

EFFECTO DE LA PRESENCIA DE ANTINODOS DE DELAMINACION EN LA INTERFASE METAL-POLIMERO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSION DEL COMPOSITE EN UN MEDIO SALINO

E. Zumelzu⁽¹⁾, I Asomavich⁽²⁾, C. Cabezas⁽³⁾, R. Pereira⁽⁴⁾, J.P. Arenas⁽⁴⁾
y C. Aguilar⁽¹⁾

(1) Instituto de Materiales y Procesos Termomecánicos, Universidad Austral de Chile, Casilla 567, Valdivia, Chile.

(2) Escuela de Mecánica, Universidad Austral de Chile

(3) Instituto de Química, Universidad Austral de Chile

(4) Instituto de Acústica, Universidad Austral de Chile.

Email contacto : ezumelzu@uach.cl

RESUMEN

Es sabido que el fenómeno de resonancia mecánica se produce cuando la frecuencia de la fuerza aplicada coincide con las frecuencias naturales del sistema sobre el cual actúa. En resonancia, un cuerpo vibra adquiriendo formas características denominadas 'modos de vibración'. Cada modo de vibración se caracteriza por la aparición definida de zonas de nulo desplazamiento (nodos) y zonas de máximo desplazamiento (antinodos). En el presente trabajo, se estudiaron láminas metal-polímero, de acero electrolítico ECCS recubiertas con Polietileno Teraftalato PET, bajo condiciones de resonancia mecánica con el propósito de forzar la generación de zonas de desplazamiento nulo (líneas nodales) y de desplazamiento máximo (zonas antinodales). Con lo anterior fue posible detectar las zonas de las placas sometidas a máximos desplazamientos, en base a la implementación de un sistema de medición vibracional, un software programado en ambiente LabView, y un programa en MatLab R12, con diferentes tiempo de exposición y frecuencia. Se determinaron las zonas antinodales, las que se asocian a zonas de delaminación entre los sustratos metal-polímeros. Muestras de estas zonas fueron ensayadas en una celda electroquímica, en una solución 3.5% de Na Cl, pH 6, en polarización de circuito abierto y en una polarización potenciodinámica, con el fin de evaluar el comportamiento a la corrosión del composite con antinodos en comparación a muestras patrones que tienen calidad de adherencia entre el acero ECCS y el PET. Los ensayos efectuados permitieron determinar zonas de antinodos que se asocian a desadherencias puntuales del metal-polímero. Por otra parte, se determinó que el mecanismo de degradación del composite, en las zonas de antinodos, es por un comportamiento anódico, ante la presencia de discontinuidades a nivel de interfase metal-polímero y defectos superficiales en el polímero protector PET.

Tópico 5 : Materiales Compuestos.

PALABRAS CLAVES: composites, delaminación, vibraciones, degradación

INTRODUCCION

La presente investigación esta orientada al estudio de fenómenos de delaminación en materiales compuestos metal-polímeros que se aplican en la industria del envase, embalaje y automovilística.

El material de estudio es un acero recubierto electrolíticamente por cromo (ECCS) recubierto por un polímero protector de polietileno teraftalato (PET), este es un material avanzado, intensivo en conocimiento por sus características de fabricación [1] y una microestructura constituida por diferentes capas asociadas a diferentes desempeños [2] que le otorgan propiedades de gran resistencia mecánica y a la abrasión a nivel de superficie y de buena adherencia y resistencia a la corrosión a nivel de interfase de los sustratos metal-polímero. Este material es especialmente amigable al medioambiente a diferencias de las hojalatas tradicionales que contienen estaño y recubiertas con barnices sanitarios [3], con ello satisfacen las directivas europeas en lo concerniente a seguridad alimentaria.

Las propiedades del copolímero PET, tales como las térmicas, mecánicas y permeabilidad al vapor de agua, son severamente alteradas por los procesos de laminación, cuando el polímero es calentado sobre la temperatura de fusión y rápidamente enfriado. Ambos procesos de fusión y enfriamiento determinan el grado de cristalinidad y orientación de los elementos que conforman el PET, lo que tiene un gran efecto sobre la manufactura de envases laminados de metal-polímero. [4-9].

