

ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPOSITE ACERO ECCS CON COLAMINADO BASE PET

E. Zumelzu^a, F. Rull^b, A.A. Boettcher^a

^aInstituto de Materiales y Procesos Termomecánicos
Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia
Chile email: ezumelzu@uach.cl

^bDepartamento de Física de la Materia Condensada.
Universidad de Valladolid, España

RESUMEN

La fabricación de laminados delgados metal-polímeros busca combinar buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la degradación ante medios agresivos externos. Sin embargo, para ello es importantes satisfacer aspectos estructurales, de superficie y de interfase, de los sustratos metálicos como del polímero protector.

En este trabajo se caracterizan por técnicas de microscopía electrónica SEM, TEM, SFET y microanálisis EDAX los distintos sustratos que constituyen un lamina metal-polímero conformado por una chapa de acero recubierta con cromo electrolítico ECCS y protegida superficialmente con un colaminado tipo polietileno teraftalato, PET. Se estudia a nivel de interfase la morfología y composición de dichos sustratos que permiten una buena adherencia del laminado metal-polímero.

Palabras Claves: Composite, metal, polímero, estructura, adhesión, microscopía.

1. INTRODUCCION

En el campo de los composites diversos factores impulsan el mejoramiento de productos existentes o el desarrollo de nuevos materiales: reducción de peso-competencia entre materiales, consistencia de propiedades mecánicas para garantizar la automatización, calidad – resistencia a la corrosión y banda de precios [1]. En este sentido, se están desarrollando aceros recubiertos con polímeros en aplicaciones para la industria automovilística y de los envases alimenticios, con propiedades de resistencia a la adhesión, alta barrera a la humedad y resistencia a la corrosión. Uno de estos materiales es el acero recubierto con un fino sustrato de cromo electrolítico ECCS y sobre el cual se aplica por laminado un film protector polimérico termoplástico. Durante el proceso de conformado se busca lograr una buena adherencia entre los sustratos con superficie libres de defectos como deformaciones, arrugas, delaminado y porosidad. Sin embargo, es posible bajo condiciones de fabricación, que aparezcan fallas y defectos superficiales que influyen a su vez en las propiedades y comportamiento del composite [2]. Así por ejemplo, el modo de adhesión entre el recubrimiento polimérico y el metal es de significativa importancia en las aplicaciones industriales mencionadas. El polímero no se adhiere directamente al acero para ello se requiere de una interfase adecuada como es el sustrato de óxido de cromo superficial sobre el acero

[3], que es una capa muy delgada del orden de 5-10 nm y que tiene limitaciones en cuanto a su continuidad [4] generando nuevas áreas de interfase metal-polímero, lo que influye en la adherencia y protección del acero ante medios agresivos.

La conformación de polímeros a nivel de interfase en laminados metal-polímeros es un importante aspecto para comprender los mecanismos de adhesión de los sustratos y su comportamiento a la deformación [5].

También son importantes en la unión de los sustratos las características estructurales del metal-polímero que favorezcan la adhesión y tengan un comportamiento adecuado como barrera de protección del acero.

El presente trabajo, tiene como objetivos el caracterizar química y microestructuralmente un laminado metal-polímero, constituido por una delgada chapa de acero recubierto con un fino sustrato de cromo electrolítico ECCS y, protegido superficialmente con un colaminado polímero extruido base polietileno teraftalato PET.

Lo anterior, permite comprender la calidad de la unión o adherencia en la interfase del laminado metal-polímero, detectar modos de fallas, pues el diseño de este tipo de composite debe satisfacer propiedades multifuncionales, como son resistencia a la abrasión, a la deformación mecánica y resistencia a la corrosión.

2. MATERIAL Y METODOS

El composite es una acero de colada y recocido continuo, tipo ECCS recubierto interiormente por una cara con un colaminado base PET. El espesor de la chapa de acero es de 0.20 mm y recubierta con un sustrato de cromo electrolítico cuyo espesor está constituido por cromo metálico en $0.01 \mu\text{m}$ y óxido de cromo/hidróxido en $0.01 \mu\text{m}$, con un valor de cromo total de 101.33 mg/m^2 . El PET es de color transparente con un espesor de $30 \mu\text{m}$, el cual es sabido se obtiene de la reacción química: etilenglicol más dimetilteftalato [6-7].

