

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN,
CORRIENTE DIRECTA Y CORRIENTE PULSANTE INVERSA, EN LA
ADHERENCIA DEL COBRE SOBRE ZAMAK Y NÍQUEL SOBRE COBRE**

DAVID FERNANDO TIRADO ARIZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO - QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2006

**ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN,
CORRIENTE DIRECTA Y CORRIENTE PULSANTE INVERSA, EN LA
ADHERENCIA DEL COBRE SOBRE ZAMAK Y NÍQUEL SOBRE COBRE**

DAVID FERNANDO TIRADO ARIZA

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial
para optar al título de Ingeniero Químico**

**Director:
DIONISIO LAVERDE CATAÑO
Ingeniero Metalúrgico Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO - QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2006**

DEDICATORIA

A Dios en primera instancia dedico este triunfo por acompañarme siempre y por el kraft que me ha dado; a mis amados padres Ana Felisa Ariza Chacón y Miguel Antonio Tirado Gelvez por brindarme su apoyo incondicional y por formarme en el respeto, la paciencia, la sabiduría y la entrega hacia los demás. Quiero también ofrecer esta victoria a mis familiares, amigos y a todas esas personas que me han labrado con sus enseñanzas un futuro mejor.

Que Dios nos siga Bendiciendo

David Fernando Tirado Ariza

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa su más sincero agradecimiento a:

Ph.D. DIONISIO LAVERDE CATAÑO, Codirector del Proyecto de Grado y docente de la Universidad Industrial de Santander por su valiosa orientación, colaboración, y apoyo en el desarrollo de este trabajo de grado.

PhD. ENRIQUE VERA, Director de Investigaciones y docente de la Universidad Tecnológica y Pedagógica de Colombia sede Tunja por su anhelo de modernizar y darle versatilidad al equipo desarrollado

JHON GUERRERO, Ingeniero Metalúrgico y docente de la Universidad Industrial de Santander por su esmero, apoyo y constante motivación durante el desarrollo del proyecto.

Empresa FANTAXIAS Ltda. por el aporte de muestras, la elaboración de los accesorios y probetas empleadas en el equipo de adherencia.

ORLANDO FERNANDEZ, Ing. Electrónico e integrante del grupo de investigación en Corrosión de la UPTC ya que gracias a su gran aporte en tiempo y conocimientos se llevó a cabo la automatización del equipo para evaluar la adherencia de recubrimientos.

A los docentes, estudiantes e integrantes de COLCIENCIAS y de los grupos de investigación en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente de Guatiguará; y en Superficies, Electroquímica y Corrosión (GSEC) de la UPTC

Y a todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron en la realización del presente trabajo de grado.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1. ADHESIÓN: TEORÍA Y TERMINOLOGÍA.....	15
1.1 ADHESIÓN.....	15
1.1.1 Clasificación de la adhesión.....	16
1.1.2 Mecanismos de adhesión.....	17
1.1.3 Mecanismos de falla en los recubrimientos.....	18
1.2 ENSAYOS DE ADHESIÓN.....	19
1.2.1 Ensayos Cualitativos.....	19
1.2.2 Ensayos Cuantitativos.....	19
1.3. GALVANOTECNIA.....	20
1.3.1 Electrodeposición por corriente directa (DC).....	21
1.3.2 Electrodeposición por corriente alterna (AC).....	22
1.4 TRATAMIENTOS PREVIOS.....	23
1.4.1 Desengrasado.....	24
1.4.2 Decapado.....	24
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
2.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS.....	25

2.1.1 Materiales.....	25
2.1.2 Reactivos.....	26
2.1.3 Equipos.....	26
2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	30
2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	31
2.3.1 Pruebas Preeliminares: Determinación de las condiciones más favorables para la experimentación.....	31
2.3.2 Determinación del esfuerzo de adhesión.....	32
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	38
3.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PREELIMINARES.....	38
3.1.1 Resultados para las probetas.....	38
3.1.2 Resultados para el agente adhesivo.....	38
3.1.3 Resultados para el tratamiento previo.....	39
3.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO DE ADHESIÓN.....	40
3.2.1 Esfuerzo máximo de adhesión vs tiempo de deposición.....	40
3.2.2 Clasificación del tipo de falla.....	42
3.3.3 Comportamiento del espesor y tamaño de grano de los recubrimientos obtenidos por DC y PCR.....	43
4. CONCLUSIONES.....	45
5. RECOMENDACIONES.....	46
6. BIBLIOGRAFÍA.....	47
7. ANEXOS.....	48

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Electrolito de Cobre	26
Tabla 2. Electrolito de Níquel.....	26
Tabla 3. Esfuerzos de adherencia de los agentes adhesivos.....	39
Tabla 4. Comparación de espesores y sobre espesores.....	43

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Clasificación de la adhesión.....	17
Figura 2. Ensayo tensil.....	20
Figura 3. Proceso de galvanizado por DC	21
Figura 4. Parámetros de las técnicas de PC y PCR.....	23
Figura 5. Equipo de adherencia	27
Figura 6. Interfaz gráfica en LabVIEW	28
Figura 7. Interfaz gráfica del generador de pulsos	29
Figura 8. Metodología Experimental	30
Figura 9. Probetas evaluadas	31
Figura 10. Montaje para la electrodeposición de níquel.....	34
Figura 11. Unión del sistema recubierto y el dolly.....	36
Figura 12. Ensamble del sistema fijo a la celda de carga	36
Figura 13. Adhesión DC vs PCR del Cobre	40
Figura 14. Adhesión DC vs PCR del Níquel.....	41
Figura 15. Probetas recubiertas con cobre: DC (izquierda) y PCR (derecha).....	44
Figura 16. Topografías de recubrimientos de Cu y Ni obtenidos por DC y PCR...	43

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Ensayos de Adhesión	48
Anexo B. Normas ASTM	53

RESUMEN

1. TÍTULO

ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN, CORRIENTE DIRECTA Y CORRIENTE PULSANTE INVERSA, EN LA ADHERENCIA DEL COBRE SOBRE ZAMAK Y NÍQUEL SOBRE COBRE*

2. AUTOR

David Fernando Tirado Ariza**

3. PALABRAS CLAVES

Esfuerzo de adhesión, Falla adhesiva y/o cohesiva, Recubrimientos, Ensayo Tensil, Corriente directa y pulsante inversa, Aleaciones zamak.

4. DESCRIPCIÓN

La adhesión es una propiedad importante de los recubrimientos ya que características de funcionalidad tales como protección, uniformidad, durabilidad e integridad, están dadas por la adherencia al sustrato. El esfuerzo de adhesión se cuantificó mediante el ensayo tensil, para ello se automatizó el equipo de tracción según los requisitos ASTM Standards: E4 Practices for Force Verification of Testing Machines.

Se estudió la influencia de los factores tiempo de deposición y técnica de recubrimiento sobre la adhesión. El espesor de los recubrimientos, el tamaño de grano y el brillo se compararon en las técnicas de corriente directa (DC) y corriente pulsante inversa (PCR). El esfuerzo de adhesión de los recubrimientos depositados por PCR fue generalmente mayor a los de DC para el cobre, en tanto que para el níquel los valores fluctuaron. El brillo es mayor para electrorecubrimientos por PCR en tanto que el tamaño de grano es mayor para los recubrimientos por DC.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico – Químicas, Ingeniería Química. Director: Dr. Dionisio Laverde Cataño.