Por otra parte, el sustrato metálico de el material esta constituido de un acero base con un fino recubrimiento electrolítico, que facilita la adherencia con el recubrimiento protector PET([10-11]. La capa electrolítica esta formada por cromo metálico y óxidos de cromo , con un contenido promedio de 80 mg/m² de cromo metálico y 20 mg/m² de óxidos de cromo, (Fig.1).

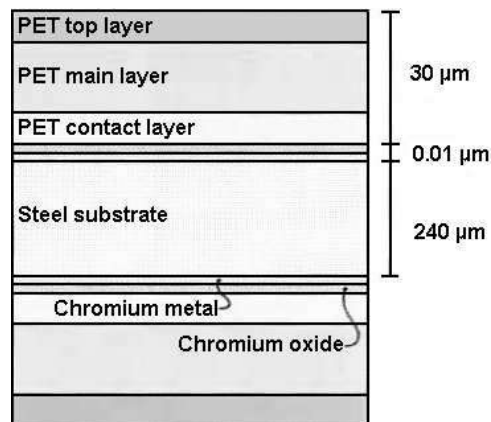


Figura 1. Estructura multicapas del composite metal-polímero ECCS/PET

La capa externa de oxido de cromo sobre el acero, interactúa con el recubrimiento PET para generar una barrera protectora que impida la acción de medios agresivos, de ahí que los sustratos resultan con una fuerte adhesión química a nivel de interface, que permite una funcionalidad del material especialmente apta para aplicaciones en envases.

Sin embargo, debido a la manufactura del composite metal-polímero es posible que se produzcan defectos como ser poros, pliegues, ampollas, a nivel de superficie en el polímero y defectos puntuales en zonas que no quedan recubiertas con óxidos de cromo para proteger al acero ,a nivel de interfase, que facilitan la desadherencia de los sustratos [12-15].

Lo anterior, se ha manifestado en envases, con productos de exportación, en que se ha evidenciado por el transporte marítimo desadherencia de los sustratos metal-polímeros, que ha implicado devolución de las conservas con significativas perdidas económicas para el sector industrial conservero.

Lo anterior, ha ocurrido a pesar de un riguroso control de calidad en que se evalúa la calidad de la adherencia de estos materiales metal-polímeros , ya sea por diferentes ensayos como son: el pull-off test, de fractura mecánica, Blister, el ensayo T-peel y el ensayo VaRRAT, entre otros [16-19].

Todos estos ensayos son usados para evaluar la adherencia de ambos sustratos en la manufactura de las placas metal-polimeros, después del conformado de los envases y durante su vida útil en estas aplicaciones.

Este trabajo aproxima el estudio de aspectos originales concernientes a los efectos vibracionales sobre recubrimientos PET viscoelásticos que protegen el acero ECCS para envases alimenticios. Es posible que vibraciones de resonancia puedan dañar la adhesión del sustrato PET al acero, particularmente en puntos correspondientes a antinodos de vibración, cuando se simulan las condiciones de transporte marítimo de los containers.

El fenómeno de la resonancia mecánica se produce cuando la frecuencia de la fuerza aplicada coincide con las frecuencias naturales del sistema sobre el cual actúa. En estas circunstancias el sistema vibra, aumentando de forma progresiva la amplitud del movimiento tras cada una de las actuaciones sucesivas de la fuerza. De esta manera, la resonancia puede producir efectos destructivos en la morfología del cuerpo involucrado [20-23].

En resonancia, un cuerpo vibra adquiriendo formas características denominadas ‘modos de vibración’. Cada modo de vibración se caracteriza por la aparición definida de zonas de nulo desplazamiento (nodos) y zonas de máximo desplazamiento (antinodos). En el caso de placas, diversos estudios han sido realizados para la determinación de las correspondientes frecuencias naturales y modos de vibración. En términos predictivos, es necesario conocer distintos parámetros estructurales del sistema bajo estudio, para la correcta determinación del comportamiento del sistema en resonancia [24-25]. Si estos parámetros no son conocidos, es necesaria la aplicación de técnicas experimentales.