La caracterización del laminado metal-polímero se efectuó con técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido SEM y de transmisión TEM, el microanálisis químico se apoyó con mediciones por energía dispersiva EDAX. Para la observación por TEM al acero se efectuó un electropulido y, para el recubrimiento PET se realizaron análisis ultrafinos con cortes de ultramicrotoma del orden de $600 \text{ (A}^\circ\text{)}$ de espesor, para ello se sacaron microcortes del polímero protector del acero, se mezclaron con una resina epon-araldita transparente y dejadas al vacío durante 12 hrs, calentada a $60 \text{ (}^\circ\text{C)}$ con polimerizado de la resina por 48 horas. Los cortes con ultramicrotomo se efectuaron, hasta alcanzar la interfase metal-polímero y detectar eventuales cambios en la morfología y estructura del PET. Adicionalmente el sustrato de cromo se observó por SEM y microscopía de efecto túnel con el fin de caracterizar la superficie de la chapa, a nivel de interfase, en contacto por adhesión con el copolímero PET.

La caracterización del laminado metal-polímero, desde un punto de vista estructural, de la interfase y de la superficie, es de interés para comprender los mecanismos de adhesión de los sustratos, como la influencia de cargas mecánicas aplicadas en el recubrimiento polimérico, aspectos fundamentales que deben conocerse para aplicaciones de estos materiales en que se combinan propiedades de resistencia mecánica y a la corrosión.

3. RESULTADOS

La caracterización microestructural de los diferentes sustratos del laminado metal-polímero se pueden observar en el siguiente conjunto de microfotografías.

La observación en un corte transversal de la chapa ECCS se muestra en la Figura N° 1, es una panorámica de un composite tipo sándwich, acero recubierto en ambas caras por un recubrimiento polimérico; se destacan principalmente con el microanálisis EDAX la distribución de cromo y hierro de la chapa de acero.

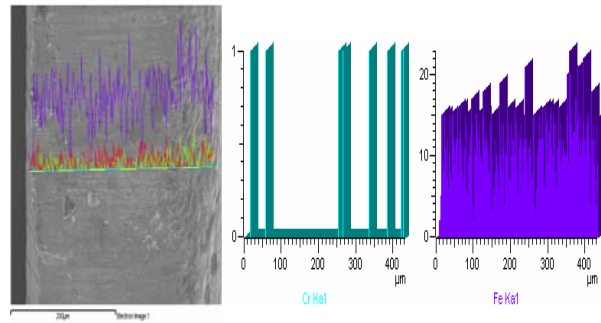


Figura N° 1. Mapping Chapa ECCS recubierta superficialmente con polímero protector, EDAX.

Se aprecia una mayor cantidad de cromo en la cara interna de la chapa ECCS, lado con características de mayor resistencia a la oxidación, para aplicaciones en que se someta al material a medios de mayor agresividad ambiental, como son por ejemplo los envases para productos alimenticios.

En la Figura N° 2 se tiene a su vez la microestructura del acero de colada y recocido continuo, con microscopía óptica, que revela una estructura de grano equiaxial tamaño 9-10 ASTM, observándose ferrita más cementita libre y pequeña cantidad de perlita. Se observa también en la parte superior una zona más oscura correspondiente al sustrato de cromo electrolítico, con una morfología más heterogénea, se distingue la interfase del acero con los constituyentes cromo metálico más óxido de cromo, sobre el cual debe lograrse la adhesión del recubrimiento polimérico para proteger a la chapa ECCS.



Figura N° 2. Sustratos metálicos de la chapa ECCS microestructura del acero de bajo carbono y recubrimiento de cromo electrolítico, x100 MO.

Al remover el polímero protector de la chapa ECCS podemos observar que la superficie del cromado

presenta, Figura N° 3, una morfología de fino depósito de cromo en que se evidencian bajo el recubrimiento las líneas de dirección de laminación del acero base.

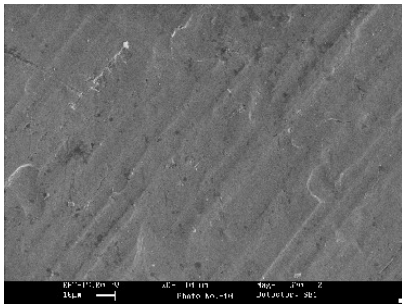


Figura N° 3. Morfología de cromo superficial para proteger acero base de la chapa ECCS x 570 SEM.

Con mayor detalle podemos apreciar que el sustrato de cromo electrolítico no es totalmente continuo, presenta defectos puntuales, Figura N° 4, que tienen importancia en la adhesión mecánica y física del recubrimiento polimérico final.