ABSTRACT

1. TÍTULO

STUDY ON INFLUENCE OF DEPOSITION TECHNIQUES, DIRECT CURRENT AND PULSE CURRENT REVERSE, IN ADHERENCE OF COPPER ON ZAMAK AND NICKEL ON CUPPER.*

2. AUTHOR

David Fernando Tirado Ariza **

3. KEY WORDS

Adhesion strength, Adhesive and/or cohesive failures, Coatings, Tensile Test, Direct current and pulse current reverse, Zamak alloy.

4. DESCRIPTION

The adhesion is an important property of the coatings since characteristic of functionality such as protection, uniformity, durability and integrity, they are given by the adherence to the basis. The effort of adhesion was quantified by tensile test, for it was automated in the traction machine according to the requirements ASTM Standards: E4 Practices for Forced Verification of Testing Machines.

The influence of the factors time of deposition and deposition technique on adhesion was studied. The thickness of the coatings, grain size and shine were compared in the direct current (DC) and pulse current reverse (PCR) techniques. The strength of adhesion of coatings deposited by PCR went generally bigger to those of DC for copper, as long as for nickel values fluctuated. The shine is bigger for coatings electroplating by PCR since the grain size is bigger for the coatings by DC.

* Final year project

** Faculty of Physics – Chemicals Engineers, Chemical Engineer. Advisor: Dr. Dionisio Laverde

INTRODUCCIÓN

La adhesión es una de las propiedades más importantes de los electrodepósitos, ya que muchas de las características de funcionalidad tales como protección contra la corrosión, capacidad de recepción sucesiva de capas de diferentes metales, estructura de grano, porosidad, uniformidad, durabilidad e integridad, entre otras, están dadas por la adherencia al sustrato.

Los problemas de este tipo (capa-sustrato), radican principalmente en el tipo de preparación superficial, y la compatibilidad del metal depositado con el metal base; considerando los anteriores factores, existe definitivamente una necesidad de cuantificar la adhesión y de generar estudios particulares, que tengan en cuenta no solamente el sistema galvanizado, sino también las condiciones y los agentes que de una u otra forma inciden en ella.

Debido a que la adherencia se define como la suma de las interacciones moleculares entre dos materiales, se ha propuesto el ensayo tensil para determinar la intensidad con que se mantienen unidas tanto sustrato-capa metálica como capa metálica-capa metálica; en este ensayo se emplea una máquina de tracción lenta la cual mide el esfuerzo y el desplazamiento necesarios para romper la adhesión.

El presente proyecto cuenta con un trabajo de grado antecesor realizado en la escuela de Física de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia UPTC, sede Tunja, el cual lleva por título **“Implementación de una Metodología para Evaluar la Adhesión en Recubrimientos”**.

Durante el desarrollo de dicho proyecto se elaboró parte de la estructura del equipo para estudiar la adherencia en sistemas de recubrimientos orgánicos (pinturas). El equipo fue modificado en su estructura y además se le acondicionaron nuevos medidores para el posterior estudio de la adherencia de capas metálicas que se llevó a cabo en el presente trabajo de grado.

Este trabajo de grado hace parte de un proyecto que desarrolla la Empresa FANTAXÍAS LTDA., con sede en la ciudad de Bucaramanga, junto al grupo de Investigación de Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, de la Universidad Industrial de Santander (UIS) y COLCIENCIAS; el cual tiene por objeto adaptar la técnica de corriente pulsante inversa (PRC) para el proceso de electrorecubrimiento de herrajes y hebillas de aleación zamak con miras al mejoramiento técnico – económico de la sección de galvanotécnica de la empresa en mención.

Al finalizar el proyecto se logró la implementación del equipo de adherencia para la adquisición y reporte de datos mediante una interfaz gráfica en LabVIEW de tal forma que el ensayo sea confiable, reproducible y versátil. Además, el presente estudio mostró que, para el cobre depositado, el esfuerzo de adherencia alcanzado por la técnica de corriente pulsante inversa es siempre mayor al logrado por la técnica de corriente directa para el mismo tiempo de deposición.

Para el níquel depositado por corriente pulsante inversa se encontró una mayor adherencia para tiempos de deposición intermedios, a decir, 10, 20 y 30 minutos, comparado con el níquel depositado por corriente directa, en tanto que para 5 minutos de deposición el esfuerzo de adherencia fue mayor por la técnica de corriente directa. Para un tiempo de deposición de 40 minutos no se encontraron diferencias estadísticamente significativas.

1. ADHESIÓN: TEORÍA Y TERMINOLOGÍA

Sin lugar a dudas, la adherencia entre las capas electrodepositadas y el metal base son de gran importancia para la calidad de un artículo recubierto, ya que las fuerzas mecánicas de deformación, el soplado por gases y la corrosión entre otros factores, van disminuyéndola hasta dejar sin uso al objeto protegido. Sin embargo, el grado de adherencia raramente se intenta medir, bien sea por su complejidad o por el tiempo que demanda, haciendo que las empresas se limiten a controlar el proceso y a efectuar otras pruebas como la de espesor, porosidad, corrosión, y brillo, las cuales son mucho más sencillas de realizar.

Pese a las dificultades nombradas, es importante encontrar los valores numéricos de las fuerzas que mantienen unidos los materiales; esta necesidad, junto con el desarrollo de nuevas y diversas técnicas, permitieron encontrar alternativas económicas y confiables para la industria electroquímica de los recubrimientos, la cual se compone en su gran mayoría de pequeños talleres.

1.1 ADHESIÓN

El término “adhesión” es complejo, y antes de embarcarse en la metodología de la medida de adhesión, es necesario comprender su significado y la forma en que se relaciona con los valores medidos en el laboratorio. La adhesión puede definirse dependiendo del campo de interés (químico, físico, adhesivos, pinturas, etc.), pero, esencialmente, **la adhesión es la suma de las interacciones moleculares** (iónicas, covalentes, polares o de Van Der Waals), **entre dos materiales.**¹

Los valores de estas interacciones dependen de la proximidad de los materiales y del tipo de interacción. La medida tomada en el laboratorio se denomina “Esfuerzo

¹ SALOMON, G y HOUWINK, R. Adhesion and Adhesives, Elsevier, New York, 1965, Vol I, p. 3

de Bond”. Este esfuerzo se mide en términos de fuerza/área, fuerza/longitud, o energía/área (trabajo/área) requerida para romper la interfase entre dos materiales, a decir A y B. Las fuerzas de adhesión y energía o trabajo de adhesión pueden relacionarse únicamente si se supone que el cambio de la fuerza con la distancia de separación permanece constante, y además, que ese cambio es unidimensional; de esta forma se puede desarrollar la integral del trabajo de adhesión, dado por la ecuación 1:

$$W = \int f(x)dx \quad (1)$$

Las fallas en la adhesión de recubrimientos se clasifican, dependiendo de la forma y del sitio en que ocurra la fractura, en Adhesiva o Cohesiva, cada una involucra ciertas características que se describen a continuación.

1.1.1 Clasificación de la adhesión

Existen dos tipos de fallas que comúnmente se presentan; si el rompimiento ocurre en la interfase, entonces se denomina “**falla adhesiva**” y si ocurre entre A o B es una “**falla cohesiva**”².