En este trabajo, se implementan una serie de ensayos para simular las condiciones de resonancia de placas metal-polímeros, determinar líneas nodales y zonas de antinodos, que se asocian a puntos de desadherencia del polímero respecto del acero. Por otra parte, determinar mediante ensayos electroquímicos si las zonas de antinodos efectivamente se caracterizan por presentar defectos a nivel superficial y de interfase, que facilitan la desadherencia, reflejado en interacciones físico-químicas con un electrolito de NaCl entre los sustratos del metal-polímero, lo que también da información de la degradación del composite.

MATERIALES Y METODOLOGÍA

El desarrollo experimental incluyó el diseño e implementación de un sistema de medición para la medida de funciones de respuesta de frecuencia, señales de aceleración y de fuerza, requeridos para el análisis modal de vibraciones. Se sometieron las láminas de acero ECCS recubiertas con PET a condiciones de resonancia mecánica con el propósito de forzar la generación de zonas de desplazamiento nulo (líneas nodales) y de desplazamiento máximo (zonas antinodales). Con lo anterior fue posible detectar las zonas de la placa sometidas a máximos desplazamientos.

Para la implementación del sistema de medición se utilizó una tarjeta de adquisición de señales A/D NI PCI-6036E controlada por un computador y un software programado en ambiente LabView. Las medidas se realizaron usando un acelerómetro PCB 352C22 (masa de 0,5 gramos), un acondicionador de señal PCB 480C02, un shaker B&K 4810, un ecualizador Behringer FBQ 6200 y un generador de señales B&K 1022. El análisis de datos se realizó mediante un programa desarrollado en MatLab R12. Para los ensayos experimentales se consideraron 7 muestras de láminas de metal – polímero de 21×13.5 cm. El sistema fue calibrado antes de cada prueba usando un calibrador de vibraciones B&K 4294 driven by a crystal oscillator, que entrega una aceleración constante de 9.8 m/s² a una frecuencia de 159.15 Hz (1000 rad/s).

Para el ensayo vibracional de los compuestos, se construyó un marco metálico para simular la condición de empotramiento perimetral. La razón de este diseño fue la alta flexibilidad de las láminas bajo estudio, que impedía implementar sistemas más clásicos como, por ejemplo, el de barra empotrada-libre. El marco construido permitió alcanzar la estabilidad requerida para la aplicación de fuerzas y excitación continua y estable de los modos de vibración.

El procedimiento de medición y análisis consistió en adquirir las señales provenientes de un sensor de vibraciones adosado a una lámina de metal-polímero excitada mediante un shaker electrodinámico. Debido a la flexibilidad extrema de las muestras, se optó por identificar las resonancias mediante la aplicación de polvo fino sobre las muestras que eran sometidas a una excitación de barrido de frecuencia continuo, hasta alcanzar algún modo de vibración claramente definido. Cada muestra fue sometida a la condición de resonancia durante un tiempo que fluctuó entre 1 hora 30 minutos y 3 horas. En estas condiciones de resonancia, se realizaron mediciones de aceleración en 15 puntos distintos de la placa. A partir de los valores de aceleración registrados en 15 puntos de cada placa, se determinaron las zonas antinodales requeridas mediante rutinas de interpolación bidimensional programadas en MatLab. La figura 2 muestra el montaje experimental.

