

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

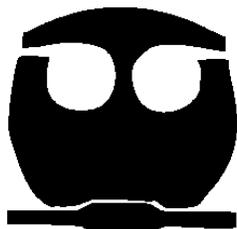
EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE CONVERSIÓN
SOBRE SUPERFICIES DE COBRE

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA
QUÍMICA - CORROSIÓN

PRESENTA:
I.Q. KARINA CRUZ HERNÁNDEZ

TUTOR:
DR. FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ



2008



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Barba Pingarrón Arturo
Secretario: M. En I. Arganis Juárez Carlos R.
Vocal: Dr. Genescá Llongueras Juan
1^{er.} Suplente: Dr. García Ochoa Esteban Miguel
2^{do.} Suplente: Dr. Ortiz Prado Armando

Lugar donde se realizó la tesis:
Laboratorio de Corrosión, Departamento de Ingeniería Metalúrgica Edificio “D “,
Facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS:
Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a todas las personas que con sus aportaciones me han hecho más fácil y ameno el camino para concluir este trabajo.

En primer lugar a mis padres: Irene y Ramón por todo su amor apoyo y comprensión, especialmente a la memoria de mi madre. A mis queridos hermanos: Betty, Ramón y Norma.

A Roberto López, por tu amor, tu apoyo incondicional y desvelarte conmigo.

Agradezco a mis amigos: Amiel, gracias por estar conmigo siempre. Brenda, Toño, Héctor, Efrén, Anguie, Felipe, Juan, César, Alejandra, Raymundo, Eduardo, Omar, Javier, Laura, Marisol, Fredii. Gracias por su amistad.

También quiero dar las gracias a todos mis profesores: por todas sus enseñanzas.

Mi mas sincero agradecimiento al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez: por su tiempo, entrega y constante trabajo en el desarrollo y dirección de esta tesis.

A los profesores M. Guillermina González Mancera (MEB), Q. Cecilia Salcedo Luna (DRx), M. Ciro Eliseo Marquez Herrera (AA), Dr. Edgar Onofre Bustamante, M. Carlos Rodríguez Rivera, por todo el apoyo técnico.

Finalmente al apoyo otorgado por el **Conacyt** para la realización de este trabajo.

ÍNDICE

Resumen

Definición del Problema y Objetivos

1. Antecedentes teóricos

1.1 Corrosión atmosférica

1.1.1 Factores que afectan la corrosión atmosférica.

1.1.1.1 Humedad relativa del aire.

1.1.1.2 Humectación visible de la superficie metálica.

1.1.1.3 Tiempo de humectación (TDH).

1.1.1.4 Contaminantes.

1.1.1.5 Temperatura.

1.1.2 Ensayos de corrosión atmosférica.

1.1.3 Tipos de atmósfera.

1.2 Recubrimientos

1.2.1 Recubrimientos metálicos

1.2.1.1 Electrodeposición

1.2.1.2 Chapeado

1.2.1.3 Metalización

1.2.1.4 Inmersión en Caliente

1.2.2 Recubrimientos orgánicos

1.2.2.1 Pinturas

1.2.2.2 Lacas

1.2.2.3 Plásticos

1.3 Preparación de la superficie metálica.

1.3.1 Limpieza

1.3.1.1 Desengrasado

1.3.1.2 Decapado

1.3.2 Tratamientos de conversión química

1.3.2.1 Cromatizado

1.3.2.2 Fosfatizado

1.3.2.3 Pavonado

1.4 Técnicas de evaluación de velocidades de corrosión

1.4.1 Curvas de polarización

1.4.2 Resistencia a la polarización (R_p)

1.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE ó EIS)

2. Técnica experimental

2.1 Cromatizado

2.1.1 Preparación de la solución

2.1.2 Tiempo de inmersión en la solución

2.2 Evaluación electroquímica

2.2.1 Potencial a circuito abierto

2.2.2 Resistencia a la polarización

2.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

2.3 Exposición a diferentes atmósferas

2.3.1 Corrosión en atmósfera de alta humedad

2.3.2 Corrosión en atmósfera de alta humedad de placas contaminadas

2.4 Adherencia

2.4.1 Pull-Off

2.4.2 N-metil pirrolidona

2.5 Inspección visual y análisis químico

2.6 Determinación de conductividad

3. Resultados y análisis

3.1 Cromatizado

3.1.1 Tiempo de inmersión en la solución

3.2 Evaluación electroquímica

3.2.1 Potencial a circuito abierto

3.2.2 Resistencia a la polarización

3.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

3.3 Exposición a diferentes atmósferas

3.3.1 Corrosión en atmósfera de alta humedad

3.3.2 Corrosión en atmósfera de alta humedad de placas contaminadas

3.4 Adherencia

3.4.1 Pull-Off

3.4.2 N-metil pirrolidona

3.5 Inspección visual y análisis químico

3.5.1 Inspección y análisis visual de piezas de cobre y bronce

3.5.2 Inspección y análisis visual de remaches de cobre con cabeza de plata

3.6 Análisis de conductividad

Conclusiones

Referencias Bibliográficas

Anexo 1 Hoja técnica del barniz transparente polyform de la serie 11000

Anexo 2 Hoja de datos para soluciones y recubrimientos de conversión por cromato.

Anexo 3 Microscopía electrónica de barrido

Anexo 4 Hoja técnica de la resina de poliéster

Resumen

Evaluación de Películas de Conversión sobre Superficies de Cobre.

Para contrarrestar el efecto del proceso de corrosión en las pérdidas económicas, se utilizan recubrimientos metálicos y/o recubrimientos químicos que actúan como protección anticorrosiva. Cuando se requiere de una mayor protección se utiliza pintura después del tratamiento de conversión química (fosfatizado, pavonado, fluoritanatura, fluorozirconatura, tratamientos a base de tierras raras o cromatizado) para promover la adherencia de la pintura.

La presente tesis tiene el objetivo de evaluar la protección que proporciona el cromatizado (proceso Cronak –Tratamiento de Conversión Química-) sobre cobre y bronce, además de la aplicación de una capa de barniz de poliuretano transparente. La evaluación se realizó por medio de exposición a diferentes atmósferas (rural y urbana) de placas de cobre y bronce con un tratamiento de conversión química (cromatizado) y otras con el tratamiento de conversión química y una capa de $45 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca de barniz de poliuretano transparente, además de la medición de la velocidad de corrosión por medio de técnicas electroquímicas (potencial a circuito abierto –PCA–, resistencia a la polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica).

Las pruebas de exposición a atmósfera de alta humedad ($\geq 80\%$ HR) muestran que la protección anticorrosiva del tratamiento Cronak aumenta conforme aumenta el tiempo de inmersión de las placas en la solución cromatante; las pruebas electroquímicas junto con la inspección visual y el análisis químico muestran que el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante es de 30 segundos, ya que después de ese tiempo vuelve a disminuir dicha protección, sin embargo, las pruebas de adherencia no muestran ningún incremento con el tratamiento de conversión.

Abstract

Evaluation of Conversion Films over Copper Surfaces

To avoid the effect of corrosion process in economic loss, metallic or chemical treatments are used, which act as anticorrosive protection. When higher protection is required, a paint is used after chemical conversion treatment (phosphatizing, blueing, fluotitanating, fluorozirconating, rare earths- based treatments or chromatizing) in order to promote the adherence of paints.

The purpose of this paper is the evaluation of the protection that supplies the chromatizing (Cronak process –Chemical Conversion Treatment–) over copper and bronze, in addition to the application of a coating of transparent polyurethane varnish. Cooper bolts are used in electronic devices, and in their quality control, staining due corrosion is not acceptable. The evaluation was carried out by exposing to different environments (rural and urban) copper and bronze samples with chemical conversion treatment (chromatizing), and samples besides with a coating of $45 \pm 5 \mu\text{m}$ of dry film thickness of transparent polyurethane varnish. And finally it was realized the measurement of corrosion rate with electrochemical techniques (open circuit potential –OCP–, polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy).

The tests of high humidity environment exposure ($\geq 80\%$ RH) showed that the anticorrosive protection of Cronak treatment increases with immersion time of samples in chromatizing solution. The electrochemical tests together with visual inspection and chemical analysis showed that the optimum immersion time on chromatizing solution is 30 seconds, because after that time diminishes the protection. Nevertheless, the adherence tests did not show increase with conversion treatment.

Definición del problema

y

Objetivos

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

El cobre y el bronce son utilizados en conexiones eléctricas, en equipos eléctricos y conexiones en vagones del metro respectivamente; en el control de calidad de estos accesorios no es permitido el manchado por corrosión por lo que se sugiere al Cromatizado (tratamiento de conversión química) como un tratamiento protector que no afecta las propiedades eléctricas de estos materiales.

Uno de los usos específicos del cobre es como remache en el equipo eléctrico y se emplean además remaches de cobre con cabeza de plata buscando aumentar la conductividad de estas piezas, por ello se realizó también un análisis visual de éstas.

En el estudio del cobre se utilizaron placas de cobre comercial que no difieren en su composición con la composición de las piezas utilizadas como conectores (comprobado por medio de un estudio de absorción atómica); en el caso de los remaches con cabeza de plata, se utilizaron tal como los maneja la empresa que produce estas piezas; finalmente los conectores del metro se utilizaron completos para algunas pruebas y se cortaron en piezas de diferentes formas y tamaños para otras, ya que debido a que las piezas no tenían una forma definida, no se pudieron cortar en placas uniformes.

OBJETIVOS

Determinar el comportamiento de la velocidad de corrosión del cobre y bronce con un tratamiento de conversión química (cromatizado) mediante técnicas electroquímicas en laboratorio, así como el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante.

Evaluar el comportamiento del cobre y bronce en adherencia metal - recubrimiento (barniz de poliuretano transparente) cuando se le aplica el tratamiento de conversión química (cromatizado), mediante pruebas de adherencia mecánica ("Pull-Off") y química (N-metilpirrolidona).

Caracterizar la morfología de la película de conversión así como su composición química por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y difracción de rayos X.

CAPÍTULO 1

Antecedentes Teóricos

Antecedentes teóricos

1.1. Corrosión atmosférica

La acción de la atmósfera sobre los metales constituye uno de los mayores problemas planteados por la corrosión. Las pérdidas directas e indirectas motivadas por la corrosión atmosférica son superiores al 50% de las pérdidas por corrosión que llegan a ser del 4% del PIB de países como EUA o Inglaterra^[1], lo que es lógico si se tiene en cuenta que la mayoría de los equipos y construcciones metálicas operan al aire libre. Cualquier ahorro que se consiga por medio de un mejor conocimiento de los factores que influyen en la corrosividad de las atmósferas representa una considerable suma de dinero.^[2]

1.1.1 Factores que afectan la corrosión atmosférica

1.1.1.1 *Humedad relativa del aire.* El valor de la humedad relativa (HR) sirve de referencia para saber lo cerca o lejos que está la atmósfera del estado de saturación y puede expresarse como la relación (en por ciento) entre la presión parcial de vapor de agua en el aire (P_{H_2O}) y la presión de saturación del aire en vapor de agua (P_s) a la misma temperatura; esto es, $HR = 100 \times P_{H_2O} / P_s$.

Son hechos experimentales bien comprobados que la velocidad de corrosión de los metales aumenta al incrementarse la HR. Aunque en términos absolutos esta velocidad puede seguir siendo muy pequeña, experimenta una súbita y notable elevación a partir del 60% de HR, especialmente si la atmósfera está contaminada.^[2]

1.1.1.2 *Tiempo de humectación (TDH).* La corrosión avanza principalmente durante los períodos de humectación visible de la superficie metálica. A menudo se admite un

paralelismo entre número de horas de humectación y grado de corrosión. Por tanto, tiene una enorme trascendencia práctica conocer el “tiempo de humectación”. [2]

1.1.1.3 *Contaminantes*. El *cloruro de sodio* (NaCl) y el *dióxido de azufre* (SO₂) son los principales contaminantes corrosivos en la atmósfera. El NaCl es un contaminante que llega a la atmósfera proveniente del mar (atmósfera marina). El SO₂ se encuentra en el aire, y es originado principalmente por la combustión de combustibles fósiles. Los niveles más altos de contaminación sulfurosa se registran en las áreas industriales (atmósfera industrial) y en las grandes ciudades (atmósfera urbana). El grado de contaminación salina depende de la distancia al mar. Las partículas de polvos en suspensión en la atmósfera, en conjunción con la humedad, forman celdas de corrosión por aireación diferencial en la superficie. A través de la absorción de SO₂ también pueden acelerar la corrosión en la zona de contacto con el metal.

1.1.1.4 *Temperatura*. Un cambio de temperatura afecta directa e indirectamente a la corrosión de un metal en la atmósfera. Al subir la temperatura aumenta la velocidad de las reacciones electroquímicas pero, al mismo tiempo, se acelera la evaporación de la humedad depositada sobre el metal, descendiende la concentración de oxígeno y de otros gases corrosivos disueltos en ella e incluso pueden producirse cambios en las propiedades protectoras de las capas de productos de corrosión [2].

1.1.2 *Ensayos de corrosión atmosférica*

En general, los ensayos de corrosión pueden clasificarse dentro de dos grandes grupos. Los que estudian a escala de laboratorio el fundamento de los procesos de corrosión y protección –ensayos de laboratorio y acelerados – y los que ensayan sobre el terreno metales y recubrimientos protectores – ensayos de campo y de servicio –. Mientras los ensayos de laboratorio están encaminados principalmente hacia el desarrollo de una teoría o estudio de un mecanismo, los ensayos acelerados se emplean fundamentalmente como

control rápido de la calidad de un material determinado. Los ensayos de campo se refieren a aquellas pruebas en las que las muestras se someten a unas condiciones de exposición lo más similares posible a las que se dan en la práctica, en tanto que los ensayos de servicio, por su parte, suponen la incorporación de las propias estructuras metálicas, proporcionando con ello una aproximación bastante exacta a la exposición real ^[2].

1.1.3 *Tipos de atmósferas*

La atmósfera se clasifica con base en criterios apropiados de caracterización de la siguiente manera: Rural, Urbana, Industrial y Marina, o también combinaciones entre ellas. ^[3,4]

1.2 **Recubrimientos**

Los recubrimientos ayudan a proteger los metales o aleaciones que se han logrado obtener por distintos procesos, presentan una gran variedad y usualmente se clasifican en orgánicos, inorgánicos y metálicos. Los recubrimientos orgánicos en algunos casos dan resistencia mecánica al metal, mejoran su estética y/o crean un efecto barrera cuando son impermeables y pueden ser pinturas, lacas, esmaltes, aceites, ceras y betunes; los recubrimientos inorgánicos proporcionan resistencia a la temperatura, resistencia mecánica y al agua o vapor y pueden ser porcelanizados, vitrificados o anodizados; los recubrimientos metálicos dependen de la naturaleza del par galvánico que hay entre ellos, es decir, si el recubrimiento es catódico o anódico, con respecto al metal base y actúan como una barrera física aislando al metal del medio.

1.2.1 *Recubrimientos metálicos*

Los recubrimientos metálicos se obtienen por diversas técnicas, entre ellas electrodeposición, chapeado, metalización por proyección, cementación, depósito químico o sin corriente y la inmersión en caliente. ^[5]

1.2.1.1 *La Electrodeposición* consiste en colocar la pieza a recubrir en el cátodo de una celda electrolítica, el baño electrolítico es una solución que contiene los iones del metal a depositar cuando se aplica una corriente a través de la celda, el ánodo de la celda puede ser del metal que se va a depositar o puede ser de un metal altamente conductor que sea inerte en dicho electrolito. ^[5]

1.2.1.2 *El Chapeado* radica en adherir un recubrimiento en forma de chapa al metal a proteger por medio de la presión de unos rodillos sobre una superficie plana. Las variables principales en este proceso son la temperatura y la presión de los rodillos. ^[5]

1.2.1.3 *La Metalización por proyección* estriba en aplicar un metal (de bajo punto de fusión) por encima de su punto de fusión al metal a proteger. Esta técnica es llevada a cabo por medio de un plasma térmico que brinda una fuente de calor controlable y no oxidante, para rociar el metal en forma de polvo que pueda ser fundido sin descomponerse con una pistola de metalización. ^[6]

1.2.1.4 *En la Inmersión en caliente* un metal líquido es aplicado a un metal base y puede hacerse de manera continua o por lotes. La formación de una capa aleada es una parte integrante del proceso, por eso la adhesión es en general muy fuerte. La desventaja del proceso es el control del espesor, el cual se vuelve difícil de controlar cuando se requieren espesores delgados. En esta categoría se puede incluir al acero galvanizado. ^[5]

1.2.2 *Recubrimientos Orgánicos*

Los recubrimientos orgánicos tienen el papel de aislar del medio ambiente al metal base. Puede ser un aislamiento eléctrico, resistir al calor y otorgar algo de resistencia a las altas temperaturas, siendo a su vez estable e inerte.