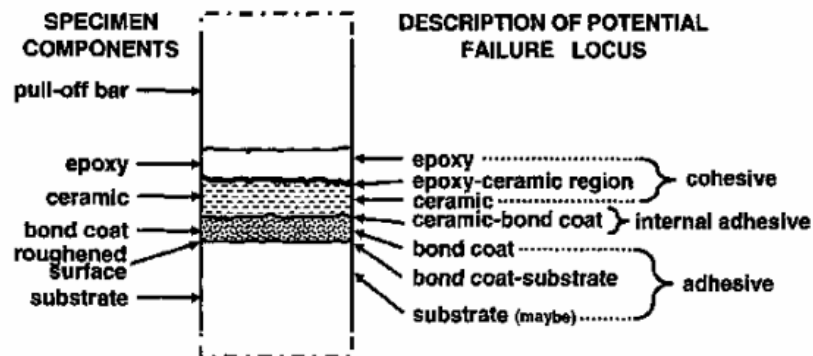
Si no existe una interfase bien definida debido a la interdifusión, los valores obtenidos representarán el plano más débil dentro del sistema (sustrato - capas), dicho plano es de gran importancia ya que permite localizar la posición de separación y de esta forma cuantificar el porcentaje de falla adhesiva y cohesiva que sufre el recubrimiento.

La fuerza de adhesión es una manifestación de las fuerzas moleculares que hace que las moléculas de sustancias distintas puestas en contacto permanezcan unas junto a otras; mientras que la fuerza de cohesión es la coexistencia de un cuerpo

² SARD, Richard, LEIDHEISER, Henry y OGBURN, Fielding. Properties of electrodeposits: their measurement and significance. New Jersey, The Electrochemical Society, 1960.

debido a las fuerzas moleculares, es decir, la propiedad por la cual las moléculas se mantienen juntas. La Figura 1 ilustra dicha clasificación.

Figura 1. Clasificación de la adhesión.



Fuente: **Norma ASTM C633**

Si existe una falla adhesiva verdadera, el valor del esfuerzo de Bond es función de la adhesión y de otros factores externos. Los factores externos dependen de la técnica usada para medir dicho esfuerzo. Para un sistema dado, el valor del esfuerzo de Bond difiere cuando es medido por diferentes técnicas.

1.1.2 Mecanismos de adhesión

El por qué unos recubrimientos se adhieren, protegen, y desempeñan mejor que otros volcó el interés hacia la determinación de los mecanismos de adhesión; Darque y Ceretti³ recopilaron los resultados y los muestran como:

- *Anclaje mecánico*: explica el fenómeno de adhesión como el resultado de la penetración adecuada del recubrimiento dentro de los poros y asperezas (rugosidad) del sustrato. La teoría predice que al aumentar la rugosidad aumenta de igual forma el número de sitios activos que favorecen la adhesión.

³ DARQUE y CERETTI, E. La Revue de Metallurgie, 1997, p. 617-633.

- *Interdifusión*: La fuerza adhesiva resulta de la interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, creando una fuerza de “tracción” entre los materiales.
- *Aproximación ácido/base*: Fowkes⁴ propuso que es posible interpretar el fenómeno de adhesión a partir de las interacciones intermoleculares del tipo ácido/base de Lewis, y en menor proporción mediante fuerzas de dispersión (London), entre el recubrimiento y el sustrato, planteando la ecuación (2):

$$W_A = 2(\gamma_A^d \gamma_B^d) - f(C_A C_B + E_A E_B) + W_{AP} \quad (2)$$

Donde f es un factor para pasar de entalpía/área a energía libre superficial; C_A , C_B , E_A y E_B son parámetros de Drago, C_A y C_B miden la susceptibilidad del par ácido-base para formar enlaces covalentes en tanto que E_A y E_B determinan la susceptibilidad del par ácido-base para interactuar electrostáticamente; γ_A y γ_B son los valores de tensión superficial debidas a fuerzas de dispersión y W_{AP} corresponde al trabajo de adhesión por fuerzas de interacción dipolo-dipolo.

1.1.3 Mecanismos de falla en los recubrimientos

El recubrimiento puede perder adherencia debido a una gran variedad de factores; se han catalogado una serie de posibles mecanismos para que esto ocurra:

- Enlace pobre del recubrimiento sobre el sustrato debido a su morfología, por el grano en su superficie y a veces por el tratamiento de preservación.
- Corrosión bajo la película encima de la superficie del sustrato por la humedad.
- Degradación química de la capa por humedad, medios ácidos o alcalinos.
- Diferencial de expansión y contracción entre el sistema estudiado.
- Impurezas sobre superficie del sustrato.

⁴ FOWKES, F.M. Enhancing Polymer Adhesion to Iron Surface by acid-base Interactions, 1989, p 25-32.

1.2 ENSAYOS DE ADHESIÓN

En todas las pruebas de adherencia, se aplica al espécimen una fuerza para despegar la capa del sustrato, y debido a ello, todos los ensayos son de carácter destructivo. Los ensayos de adhesión se clasifican en cualitativos y cuantitativos, y deben aproximarse al “test ideal”, cumpliendo los siguientes requisitos:

Cuantitativo, reproducible, tiempo de prueba corto, válido en un amplio rango de valores, simple de ejecutar, independiente del espesor de la capa y aplicable a todas las combinaciones de depósitos y sustratos. Muchas de estas idealidades no pueden recrearse y no existe prueba que cumpla al menos la mitad de ellas.

1.2.1 Ensayos Cualitativos⁵

Sirven solo para catalogar la adherencia como buena o mala; su inconveniente es depender de la experiencia del operario la cual es insuficiente debido a la variedad de sistemas sustrato-recubrimiento a la que podría enfrentarse, desembocando en resultados subjetivos y controversiales. Entre otras limitaciones está depender del tipo de recubrimiento, espesor, ductilidad y composición (capas y sustratos).

1.2.2 Ensayos Cuantitativos⁶

Operan mediante la aplicación de una tensión por medios mecánicos, hidráulicos o neumáticos para desprender el recubrimiento del sustrato; Para capas metálicas, poliméricas y cerámicas se usan dollies de 5 a 20 mm, y para concreto de 50 mm.

El ensayo tensil⁷ se describe brevemente pues fue el usado en este estudio. En dicha prueba se aplica una fuerza perpendicular a la interfase depósito-sustrato,

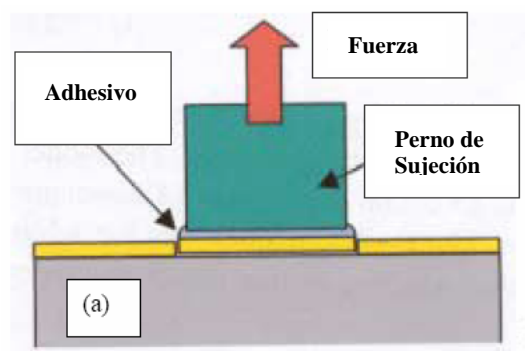
⁵ Una breve descripción de los ensayos cualitativos mas usados se da en el Anexo A.1

⁶ Para obtener mas información de otros ensayos cuantitativos remitirse al Anexo A.2

⁷ Para más información del ensayo tensil consultar las normas ASTM D4541 (Anexo B.1) y C633 (anexo B.2).

como se muestra en la Figura 2, y la cantidad de fuerza/área necesaria para romper esa interfase es la medida del esfuerzo de adhesión. Para ejecutar el ensayo se requiere simetría a través de la interfase, ausencia de esfuerzos locales, mínima deformación plástica, distribución de tensión uniforme en la superficie y tendencia para que la falla ocurra en la interfase depósito-sustrato.