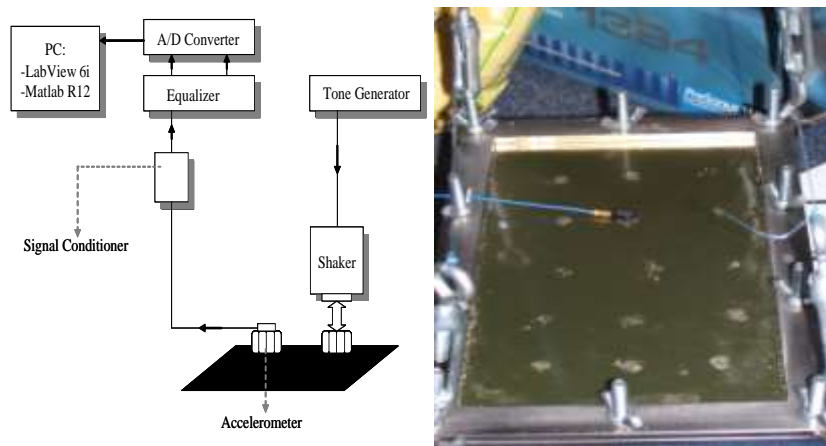


Figura 2. Montaje experimental para análisis vibracional

Se realizaron estos estudios experimentales en muestras almacenando los datos medidos para su posterior análisis. Este análisis permitió determinar zonas de desadherencia, que se analizaron posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido SEM.

Para el desarrollo experimental del comportamiento electroquímico de las muestras con zonas de antinodos se utilizaron dos tipos de metodologías:

Metodología ensayo a potencial constante con registro de la corriente generada por el electrodo de trabajo, en función del tiempo:

El electrolito usado fue cloruro de sodio 3,5 % p/V, dejándose estabilizar el sistema durante dos horas (evolución del potencial a circuito abierto), aplicándose entonces un sobrepotencial anódico de 60 mV, respecto al potencial medido a circuito abierto y referido a un electrodo de plata cloruro de plata (EPCP), y uno auxiliar de platino 20 ° C, durante treinta minutos, obteniéndose la gráfica corriente versus tiempo, $I(t)$, cuya integración proporciona la carga eléctrica transferida en la oxidación de la superficie metálica.

El electrodo de trabajo consiste en un disco de la hojalata a ensayar, con un diámetro de 1 cm montado en un porta muestra, que permite el Cotaco del disco, tanto con el circuito eléctrico externo como con el electrolito. Las medidas se hicieron con un analizador electroquímico BAS.

Esta metodología permite evaluar una aproximación a la situación de equilibrio, sin perturbación externa, por ello se seleccionó un sobrepotencial anódico bajo de +60 mV, respecto al electrodo de plata cloruro de plata (0,222 V (ENH)). El electrodo de trabajo evoluciona respondiendo al potencial impuesto generando una transferencia de carga, que en este caso se traduce en la pérdida de electrones y paso de iones metálicos a la solución, con degradación de la superficie metálica.

Metodología de ensayos de potencial a Circuito Abierto:

En este ensayo, usando el mismo sistema y montaje del ensayo anterior, se registra la evolución espontánea de la diferencia de potencial desarrollado entre el electrodo de trabajo y el de referencia, a través del tiempo. Se obtienen las gráficas potencial versus tiempo, $E(t)$, en un lapso de 2 horas.

Las mediciones electroquímicas y caracterización sirvieron para correlacionar estos puntos con el eventual efecto de delaminación y comprobar la presencia de defectos y discontinuidades a nivel de interfases, propias del proceso de manufactura por coextrusión del laminado PET con acero ECCS.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las siguientes dos figuras, se resumen algunos resultados de regiones seleccionadas con clara evidencia de existencia de zonas antinodales, detectadas durante los experimentos bajo las condiciones de ensayos, que representan estados de desadherencia entre los sustratos metal-polimero.