Los recubrimientos orgánicos más utilizados son: pinturas, lacas, plásticos y elastómeros. ^[5]

1.2.2.1 *Pinturas*. La pintura es una suspensión que, al aplicarse sobre una superficie, en forma de capas finas, por evaporación o por reacción se convierte en una capa más o menos impermeable que aísla al objeto recubierto del medio exterior. Las pinturas ejercen distintos tipos de protección sobre los objetos metálicos: (a) *Carácter aislante*. Cuando se limita al efecto barrera que ejerce debido a la impermeabilidad a la sustancias del medio que rodea la superficie pintada; (b) *Inhibidor*. Cuando algún componente de la pintura actúa formando una película de material que adsorbido físicamente o quimisorbido, dificulte el contacto metal - medio ambiente; (c) *Protección catódica*. Cuando algún componente de la pintura es electroquímicamente más activo que el metal protegido y se corroe más fácilmente en el medio ambiente protegiendo el metal base.^[6]

Un sistema de pintado bien escogido y aplicado correctamente protegerá al metal durante muchos años; los elementos que deciden esencialmente el éxito o fracaso del procedimiento son: la calidad de la *preparación de la superficie*, la elección del sistema de pintado adecuado según el medio ambiente y el correcto proceso de pintado. Frecuentemente se usan los pretratamientos (tratamientos de conversión química), con el fin de asegurar un buen anclaje del sistema de pintado.^[7]

1.2.2.2 *Lacas*. La diferencia entre pinturas y lacas consiste en que las pinturas contienen pigmentos, mientras que las lacas son soluciones orgánicas que pueden o no tener pigmento, las cuales ya han reaccionado previamente y se secan al evaporarse el disolvente, dejando al soluto en forma de una película superficial. Las lacas se pueden aplicar para una protección adicional de la superficie o para fines decorativos.^[5]

1.2.2.3 *Plásticos*. Los recubrimientos plásticos son aquellos que tienen naturaleza orgánica, pero que no se depositan por medio de un vehículo o disolvente. En esta categoría entran dos productos particulares: recubrimientos por laminados metal-plástico y recubrimientos de polímeros por descargas luminiscentes.^[5]

1.3 Preparación de la Superficie Metálica

Para producir un recubrimiento de alta calidad es de gran importancia la preparación de la superficie del metal base de acuerdo a los requerimientos del material dependiendo del uso que se le vaya a dar. Para ello se requiere de una preparación adecuada del metal, entre los procedimientos usuales para la preparación de la superficie se encuentran: limpieza, decapado y los tratamientos de conversión química.

1.3.1 Limpieza.

La presencia de grasa, aceite, productos de corrosión, polvo y otros materiales extraños afectan la adherencia, continuidad y en general la durabilidad de los recubrimientos. Para producir un recubrimiento de alta calidad es de gran importancia la preparación de la superficie del metal base.

Generalmente la preparación de superficies para recubrimientos se lleva a cabo por dos métodos: desengrasado y decapado. Ambos tienen como objetivo primero remover sustancias orgánicas como grasas y aceites, y el segundo, materiales inorgánicos tales como productos de corrosión, polvo o materiales minerales. ^[6]

1.3.1.1 *Desengrasado*. El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico. Según el tipo de tratamiento empleado existen tres básicamente: disolventes orgánicos, pirogenación y soluciones alcalinas. ^[6]

1.3.1.2 *Decapado*. Una vez eliminados los residuos grasos de la superficie de la pieza, se procede a la eliminación de los óxidos metálicos mediante el decapado. En casos especiales ambos procedimientos se realizan simultáneamente. El decapado puede efectuarse por tres procedimientos: el químico, electroquímico y el mecánico.

1.3.2 *Tratamientos de Conversión Química*

Los tratamientos de conversión química son una modificación de la superficie metálica formando una película de óxido; estos tratamientos proveen una barrera de aislamiento de baja solubilidad en el medio ambiente y tiene tres aplicaciones principales: estabilizar las películas de óxidos existentes frente a una posterior oxidación atmosférica, minimizar el manchado en atmósferas industriales o donde el aspecto sea importante como lo es el caso de aplicaciones decorativas e industriales – para el caso de este proyecto se requiere que el material utilizado no manche otras piezas en el sistema, para evitar cortos o disminución en la conductividad y además que se vean bien –, mejorar la adhesión de la pintura y lacas al suministrar rugosidad al metal^[8].

Estos tratamientos se pueden realizar de las siguientes maneras a) química: originada por el depósito de un metal o la formación de un óxido metálico que forma una película superficial estable, recubriendo al metal base a partir de una solución acuosa del metal a depositar; b) anódica o electroquímica: ésta se produce, cuando el óxido metálico se forma bajo condiciones controladas, de manera que la película formada sea adherente e impermeable, o puede conseguirse por un tratamiento posterior.^[5]

La composición, estructura y color de la película superficial que se forma depende de la formulación del tratamiento, el tipo aplicación del baño –puede ser por inmersión, spray, aplicación con brocha o aspersión–, el tiempo de inmersión, y el tipo de metal base que puede ser aluminio, cadmio, cobre, magnesio, plata, zinc y acero^[9, 10, 11].

Entre los tratamientos de conversión química más utilizados se encuentran el cromatizado, y el fosfatizado; el pavonado y tratamientos a base de tierras raras se han propuesto como tratamientos alternativos.

1.3.2.1 *Cromatizado*

El cromatizado consiste en la formación de una película mixta de metal-óxido de cromo, la cual se comporta de manera pasiva. La composición de la película es indeterminada, pero se aproxima a $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ o a la de $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4$ ^[5], y frecuentemente es amarilla y de diferentes tonos de anaranjado. La formación de una película de cromatos se inicia por la disolución de la capa superficial (metal u óxido), y para asegurarse de una disolución uniforme, la solución de cromatos contiene un anión activo de halogenuros o de sulfatos.

El proceso es adecuado para una serie de metales como aluminio, cobre, zinc, magnesio, y plata sobre los cuales se puede desarrollar una película de 0.1-0.001mm. de espesor, y puede o no complementar las películas pasivas existentes.^[5]

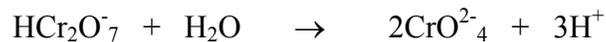
Los tratamientos de cromatos se pueden aplicar a piezas coladas de zinc para prevenir el empañado gris en atmósferas industriales y disminuir la formación del óxido voluminoso en atmósferas marinas.^[12] El cromatado se efectúa generalmente por inmersión en la solución de cromato y las composiciones de los baños contienen dos constituyentes básicos: cromo hexavalente y un ácido mineral.^[5]

El tratamiento mejor conocido es el proceso “Cronak”, basado en el dicromato de potasio (200 g/L de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 5-6 ml/L de H_2SO_4), las soluciones ácidas de este tipo se emplean en el intervalo de pH de 1 - 4, y a medida que aumenta el pH baja la velocidad de disolución del zinc y disminuye la velocidad del cromatado. La película formada por este baño es un cromato básico de cromo de fórmula general $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, con un espesor de aproximadamente $0.5\mu\text{m}$ y requiere de un tiempo de reposo de 12 a 24 horas.^[12]

El mecanismo de dicha reacción es^[12]:

a) El cobre se disuelve por el ácido dicrómico, aumentando así el pH cerca de la superficie: $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{HCr}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2$

b) La elevación del pH hace que se precipite algo de hidróxido, y el ion cromato se hace más estable: $\text{HCr}_2\text{O}_7^- + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{OH}^-$



c) Sobre la superficie metálica se forma una película de cromato de cromo básica:



1.3.2.2 Fosfatizado

Los tratamientos de fosfatos se emplean en especial como capa de fondo para la pintura, y por sí mismos se usan para la protección contra la corrosión. La mayor aplicación del fosfatado es a los sustratos de acero.

El tratamiento más simple de fosfatado emplea el ácido fosfórico diluido caliente, para superficies de hierro y acero, pudiendo ser precedido por un tratamiento previo con cromatos. Los primeros fosfatados se hacían con el fosfato de zinc, fosfato de manganeso y aceleradores de cobre o nitratos, reduciendo el tiempo de proceso de treinta a cinco minutos. Después de un tratamiento con fosfatos, hay que enjuagarlos para quitarles todos los fosfatos solubles; pero para evitar el ataque de la película, el agua de enjuague debe tener muy pocos cloruros y sulfatos (<250 ppm).^[5]

1.3.2.3 Pavonado

El hierro cuando se expone a la atmósfera produce óxidos estables y se recubre de una capa esponjosa de color rojizo ocre, de óxido férrico (Fe_2O_3), de nulo valor protector. No

obstante, cuando esta capa es de óxido ferroso-férrico (magnetita) aparece de color negro, muy impermeable a los reactivos gaseosos, opaca y adherente. En realidad en la oxidación a elevada temperatura del hierro en la atmósfera se forman tres capas de otros tantos óxidos del hierro.

Para que la oxidación genere con preferencia óxido ferroso-férrico (pavonado), óxido más protector, se deben aplicar procedimientos especiales.

Uno de los procedimientos más sencillos para producir el pavonado consiste en calentar las piezas de acero en un baño básico de sales fundidas oxidantes a la temperatura de 260-425°C. Algunas veces se emplea una mezcla de nitrato sódico y potásico para producir un recubrimiento de color azul. Las piezas de acero se sumergen unos minutos en sales fundidas y después se templan en agua. La capa de óxido es negra, oscilando su aspecto desde el opaco a lustroso, según el previo acabado superficial del acero.^[6]

1.4 Técnicas de Evaluación de Velocidades de Corrosión

La corrosión transcurre según un mecanismo electroquímico y consta al menos de dos reacciones parciales, una anódica de oxidación y otra catódica de reducción. A dichos procesos les corresponde una intensidad proporcional a la velocidad del fenómeno, lo cual hace posible estimar la velocidad de corrosión (usualmente expresada en milipulgadas por año –mpy-). midiendo magnitudes eléctricas.^[13]

1.4.1 *Curvas de polarización*

Las curvas de polarización ponen de manifiesto la tendencia a corroerse de un metal (intensidad de corriente de corrosión), es por ello que regularmente se utilizan en evaluaciones comparativas de diferentes materiales, para tomar como referencia dichos

datos y continuar de esta manera con la experimentación más adecuada de acuerdo a los resultados obtenidos en esta prueba.

Para obtener información que permita estimar la corriente de corrosión (I_{corr}), es preciso aplicar una alteración al sistema, que desplace el estado estacionario. Esto se logra polarizando (forzando) el desplazamiento del potencial del sistema en reposo. ^[13]

1.4.2 Resistencia a la polarización

La técnica de resistencia a la polarización (R_p) es usada para medir velocidades de corrosión instantáneas. La R_p es una técnica para medir la velocidad de corrosión que puede ser llevada a cabo de manera muy rápida. También se pueden conseguir a partir de ella excelentes correlaciones o comparaciones entre las velocidades de corrosión obtenidas por medio del método de pérdida de peso y R_p . Esta técnica para evaluar la velocidad de corrosión también es referida como una “polarización lineal” (figura 1.1).

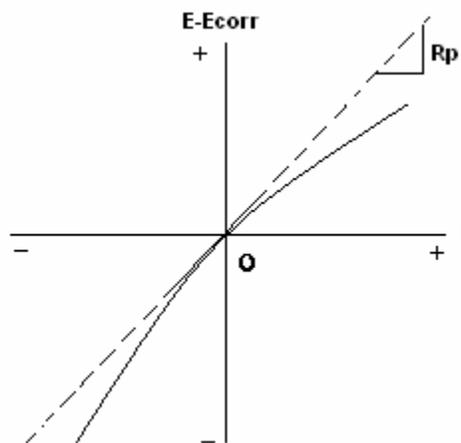


Figura 1.1 Polarización lineal

El método de resistencia a la polarización está basado en la solución algebraica de la aproximación de bajo campo para las ecuaciones de Wagner y Traud^[14] para las reacciones de oxidación y reducción.

$$E = a - b_c \log(i) \quad \text{catódica}$$

$$E = a + b_a \log(i) \quad \text{anódica}$$

La resistencia a la polarización se define como la pendiente de una gráfica de polarización lineal en las proximidades del potencial de corrosión (E_{corr}).

En el caso de una reacción sencilla controlada por transferencia de carga, la densidad de corriente (i_{corr}) está relacionada con la R_p por la ecuación de Stern-Geary^[15]

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$
$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i}$$

donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel de las reacciones anódica y catódica, respectivamente.

La determinación de R_p se lleva a cabo regularmente en las proximidades del E_{corr} ($\pm 10 - 30$ mV) a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s.

La medida de R_p experimental contiene contribuciones de distintas resistencias óhmicas, como la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia del electrolito.

Los factores que pueden influir en las medidas de R_p son:

La adsorción de hidrógeno atómico en la superficie del metal en corrosión y la absorción de H_2 en el seno del mismo en medio ácido, pueden provocar histéresis en las curvas de polarización afectando los valores de R_p ; adsorción de los productos formados en el proceso de la disolución anódica; presencia de inhibidores, etc.

Las ventajas que tiene este método de evaluación de velocidades de corrosión son:

Proporciona la velocidad de corrosión instantánea, es un método rápido, es un ensayo no destructivo, debido a la aplicación de bajos potenciales (± 30 mV) que alteran poco el

sistema, no se requiere de personal altamente especializado ni requiere instrumentación muy sofisticada por ello es una técnica económica.

Las limitaciones que presenta son:

No discierne las contribuciones resistivas de cada elemento del sistema electroquímico; solo se puede emplear para sistemas controlados por transferencia de carga; no se aprecian caídas óhmicas, debido a que no se puede distinguir a qué corresponden las variaciones en las gráficas obtenidas con esta técnica (depende del sistema electroquímico).^[13,16,17]

1.4.3 *Espectroscopia de impedancia electroquímica*

Para medir la velocidad de corrosión por métodos de corriente directa usualmente se involucra la aplicación de pequeñas señales de corriente directa (CD), ya sea voltaje o corriente con la finalidad de alterar la superficie metálica y así obtener una respuesta de voltaje o corriente, según sea el caso, a fin de obtener una medida de la velocidad de corrosión.

La espectroscopia de impedancia electroquímica o simplemente impedancia electroquímica (EIE o EIS por sus siglas en inglés), es un método de bajo campo que usa una señal sinusoidal de pequeña amplitud, que no representa una perturbación significativa del material en el que se harán las mediciones. Para llevar a cabo una medición de EIS puede emplearse un voltaje AC con potenciales en un intervalo de 10 a 30mV, un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 0.01 Hz y se mide la corriente resultante.

Cuando se usan métodos de corriente directa (CD) como la polarización lineal, es generalmente para obtener valores de resistencias totales de un sistema electroquímico, es decir, la resistencia a la polarización (R_p). Cuando se usa una señal de AC sobre un sistema sencillo de corrosión, la respuesta es un poco más compleja que la de un simple resistor. Así este método es capaz de discernir cada una de las contribuciones resistivas del

sistema. De esta forma aparece, un elemento capacitivo C_{dl} (doble capa) que es debido a la separación de cargas entre el electrolito y la superficie metálica, y que está presente en todos los sistemas electroquímicos, además existe una resistencia que es debida a la solución (R_s), que también estará presente de manera constante.

La combinación de estos tres componentes conforman un circuito eléctrico equivalente sencillo, que puede representar de manera análoga un sistema real de corrosión, los cuales pueden simular la misma respuesta que el sistema metal/electrolito (figura 1.2), conocido como circuito de Randles^[13].

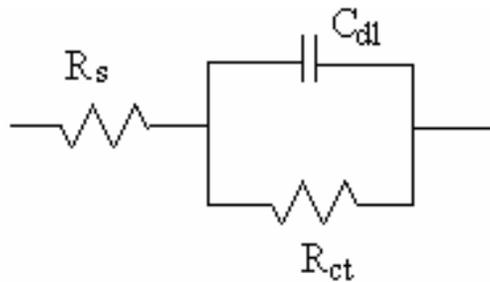


Figura 1.2 Circuito equivalente de Randles

La tabla 1.1 muestra las distintas componentes eléctricas y su dependencia de la frecuencia (f), para sistemas en los cuales se tienen recubrimientos, estos muestran comportamientos capacitivos que normalmente pueden ser observados a altas frecuencias (10^3 - 10^5 Hz), mientras que si el metal se expone a un electrolito a través de los defectos presentes en el recubrimiento, la corrosión del metal inicia y se presenta una respuesta que puede ser observada a bajas frecuencias (10^{-3} - 10^1 Hz).