Figura 2. Ensayo tensil



Fuente: **Review of tests for adhesion strength, NPL report, Diciembre 2001.**

Para unir la superficie recubierta al dispositivo de tracción debe usarse soldadura, un nódulo electroformado o un agente adhesivo que posean una fuerza de adhesión mayor hacia el material de la superficie móvil que hacia el recubrimiento.

1.3 GALVANOTECNIA

Proceso electroquímico mediante el cual se deposita una capa fina de metal sobre un sustrato preparado para tal fin. Se persiguen tres objetivos al recubrir un sustrato: evitar la corrosión, mejorar las propiedades mecánicas, y hacer más atractivo el producto final. Los metales más utilizados en galvanotecnia son: cromo, oro, cobre, níquel, plata y algunas aleaciones como el latón.

Para realizar el recubrimiento de los sustratos existen dos técnicas definidas en función del tipo de corriente empleada, así: Electrodeposición por corriente directa

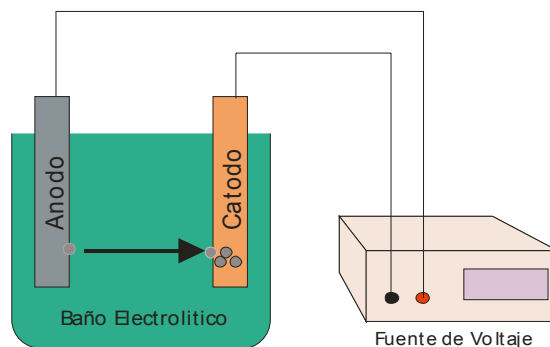
(DC) y Electrodeposición por corriente alterna (AC), esta última se divide en corriente pulsante (PC) y corriente pulsante inversa (PCR).

1.3.1 Electrodeposición por corriente directa (DC)

El objeto a recubrir se coloca en una disolución (baño) de una sal del metal a ser depositado, y se conecta a un electrodo negativo de una fuente de electricidad, en tanto que otro conductor que puede ser del mismo metal que compone la sal (soluble) o de otro metal (insoluble), se conecta al electrodo positivo de la fuente.

Se emplea una corriente continua suministrada por una fuente de voltaje, de 1 a 10 V. Cuando la corriente pasa a través de la disolución, los átomos del metal en solución forman iones positivos que son atraídos hacia el sustrato para depositarse allí (cátodo), los iones del metal ganan los electrones perdidos y vuelven a su forma metálica. La Figura 3 representa la electrodeposición por DC.

Figura 3. Proceso de galvanizado por DC



Fuente: **El Autor**

Los átomos metálicos se sustituyen en el baño por los del ánodo (electrodo positivo), si es del mismo metal, si no es así, se reemplazan añadiendo al baño dosis de la sal correspondiente. En todo caso, se mantiene un equilibrio entre el metal que sale y el que entra en la disolución hasta que el objeto esté recubierto.

Las variables más importantes a controlar son el pH, la temperatura del baño, el voltaje aplicado y la agitación dentro del sistema. El espesor de la capa depositada (w) se determina por la ecuación de Faraday (3):

$$w = \frac{I \times t \times M}{\eta \times F} \quad (3)$$

La anterior ecuación depende del tiempo (t), de la cantidad de iones metálicos (η), de la masa molar del metal (M), de la densidad relativa de la corriente (I) y de la constante de Faraday (F) que equivale a 96500 Coulombs.

1.3.2 Electrodeposición por corriente alterna (AC)

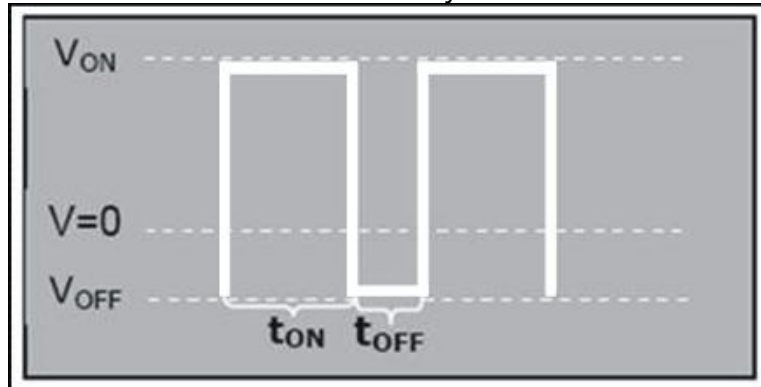
Se cambia el tipo de corriente aplicada de directa a alterna. Con la corriente alterna se pueden obtener diferentes formas de ondas (pulsos) a través de filtros y gracias a ello se desarrollaron las técnicas: corriente pulsante y pulsante inversa.

En la técnica de corriente pulsante (PC), la corriente aplicada al sistema, o es interrumpida por un periodo de tiempo específico o es llevada a un valor de voltaje bajo, mediante este procedimiento se logra que el sustrato se recubra de manera intermitente, es decir, por pulsos.

El fundamento de la técnica de corriente pulsante inversa (PCR) es el cambio automático de la polaridad durante la electrodeposición del metal. La duración de la corriente inversa es normalmente una pequeña fracción, 20% o menos, de la duración de corriente en sentido directo.

Los parámetros, mostrados en la Figura 4, empleados en la deposición de metales por PC o por PCR son: tiempo catódico (t_{ON}), tiempo anódico o de relajación (t_{OFF}), voltaje de encendido (V_{ON}) y voltaje de apagado o de relajación (V_{OFF}), además de los ya mencionados en la electrodeposición por corriente directa.

Figura 4. Parámetros de las técnicas de PC y PCR



Fuente: **El Autor**

En los recubrimientos por (AC) se debe asegurar que el tiempo del pulso catódico sea mayor al del pulso anódico para que exista recubrimiento. El comportamiento electroquímico durante el pulso catódico es igual que en DC, es decir, depositar el metal; al invertir la polaridad, el pulso anódico remueve parte del recubrimiento.

Estudios⁸ han probado que los recubrimientos (AC) mejoran las propiedades mecánicas del recubrimiento pues generan tamaños de grano más finos y por ende depósitos más uniformes, densos y compactos; además incrementa la eficiencia de la corriente, la ductilidad y la adherencia, y reduce el uso de aditivos orgánicos. Su dificultad radica en el control de los tiempos anódico y catódico, además de los costos de la fuente y el generador de pulsos.

1.4 TRATAMIENTOS PREVIOS

Para asegurar una adhesión estrecha entre el objeto a ser recubierto y el material a depositar, hay que limpiar el objeto a fondo; a esta limpieza se le conoce como tratamiento previo y se compone de dos etapas: desengrasado y decapado.

⁸ MISHRA, R y BALASUBRAMANIAM, R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, Corrosion Science, Vol 46, 2004, p 3019.