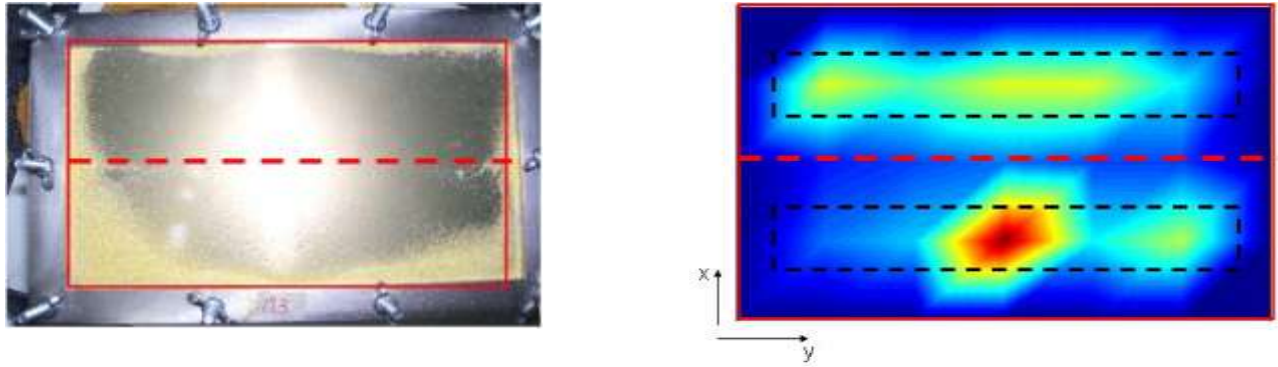


Figura 3. Línea nodal y zona antinodal para muestra 1 con exposición 1 hr y 30 minutos, frecuencia de excitación 280Hz.

En la Fig. 3 anterior se puede observar la presencia de una línea nodal bien definida a lo largo de la placa(izquierda), que define dos zonas antinodales a lo largo de la lámina(derecha), la zona mas oscura es más intensa en de laminación.

Otra muestra, tiene dos líneas nodales y una zona central que evidencia desadherencia entre los sustratos metal-polímero y que se registra en la Fig. 4.

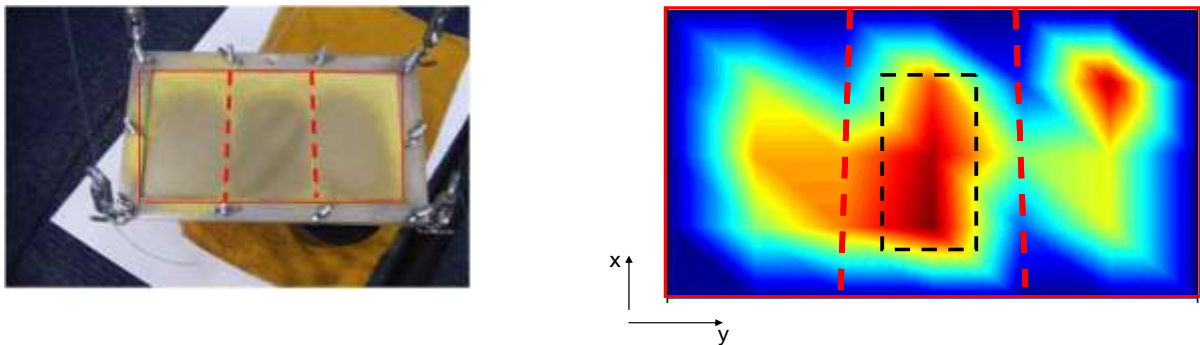


Figura 4. Líneas nodales y zona antinodal en muestra 2, exposición 3 hrs y frecuencia de excitación 200Hz

En este caso, si bien las dos líneas nodales generadas presentaron evidente definición, las zonas de máximo desplazamiento medidas no poseen esta característica. Por esto, se optó por determinar solo una zona antinodal (centro, figura derecha) debido a la mayor seguridad en la definición que esta presenta.

Al efectuar un análisis aleatorio en las zonas con antinodos, fue posible encontrar defectos puntuales en la unión de los sustratos metal-polímero, que pudiesen contribuir a la desadherencia de las capas y mostrar un comportamiento vibratorio diferente, dependiendo de la intensidad de los defectos existentes. Para ello, se analizó rigurosamente la muestra que se ensayó durante 3 hrs a una frecuencia de 200 Hz.

En las Figs. 5 y 6 se observan diferentes tipos de defectos superficiales. En la Fig.5 se tienen puntos en que el recubrimiento PET no protege completamente al sustrato de cromo electrolítico, quedando éste expuesto al medioambiente por presencia de discontinuidades del polímero. Zonas oscuras circulares corresponde a superficie de acero no protegida, lo que evidencia fallas en la unión química y mecánica del acero ECCS con el PET.