Tabla 1.1 Relaciones funcionales para cada componente eléctrico

Componente	Corriente vs Voltaje	Reactancia
Resistor	$E = IR$	$\chi_R = R$
Inductor	$E = L \frac{dI}{dt}$	$\chi_L = 2\pi fL$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$\chi_C = \frac{1}{2\pi fC}$

La impedancia $Z(\omega)$ puede ser vista operacionalmente como una resistencia dependiente de la frecuencia, de la misma manera que una resistencia óhmica es definida como una relación potencial/corriente. Sin embargo en el caso de la impedancia, se considera a un potencial $E(\omega)$ y una corriente $I(\omega)$ dependientes de la frecuencia:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)}$$

De esta manera la impedancia es una generalización del concepto de resistencia, cuyo caso particular es la relación entre potencial y corriente directos ($\omega \rightarrow 0$). Dado que usualmente se trabaja con funciones periódicas de $E(\omega)$ e $I(\omega)$ tales como seno y coseno, estos pueden ser considerados como vectores. Por lo tanto la impedancia, el cociente de estas funciones, es también un vector y puede expresarse tanto en coordenadas cartesianas como en polares. En el primer caso la impedancia se expresa utilizando la nomenclatura de los números complejos como:

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$$

Donde Z' y Z'' son respectivamente la componente real y la componente imaginaria de la impedancia y “j” es el número imaginario.

Un diagrama múltiple tiene la ventaja de presentar un panorama global del comportamiento de la impedancia y de resaltar el proceso predominante. Sin embargo, presenta la desventaja de no incluir explícitamente la dependencia con la frecuencia, y de ocultar a simple vista los procesos no predominantes en la impedancia.

Las representaciones gráficas de los datos de impedancia más usadas se basan en estas definiciones. El diagrama de Nyquist (figura 1.3), diagrama de Argand o diagrama complejo es una representación de la componente imaginaria vs la componente real. El diagrama de Bode (figura 1.4) es la representación del módulo y el ángulo con la frecuencia, además de que los procesos que contribuyen en poco a la impedancia también pueden ser discernibles.

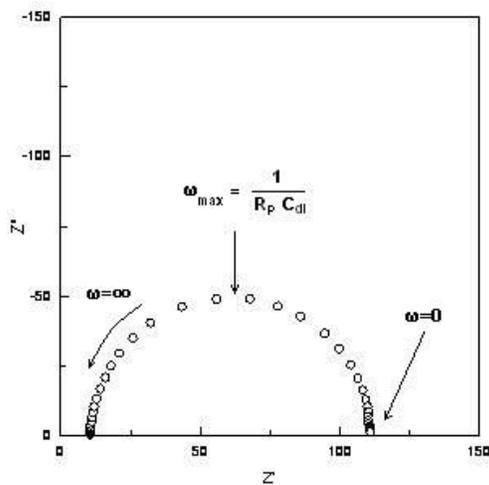


Figura 1.3. Diagrama de Nyquist para un sistema de corrosión simple.

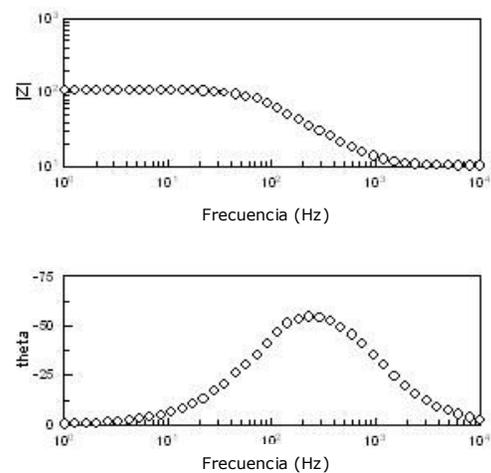


Figura 1.4. Diagrama de Bode en el cual se muestra el ángulo de fase y Z como una función de la frecuencia

Las ventajas que tiene este método de evaluación de velocidades de corrosión son:

Proporciona información mecanística, revela el número y tipo de procesos parciales, no perturba el sistema (sobre todo a frecuencias altas), es recomendable su uso en sistemas altamente resistivos (para concreto y pintura), también es útil en corrosión localizada.

Las limitaciones que presenta son:

Dificultad para interpretar los resultados y alto costo de la instrumentación. ^[13,16]

CAPÍTULO 2

Técnica Experimental

TÉCNICA EXPERIMENTAL

2. Técnica Experimental

El material sobre el cual se realizó el tratamientos de conversión (cromatizado) fue un cobre utilizado en conexiones de equipo eléctrico y bronce utilizado como contactor en vagones del metro con la composición química mostrada en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Composición química para cobre y bronce

Para el Fe, Cu y Sn la composición esta dada en porcentaje en volumen y para los demás elementos en ppm

Material / Elemento	Fe	Pb	Zn	Sn	Cu
Cobre	0,001	1,6	1,5	0,0	99,99
Bronce	0,005	7,3	0,4	10,84	89,15

Se realizaron curvas de potencial contra los diferentes tiempos de cromatizado evaluadas en una solución de sulfato de sodio, para la determinación del tiempo de inmersión óptimo en la solución cromatante, así como una evaluación por medio de resistencia a la polarización e impedancia electroquímica (R_p e EIS), además se evaluó la adherencia para la caracterización del comportamiento del cobre y bronce. Por último se realizó la evaluación en diferentes atmósferas: en una atmósfera urbana de alta humedad y en una atmósfera urbana de alta humedad con la adición de contaminantes.

Selección de materiales

Se seleccionaron con base en su empleo en conexiones eléctricas, el cobre en equipos eléctricos y el bronce en conexiones eléctricas en vagones del metro.

Preparación de placas

Se cortaron con una cizalla en piezas de 2 x 2 x 0.1 cm., 4 x 4 x 0.1 cm. se lavaron en su totalidad con agua y detergente comercial, y se desengrasaron con acetona. Se dejaron secar en una superficie limpia en el laboratorio.

2.1 Cromatizado

Diversos autores han publicado información sobre los tratamientos de cromatizado, sin embargo, la información más completa en el uso de soluciones cromatantes ha sido presentada por Burns^[18], en ese trabajo se presenta una tabla (Anexo 2) en la que muestra los diferentes comportamientos de dichas soluciones cuando son aplicados a diferentes metales base y distintos rangos de temperatura y tiempo. Con base en estos resultados, además de estudios previos con acero galvanizado y galvalume^[19], se decidió trabajar en un intervalo de tiempos de inmersión de 0 a 60 segundos para optimizar el proceso de cromatizado con el método Cronak en cobre, con el proceso optimizado para el cobre se redujo el intervalo para el bronce y en éste se realizaron las pruebas en un intervalo de tiempos de inmersión de 0 a 30 segundos.

2.1.1 *Preparación de la solución*

Se preparó una solución según el proceso Cronak con una composición de 200 g/L de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ - grado analítico-) y 5 mL/L de ácido sulfúrico (H_2SO_4 – 95.97%) aforando con agua destilada, todo esto a temperatura ambiente*.

* Los residuos de cromo en la FQ se almacenan y etiquetan de acuerdo al reglamento de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LEGEEPA) para su manejo adecuado y posterior disposición final por una empresa autorizada.

2.1.2 *Tiempo de inmersión en la solución*

Se utilizó la solución Cronak para cromatar las placas de cobre y bronce a diferentes tiempos de inmersión (0, 10, 30 y 60 segundos); se dejaron secar las placas durante veinticuatro horas. Ambos procesos se realizaron a temperatura ambiente.

2.1.3 Pintado de placas

Se pintaron placas de 4 x 4 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química con un barniz de poliuretano transparente *Polyform de la serie 11000* (Hoja técnica –Anexo 1-).

La aplicación de la pintura se realizó con un dosificador de recubrimiento *BYK Gardner serie AG-300*, aplicando un espesor de película húmeda de 100 micras, para después del proceso de secado de 46 horas de la película de barniz a temperatura ambiente obtener un espesor de película seca de 45 ± 5 micras el cual se determinó con un medidor de espesores *Elcometer 345*.

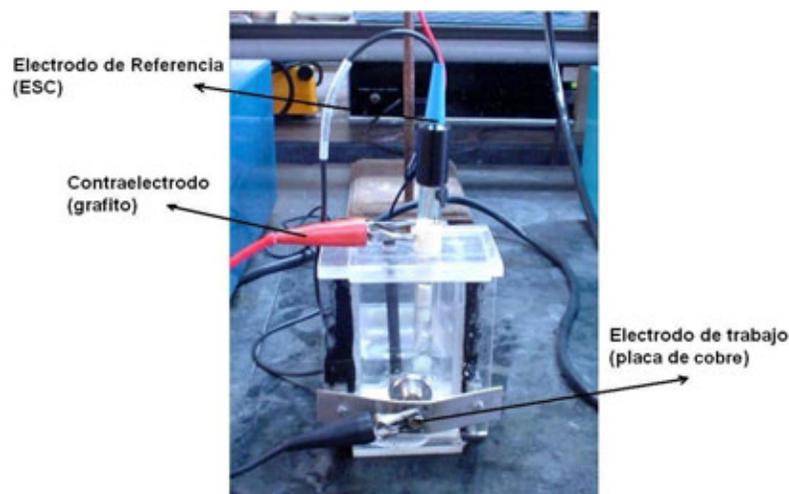
2.2 Evaluación electroquímica

Se les determinó el potencial de corrosión a placas de 2 x 2 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4 0.1 M), mediante una celda de 3 electrodos tipo ventana con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar de grafito teniendo un área efectiva de exposición de 0.785 cm^2 . este arreglo se muestra en la figura 2.1, además se realizaron las curvas de potencial contra los diferentes tiempo de cromatizado, Resistencia a la polarización e Impedancia Electroquímica después del tratamiento de conversión química. Todas estas pruebas se realizaron por triplicado (con un potenciostato GillAC que tiene una impedancia interna mayor a 10^{12} Omhs), y se analizó el promedio de ellas.

2.2.1 Potencial a circuito abierto (PCA)

Esta prueba se realizó en placas de 2 x 2 x 0.1 cm. con un potenciostato GillAC a los diferentes tiempos de inmersión en la solución Cronak. La variación del potencial del sistema a través del tiempo (placa de cobre o bronce y solución Cronak), se registró con el

fin de establecer el momento en el cual se alcanza la estabilidad y determinar con base en esto, cuál es el tiempo óptimo de inmersión en la solución Cronak para los metales en estudio.



Fotografía 2.1 Sistema de 3 electrodos para las pruebas electroquímicas

2.2.2 Resistencia a la Polarización

Esta técnica se realizó en placas de 2 x 2 x 0.1 cm. con un potenciostato GillAC, de acuerdo a la norma ASTM G-102^[20]. El arreglo del sistema para esta prueba es el mismo que el mostrado anteriormente en la fotografía III.1. Antes de llevar a cabo la polarización, el potencial del sistema se registra a intervalos de 30 segundos hasta alcanzar la estabilidad (E_{reposo}) en el medio agresivo (Na_2SO_4 0.1 M), una vez obtenido el potencial de reposo, se aplica un sobrepotencial de ± 30 mV con respecto al E_{reposo} primero en sentido catódico y después en sentido anódico, se registra la salida de corriente después de 15 a 20 segundos, tiempo en el cual el sistema se estabiliza nuevamente, el área total de la placa de cobre en contacto con la solución fue de 0.785 cm^2 .

El valor de Rp fue calculado de la siguiente manera:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{mV}{\frac{mA}{cm^2}} = \frac{mV * cm^2}{mA} = \Omega * cm^2$$

2.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Esta técnica se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM G-3^[21] en placas de 2 x 2 x 0.1 cm., utilizando el mismo arreglo mostrado anteriormente en el inciso II.2.1, la prueba se realizó con la ayuda de un instrumento capaz de generar polarizaciones a altas y bajas frecuencias (GillAC) al cual está acoplado un programa de cómputo que permite el manejo de la información. El arreglo del sistema es similar al utilizado en Rp.

Las condiciones de esta prueba fueron un intervalo de frecuencias de 10 kHz a 0.01Hz, es decir seis décadas de frecuencia; una amplitud de potencial de 10 mV; y 10 puntos por década de frecuencia. El tratamiento de los datos obtenidos se realizó mediante el programa ZVIEW.

2.3 Exposición a diferentes atmósferas

Exposición en atmósfera de alta humedad. Las placas de cobre de 2 x 2 x 0.1 cm después del tratamiento de conversión química se colocaron en un desecador con una humedad relativa (HR) de 93% y 22°C de acuerdo a la norma ASTM E-104^[22]. La evaluación de las

placas se realizó basándose en la norma ASTM D 610^[23], la cual es un estándar visual que permite la evaluación del grado de oxidación en porcentaje.

Exposición en atmósfera de alta humedad y contaminantes. Esta exposición se realizó para evaluar la sensibilidad del cobre a sufrir corrosión en un ambiente con sulfuros, ya que este material es susceptible a formar óxidos negros que son poco protectores en ambientes con sulfuros tales como los ambientes industriales y ambientes cerrados como las oficinas en las que el cobre es empleado en los equipos de uso cotidiano (computadoras, calculadoras y gran parte del equipo eléctrico). Las placas de cobre de 2 x 2 x 0.1 cm con y cromatizado al tiempo óptimo (0 y 30 segundos de inmersión en solución Cronak) se contaminaron por inmersión en una solución de sulfuro de sodio (Na₂S) 0.1% wt. durante 60 segundos, de acuerdo a la norma ASTM D-2803-03^[24] y se colocaron en un desecador con una humedad relativa (HR) de 93% y 22°C de acuerdo a la norma ASTM E-104^[22]. La evaluación de las placas se realizó basándose en la norma ASTM D-610^[23] de oxidación.

2.4 Adherencia

A placas de cobre de 10 x 7.5 x 0.1 cm. después del tratamiento de conversión química y aplicación de una capa de barniz transparente se les realizaron pruebas de adherencia: mecánica (“Pull-Off”) y a piezas de bronce estañado se les realizaron pruebas de adherencia química (N-metil-pirrolidona).

2.4.1 “Pull-Off” (Ensayo de tracción)

Esta prueba de adherencia se realizó con placas de cobre de 10 x 7.5 x 0.1 cm., previo tratamiento de conversión a los diferentes tiempos de inmersión y aplicación de barniz, con

un probador de adherencia portátil *Elcometer 106* de acuerdo a la norma ASTM D-4541^[25] de la siguiente manera:

Se seleccionó un área plana de la placa, la cual se limpió con un poco de acetona para garantizar que dicha área esté libre de grasa o cualquier otra sustancia, además se realizó una abrasión con lija número 400 para propiciar una mejor adherencia con la pieza metálica por adherir (“dolly” –pieza metálica de área conocida-) a la cual se le realizó el mismo procedimiento. Se aplicó una gota de adhesivo instantáneo marca *Top* a la “dolly”, se esparció por toda la superficie, se ejerció presión durante un minuto para adherir a la placa metálica y se dejó secar durante 24 horas.

Después de dejar secar el adhesivo se cortó el área delimitada por la “dolly” y se colocó el medidor de adherencia, la fuerza se aplica en forma vertical, a una velocidad no mayor a 1 N/mm² (MPa) ó 150 lb/in² por segundo, el tiempo de la prueba no deberá de exceder los 100 segundos.

Cuando se presentó la falla del recubrimiento (desprendimiento), se registró el valor de la fuerza aplicada y se reporta el porcentaje de área desprendida del sustrato, en el caso de no se hubiese desprendido en su totalidad el área delimitada por la “dolly”, se podría extrapolar el valor de la fuerza aplicada para un 100% de área desprendida.

2.4.2 N-metil-pirrolidona

Esta prueba de adherencia se realizó a piezas de bronce, previo tratamiento de conversión y aplicación de barniz, de acuerdo a la propuesta de Van Ooij^[26] con N-metil-pirrolidona de la siguiente manera:

Se limpió la pieza para garantizar que el área esté libre de grasa o cualquier otra sustancia con un poco de acetona.

Se introdujo la placa en un recipiente con N-metil-pirrolidona a 70°C.

Cuando se presentó la falla del recubrimiento (desprendimiento), se registró el tiempo en el que se produjo y se reportó. Esta magnitud está relacionada con la adherencia y se conoce como tiempo de retención.

2.5. Inspección visual y análisis químico

Después de ser sometidas al cromatizado, se analizó la superficie de las placas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un equipo JEOL JSM-35C adaptado a un espectrómetro de Rayos-X de energía dispersa, para determinar las características morfológicas de la película protectora formada debido al tratamiento, así como el respectivo análisis químico para conocer los elementos y sus porcentajes presentes en diferentes zonas del sustrato metálico (técnica –Anexo 3–).

Para determinar los óxidos presentes en la superficie metálica después del cromatizado se realizó un análisis de difracción de Rayos-X en un difractómetro .

