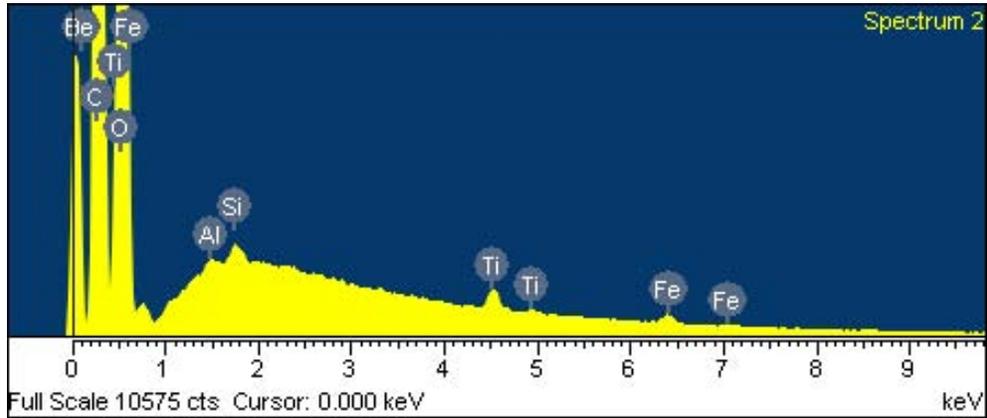
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All
elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO₃
O SiO₂
Na Albite
Al Al₂O₃
Si SiO₂
Ti Ti
Fe Fe

Element	Weight%	Atomic%
C K	43.81	51.52
O K	54.16	47.81
Na K	0.14	0.09
Al K	0.06	0.03
Si K	0.18	0.09
Ti K	0.91	0.27
Fe K	0.73	0.18
Totals	100.00	

PROBETA PR-B



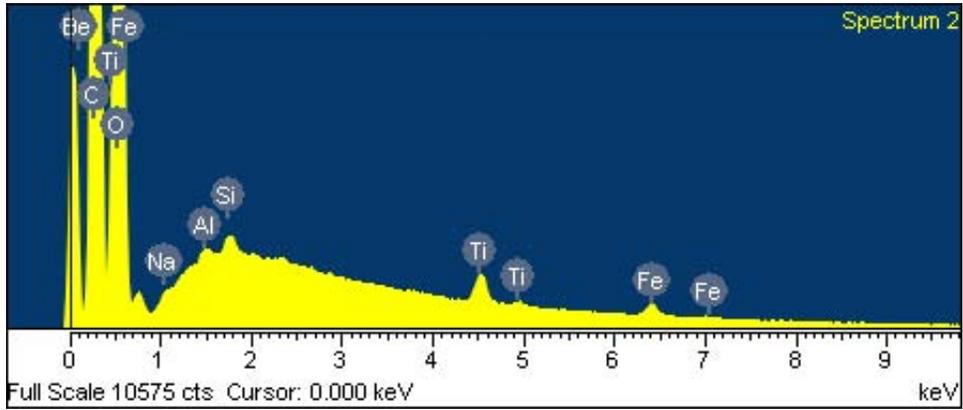
Spectrum processing :
 Peak possibly omitted :
 1.029 keV

Standard :
 C CaCO₃
 O SiO₂
 Al Al₂O₃
 Si SiO₂
 Ti Ti
 Fe Fe

Processing option : All
 elements analyzed
 (Normalised)
 Number of iterations = 4

Element	Weight%	Atomic%
C K	44.16	51.81
O K	54.11	47.66
Al K	0.09	0.05
Si K	0.17	0.09
Ti K	0.71	0.21
Fe K	0.76	0.19
Totals	100.00	