Por otro lado, en la Fig 6 a y b se observan defectos superficiales, generados por los procesos de manufactura como es el colaminado por co-extrusión del PET sobre la chapa de acero y de procesos mecánicos a que es sometido el composite.

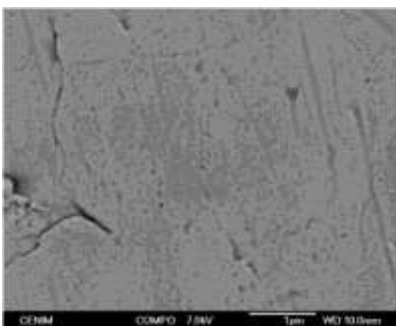


Figura 5. Morfología de defecto específico de capa sustrato de cromo que protege al acero. (900 SEM)

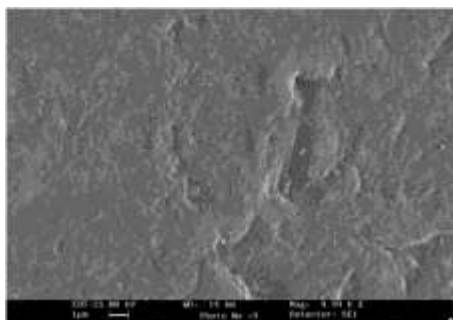


Figura 6 a . Defectos superficiales en el PET por co-extrusion en el laminado.

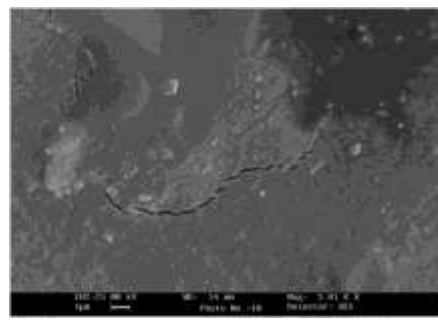


Figura 6b. Discontinuidades de la superficie del PET como consecuencia del laminado y procesos mecánicos de conformación, lo que facilita desadherencia del polímero protector.

La presencia de los defectos y discontinuidades anteriores, tienen influencia en la capacidad protectora del recubrimiento protector PET sobre el acero ECCS como también en la calidad de la adherencia de los sustratos, que pueden ser puntos y zonas que facilitan la acción de electrolitos sobre el composite.

Resultados del estudio comparativo del composite con nodos vibracionales.

Las mediciones a potencial constante con registro de la corriente generada por el electrodo de trabajo, en función del tiempo, permitió obtener para cada muestra los resultados que se describen en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados Electroquímicos Promedio de Potencial , Corriente y carga neta en Solución 3.5% Na Cl

Muestra	Potencial a circuito abierto, V(EPCP)	Corriente neta, A	Carga neta, Cb
1	- 0,508	$1,75 \times 10^{-3}$	3,15
2	- 0,501	$2,5 \times 10^{-3}$	4,52
Control	- 0,469	$4,92 \times 10^{-4}$	0,89

Los potenciales medidos al cabo de dos horas de estabilización indican valores más nobles, menos reactivos, para la muestra control con una carga neta transferida de alrededor de 1 Cb. Esta baja reactividad puede atribuirse a la ausencia de poros o la presencia de poros con superficie metálica protegida por la película de óxidos de cromo.

Los valores de intensidad de corriente y carga eléctrica entregados, son los totales registrados luego de los 30 minutos de ensayo. Las muestras 1 y 2 tienen valores de potencial más reactivo, más negativos, lo que se traduce en una mayor carga neta transferida. Esta carga transferida se atribuye al proceso de oxidación de la superficie metálica con acceso al electrolito (disolución de NaCl). A su vez, este acceso lo permite la presencia de poros reactivos, sin la película protectora de óxidos de cromo, o el proceso de delaminación de la capa polimérica dejando al descubierto superficie metálica susceptible a la degradación..

Las zonas antinodales se describen con películas poliméricas despegadas de la superficie metálica, por tanto, si el electrolito logra difundir a través de un poro, hacia la interfase metal-polímero, es posible una delaminación anódica, con pérdida de adherencia por deterioro de la zona de anclaje del sustrato metálico, siendo factible entonces la degradación del sólido por desarrollo de una oxidación de la superficie metálica.