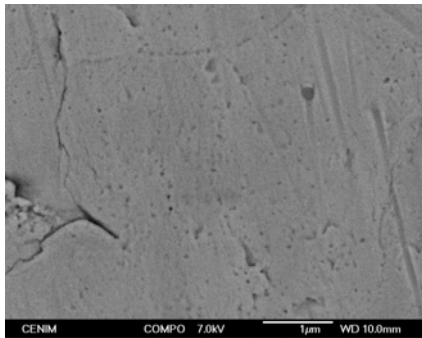


Figura N° 4. Morfología defectos puntuales del recubrimiento protector de cromo sobre acero chapa ECCS que limita adhesión del laminado metal-polímero, imagen obtenida por electrones retrodispersados, SEM.

La falla de cromado superficial, implica una unión directa del polímero con el acero y la presencia de poros permitirá interacciones físico-químicas del ambiente con la aleación metálica, degradando al material.

Defectos en el cromado que también fueron caracterizados por microscopía efecto túnel, Figuras N° 5 y N° 6, en las que se observan las discontinuidades del óxido de cromo y cromo metálico superficial, como también defectos de fabricación.

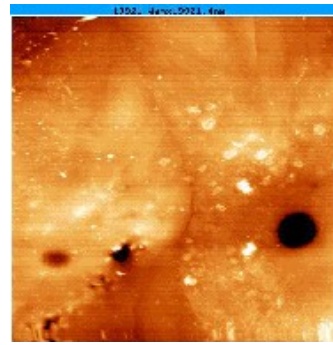


Figura N° 5. Discontinuidades en sustrato protector de cromo superficial de acero ECCS. (19921.4 nm x 19921.4 nm), SFET.

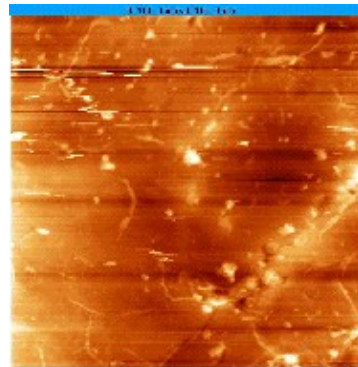


Figura N° 6. Zonas de estructura más fina y gruesa con presencia de óxidos en cromado del acero (3783.1 nm x 3783.1 nm). SFET.

A su vez, el acero de colada y recocido continua por ejemplo, para aplicaciones como envases, debe presentar buenas propiedades para procesos mecánicos de embutido-estirado, de ahí la importancia de la microestructura y textura de los aceros en cuanto al tamaño, forma y orientación preferencial de los microgranos cristalinos. En las figuras N° 7 y N° 8 se caracteriza la microestructura del acero base en cuanto a defectos cristalinos lineales que permiten la deformación de la chapa, dislocaciones y, fases que se asocian al comportamiento de resistencia y ductilidad mecánica de los materiales.

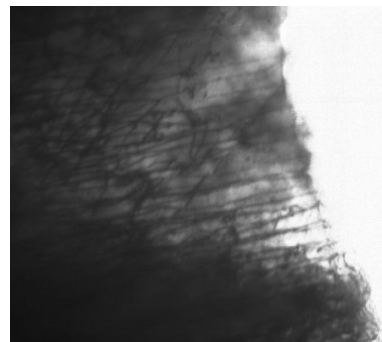


Figura N° 7. Microestructura acero base con caracterización en borde de cuña. Se observan redes de dislocaciones x 42.000 TEM.

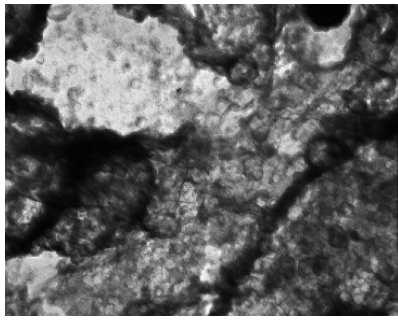


Figura N° 8. Fases de ferrita y carburos en microestructura acero base x 20.000 TEM.

El recubrimiento polimérico protector, sobre el acero ECCS, tiene en una primera observación una estructura superficial cristalina biaxialmente orientada, figura N° 9, que se asocia a un buen comportamiento a la corrosión por su continuidad y permeabilidad [8]. En un corte transversal, figura N° 10, se aprecia la cristalinidad y la morfología superficial del recubrimiento.