2.6. Determinación de conductividad

A piezas de alambre de cobre de 2 cm. y trozos de bronce con y sin tratamiento de conversión química colocados en una resina poliéster activada ^[28] (hoja técnica de la resina –Anexo 4–) se les midió la resistividad por el método de los cuatro puntos de Wenner de acuerdo a la norma ASTM G-57 95a^[27] con un Resistómetro Nilsson 400 para determinar con ello la conductividad en el material utilizado. Posteriormente se midió la resistividad con un Óhmetro 1701B de Electro Scientific Industries.

CAPÍTULO 3

Resultados y Análisis

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3. Resultados y Análisis

3.1 Cromatizado

3.1.1 Tiempo de Inmersión en la Solución

Se trabajó en un intervalo de tiempos de inmersión de 0 a 60 segundos para optimizar el proceso de cromatizado con el método Cronak en cobre, con el proceso optimizado para el cobre se redujo el intervalo para el bronce y en éste se realizaron las pruebas en un intervalo de tiempos de inmersión de 0 a 30 segundos.

3.2 Evaluación Electroquímica

3.2.1 Potencial a Circuito abierto

Se determinó el potencial de corrosión para optimizar el tiempo de inmersión en la solución cromatante; el potencial de corrosión da una relación de las reacciones óxido-reducción entre el metal y el electrolito y en este caso se obtuvo un potencial más negativo en las piezas que tienen tratamiento de conversión química debido a que al aplicar el cromatizado la capa formada protege al metal base y polariza el potencial de corrosión. Estas pruebas se realizaron primero para cobre en soluciones de sulfato de sodio (Na_2SO_4) a diferentes concentraciones (0.05, 0.1 y 0.5M) para simular una atmósfera de la categoría C3 de corrosividad atmosférica dada en el manual MICAT^[10] para la ciudad de México, en particular atmósfera de oficinas y del metro con presencia de sulfuros, posteriormente para el bronce se realizaron en la concentración 0.1M, puesto que es la concentración en la que se obtienen potenciales menores con una concentración baja de sulfato de sodio (Na_2SO_4).

Las figuras 3.1 y 3.2 muestran las gráficas de potencial de corrosión vs los diferentes tiempos de cromatizado (ó gráficas de potencial a circuito abierto –PCA– ó por sus siglas en inglés –OCP–) para muestras de cobre y bronce evaluadas en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) al 0.05, 0.1 y 0.5 M para cobre y de 0.1M para el bronce, estas pruebas se realizaron por triplicado y se discute y analiza el promedio de ellas. En ambas figuras se puede observar que el potencial de corrosión se desplaza en sentido positivo cuando se incrementa el tiempo de inmersión del tratamiento de conversión química y tiene un valor de potencial de corrosión máximo a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante. En el caso del cobre se obtuvieron valores de potencial de corrosión de -12, -20 y -22mV a las diferentes concentraciones de sulfato de sodio (0.05, 0.1 y 0.5 M respectivamente), para el bronce se obtuvo un valor de potencial de corrosión máximo de -101mV.

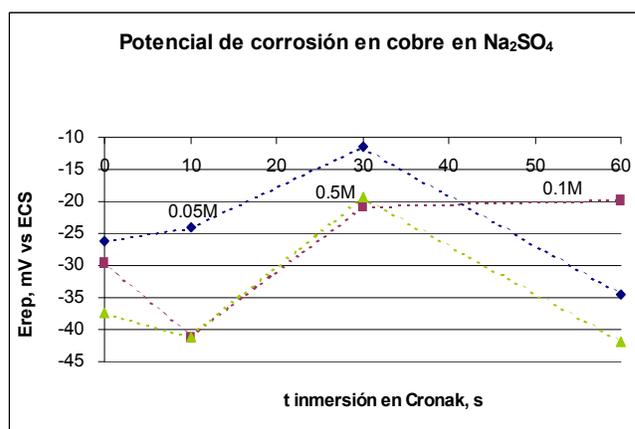


Figura 3.1 Curva de potencial de corrosión vs tiempo de cromatizado en cobre.

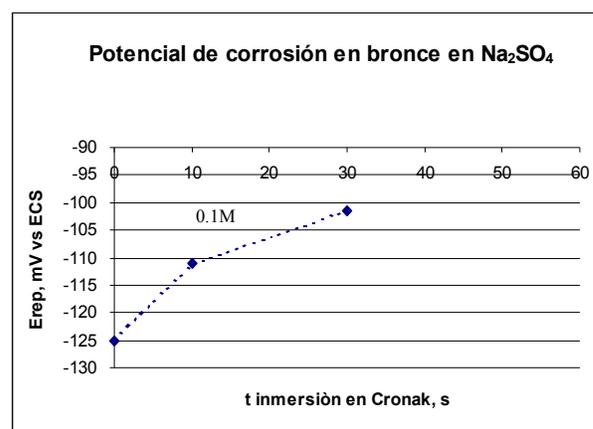


Figura 3.2 Curva de potencial de corrosión vs tiempo de cromatizado en bronce.

El potencial de corrosión tiene su mayor valor (es menos negativo) con un tiempo de inmersión de 30 segundos para ambos materiales (cobre y bronce). Este parámetro proporciona información acerca de la agresividad del electrolito hacia las muestras utilizadas y junto con la prueba de resistencia a la polarización resulta útil para determinar el comportamiento de la velocidad de corrosión.

3.2.2 Resistencia a la Polarización

Para optimizar el tiempo de inmersión en la solución cromatante se determinó la resistencia a la polarización en cobre y bronce con diferentes tiempos de cromatizado (0, 10, 30 y 60 segundos), estas pruebas se realizaron por triplicado, se discute y analiza el promedio de ellas; la resistencia a la polarización es inversamente proporcional al valor de la velocidad de corrosión por lo que obtener valores mayores de R_p en el tiempo óptimo de cromatizado en la evaluación es favorable. En el caso de la evaluación de cobre y bronce, se obtuvo que el cobre presentó mayores valores que el bronce en las mediciones de R_p ; también el tratamiento de conversión química favoreció la disminución en la velocidad de corrosión y esto se ve aun más a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante esto se obtuvo también en estudios previos con acero galvanizado y galvalume^[19].

Las figuras 3.3 y 3.4 muestran las gráficas de resistencia a la polarización vs tiempo de cromatizado, analizados en una solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) 0.05, 0.1 y 0.5M para el cobre y 0.1M para el bronce. En estas curvas se puede observar que la resistencia aumenta hasta un valor máximo y luego disminuye; el tiempo de cromatizado al cual se obtuvieron los valores más altos de R_p para ambos metales es a 30 segundos que fue de $20,958 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y de $17,826 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para el cobre y bronce, respectivamente, los valores que presenta el cobre son superiores a los del bronce.

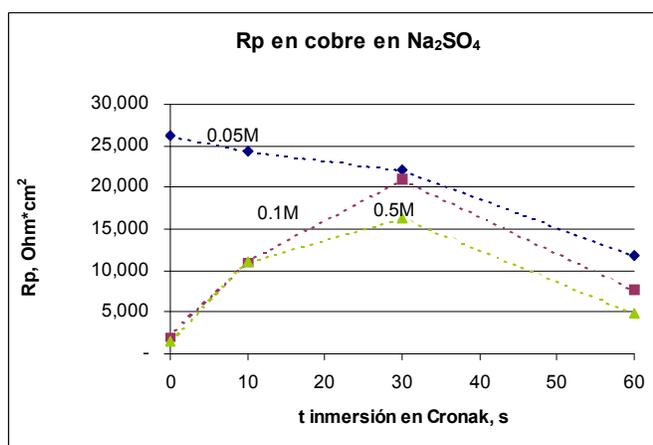


Figura 3.3 Curva de R_p vs tiempo de cromatizado para cobre.

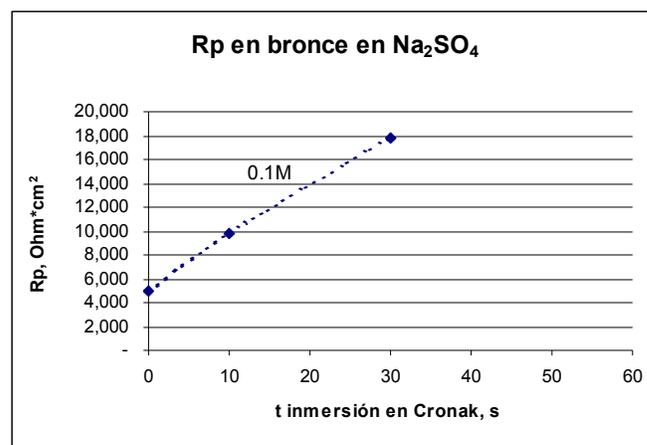


Figura 3.4 Curva de R_p vs tiempo de cromatizado para bronce.

La resistencia a la polarización tiene su mayor valor con un tiempo de inmersión de 30 segundos en ambos metales (cobre y bronce) evaluados en sulfato de sodio 0.1M. En esta prueba el cobre resiste más a la corrosión que el bronce y a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante se obtiene una mayor protección contra la corrosión tanto en cobre como en bronce. Con estas pruebas también se determinó que la concentración óptima de la solución de sulfato de sodio (Na_2SO_4) para este estudio es la de 0.1M puesto que es en esta concentración en la que se obtiene una mayor sensibilidad sin requerir de una cantidad mayor de reactivos.

La disminución en la resistencia a la polarización a los 60 segundos de inmersión en la solución cromatante puede deberse a que el tratamiento de conversión no forma una película (esto se explica en el análisis visual y el análisis químico), lo cual hace que la superficie metálica se convierta en ánodo y la superficie tratada en cátodo; con ello se tiene una superficie propensa a la corrosión localizada.

3.2.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión en las piezas de cobre y bronce se realizaron pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, estas pruebas de impedancia se realizaron con una solución de sulfato de sodio 0.1M para muestras de cobre y bronce a los diferentes tiempos de inmersión en la solución cromatante, estas pruebas se realizaron por triplicado, se discute y analiza el promedio de ellas. En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran dichas gráficas.

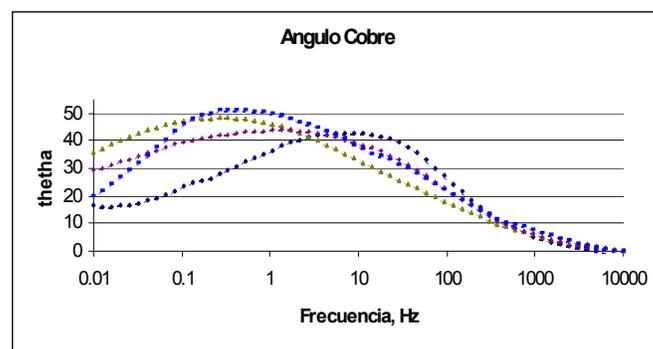
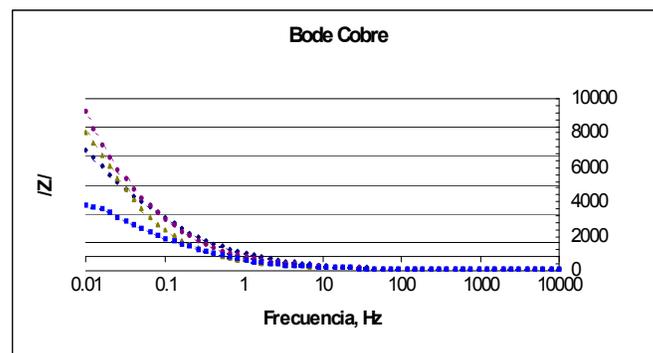
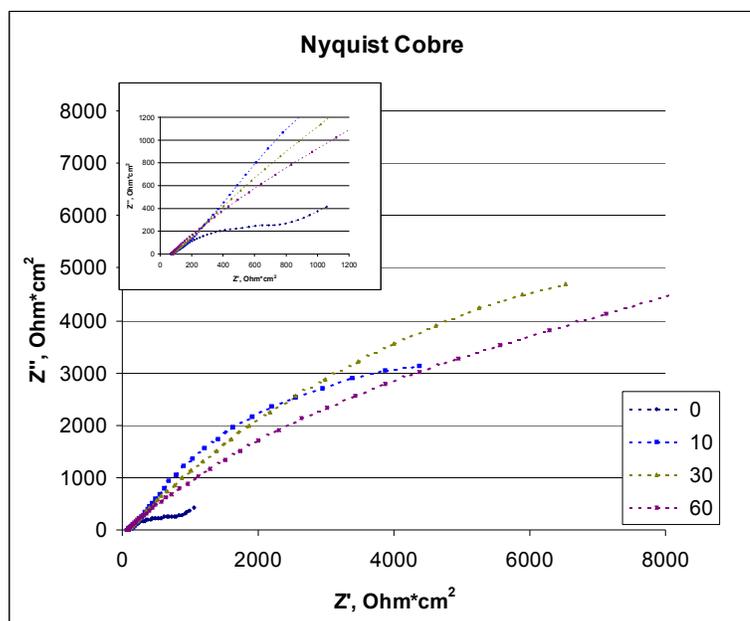


Figura 3.5. Gráfica de impedancia de cobre a diferentes tiempos de cromatizado 0, 10, 30 y 60s.

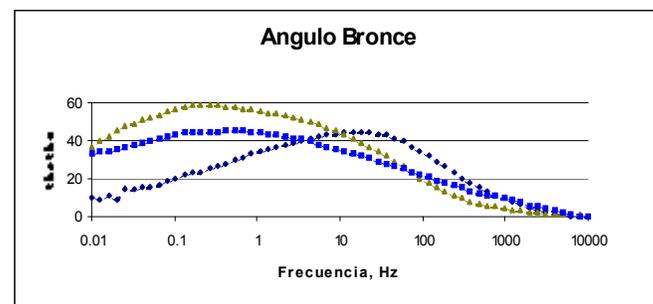
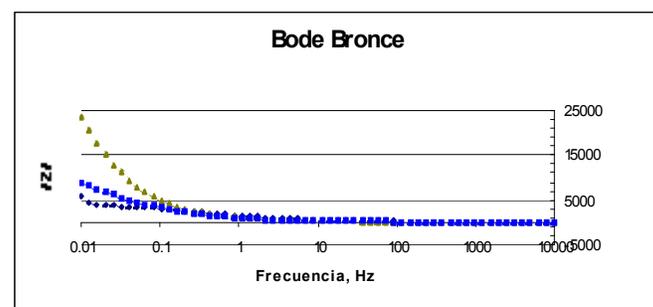
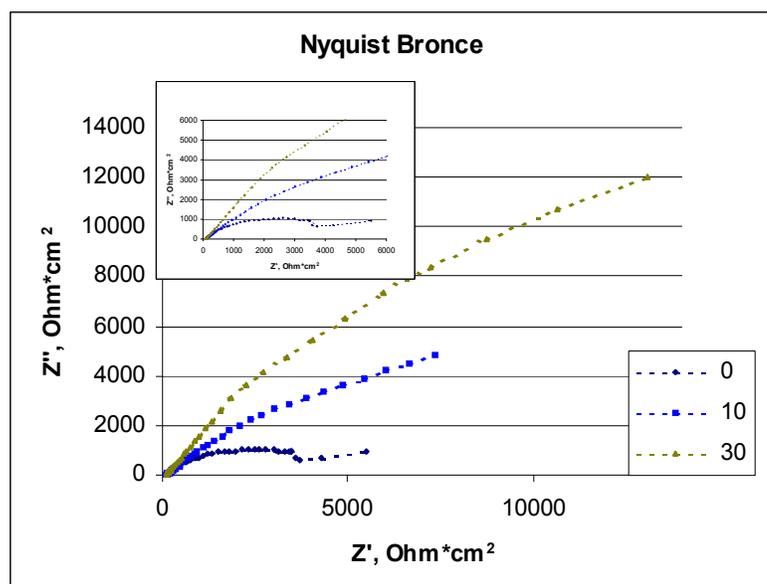


Figura 3.6. Gráfica de impedancia de bronce a diferentes tiempos de cromatizado 0, 10 y 30s.

En esta prueba se aprecia en el comportamiento de la impedancia total del sistema que nuevamente a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante la impedancia es mayor y por ello se obtiene una mejor protección contra la corrosión, dicha protección es mayor para el bronce que para el cobre. Esto se aprecia más fácilmente en las gráficas de $R_p z$ (calculadas a partir de las gráficas de impedancia) vs tiempo de inmersión en la solución cromatante figuras 3.7 y 3.8 donde también se observa que la protección contra la corrosión es más de dos veces mayor en bronce que en cobre.