Por su parte, los ensayos de Potencial a Circuito Abierto muestran que todas las gráficas potencial vs tiempo tienen un perfil común, con una suave caída a valores negativos de potencial. El tiempo de dos horas es suficiente para captar, en la mayoría de los casos, valores constantes de potencial, lo que evidencia su cercanía a la situación de equilibrio del sistema. Los valores negativos indican la susceptibilidad, de todas las muestras por reaccionar como ánodo, oxidación, frente a cualquier perturbación, por ejemplo, acceso a electrolito conteniendo iones cloruro, que es un gran agente de procesos corrosivos en superficies de hierro.

Respecto al comportamiento de la muestra control, sin presencia de antinodos, y al registrar un potencial más noble, menos negativo, y la menor carga transferida, podría inferir que las zonas antinodos tienen tendencia a comportarse como ánodos, dado que en este caso podrían actuar como agentes de la corrosión los poros presentes en el polímero al no existir evidencia de antinodos. Como primera aproximación, podría decirse que la carga registrada como transferida en esta muestra podría formar parte de las cargas registradas en todas las otras muestras, luego, la carga atribuible a la presencia de antinodos sería la diferencia, Tabla 2

Tabla 2: Carga Cb atribuible a presencia de zonas de antinodos

Muestra	Carga Cb
Control	0,89
1	2,26
2	3,63

CONCLUSIONES

El montaje experimental para el estudio vibracional permite determinar zonas con antinodos de diferente naturaleza que indican inestabilidades de comportamiento inelástico-elástico de los sustratos del composite, que deben asociarse a factores físicos y mecánicos del material.

A partir de los resultados, se puede concluir que la generación controlada de zonas antinodales en placas de metal-polímeros sometidas a vibraciones forzadas en condiciones de empotramiento perimetral, constituye un método fiable para forzar la aparición de defectos microscópicos en la superficie del PET que recubre las láminas metálicas.

Según los resultados de los análisis, existe una clara relación entre la delaminación en la capa de PET y las zonas de la placa sometidas a mayores amplitudes de deformación.

Al caracterizar por microscopía electrónica zonas con antinodos de las muestras estudiadas, fue posible diferenciar respecto a zonas homogéneas, la mayor presencia de defectos superficiales y a nivel de interfase entre los sustratos, como discontinuidades en el polímero protector, deformaciones, microfisuras, doblamientos, poros, y puntos con sustratos de cromo expuestos por fallas en el recubrimiento respectivamente.

En cuanto a los resultados electroquímicos se comprueba, para las muestras con antinodos, una leve tendencia a actuar como ánodos al ponerse en contacto con el electrolito: valores negativos de potencial y carga eléctrica transferida a sobrepotencial anódico.

El comportamiento anódico puede atribuirse al acceso del electrolito a la superficie metálica, tanto por la presencia de poros como por delaminación de la capa polimérica, parcialmente desprendida en la zona de antinodos.

AGRADECIMIENTOS

A CONICYT con los proyectos Fondecyt N° 1070375 N° 1100386 y a la Universidad Austral de Chile.

REFERENCIAS

1. Zumelzu E., Rull F., Schmidt P., Boettcher A. (2006) Structural Analysis of Metal-Polymer Laminates by Electron Microscopy and IR Spectroscopy. Surface Coatings International, Vol. 89, B1, 57-62.