1.4.1 Desengrasado

Procedimiento general para limpiar las impurezas de tipo orgánico las cuales aparecen como residuo de lubricantes empleados en operaciones de conformado y tratamiento térmico, humectantes, pinturas, barnices y otros. Se clasifican en:

- *Pirogenación*: basado en la combustión de productos orgánicos, se consigue por llama directa, inmersión en un metal fundido o por proceso Sendzimir.
- *Disolventes orgánicos*: fundamentado en la solubilidad que presentan los productos grasos en disolventes orgánicos (tricloroetileno, percloroetileno), se emplea para piezas pequeñas y se clasifica según la fase del disolvente.
- *Medios alcalinos*: se emplean baños alcalinos (NaOH ó KOH) para saponificar grasas y aceites de origen animal; depende del efecto tensoactivo y del equilibrio entre esterificación y saponificación que se presenta cuando el medio alcalino no es lo suficientemente fuerte.

1.4.2 Decapado

Proceso mediante el cual se eliminan los óxidos metálicos, hidróxidos y carburos formados en tratamientos térmicos y mecánicos⁹; se puede llevar a cabo por medios químicos o mecánicos.

- *Decapado Químico*: para eliminar óxidos se usan disoluciones acuosas (ácidas o básicas), sales fundidas, decapado electroquímico o atmósferas reductoras.
- *Decapado Mecánico*: el óxido es eliminado por medios mecánicos; se distinguen el Granallado, el Arenado (grinding) y la limpieza por ultrasonido.

⁹ MOLERA SOLÁ, Perú. Recubrimientos de los metales. Santa Fé de Bogotá, Editorial Alfa Omega, 1999.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La determinación de la adherencia de los recubrimientos analizados se realizó empleando el ensayo tensil, mediante el equipo de tracción construido y acondicionado para el reporte de los resultados, obtenidos mediante la tarjeta de adquisición de datos, a través del software LabVIEW teniendo en cuenta:

- Disponibilidad y versatilidad del equipo, y el bajo costo de los ensayos.
- Exactitud y precisión de los datos para determinar el esfuerzo de adhesión.
- Facilidad para manejar el software.

2.1 MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

2.1.1 Materiales

- *Adhesivo*: el adhesivo debe: unir el recubrimiento con el dolly con un esfuerzo tensil mayor al mínimo requerido para romper el esfuerzo adhesivo, tener una viscosidad tal que no penetre el espesor del recubrimiento, poseer una temperatura de curado que no afecte la composición y/o propiedades del recubrimiento y no ha de reaccionar con la capa depositada o con el dolly.
- *Plancha de Calentamiento*: empleada en la regulación de la temperatura en los baños electrolíticos y para aplicar uno de los agentes adhesivos (soldadura).
- *Acetona*: solvente orgánico para eliminar óxidos, residuos grasos y otros contaminantes primarios las superficies del dolly y del recubrimiento.
- *Dolly*: es un tipo de cono que se adhiere al recubrimiento, este elemento es el encargado de halar el recubrimiento.

- *Cuba*: elemento para depositar los productos químicos disueltos que conforman el electrolito, permitiendo la circulación de la corriente para que se lleve a cabo la deposición.
- *Papel de lija número 800*: limpia el recubrimiento sin alterar su integridad; el grano ha de ser muy fino para no introducir imperfecciones y/o dejar residuos.

2.1.2 Reactivos

Las sustancias y parámetros empleados en la elaboración de los baños de cobre y el níquel se especifican en la Tabla 1 y Tabla 2 respectivamente.

Tabla 1. Electrolito de Cobre

Parámetro	Valor
NaCN	56 g/l
CuCN	42 g/l
KNaC ₄ H ₄ O ₆ .4H ₂ O	45 g/l
Ánodos (%Cu)	99.9
pH	11
Vel. de Agitación	150 rpm
Temperatura	35 °C

Tabla 2. Electrolito de Níquel

Parámetro	Valor
NiSO ₄ .7H ₂ O	300 g/l
NiCl ₂ .6H ₂ O	75 g/l
H ₃ BO ₃	50 g/l
Aditivo Comercial	2 ml/l
Ánodos (%Cu)	99.5
pH	4.2
Vel. de Agitación	150 rpm
Temperatura	60 °C

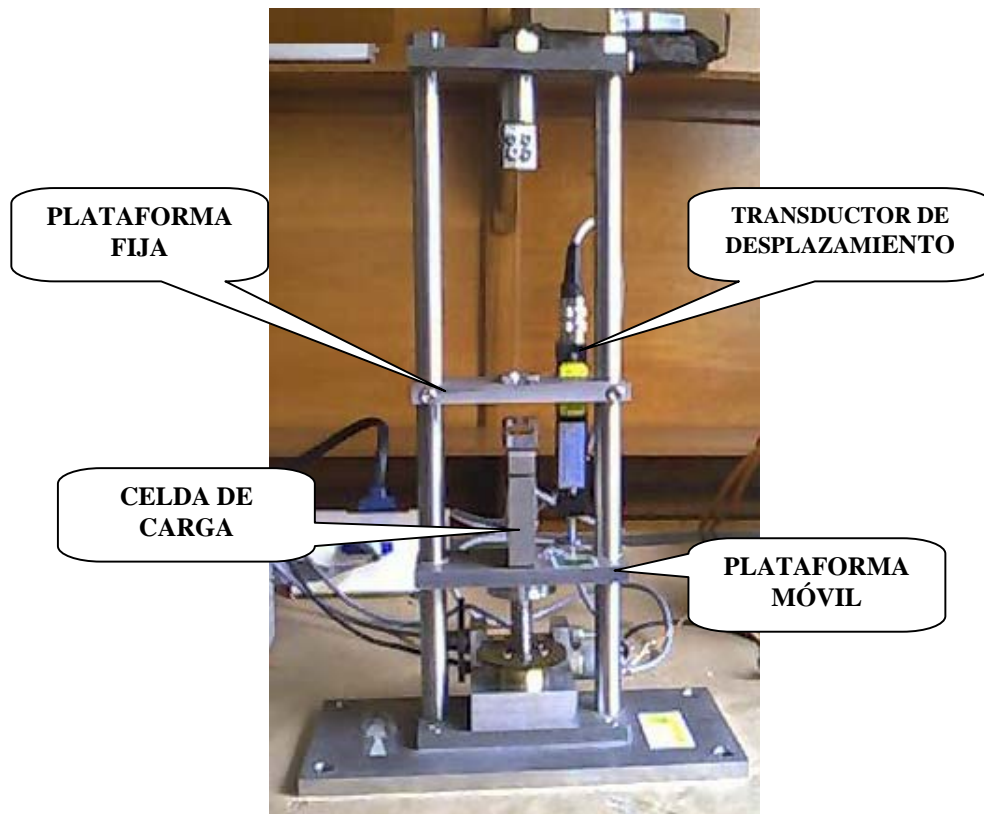
2.1.3 Equipos

2.1.3.1 Equipo de adherencia

Para medir el esfuerzo de adherencia se implementó un equipo denominado “**Máquina de Tracción Lenta**” el cual cumple con los requerimientos establecidos en la norma ASTM Standards E4¹⁰. El equipo, Figura 5, posee sensores de carga, de desplazamiento y de temperatura para el reporte de datos.