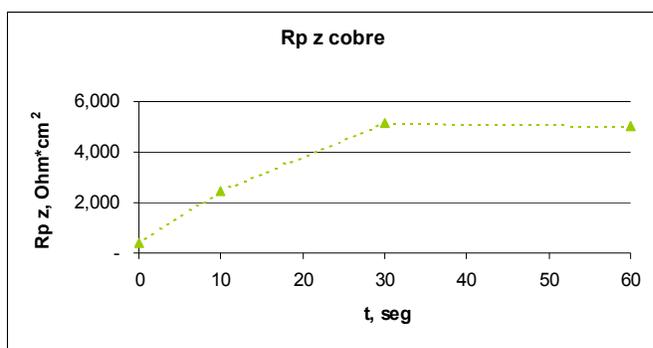


Figura 3.7 Curva de R_p vs tiempo de inmersión para Cobre.

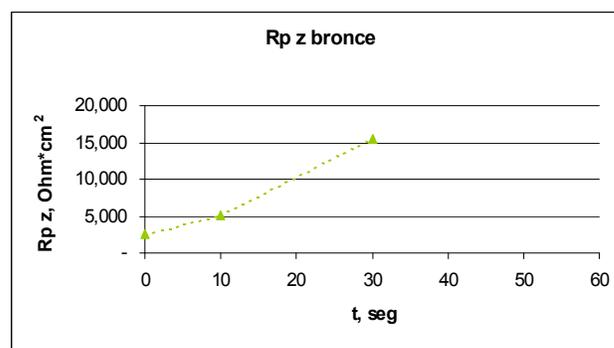


Figura 3.8 Curva de R_p vs tiempo de inmersión para Bronce.

En las figuras 3.9, 3.10, 3.11 y 3.12 se realiza un comparativo de la R_p determinada electroquímicamente (por corriente directa) y la $R_p z$ determinada por extrapolación a partir de las gráficas de impedancia de Nyquist, empleando el circuito R(RC) para Randles^[13]; en estas dos determinaciones se obtuvieron resultados inversos; valores similares en el caso del bronce y diferentes en el cobre, esto puede deberse a que en la extrapolación se obtiene una aproximación y no el valor real de la prueba; sin embargo para este estudio se toman en cuenta los valores de $R_p z$ debido a que al ser el bronce una aleación se espera que tenga mejores propiedades anticorrosivas que el metal puro; aunque las aleaciones mejoran algunas de las propiedades del metal puro, otras propiedades se pueden ver disminuidas.

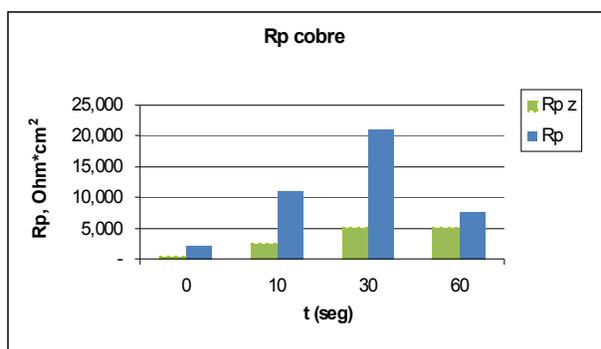


Figura 3.9 Gráfica comparativa de Rp y Rp z vs tiempo de inmersión para Cobre.

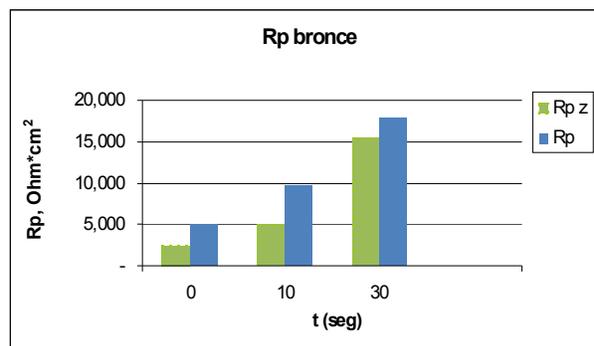


Figura 3.10 Gráfica comparativa de Rp y Rp z vs tiempo de inmersión para Bronce

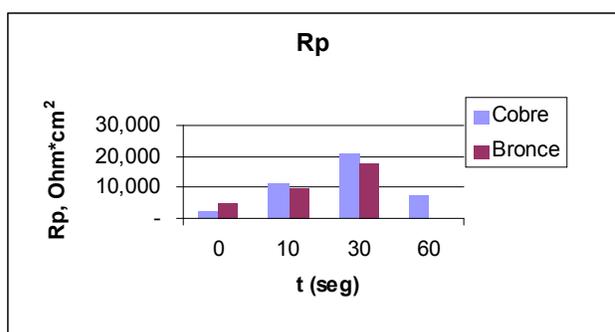


Figura 3.11 Gráfica comparativa de Rp vs tiempo de inmersión para cobre y bronce.

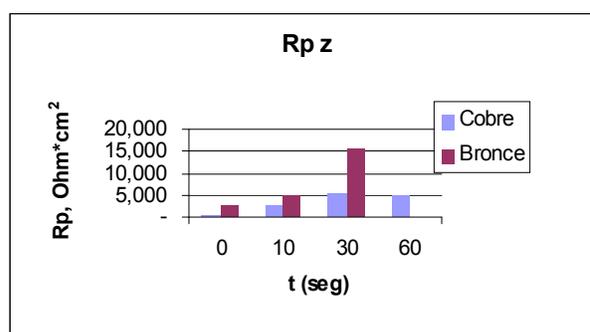


Figura 3.12 Gráfica comparativa de Rp z vs tiempo de inmersión para cobre y bronce.

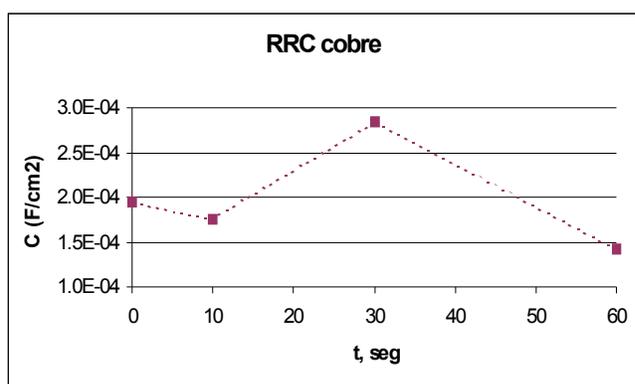


Figura 3.13 Gráfica de Capacitancia vs tiempo de inmersión para Cobre.

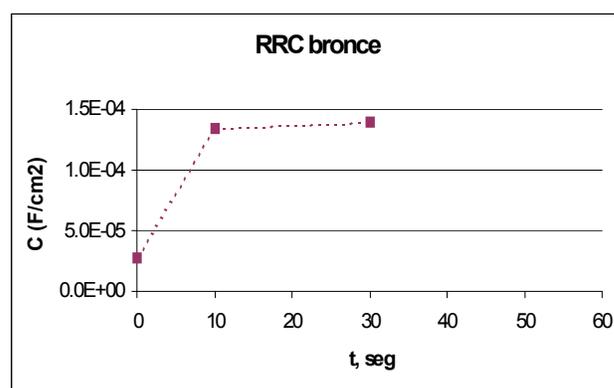


Figura 3.14 Gráfica de Capacitancia vs tiempo de inmersión para Bronce

En las figuras 3.13 y 3.14 se aprecia que la capacitancia correspondiente a la doble capa modificada (dc), en ambos metales es menor cuando no están cromatizadas las muestras 1.94×10^{-4} y 2.8×10^{-5} F/cm² para cobre y bronce respectivamente; y mayor cuando las placas están cromatizadas 2.85×10^{-4} y 1.4×10^{-4} F/cm² para cobre y bronce respectivamente; además el mayor valor se da a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante y queda confirmado que es el tiempo de inmersión óptimo. Se dice que es una doble capa modificada, debido a que se espera que sea una constante correspondiente al recubrimiento, pero, como el recubrimiento no cubre completamente la superficie del material como se ve en el análisis visual, no se llegan a presentar valores de capacitancia correspondientes a recubrimientos aislantes.

3.3 Exposición a diferentes atmósferas

El exponer las probetas a diferentes atmósferas proporciona información representativa ya que es la forma en la que se exponen los materiales a la corrosión en la industria. En el caso de la evaluación de cobre se esperaba que el tratamiento de conversión química mejore la resistencia a la corrosión y esto se vea aun más a los 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, tal como se pudo observar en las pruebas electroquímicas.

3.3.1 Corrosión en atmósfera de alta humedad

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química y la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante se realizó la exposición en atmósfera de alta humedad simulada en el laboratorio; dichos resultados se muestran en la tabla 3.1 y sus respectivas fotografías en la figura 3.15 antes de la exposición a la alta humedad y en la figura 3.16 después de dicho tratamiento.



Figura 3.15. Fotografías de Cobre con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Antes de la exposición a una atmósfera de alta humedad.

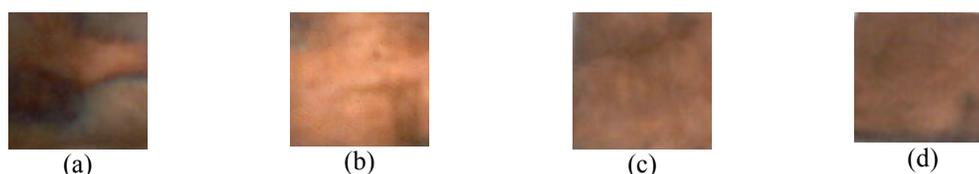


Figura 3.16. Fotografías de Cobre con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y (d) 60s. Después de seis meses de exposición a atmósfera de alta humedad.

Tabla 3.1 Exposición en atmósfera de alta humedad de cobre después del tratamiento cromatizante. Se reporta el grado de corrosión en porcentaje de acuerdo a la norma D610.

Muestra		Cobre			
Tiempo de inmersión (s)		0	10	30	60
A 0 meses de exposición	Grado de Corrosión	0	0	0	0
A 1 meses de exposición		3	1	0	1
A 3 meses de exposición		16	3	1	3
A 6 meses de exposición		>50	16	10	16

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química incrementa la resistencia a las condiciones de atmósfera de alta humedad simulada en laboratorio para cobre, además el mejor comportamiento se obtiene cuando la pieza fue inmersa en la solución cromatante 30 segundos, que fue el tiempo óptimo de inmersión determinado en las pruebas electroquímicas, en las piezas que tuvieron un tiempo de inmersión de 10 y 60 segundos se obtiene un comportamiento similar en el que se corroe más la pieza que en las de 30s, y sin tratamiento la pieza se corroe aún más rápidamente que en todas las otras piezas. De esto se puede confirmar que el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante es de 30 segundos al utilizar esta evaluación.

De estos resultados se puede deducir que al no cubrir el tratamiento de conversión el material base por completo se forma un sistema con un ánodo (metal base) y un cátodo (recubrimiento, sea de óxido o cromato), que al reducir el área del ánodo conforme se aumenta el tiempo de inmersión en la solución cromatante, puesto que se incrementa también la cantidad de recubrimiento sobre el material base, se produce un material susceptible a la corrosión localizada.

3.3.2 Corrosión en atmósfera de alta humedad de placas contaminadas.

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que ésta proporciona a placas contaminadas sin tratamiento de conversión y con 30 segundos de inmersión en la solución cromatante se realizó la exposición a una atmósfera de alta humedad simulada en el laboratorio, posterior a la contaminación con una solución de sulfuro de sodio; dichos resultados se muestran en la tabla 3.2 y sus respectivas fotografías en la figura 3.17.

Tabla 3.2. Exposición en atmósfera de alta humedad (92% HR) de cobre con y sin tratamiento cromatizante (0 y 30s); activadas 60s con sulfuro de sodio.
Se reporta el grado de corrosión en porcentaje de acuerdo a la norma D610.

Muestra/ Tiempo de inmersión (s)	Cobre 0		Cobre 30	
Activado (A), Sin activar (S)	S	A	S	A
A 0 días de exposición	0	3	0	0.1
A 4 días de exposición	10		1	3
A 7 días de exposición	16		10	16
A 11 días de exposición	16		33	33
A 14 días de exposición	33		33	50
A 38 días de exposición	50		50	

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química aún con la contaminación con sulfuro de sodio incrementa la resistencia a la corrosión en condiciones de atmósfera de alta humedad para el cobre; esta prueba se realizó hasta que las placas sin tratamiento tuvieron el mismo daño que las placas con cromatizado, lo cual sucedió a los 38 días de exposición a la alta humedad. El cambio principal, es decir, el mayor cambio en el grado de corrosión ocurrió en los primeros 14 días, tiempo en el cual se forma una capa negra que estabiliza al cobre, sin que esto signifique que la proteja.

En ambas pruebas de exposición a la atmósfera (de alta humedad y de alta humedad con contaminación) se aprecia que el tratamiento de conversión química aumenta la protección conforme aumenta el tiempo de inmersión en la solución cromatante, sin embargo la mejor protección se obtiene para el tiempo óptimo de cromatizado que fue a los 30 segundos.

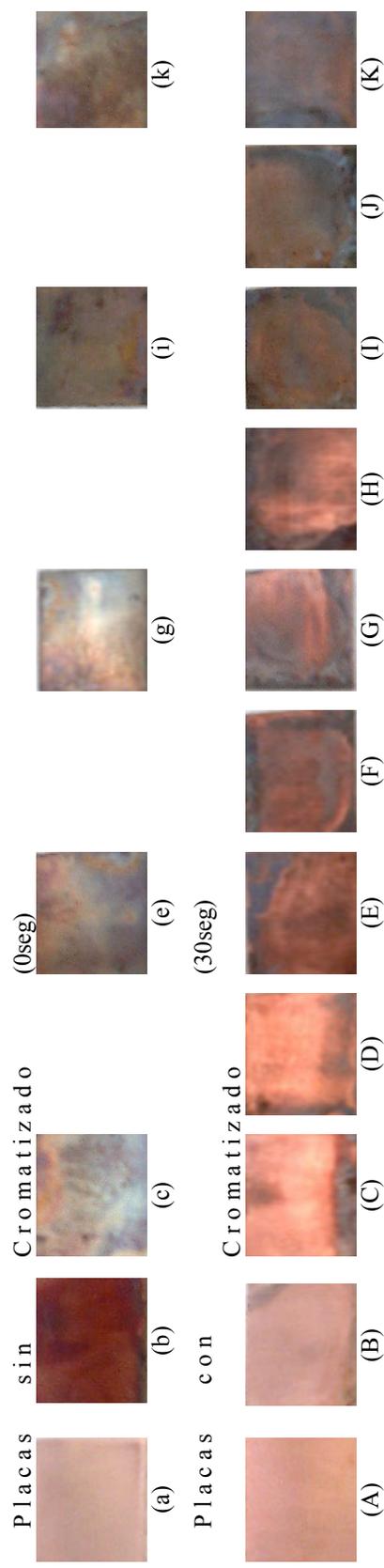


Figura 3.17. Fotografías de Cobre activadas con sulfuro de sodio al 0.1%wt por 60s a diferentes tiempos de inmersión en la solución cromatante 0s (primera fila) y 30s (segunda fila). Colocadas en alta humedad (92%HR). Secuencia de fotografías de placas sin activar y activadas con ciclos de 4 y 3 días en el caso de las placas activadas. Las placas sin tratamiento de conversión (cromatizado) solo fueron activadas al inicio de la prueba.

3.4 Adherencia

Para evaluar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución y la protección que proporciona el barniz transparente se les realizaron pruebas de adherencia mecánica (“Pull-Off”) a placas de cobre y química (n-metil-pirrolidona) a piezas de bronce; en ambos métodos se utilizó un espesor medio ($45 \pm 5\mu\text{m}$) de película seca el cual permite tener una mayor certeza en las mediciones. Ambas pruebas se realizaron por duplicado y se reporta el resultado promedio, en el caso del bronce hubo piezas en las que el espesor no pudo ser controlado debido a la geometría de las piezas y se muestran los resultados en ambas situaciones (con y sin el espesor controlado).

3.4.1 “Pull-Off” (Ensayo de tracción)

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que proporciona el barniz transparente sobre la adherencia en placas de cobre se utilizó el método mecánico de adherencia (“Pull-Off”) para el cual se obtuvo un espesor promedio de $45 \pm 5 \mu\text{m}$ de película seca el cual permite tener una mayor certeza en las mediciones; dichos resultados se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3 Adherencia mecánica (“Pull Off”) en cobre.

Muestra	Cobre			
	0	10	30	60
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30	60
Presión (lb in^{-2})	200	100	125	125
Presión (MPa)	1.5	0.90	1.0	1.0
Espesor (μm)	45	43	47	44
Área de desprendimiento (%)	95	98	99	97

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal, sin embargo, se determinó que los valores de adherencia se estabilizan a partir del tiempo óptimo de cromatizado que es a los 30 segundos.