2. Zumelzu E., Rull F., Boettcher A. (2005) Influence of the microstructural characteristics of metal-polymer substrates on the quality of food containers. *Ingenieria Quimica*, Vol. 27 (2) 13-19, July.
3. Van Zweeden. Mechanical properties of freestanding PET-film. Doc. Internship MT05.39, July (2005).
4. S. Bistac, M-F. Vallat, J. Schultz. Durability of steel / polymer adhesion in an aqueous environment. *Int. Journal of Adhesion & Adhesives* 18, 365 – 369 (1998).
5. Huang, Chen-Hsi; Schmid, S.R. Multi-scale polymer properties with applications to solid lubricants in ironing. *Wear*, 252 (9/10) 704-710 (2002).
6. C. G. Iniguez, E. Michel, V.M. Gonzalez-Romero, and Gonzalez-Nuñez. Morphological stability of postconsumer PET / HDPE blends. *Polymer Bulletin* 45, 295-302 (2000).
7. C.K. Cho; J.D. Kim; C.E. Park; S.W. Lee; and M. Ree. Effects of the lamination temperature on the properties of poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) in polyester-laminated tinfree steel can – I. Characterization of poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate). *J. Adhesion Sci. Technol.*, 14 (9) 1131-1143 (2000).
8. Zumelzu E., Rull F., Boettcher A. (2006). Characterization and micro- and ultra-structural analysis of PET-based co-rolled composite electrolytic chromium coated steel (ECCS). *Journal Material Processing of Technology* Vol.137, Nº 1, March, 34-39.
9. Zumelzu, E; Rull, F; Boettcher, (2006) Deformation and fracture of polymer coated metal sheets: characterisation and degradation : *SURFACE ENGINEERING* Volume: 22 Issue: 6 Pages: 432-438.
10. E. Barilli, R. Fragni, S. Gelati and A. Montanari. Study on the adhesion of different types of lacquers used in food packaging. *Progress in organic coatings* 46, 91-96 (2003).
11. Thery S. Study of Steel Polymer Interactions. *Revue de Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques* 89 (10): 910-911(1992).
12. You – Min, Daw-Kwei L. Finite-element simulation of the bending process of steel, polymer, steel laminate sheets. *J. of Mat. Processing Tech.* 52, 319-337 (1995).
13. W.P. Vellinga, R. Rastogi and H.E.H. Meijer Microscopic phenomenology of plastic deformation in polymer-metal laminates. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 695, 21-26 (2002).
14. Schrauwen, B.A. G.; Janssen, R.; Govaert, L.; Meijer, H.E.H. Intrinsic deformation behaviour of semicrystalline polymers. *Macromolecules* 37 (16) 6069 – 6078 (2004).
15. Zumelzu E., Rull F., Boettcher A. Deformation and Fracture of Polymer Coated Metal Sheets: Characterization and Degradation. *Surface Engineering* (2006), Vol. 22, Nº6, 1-8.
16. Brewis D.M., Critchlow A. (2002). The use of surface analytical techniques to understand adhesion performance. *Surface Coatings International*, 85 (B1), 1-78.
17. V. Konig. New technology for measuring dynamic surface tension simplifies the analysis of wetting properties. *European coating journal*, March, 2002.
18. Zumelzu E. Gipoulou G. (2002). T-peel Test to Assess Adherence of Sanitary Lacquers in Tinplate. *Surface Coating International*. 85, B1, 35-38.
19. Compararo, H. Brown, G. Spinks and K. Jessop. Lacquer adhesion evaluation on electrolytic tinplate and ECCS using the variable Radius Roll Adhesion Test. 8th International Tinplate Conference, ITRI, Paris, October, 12 pp. (2004).
20. Chen, Y.S., HSU, T.J. & Chen, S.I., Vibration damping characteristics of laminated steel sheets, *Metallurgical Transactions* 22A, 653-656, 1991.
21. JP Arenas, R Pereira and Zumelzu E. . Application of RUK vibration theory to estimate damping properties of some lightweight materials, *The 16th International Congress on Sound and Vibration*, Poland, Krakow, 5 to 9 July 2009.
22. Adhiciari S, Optimal Complex Modes and an Index of damping non-proportionality, *Mechanical System and Signal Processing* 18, 1-27, 2004.
23. Avitabile P., Experimental modal analysis : a simple non-mathematical presentation, *Sound and Vibration* 35, 1-11, 2001.
24. Forrest, JA., Experimental modal analysis of three small-scale vibration isolator models, *Journal of Sound and Vibration* 289, 382-412, 2006.
25. Hutin C., Modal analysis using appropriated excitation techniques, *Sound and Vibration* 34, 18-25, 2000.