¹⁰ ASTM Standards E4: Practices for Force Verification of Testing Machines

Figura 5. Equipo de adherencia



Fuente: **El Autor**

2.1.3.1.1 Componentes del equipo de adherencia

- *Motor:* es un motor de corriente directa que puede ser operado en un rango de 0 a 30 Voltios y 0.8 Amperes; gira en sentido horario y anti-horario mediante el cambio de polaridad logrado a través del circuito llamado puente "H".
- *Sensor de temperatura:* circuito integrado que posee la característica de presentar un voltaje de salida proporcional a la temperatura en grados Celsius del ambiente donde se encuentra. Presenta una linealidad de 10 mV/°C y precisión de 0.08 °C en un rango de trabajo desde -55 °C hasta 150 °C.

- *Sensor de Desplazamiento*: potenciómetro lineal que tiene por función convertir el movimiento de un vástago retráctil en señales eléctricas proporcionales al desplazamiento de dicho vástago.
- *Sensor de Carga*: posee una capacidad de carga de hasta 500 kg, opera a través de un puente Wheastone que registra el peso y amplifica la señal para ser transducida de señales mecánicas a impulsos eléctricos.
- *Software*: Se desarrollaron en LabVIEW tanto el programa como su interfaz gráfica, mostrada en la Figura 6, para visualizar los datos obtenidos de los transductores y para hacer su respectivo análisis, de igual manera, se puede tener control sobre el movimiento de la plataforma y progreso de la prueba.

Figura 6. Interfaz gráfica en LabVIEW



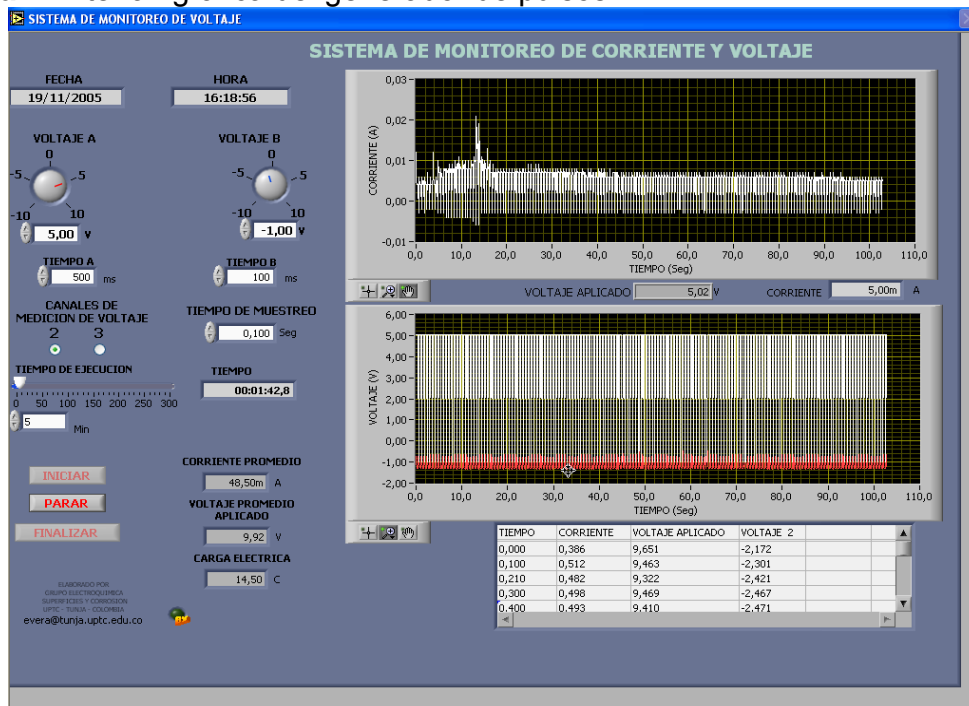
Fuente: **El Autor**

- *Tarjeta de adquisición de datos:* de la National Instruments, da la posibilidad de obtener datos de los sensores dispuestos en el equipo y realiza el control de la plataforma móvil mediante los canales de entrada y salida analógicos.
- *Hardware:* acondiciona las señales provenientes de los sensores, enviando voltajes de excitación a éstos y tomando sus voltajes de salida, entonces los transfiere a un accesorio que comunica con la tarjeta de adquisición de datos.

2.3.1.2 Generador de pulsos

Fuente capaz de proporcionar un voltaje constante o variable en el tiempo, se usa para recubrir los sustratos, y suministra información sobre el comportamiento de la corriente y la carga. Funciona con un programa en LabView y obtiene los datos mediante la tarjeta adquisición. La Figura 7 muestra su interfaz gráfica.

Figura 7. Interfaz gráfica del generador de pulsos

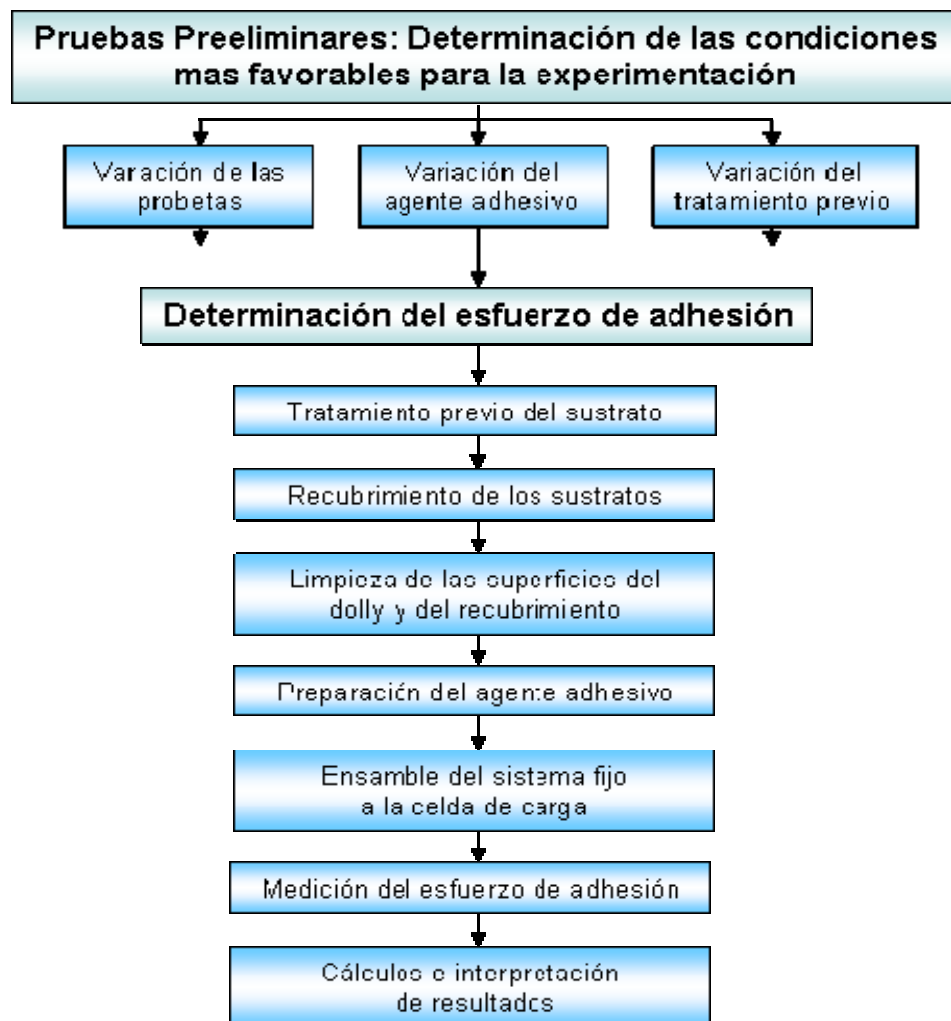


Fuente: **El Autor**

2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la medición del esfuerzo de adhesión del cobre sobre zamak y del níquel sobre cobre se planteó el siguiente esquema, Figura 8, el cual expone de forma clara el proceso de desarrollo de cada una de las etapas del proyecto:

Figura 8. Metodología Experimental



Fuente: El Autor

2.3 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Las condiciones de experimentación se determinaron siguiendo las normas ASTM D4541-02¹¹ y C633-01¹², y adaptando sus requerimientos a los recubrimientos logrados por las técnicas de DC y PCR, y al equipo de adhesión construido para tal fin. La descripción de las etapas metodológicas se presenta a continuación.

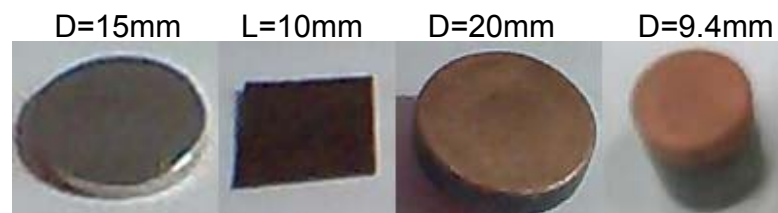
2.3.1 Pruebas Preliminares: Determinación de las condiciones más favorables para la experimentación

Se incluye todo lo relacionado con la pre-experimentación, básicamente se hizo un análisis bibliográfico de los métodos de medida de adhesión, requisitos, equipos, normas técnicas, reproducibilidad de resultados y costos entre otros. Teniendo en mente lo anterior se ensayaron los tres aspectos que se describen a continuación.

2.3.1.1 Variación de las probetas

Las probetas son el conjunto sustrato-recubrimiento; el sustrato es la aleación zamak (Zn, Al y Cu), ya que es el material usado en la empresa. Se ensayaron probetas, Figura 9, de geometría circular de 15 mm y 20 mm de diámetro, probetas cuadradas de 10 mm, y probetas cilíndricas de 9.4 mm de diámetro.

Figura 9. Probetas evaluadas



Fuente: **El Autor**

¹¹ Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers. Anexo B.1

¹² Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. Anexo B.2

2.3.1.2 Variación del adhesivo

Los agentes adhesivos evaluados, con el fin de hallar el que más se acerque a los requisitos de desempeño exigidos por el ensayo de adherencia, fueron Pronto CA 40 Instant Adhesive de 3M, Sinte Solda de Sinteco, Sikadur - 31 de Sika, Welding Epoxy de Unifix y Soldadura comercial de estaño con núcleo de resina.

2.3.1.3 Variación del tratamiento previo

Se ensayaron tratamientos de limpieza con ultrasonido, maquinado (grinding), lijado (húmedo y seco) y disolventes orgánicos (acetona, alcohol, thinner) y se determinó la mejor combinación en cuanto a calidad del acabado, tiempo y costo.

2.3.2 Determinación del esfuerzo de adhesión

Para realizar la prueba se sugiere tener una breve comprensión del software LabVIEW, así como del funcionamiento del equipo de adherencia y de todas sus partes. Con lo anterior en mente y luego de especificados el tipo de probeta, adhesivo y el tratamiento previo a la unión del dispositivo de carga fija y la probeta, fueron propuestos los siguiente pasos para cuantificar el esfuerzo de adhesión.

2.3.2.1 Tratamiento previo del sustrato

Las probetas se lijaron en seco con papel de lija # 800 eliminando los óxidos, se lavaron con agua y jabón, se secaron y se les aplicó acetona retirándole residuos grasos. Luego se cubrieron las superficies de la periferia de la probeta con cinta para recubrir solo la cara superior. En esta etapa se evita el contacto de manos con la superficie. El tratamiento previo del sustrato en el laboratorio emula el que sigue Fantaxías Ltda. para el decapado y desengrase de metales base.

2.3.2.2 Recubrimiento del sustrato

Para recubrir el sustrato con el metal a evaluar; se emplearon las técnicas DC, con un voltaje de 10 volts para cobre y níquel, y PCR con $t_{ON}=500$ ms, $t_{OFF}=100$ ms, $V_{ON}=5$ volts y $V_{OFF}= -1$ volts; las anteriores condiciones fueron determinadas como las más adecuadas dentro del proyecto global presentado a COLCIENCIAS denominado **“Adaptación de la tecnología de corriente pulsante inversa para el mejoramiento del proceso de galvanoplastia en la empresa Fantasías LTDA.”**¹³ ya que permiten obtener ciclos de carga altos $\theta = 0.83$ los cuales benefician las propiedades de los recubrimientos.

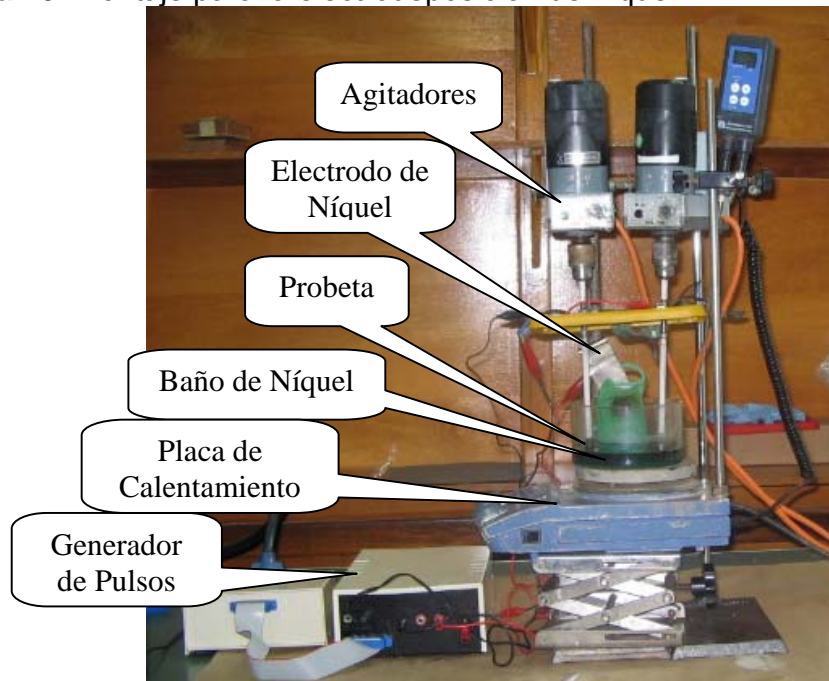
El proceso para electrodepositar el cobre se llevó a cabo suministrando el voltaje correspondiente mediante el generador de pulsos, el baño se preparó con las sustancias y condiciones dadas en la Tabla 1. Los tiempos de deposición aplicados fueron 5, 10, 20, 30 y 40 minutos tanto para DC como para PCR.