3.4.2 N-metil pirrolidona

Para determinar el efecto del tratamiento de conversión química, la influencia del tiempo de inmersión en la solución cromatante y la protección que proporciona el barniz transparente sobre la adherencia, se utilizó el método químico de adherencia (N-metil pirrolidona); para el cual se obtuvo un espesor promedio de $45 \pm 5 \mu\text{m}$ en las piezas de bronce en que se pudo controlar el espesor, en las que no se pudo controlar se obtuvo un espesor promedio de $90 \pm 5 \mu\text{m}$; dichos resultados se muestran en las tablas 3.4 y 3.5.

Tabla 3.4 Adherencia química ("N-metil pirrolidona") en bronce.

Muestra	Bronce		
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30
Tiempo de Retención (min)	34.34	25.16	14.26
Espesor (μm)	46	45	43
Área de desprendimiento (%)	100	100	100

Tabla 3.5 Adherencia química ("N-metil pirrolidona") en bronce.

Muestra	Bronce		
Tiempo de inmersión (s)	0	10	30
Tiempo de Retención (min)	45.00	45.00	45.00
Espesor (μm)	92	89	90
Área de desprendimiento (%)	70	90	98

Esta prueba muestra que el tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal o aleación, este procedimiento es para determinar únicamente la contribución del barniz en la adherencia por lo que, de esta prueba y la prueba mecánica, se puede deducir que además de que el tratamiento estabiliza los valores de adherencia por aumentar la superficie de anclaje, lo hace también por su composición; esto es, la adherencia que se tiene con este tratamiento de conversión no es mecánica sino de tipo polar por ello los valores de tiempo de retención no tienen un incremento conforme se incrementa el tiempo de inmersión en la solución cromatante y por eso se tienen valores de adherencia contrarios a los esperados.

3.5. Inspección Visual y Análisis Químico

El análisis de la superficie de las placas después de ser sometidas al cromatizado se realizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), para determinar las características morfológicas de la película formada debido al tratamiento, así como el respectivo análisis químico para conocer los elementos y sus porcentajes presentes en diferentes zonas del sustrato metálico, además se realizó un análisis de la superficie de remaches de cobre con cabeza de plata por medio de un microscopio óptico.

3.5.1. Inspección visual y análisis químico de las piezas de cobre y bronce.

En el análisis de las micrografías del cobre (figura 3.18) se puede observar que al tiempo cero (a) la matriz es uniforme con porosidad en algunas zonas y ligeros agrietamientos superficiales, a 10 segundos de inmersión (b) se observan partículas de cromatizado con una distribución poco uniforme, a 30 segundos de inmersión (c) se tiene distribución más uniforme y homogénea de las partículas de cromatizado; y a 60 segundos de inmersión (d) se observa una mayor cantidad de partículas y más gruesas aparentemente, la distribución es menos uniforme que la de 30 segundos, a pesar de que conforme se incrementa el tiempo del tratamiento de conversión

aumenta también el tamaño de las partículas que la cubren y existe una tendencia a formar una película en la superficie, la placa en la que se observa mayor uniformidad en el tamaño de partículas sobre la superficie metálica es a 30 segundos, lo cual puede estar proporcionando la mejor protección al metal.

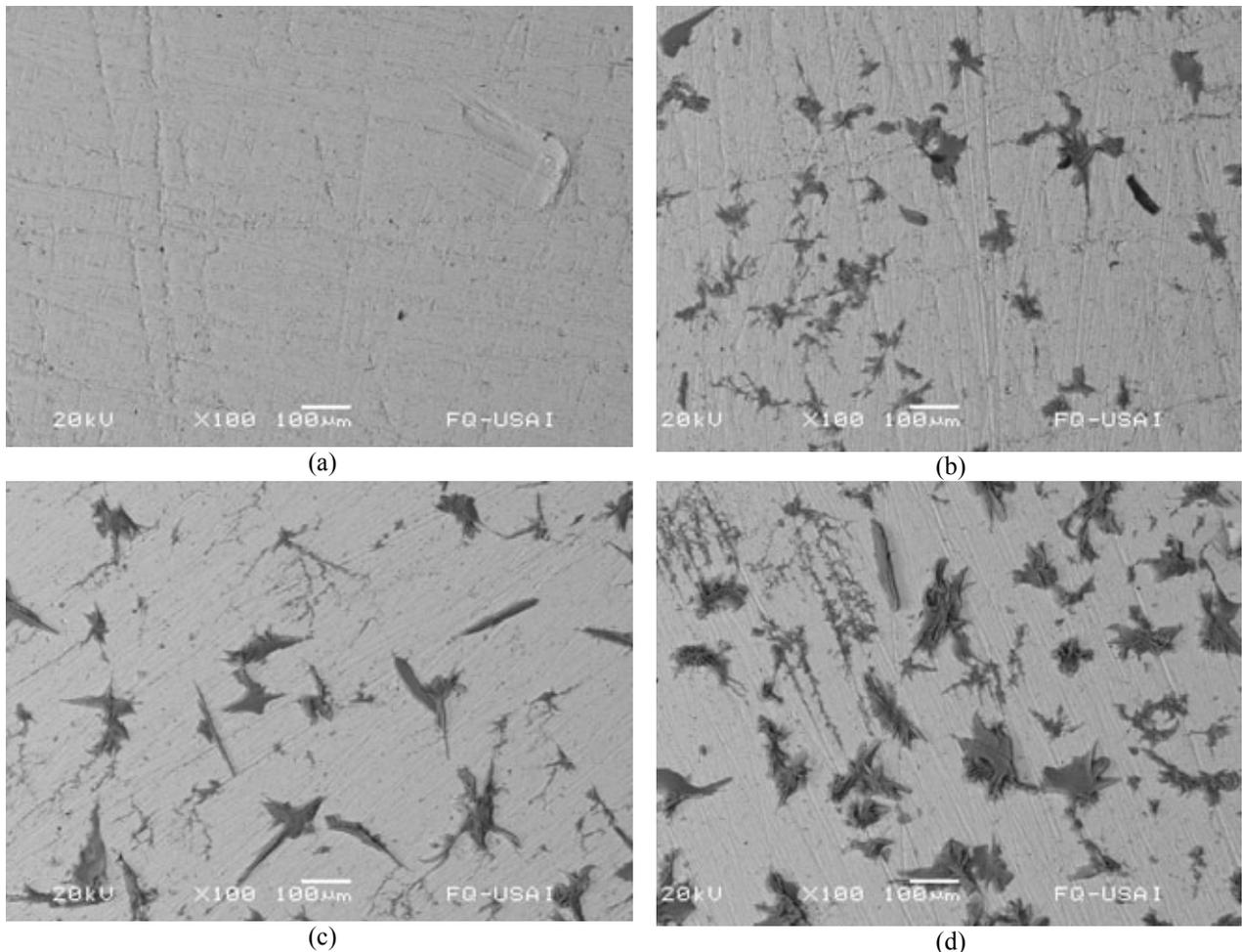


Figura 3.18. Micrografías analizadas en el MEB de cobre con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes tienen un aumento x100.

El análisis cualitativo elemental de cobre y bronce se muestra en las tablas 3.6 y 3.7; este análisis se realizó en el área de formación de la película (área de reacción ó partículas depositadas) y en un área donde no se aprecia a ese aumento depósito de partículas (matriz) para ambos materiales y a los diferentes tiempos de cromatizado.

Tabla 3.6. Resultados del análisis cualitativo elemental de las placas de cobre.

A 0 segundos de cromatizado.				A 10 segundos de cromatizado.			
Área de Reacción		Matriz		Área de Reacción		Matriz	
Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
		S	0.05	S	1.94	S	0.09
		K	0.00	K	36.98	K	0.04
		Cr	0.00	Cr	52.15	Cr	0.37
		Cu	99.95	Cu	8.93	Cu	99.50
Total			100.00	Total	100.00		100.00
<i>A 30 segundos de cromatizado.</i>				<i>A 60 segundos de cromatizado.</i>			
<i>Área de Reacción</i>		<i>Matriz</i>		<i>Área de Reacción</i>		<i>Matriz</i>	
<i>Elemento</i>	<i>(%)</i> <i>Atómico</i>	<i>Elemento</i>	<i>(%)</i> <i>Atómico</i>	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
S	0.28	S	0.02	S	2.11	S	0.11
K	36.23	K	0.46	K	37.47	K	0.19
Cr	57.87	Cr	0.03	Cr	51.86	Cr	0.49
Cu	5.62	Cu	98.49	Cu	8.56	Cu	99.21
Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00	Total	100.00

Este análisis muestra que el contenido de cromo es mayor en las placas a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante (que fue el tiempo al que se observó una distribución más uniforme del tratamiento), tanto en el área de reacción, como en la matriz, porque aunque se presenta un porcentaje mayor en la matriz en las placas a 60 segundos de inmersión en el área de reacción disminuye, esto implica mayor homogeneidad en las placas a 30 segundos de inmersión y por lo tanto una mejor protección contra la corrosión.

Para determinar si se llevaba a cabo una reacción o el depósito de dicromato de potasio, se realizó un análisis de difracción de rayos X, en un difractómetro Siemens 5000 a 35kV y 25mA con un monocromador cristalino de grafito utilizando una lámpara de cobre, las muestras fueron exploradas a una velocidad de 2°/min. Entre 20 y 100°; este estudio no proporcionó resultados coherentes con las sustancias involucradas (dicromato de potasio – $K_2Cr_2O_7$ -, cobre -Cu- y estaño -Sn-) debido a que la inmersión en la solución cromatizante no proporciona una película lo suficientemente grande para retirarla y hacer el análisis de los polvos obtenidos y se realizó el estudio sobre las piezas cromatizadas, por ello los ángulos de incidencia en que se realiza el

estudio de difracción no permitieron que se reflejaran los compuestos reales presentes en la superficie de éstas muestras; por estas razones no se puede afirmar cuál es la composición de la película formada.

En el análisis de las micrografías del bronce (figura 3.19) se puede observar que al tiempo cero (a) la matriz es uniforme; a 10 segundos de inmersión (b) se observan partículas con una distribución no uniforme; a 30 segundos de inmersión (c) se observan partículas con una mejor distribución (más homogéneo), con un tamaño de grano más fino y uniforme; como en el caso del cobre conforme se incrementa el tiempo del tratamiento de conversión aumenta también el tamaño de las partículas en la placa y existe una mayor tendencia a la formación de una película; en la placa que se observa mayor uniformidad sobre la superficie de la aleación es en la de 30 segundos de tratamiento.

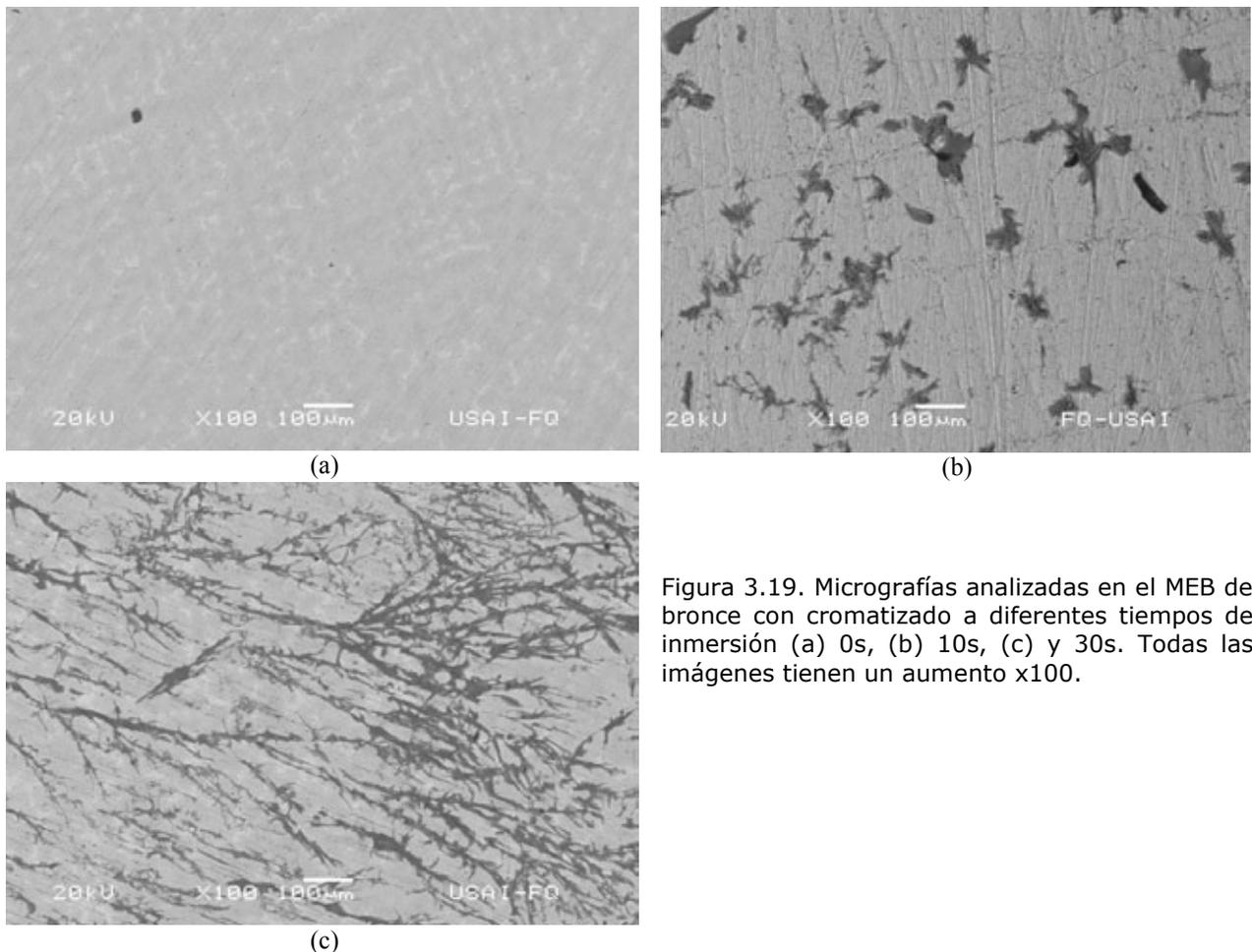


Figura 3.19. Micrografías analizadas en el MEB de bronce con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) y 30s. Todas las imágenes tienen un aumento x100.

Aunque a tiempos de inmersión mayores se pudiera obtener una película que cubriera más la superficie del sustrato, esto no implicaría que se adquiriera una mayor protección contra la corrosión. Para estos materiales se obtuvo que tanto para el cobre como para el bronce se protege mejor el material con un tratamiento de cromatizado de 30 segundos.

Tabla 3.7. Resultados del análisis cualitativo elemental de las placas de bronce.

A 0 segundos de cromatizado.				A 10 segundos de cromatizado.			
Área de Reacción		Matriz		Área de Reacción		Matriz	
Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico	Elemento	(%) Atómico
		K	0.00	K	36.02	K	0.12
		Cr	0.00	Cr	41.27	Cr	0.46
		Cu	85.95	Cu	19.73	Cu	89.87
		Sn	14.05	Sn	3.89	Sn	9.55
			100.00	Total	100.00		100.00
<i>A 30 segundos de cromatizado.</i>							
<i>Área de Reacción</i>		<i>Matriz</i>					
<i>Elemento</i>	<i>(%) Atómico</i>	<i>Elemento</i>	<i>(%) Atómico</i>				
K	38.64	K	2.15				
Cr	54.80	Cr	2.66				
Cu	6.56	Cu	84.62				
Sn	0.00	Sn	10.57				
Total	100.00		100.00				

Este análisis muestra que el contenido de cromo es mayor en las placas a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, tanto en el área de reacción, como en la matriz, esto implica mayor homogeneidad en las placas a 30 segundos de inmersión y por lo tanto una mejor protección contra la corrosión.

La mayor concentración de Cromo (Cr) se encuentra en donde se lleva a cabo la reacción o depósito del tratamiento, en esta prueba se aprecia claramente que existen partículas más ricas en cromo en la superficie del Cobre que sobre la superficie del bronce, lo cual puede influir en la disminución de la velocidad de corrosión.

3.5.2. Inspección Visual de los remaches de cobre con cabeza de plata.

En el análisis de las micrografías de los remaches de cobre con cabeza de plata realizadas en el microscopio óptico (MO) figuras 3.20 a 3.23 se puede observar el mismo comportamiento que en las piezas de cobre y bronce. En éstas se tiene que al tiempo cero (a) la matriz es uniforme con porosidad en algunas zonas, a 10 segundos de inmersión (b) se observa una película no uniforme del cromatizado, a 30 segundos de inmersión (c) se observa una película un poco más uniforme y homogénea; y a 60 segundos de inmersión (d) se observa una película aunque con partículas mas gruesas aparentemente, es menos uniforme que la de 30 segundos, a pesar de que conforme se incrementa el tiempo del tratamiento de conversión aumenta también el tamaño de las partículas que la cubren y existe una tendencia a formar una película en la superficie, la placa en la que se observa mayor uniformidad sobre la superficie metálica es a 30 segundos.