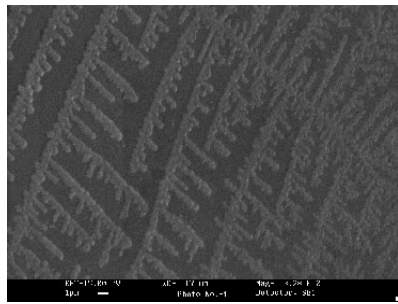


Figura N° 9. Microestructura superficial biaxialmente orientada del recubrimiento PET. 3.28 Kx, SEM.

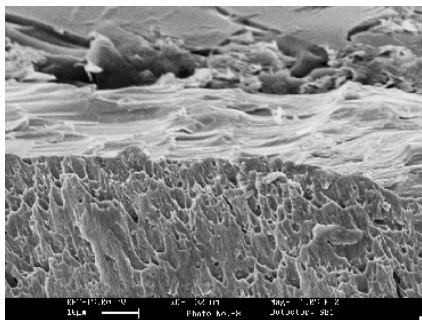


Figura N° 10. Continuidad del recubrimiento PET en corte transversal. 1.0 Kx., SEM.

Sin embargo, observaciones más en detalle permiten encontrar defectos superficiales de la aplicación del polímero sobre la chapa ECCS. Es posible, como se observa en la figura N° 11, tener la presencia de microporos del orden de 8-10 μ , los cuales son los

responsables de las probables interacciones físico-químicas a nivel de interfase con los sustratos metálicos, cuando se somete al composite a medios agresivos.

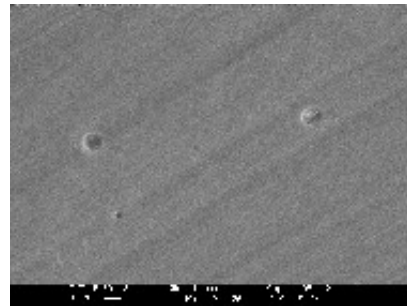


Figura N° 11. La presencia de poros en el PET son las vías para las interacciones físico-químicas a nivel de interfase con medios electrolíticos x 490, SEM.

Una caracterización en el espesor del colaminado PET, por cortes ultrafinos del orden de 600 (Å), para evaluar si todo el recubrimiento tiene la estructura biaxial orientada, nos muestra en las figuras N° 12-13-14, que la microestructura varía desde la superficie a la interfase. En efecto, en su mayor proporción la estructura es cristalina y aproximadamente a una micra de la interfase se tienen una zona de transición cristalina-amorfa, para finalmente en la interfase misma el PET presenta una estructura totalmente amorfa. Esta estructura amorfa se asocia a una buena capacidad de adherencia del polímeros al sustrato metálico [9].

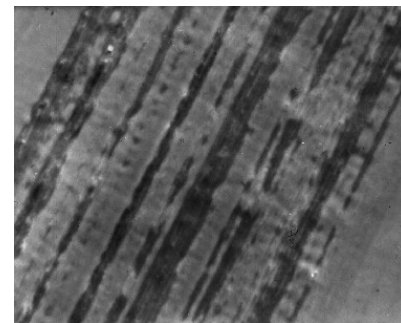


Figura N° 12. Estructura orientada con una mayor cristalinidad del film PET 2.800 x TEM.

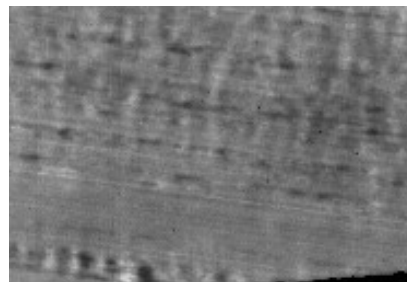


Figura N° 13. Zona de transición en el espesor con estructura amorfa y cierta orientación equiaxial 4.900 x TEM.

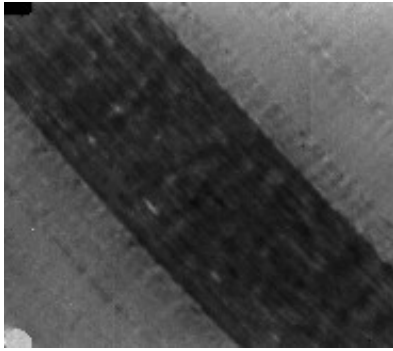


Figura N° 14. Estructura amorfa en interfase metal polímero 2.800 x TEM.