PROBETA PR-C



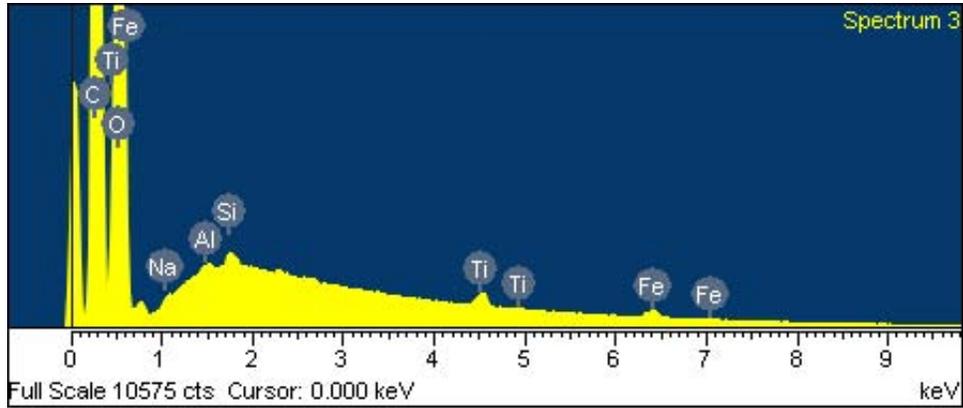
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All
elements analyzed
(Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3
O SiO2
Na Albite
Al Al2O3
Si SiO2
Ti Ti
Fe Fe

Element	Weight%	Atomic%
C K	44.27	52.05
O K	53.50	47.23
Na K	0.12	0.07
Al K	0.09	0.05
Si K	0.17	0.09
Ti K	0.99	0.29
Fe K	0.87	0.22
Totals	100.00	

PROBETA PR-D



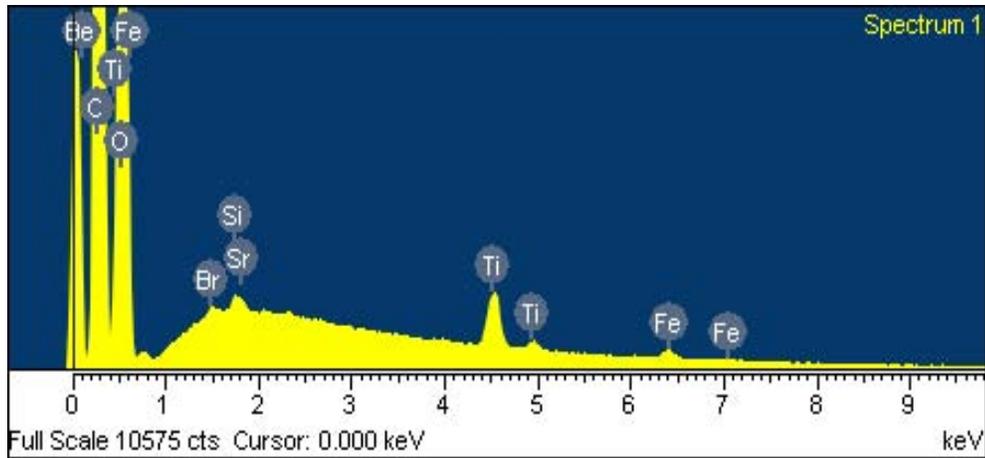
Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements
analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO3
O SiO2
Na Albite
Al Al2O3
Si SiO2
Ti Ti
Fe Fe

Element	Weight%	Atomic%
C K	44.20	51.81
O K	54.15	47.65
Na K	0.11	0.07
Al K	0.09	0.04
Si K	0.16	0.08
Ti K	0.58	0.17
Fe K	0.72	0.18
Totals	100.00	

PROBETA PR-E



Spectrum processing :
No peaks omitted

Processing option : All elements
analyzed (Normalised)
Number of iterations = 4

Standard :
C CaCO₃
O SiO₂
Si SiO₂
Ti Ti
Fe Fe
Br KBr
Sr SrF₂

Element	Weight%	Atomic%
C K	44.63	52.98
O K	51.51	45.91
Si K	0.18	0.09
Ti K	2.48	0.74
Fe K	0.82	0.21
Br L	0.17	0.03
Sr L	0.22	0.04
Totals	100.00	