En estas fotografías debido a las limitaciones del manejo de luz en el equipo se obtuvieron imágenes con un tono verdoso, por ello se utilizó un software de edición de fotografía y se llevó a los tonos más cercanos a los observados en dicho equipo.

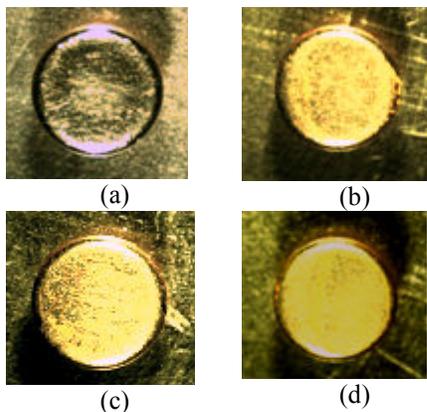


Figura 3.20. Micrografías analizadas en el MO de la cabeza de remaches de cobre y cabeza de plata con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes son de la cabeza y tienen un aumento x1.

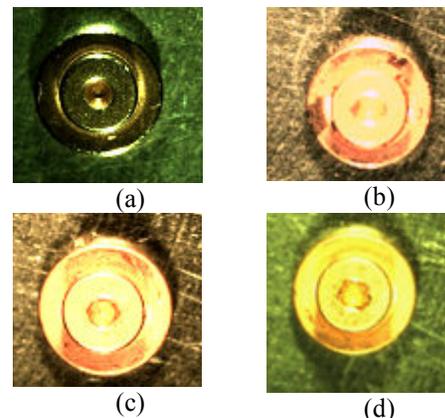


Figura 3.21. Micrografías analizadas en el MO de la cabeza de remaches de cobre y cabeza de plata con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes son del cuerpo y tienen un aumento x1.

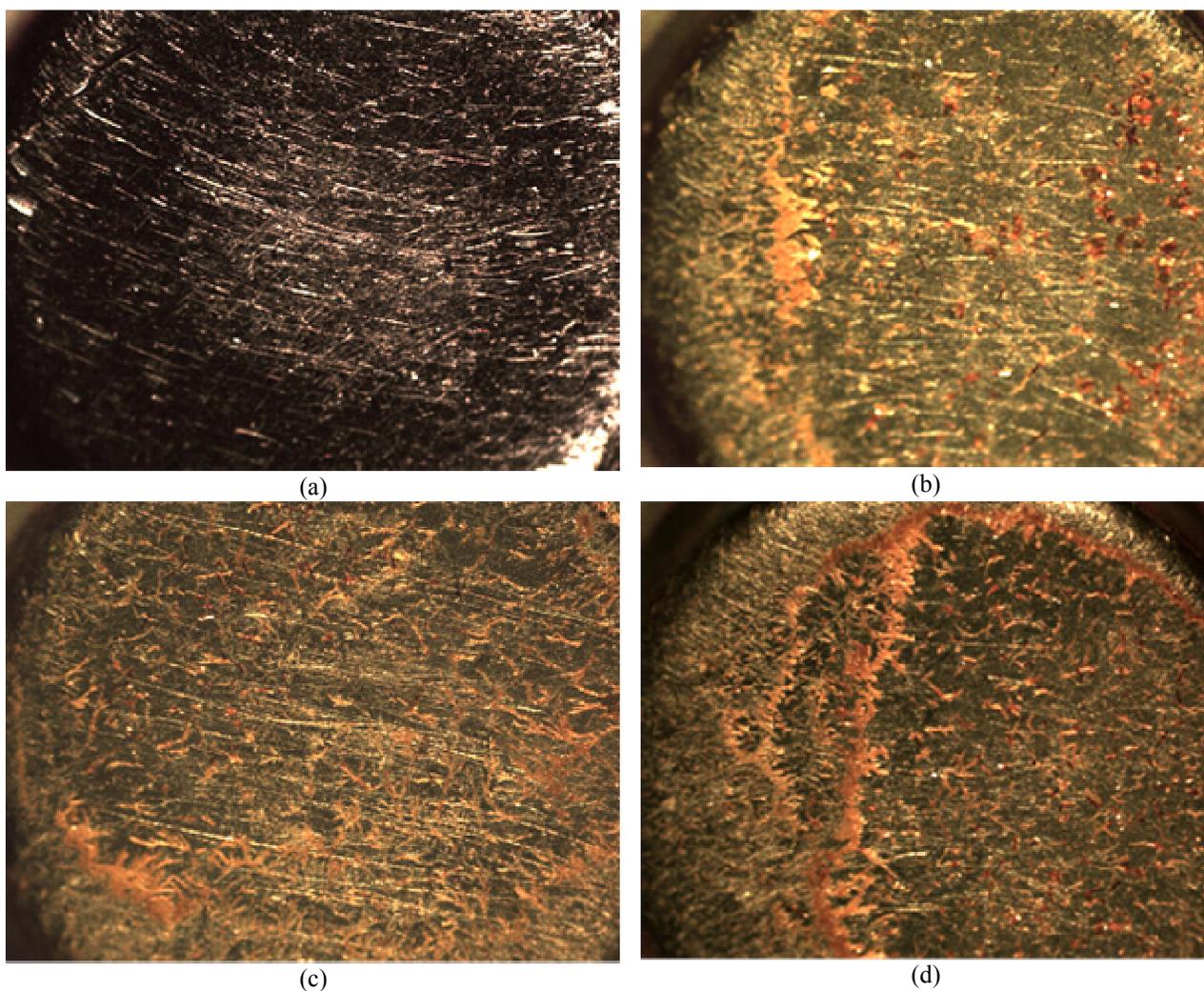


Figura 3.22. Micrografías analizadas en el MO de la cabeza de remaches de cobre y cabeza de plata con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes son de la cabeza y tienen un aumento x6.

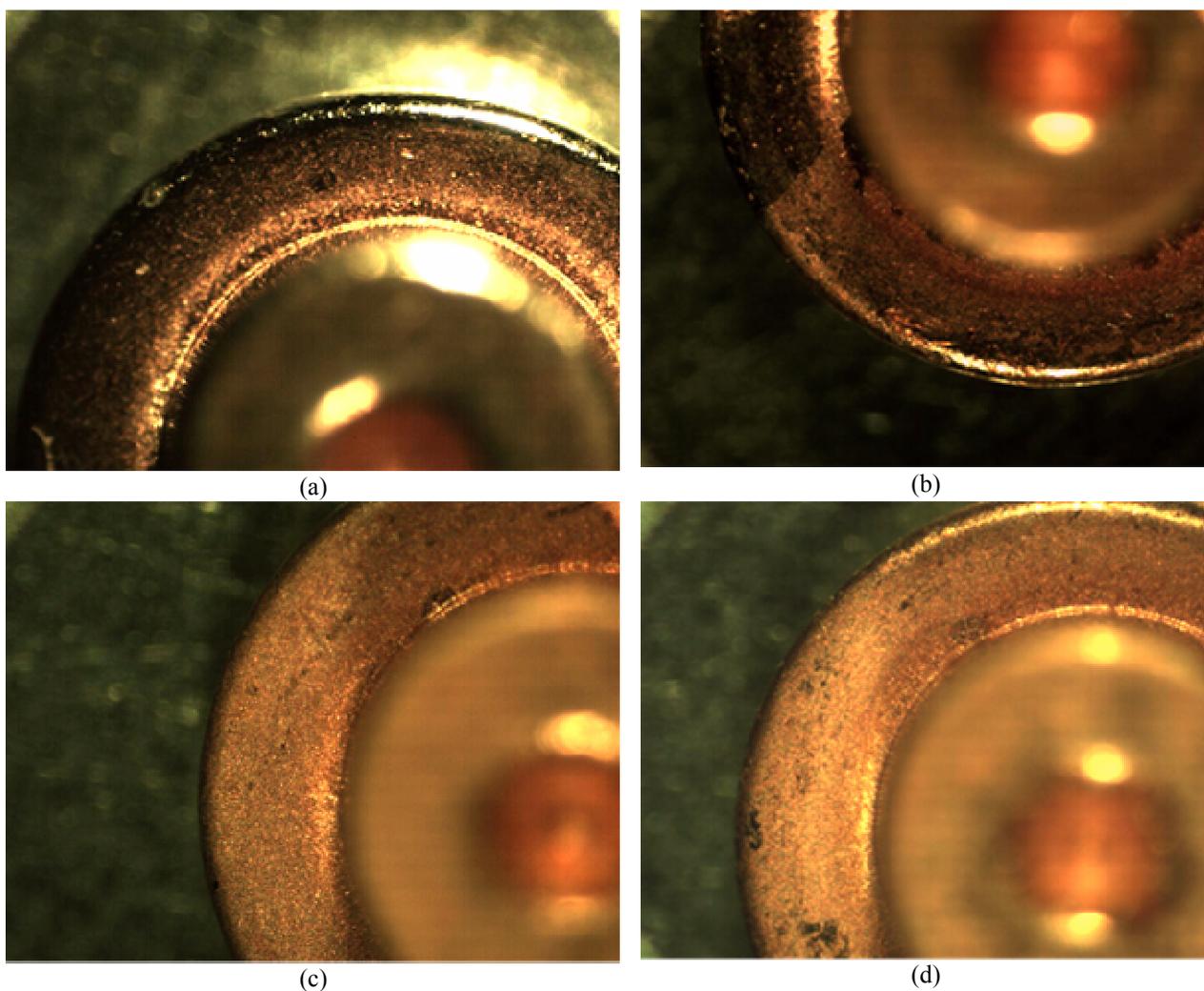


Figura 3.23. Micrografías analizadas en el MO de la cabeza de remaches de cobre y cabeza de plata con cromatizado a diferentes tiempos de inmersión (a) 0s, (b) 10s, (c) 30s y 60s. Todas las imágenes son del cuerpo y tienen un aumento x6.

3.6. Análisis de conductividad

La determinación de la resistividad tanto en cobre como en bronce no se pudo llevar a cabo en el resistómetro Nilsson 400 debido a que es muy baja y la sensibilidad de éste equipo ($0,01 \Omega$) no lo permitió.

Tabla 3.8 Conductividad para cobre y bronce en óhmetro 1701B.

Muestra	Cobre		Bronce	
Tiempo de inmersión (s)	0	30	0	30
Conductividad (S/cm)	26.32	25.00	142.86	>1000

Posteriormente se determinó la resistividad de ambos materiales con un óhmetro 1701B de Electro Scientific Industries Inc., el cual tiene una resolución de 1micro ohm y se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 3.8, de los cuales se deduce que la conductividad del cobre se ve muy poco alterada y la del bronce no se ve afectada por el tratamiento de conversión y con ello el cromatizado resulta ser un tratamiento que ayuda a disminuir la velocidad de corrosión sin afectar la función principal del material que es conducir la corriente eléctrica.

Conclusiones

CONCLUSIONES

- Las pruebas electroquímicas (PCA, Rpz y EIE) demostraron que el tiempo óptimo de inmersión en la solución cromatante es de 30 segundos tanto para cobre como para bronce, puesto que es a este tiempo de inmersión en el que se obtiene una mayor resistencia a la corrosión. Además el bronce presenta una mayor resistencia a la corrosión que el cobre.
- El bronce en comparación con el cobre tuvo un mejor comportamiento ante la corrosión bajo las condiciones de las diferentes atmósferas (de alta humedad y de alta humedad con contaminantes); confirmando así los resultados de las pruebas electroquímicas y con el mejor resultado a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante.
- El tratamiento de conversión química no incrementa la adherencia del barniz al metal para ambos materiales, lo cual puede deberse a que el aumento en la superficie de anclaje no interviene de manera decisiva en la adherencia del barniz al sustrato y, sin embargo, el tratamiento de conversión interviene en esta propiedad por su composición química.

- El análisis cualitativo elemental de ambos metales muestra que el contenido de cromo es mayor en las partículas formadas en las placas a 30 segundos de inmersión en la solución cromatante, lo cual puede influir en la disminución de la velocidad de corrosión; esto se debe a que existe una mejor distribución del tratamiento y un tamaño más homogéneo de las partículas en las piezas a 30 segundos de inmersión, y por lo tanto una mayor presencia de cromo.
- El tratamiento de conversión protege contra la corrosión tanto al cobre como al bronce sin disminuir sus propiedades de conductividad, por lo que el uso como conectores de estos materiales no se ve afectado.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

1. MICAT-México, **Corrosividad Atmosférica**, Editorial Plaza y Valdes S.A. de C.V., México, 1999.
2. Feliu Sebastian, Morcillo Manuel, **Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera**, Ediciones bellaterra S.A., España, 1982.
3. Genescá Joan, Más allá de la Herrumbre III, **Corrosión y Medio Ambiente**, Fondo de cultura económica S.A. de C.V., México, 1995.
4. Tullmin M., Roberge P. R., **Uhlig's Corrosion Handbook**, Cap. 18 Atmospheric Corrosion, 2nd Ed., John Wiley & Sons, 2000.
5. Gabe Dina Rufínovna, **Fundamentos del Tratamiento y Protección de Superficies Metálicas**, Editorial Alhambra, España, 1975.
6. Pere Molera Solá, **Recubrimientos de los metales**, Marcombo S.A., España, 1989.
7. Fancutt F., Hudson J.C., Rudram A.T.S., Stanners J.F., **Protección por Pintura de Estructuras Metálicas**, Editorial Blume, España 1971.
8. Almeida E., Diamantino T.C., Figueredo M.O., Sá C., **Oxidising Alternative Species to Chromium VI in Zinc Galvanised Steel Surface Treatment**, Surface and Coating Technology, Vol 106, Issue 1, 1998.
9. Eppensteneir F. W., Jenkins M. R., **Chromate Conversion Coatings**, Metal Finishing, Vol 98, Issue 1, 2000.
10. Lunder O., Walmsley J.C., Mack P., Nisancioglu K., **Formation and Characterization of a Chromate Conversion Coating on AA6060 Aluminium**, Corrosion Science, Vol 47, Issue 7, 2005.
11. Magalhães A.A.O., Margarit I.C.P., Mattos O.R., **Electrochemical Characterization of Chromate Coatings on Galvanized Steel**, Electrochimica Acta, Vol 44, Issue 24, 1999.
12. Feliu Sebastian, Morcillo Manuel, **Corrosión y Protección Metálicas II**, RAYCAR S.A., España, 1991.
13. González Fernández José A., **Control de la Corrosión: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas**, Consejo Superior de Investigaciones científicas, Centro de investigaciones Metalúrgicas, Madrid, España, 1989.
14. Wagner C. & Traud W., **On the Interpretation of Corrosion Processes through the Superposition of Electrochemical Partial Processes and on the Potential of Mixed electrodos**, Corrosion, Vol 62, No 10, pp 843-855, 2006.
15. Stern M., Geary A.L., J. **Electrochemical Polarization**, Electrochemical Society, Vol 104, No 1, pp 56-63, 1957.

16. Genescá Llongueras Juan, **Técnicas Electroquímicas para el control y estudio de la corrosión**, Facultad de Química, UNAM, México, 2001.
17. López W, Rodríguez P, Avila P, Genescá J, **Tres Métodos para Evaluar una Velocidad de Corrosión**, Ingeniería Hidraulica en México, Enero – Abril, 1991.
18. Burns R. M., Bradley W.W., **Recubrimientos Protectores de los Metales**, Ediciones Interciencias Madrid, España, 1964.
19. Cruz Hernández K., **Protección Anticorrosiva de Acero Galvanizado y Aleaciones Aluminio-Zinc con Soluciones de Cromato**, Tesis de Licenciatura UNAM, México, 2006.
20. Standard Practice for **Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 102-89; United State of America.
21. Standard Practice for **Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 3-89; Section 03; Volume 02; United State of America, 2003.
22. Standard Practice for **Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions**; Annual Book of ASTM Standards; Designation E 104-85; United State of America.
23. Standard Test Method for **Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 610-85; United State of America.
24. Standard Practice for **Testing Filiform Corrosion Resistance of Organic Coatings on Metal**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 2803-03; Section 03; Volume 02; United State of America, 2003.
25. Standard Test Method for **Pull-Off of Coatings Using Portable Testers**; Annual Book of ASTM Standards; Designation D 4541-02; Section 06; Volume 02; United State of America, 2003.
26. W.J. Van Ooij, R.A. Edwards, A. Sabata, & J. Zappia, **Testing the adhesion of paint films to metals by swelling in N-methyl pyrrolidone**, Adhesion Sci Technol, Vol 7, No 8, pp 897-917 (1993)
27. Standard Test Method for **Field Measurement of Soil Resistivity Using the Wenner Four-Electrode Method**; Annual Book of ASTM Standards; Designation G 57-95a; Section 06; Volume 02; United State of America, 2003.
28. Calva Valderrabano J. O., **Activación de Resinas para Mediciones Electroquímicas**, Tesis de Licenciatura UNAM, México, 1988.
29. González Mancera G., Noguez Amaya M.E., **Principios de Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X Característicos**, UNAM, México, 2006.
30. <http://www.biologia.edu.ar/microscopia/meb.htm>

Anexos

ANEXO 1

Producto: BARNIZ TRANSPARENTE 11000



Hoja: 1 De: 5

HOJA DE DATOS DE SEGURIDAD

SALUD	3
INFLAMABILIDAD	3
REACTIVIDAD	0
EQUIPO DE PROTECCION	H
RIESGO ESPECIAL	N.D.