La estructura dual del PET, amorfa en la interfase y biaxialmente orientada en el resto del polímero, se obtiene durante el proceso de laminado del metal-polímero. Cuando el PET cristalino es aplicado sobre la chapa ECCS y es enfriado después de un calentamiento por encima de la temperatura de fusión del copolímero, éste en la laminación queda con doble capa: la parte interna en contacto con el metal es amorfa y la parte externa es biaxialmente orientada [10]. Además, que la fracción relativa del PET orientado, respecto a la estructura amorfa, del recubrimiento laminado sobre la chapa ECCS, depende de la temperatura de la chapa, la temperatura superficial y el diámetro del rodillo de laminación, porque la distribución de temperatura a través del espesor del PET tiene una significativa contribución a la formación del PET amorfo [11].

Para explicar la adhesión del laminado metal-polímero nuestra caracterización demuestra que está influenciada por la estructura amorfa del PET a nivel de interfase, las orientaciones cristalográficas de los sustratos metálicos y las características de topografía de la superficie. El PET se adhiere a la superficie metálica ocupando los espacios y tomando la forma topográfica de la chapa ECCS.

4. CONCLUSIONES

Del trabajo realizado, bajo las condiciones de caracterización efectuadas, los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

1. La estructura estratificada de la chapa ECCS recubierta con polímero PET otorga al composite un conjunto de propiedades y capacidades en cuanto a protección del acero base, adherencia o recubrimiento y, resistencia a la degradación, en que cada sustrato es capaz de cumplir una función específica.

2. Los análisis de caracterización ultraestructural muestran que el colaminado PET tiene en general una superficie continua, con tres capas en el espesor: una delgada capa amorfa en contacto con la superficie metálica, una capa de transición amorfo-cristalina y, una capa de mayor tamaño biaxialmente orientada, asociándose multifuncionalidad al recubrimiento en cuanto a adherencia, buena propiedades mecánicas y a la degradación.
3. La presencia de defectos en el cromado electrolítico de la chapa ECCS, como son discontinuidades o islas sin sustrato metálico protector, permiten el contacto directo del PET con el acero, condición que favorece la desadherencia del recubrimiento a nivel de interfase. La presencia de poros superficiales en el PET a su vez es un factor decisivo en la resistencia del polímero a la degradación por un medio externo, pues facilitará interacciones físico-químicas a nivel de interfase laminado metal-polímero.
4. Los resultados obtenidos confirman el importante rol de las propiedades de la interfase del laminado metal-polímero en la adhesión del polímero como barrera protectora al medioambiente.

AGRADECIMIENTOS

A Conicyt de Chile por el financiamiento brindado al Proyecto Fondecyt N° 1040144, y a la Universidad Austral de Chile.

REFERENCIAS

- [1] R. Bulthé, Research Strategy for Flat Rolled Products, Prof. Ed. Universiteit Gent, Belgium, 1997, p. 15-32.
- [2] E. Zumelzu y F. Rull, Science and Engineering of Composite Materials, 10 (1), 2002, pp. 71-76.
- [3] E. Zumelzu y C. Cabezas, Materials Characterization, 34, 1995, pp. 143-147.
- [4] N. Kaguma, H. Iwashite y A. Tanaka, "Sixth Internacional Conference Tinplate", London UK, 1996, Ed. ITRI, 1996, pp. 282-289.

CONGRESO CONAMET/SAM 2004

- [5] E. Zumelzu y G. Guipoulou, *Surface Coatings Internacional*, 85, B1, 2002, pp. 35-38.

- [6] N.J. Everall, J.M. Chalmers, A. Local y S. Allen, *Vibrational Spectroscopy*, 10, 1996, pp. 253-259.

- [7] I.M. Ward y M.A. Wilding, *Polymer*, 18, 1977, 327-330.

- [8] F. Mansfeld, *Review of Applied Electrochemistry*, 25, 1995, pp. 187-202.

- [9] A. Tanaka, T. Hanafusa y H. Kojyo, *Transaction ISIJ*, 27, 1987, pp. 638-644.

- [10] A. Noke, "VII internacional Conference Tinplate", London UK., 1997, Ed. ITRI, 1997, pp. 31.

- [11] A. Otzaki, A. Arikawa, N. Yabe, *Japanese Application Patent N° Sho 56-151620*, Japan, 1981.