FECHA DE ELABORACION
07 DE SEPTIEMBRE 2001No. DE REVISION
0FECHA DE REVISION
07 DE SEPTIEMBRE 2001

SECCION I. DATOS GENERALES DE LA EMPRESA

1.- NOMBRE DEL FABRICANTE O IMPORTADOR POLY FORM DE MÉXICO S.A DE C.V.		2.- EN CASO DE EMERGENCIA COMUNICARSE AL TELEFONO SETIQ EN LA REP. MEXICANA TEL: 018000021400 EN LA CD. DE MÉXICO Y ZONA METROPOLITANA 55591588 PLANTA POLYFORM 56-12-01-45	
3.- DOMICILIO COMPLETO: BELLAVISTA		559	SAN NICOLAS 09850 TOLENTINO.
CALLE IZTAPALAPA	No. EXT.	No. INT. D.F	COLONIA CODIGO POSTAL
DELEGACION/MUNICIPIO		LOCALIDAD O POBLACIÓN	

SECCION II. DATOS GENERALES DEL PRODUCTO

1.- NOMBRE COMERCIAL BARNIZ TRANSPARENTE BRILLANTE 11000 BARNIZ TRANSPARENTE SEMI MATE 11000-216. BARNIZ TRANSPARENTE MATE 11000-214		2.- NOMBRE QUIMICO O CODIGO 00711 00711SM 00711M	
3.- FAMILIA QUIMICA POLIURETANO ALIFATICO		5.- OTROS DATOS N.A	
4.- SINONIMOS N.D.			

SECCION III. IDENTIFICACION DE COMPONENTES

1.- NOMBRE DE LOS COMPONENTES	%	No. CAS	No. ONU	CPT,CCT o P	IPVS	GRADO DE RIESGO				
						S	I	R	ESPECIAL	E.P.P
RESINA ACRILICA	28-40%	N.D.	N.D	N.D.	N.D.	2	2	0	N.D.	F
ACETATO DE BUTILO	0-49%	123-86-4	1123	150 ppm	1700ppm	2	3	0	N.D.	H
ACETATO DE ETILO	0-14%	141-78-6	1173	400 ppm	2000ppm	3	3	0	N.D.	H
ACETATO DE METIL PROPASOL	0-20%	108-65-6	N.D.	N.D.	N.D.	3	3	0	N.D.	H
XILENO	14-56%	1330-20-7	1307	100ppm	10000ppm	2	3	0	N.D.	F
DIOXIDO DE SILICIO	1-4%	112945-52-5	N.D.	10mg/m ³	N.D.	2	2	0	N.D.	H

SECCION IV. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

1.- TEMPERATURA DE EBULLICION (°C) 77 °C (ACETATO DE ETILO) A 1 ATM. DE PRESIÓN	2.- TEMPERATURA DE FUSION (°C) N.A.
3.- TEMPERATURA DE INFLAMACION (°C) - 4 °C (ACETATO DE ETILO)	4.- TEMPERATURA DE AUTOIGNICIÓN (°C) 485°C (ACETATO DE ETILO)

Producto: **BARNIZ TRANSPARENTE 11000**



Hoja: 2 De: 5

SECCION IV. PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS

5.- DENSIDAD RELATIVA 0.93-1.05 g/cc A 20°C.	6.- DENSIDAD DE VAPOR (AIRE=1) N.A.
7.- PESO MOLECULAR N.A.	8.- ESTADO FISICO, COLOR Y OLOR LIQUIDO VISCOSO CON APARIENCIA LECHOSA Y OLOR CARACTERISTICO
9.- VELOCIDAD DE EVAPORACION (BUTIL ACETATO=1) 4.1 (ACETATO DE ETILO)	10.- SOLUBILIDAD EN AGUA INMISCIBLE
11.- PRESION DE VAPOR mmHg 20°C 75 mmHg (ACETATO DE ETILO) A 20° C	12.- % DE VOLATILIDAD 55-70%
13.- LIMITES DE INFLAMABILIDAD O EXPLOSIVIDAD	14.- OTROS DATOS N.D.
INFERIOR 2.00% (ACETATO DE ETILO)	
SUPERIOR 11.50% (ACETATO DE ETILO)	

SECCION V. RIESGOS DE FUEGO O EXPLOSION

1.- MEDIO DE EXTINCION NIEBLA DE AGUA _____ ESPUMA <input checked="" type="checkbox"/> _____ CO ₂ <input checked="" type="checkbox"/> _____ POLVO QUIMICO SECO <input checked="" type="checkbox"/> _____ OTROS (ESPECIFICAR) _____
2.- EQUIPO DE PROTECCION PERSONAL USE EQUIPO DE PROTECCIÓN ESPECIAL CON EQUIPO AUTÓNOMO DE RESPIRACIÓN.
3.- PROCEDIMIENTOS Y PRECAUCIONES ESPECIALES EN EL COMBATE DE INCENDIO UTILICE EQUIPO DE RESPIRACIÓN AUTÓNOMO Y COMBATA EL FUEGO A DISTANCIA SEGURA.
4.- CONDICIONES QUE CONDUCEN A OTRO RIESGO ESPECIAL LOS VAPORES GENERADOS SON MAS PESADOS QUE EL AIRE Y PUEDEN VIAJAR DISTANCIAS CONSIDERABLES Y ENCONTRAR UNA FUENTE DE IGNICIÓN. EVITE QUE SE ACUMULE ELECTRICIDAD ESTATICA EN LOS EQUIPOS CONECTÁNDOLOS A TIERRA FÍSICA.
5.- PRODUCTOS DE LA COMBUSTION NOCIVOS PARA LA SALUD DIÓXIDO DE CARBONO, MONÓXIDO DE CARBONO.

SECCION VI. DATOS DE REACTIVIDAD

1.- PRODUCTO: ESTABLE <input checked="" type="checkbox"/> INESTABLE _____	2.- CONDICIONES A EVITAR TEMPERATURAS SUPERIORES A 50°C, FLAMA ABIERTA, CHISPAS.
3.- INCOMPATIBILIDAD (SUSTANCIA A EVITAR) ACIDOS Y ÁLCALIS.	4.- PRODUCTOS PELIGROSOS DE LA DESCOMPOSICION DIÓXIDO DE CARBONO.
5.- POLIMERIZACION ESPONTANEA _____ PUUEDE OCURRIR _____ NO PUEDE OCURRIR _____ <input checked="" type="checkbox"/>	
CONDICIONES A EVITAR N.D.	

Hoja de datos para Soluciones y Recubrimientos de Conversión por Cromato. [18]

Tipo	Operación	Color	Metal Base	Temperatura de trabajo (°C)	Tiempo de inmersión (seg)	Resistencia a la niebla salina (hr)
I	Soluciones de pulimentado químico de una sola inmersión que trabajan en un intervalo de pH de 0.0 (o menos) a 1.5 y que producen recubrimientos de resistencia media a la corrosión y cuyo color va del transparente lustroso al amarillo iridiscente					
I-1	Una inmersión	Tinte claro a azulado	Plaqueado de zinc y de cadmio	21-38	5-20 (hasta 16)	24-100
I-2	Una inmersión	Amarillo iridiscente	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas fundidas de zinc	21-38	5-20	100-200
I-2A	Una inmersión mas otra de blanqueo alcalina o ácida.	Tinte transparente a azul, iridiscente	Plaqueado de zinc y de cadmio, algunos aceros galvanizados, piezas de fundición de zinc	21-38	5-20	24-100
II	Soluciones no pulimentadoras de una sola inmersión que trabajan en un intervalo de pH de 1.0-3.5 y que producen películas de espesor medio a elevado, cuyo color va del amarillo iridiscente al bronceado, verde oscuro y negro, y que por lo general, proporcionan el máximo de protección contra la corrosión con la única excepción de las negras, estas películas, cuando aún están húmedas, pueden teñirse de rojo, verde, azul y negro con ciertos colorantes diazoicos y de alizarina.					
II-1	Una inmersión	Amarillo iridiscente a bronceado	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas de fundición de zinc, aluminio	16.-32	15-45 (aluminio) 10-180	100-200 (aluminio) 150-1000
II-2	Una inmersión	Verde oscuro	Plaqueado de zinc y de cadmio, acero galvanizado, piezas de fundición de zinc.	21-32	15-45	100-500
II-3	Una inmersión	Negro	Plaqueado de zinc	16-32	60-300	24-100
III	Soluciones anódicas que trabajan a pH 2.5-6.0 y 0.5-f amp/dm ² , de color que va del amarillo al negro.					
III-1	Anódica	Amarillo	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	100-200
III-1A	Anódica, blanqueado	Transparente a ligeramente iridiscente	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	50-100
III-2	Anódica	Negro	Plaqueado de zinc	21-32	180-300	50-100 (cerrado 100-200)

Anexo 3

Microscopía Electrónica de Barrido. [29,30]

La técnica esencialmente consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra. En la figura A4.1 se muestra un esquema de un microscopio electrónico de barrido.



Figura A4.1 Diagrama teórico de un microscopio electrónico.

El equipo puede disponer de tres detectores, que son el de electrones secundarios, el de retrodispersados y el de rayos X. La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de retrodispersados, una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio, y la señal de rayos X, espectros e imágenes acerca de la composición de elementos químicos en la muestra.

Cuando un haz de electrones, de suficiente energía interacciona con la materia, se producen diferentes señales que recogidas con detectores adecuados proporcionan información acerca de la zona de interacción de dicho haz con los átomos.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que se esté estudiando (mayor resolución). Se les da el nombre de secundarios a los electrones que pertenecen a la propia muestra para distinguirlos de los primarios o procedentes del haz de electrones incidente, con el que se bombardea.

Cuando se captan los electrones, no se puede distinguir si un determinado electrón pertenece al propio material o procede del haz de electrones primario y ha sido retrodispersado por la muestra. Ante esta imposibilidad de distinguirlos, en la práctica se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. Esta señal, lleva información principalmente del relieve o topografía de la muestra.

El concepto de resolución de la imagen de electrones secundarios está relacionado con la capacidad de aumentos del microscopio manteniendo una buena definición de imagen. En la actualidad, en aparatos avanzados, dicha resolución puede ser de orden de 2nm o menos, es decir, se puede distinguir con claridad dos puntos en la imagen separados por esa distancia.

La preparación de muestras en general es sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales, pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se le recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

Microanálisis químico

La técnica de microanálisis, conocida como EPMA (electron microprobe analysis), se basa en la adquisición y cuantificación de rayos X emitidos desde una zona microscópica en un espécimen sólido que es bombardeado por un haz de electrones y es muy útil en el análisis de micro-volumenes hasta de un micrómetro cúbico.

Anexo 4

Resina Poliéster M-30

INFORMACIÓN DEL PRODUCTO

RESINA PARA FABRICACIÓN DE MARMOL SINTETICO Y PLÁSTICO REFORZADO F.V.

PROPIEDADES DE RESINA LIQUIDA

ESPECIFICACIÓN	VALOR	MÉTODO DE PRUEBA
Viscosidad @ 25° C, Brookfield LVF, aguja #3 a 8 r.p.m. (cps)	10 000	GET-03-012
Índice Tixotrópico	N.A.	GET-03-015
Gravedad Específica @ 25° C	1.10	GET-03-034
Color APHA	100 Máx.	GET-03-027
% de Sólidos	78	GET-03-038

PROPIEDADES DE RESINA EN FORMA DE PELÍCULA POSTERIOR A LA CURA

Tiempo de gel @ 35° C (min.) 80 gr. de resina + 20 gr. de estireno 0.5% O. Cobalto el 6% y 1 % de catalizador MEKP	10	GET-03-017
Intervalo de Curado (A.C, minutos)	10	GET-03-017
Tiempo de Curado (minutos)	20	GET-03-017
Temperatura de Eutermia (°C)	145	GET-03-017

PROPIEDADES DE RESINA EN FORMA DE PELÍCULA DE FIBRA

PROPIEDAD	ENCAPSULADO	LAMINADO	MET. DE PRUEBA
Contenido de Resina	100	70	(% Peso)
Contenido de Fibra de Vidrio	---	30	(% Peso)
Gravedad Específica	1.12	1.30	GET-03-034
Dureza Barcol	35	40	GET-03-022
HDT (° C, a 284 psi)*	65	---	GET-03-051

N.A. = No Aplica
 *HDT = Temperatura máxima de distorsión al calor.

DESCRIPCIÓN

La serie M-30 de AOC MEXICANA, es una resina poliéster, inesturada, cristalica de reactividad media con alto contenido de sólidos, cuyas aplicaciones son en combinaciones con cargas minerales para la fabricación de artículos en las industrias artesanales (figura decorativa, mesas de mármol, etc.) y de la Construcción (muebles y

accesorios de baño), así como en la fabricación de artículos varios de plástico reforzado con fibra de vidrio. La serie M-30 ha sido diseñada para cubrir las necesidades de los fabricantes de artículos en las industrias artesanales y de la construcción.

CARACTERÍSTICAS

- Excelente humectación con la fibra de vidrio.
- Permite una mezcla estable al utilizarse con cargas minerales.
- Su reactividad media nos proporciona un mayor control sobre el curado.
- Bajo porcentaje de contracción lo que permite evitar estiraduras a espesores altos.
- Alto contenido de sólidos.
- Su rango de dilución con estireno es alto.

BENEFICIOS

- Control de ajuste de viscosidad del producto final de acuerdo a las necesidades de proceso del cliente.
- Aplicaciones diversas en fabricación de mármol sintético y laminación de plástico reforzado con fibra de vidrio.

APLICACIONES

- Fabricación de mármol sintético utilizenon cargas minerales.
- Fabricación de plástico reforzado utilizando como refuerzo fibra de vidrio.



RECOMENDACIONES DE EMPLEO

A.- Se debe mantener un rango entre el 0.8 y el 2 % de catalizador sobre el peso total de la resina.

B.- Se almacena a temperaturas entre los 13 - 25 ° C y una humedad entre 30 - 50 % para ayudar al fabricante a obtener una mayor calidad en sus productos.

ESTABILIDAD DE ALMACENAMIENTO

La Resina tiene una estabilidad de 3 meses a partir de su fecha de producción. Debe ser almacenada en envases cerrados bajo techo a una temperatura no mayor de 25 ° C. Pasado el tiempo de estabilidad de almacenaje garantizado se puede observar incremento (Drift) en el tiempo de gel del producto.

Durante los meses de Verano donde la temperatura ambiente es elevada la estabilidad del producto se garantiza un máximo de dos meses a 30°C ambientales (bajo techo).

SEGURIDAD

Ver Hojas de Seguridad de Materiales y Hoja de Emergencia de Transportación de Resinas de AOC / MEXICANA

NOTAS

(1)

Las características de gelado pueden variar de lote a lote debido a la concentración del catalizador, inhibidor y promotores empleados o por un exceso de humedad en el ambiente.

Los pigmentos y las cargas pueden acelerar o retardar el tiempo de gelado.

Es recomendable que antes de usar la resina, el fabricante haga pruebas con una pequeña porción de la resina para revisar las características de gelado; esto es de acuerdo a sus condiciones de operación

(2)

Las pruebas mecánicas se realizaron en un laminado sin refuerzo (Casting), a una temperatura de 25 ° C y una humedad relativa del 50 %. Las pruebas se realizaron adicionando el 1 % de PMEK al 50 %

(3)

Las resinas presecaradas para exportación se envía al cooperador por separado para que el Cliente lo integre, esto se hace para garantizar la vida útil del producto.

Dentro de la información que poseemos los datos que contienen sus comerciales. Esta información se suministra al margen de cualquier otra garantía expresa o implícita, incluida toda garantía de comercialización o uso para un fin particular, es independiente de cualquier otra responsabilidad contractual con el fabricante en vista de que el uso de este material está fuera de nuestro control. Esta compañía no se hace responsable de cualquier daño o perjuicio resultado del mismo. La responsabilidad respecto a la utilización de este producto para el uso contemplado, al modo de empleo y al caso que su uso infrinja alguna patente es responsabilidad exclusiva del comprador.