Para electrodepositar el níquel, se depositó previamente cobre sobre zamak por PCR durante 10 minutos (con las condiciones antes mencionadas), luego se introdujo la probeta, durante 30 segundos, en una solución de ácido sulfúrico al 5% v/v y posteriormente en agua por 1 minuto.

La probeta recubierta con cobre se llevó al baño electrolítico compuesto por las sustancias de la Tabla 2. Los tiempos de deposición de níquel fueron 5, 10, 20, 30 y 40 minutos para DC y para PCR. Finalizada esta etapa, se obtienen las probetas, listas para ser adheridas al dolly y posteriormente evaluar su esfuerzo de adherencia. El montaje para la deposición del níquel, junto con los equipos empleados, se muestra en la Figura 10.

¹³ Este proyecto fue desarrollado por el Grupo de investigación en Materiales, Biohidrometalurgia y Medio Ambiente, de la Universidad Industrial de Santander sede Guatiguará.

Figura 10. Montaje para la electrodeposición de níquel.



Fuente: **El Autor**

2.3.2.3 Limpieza de las superficies del dolly y del recubrimiento

De las probetas elaboradas se seleccionaron las de superficie mas lisa, fuertemente adherida y que conservaban un espesor uniforme. Las superficies del recubrimiento y del dolly fueron delimitadas en la periferia sobre la cual se aplicó la tensión. La delimitación se hace con papel de lija # 800 removiendo las partes recubiertas perpendiculares al sector circular a evaluar. El lijado no debe afectar la estructura de grano pues ello ocasiona microfallas que disminuyen la adhesión.

Posteriormente se lavaron con agua y jabón las superficies del recubrimiento y del dolly, se secaron y se desengrasaron con acetona. Los anteriores tratamientos superficiales fueron realizados de acuerdo con la norma ASTM D 2651¹⁴.

¹⁴ Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding, Anexo B.3

2.3.2.4 Preparación del agente adhesivo

La preparación se llevó a cabo según las especificaciones del fabricante; los adhesivos de tipo acrílico (Pronto CA 40 Instant Adhesive) no requieren preparación, para los de tipo epóxico (Sinte Solda, Sikadur-31 y Welding Epoxy) se mezclan en partes iguales de sus componentes, y para el caso de la soldadura se cortó el alambre ($D = 1 \text{ mm}$) en trozos de 5 mm de largo, luego se limpiaron con una lanilla húmeda los segmentos y por último se enrollaron en espiral.

2.3.2.5 Unión del sistema recubierto y el dolly

Las superficies del dolly y la cara recubierta de la probeta se limpiaron con acetona y se les aplicó el agente adhesivo. Los adhesivos acrílicos se aplicaron directamente sobre las superficies y se procedió a unir las caras rápidamente ya que su tiempo de curado es del orden de 10 minutos. Los adhesivos epóxicos previamente preparados fueron aplicados de manera uniforme, con una espátula plástica, sobre las superficies, se unieron éstas y se dejó fraguar por 4 horas.

En el caso de la soldadura se aplicó primero pasta para soldar sobre ambas superficies, luego se colocaron en paralelo con la espiral de soldadura en medio de ellas, se aseguraron mediante dispositivos de alineamiento y se llevó el sistema a $200 \text{ }^\circ\text{C}$, por aprox. 20 segundos bajo una presión constante mediante pesos. El calor y la presión hacen que la soldadura funda y se distribuya uniforme (espesor de soldadura constante) sobre toda la superficie. Se retiró el sistema de la fuente de calor y se dejó enfriar durante 15 minutos a temperatura ambiente.

En todos los agentes adhesivos se emplearon dispositivos de alineamiento para garantizar que las superficies se unieran de forma paralela y sistemas de presión para obtener un espesor de adhesivo constante. La Figura 11 ilustra el sistema Dolly-recubrimiento unido mediante la soldadura.

Figura 11. Unión del sistema recubierto y el dolly.



Fuente: **El Autor**

2.3.2.6 Ensamble del sistema fijo a la celda de carga

El sistema fijo (probeta-dolly) se conectó cuidadosamente a la celda de carga, como se muestra en la Figura 12, y se verificó la no existencia de protuberancias, ángulos de inclinación u otros factores que contribuyan a esfuerzos prematuros entre el metal depositado y el dispositivo de desprendimiento del equipo.

Figura 12. Ensamble del sistema fijo a la celda de carga.



Fuente: **El Autor**

De la misma manera debe ensamblarse un sistema conformado por dos dollies para medir el esfuerzo de adhesión del agente adhesivo (prueba en blanco); esta medición debe hacerse cada vez que el ensayo se lleve a cabo, con el fin de detectar la preparación inadecuada o el descenso en la capacidad de adherencia.

2.3.2.7 Medición del esfuerzo de adhesión

Se llevó a cabo según la norma ASTM 4541-02. Luego de calibrar el equipo para el intervalo de trabajo, se fijó el dispositivo indicador de fuerza en el nivel cero y se evaluaron los recubrimientos (tres veces) de acuerdo al siguiente procedimiento:

- Se incrementó la fuerza de la manera más suave y lenta posible, la relación de aumento de carga debe ser menor a 1 MPa/s, dicha relación en términos de velocidad debe estar entre 0.013 y 0.021 mm/s. El valor para el cual se diseñó el equipo de tracción es 0.017 mm/s cumpliendo lo establecido en la norma.
- El incremento se mantuvo hasta que ocurriera fractura total (máximo esfuerzo de adhesión), fractura parcial (falla adhesiva y/o cohesiva) o hasta transcurridos 100 segundos, tiempo en el cual se registra el valor del esfuerzo como máximo.
- Se registra la temperatura, humedad relativa y los valores de fuerza, esfuerzo y desplazamiento obtenidos durante la prueba.

2.3.2.8 Cálculos e interpretación de resultados

Para los cálculos se implementó dentro del software la función para transformar la fuerza aplicada en esfuerzo (Fuerza/Área)¹⁵; La interpretación de resultados fue basada en las curvas de Esfuerzo vs. Tiempo de deposición, provenientes del análisis estadístico de las pruebas hechas a cada uno de los sistemas evaluados.

También se analizaron algunos resultados de espesor de recubrimiento, tamaño de grano y brillo de los depósitos de cobre y níquel obtenidos por las técnicas de deposición DC y PCR.

¹⁵ Para mas detalles de la ecuación usada en el cálculo del esfuerzo de adhesión ver el Anexo B.1, numeral 8.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el presente capítulo se incluye la comparación del desempeño, mediante la cuantificación del esfuerzo de adhesión, de los sistemas recubiertos que fueron estudiados y se analiza la incidencia del tiempo de deposición en la magnitud del esfuerzo de adhesión del níquel y del cobre electrodepositados por DC y PCR

3.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES

3.1.1 Resultados para las probetas

Primero se ensayaron probetas circulares de diámetro 15 mm debido a que los dollies iniciales poseían esa dimensión característica; sin embargo, estas probetas tenían una curvatura convexa que impedía el contacto total entre las superficies y por ello las pruebas fueron infructuosas respecto a desprender el recubrimiento.

Luego se recubrieron láminas cuadradas de zamak (L=10 mm) con cobre, pero el recubrimiento no desprendió. Posteriormente se construyeron dollies y probetas de cara plana de 20 mm de diámetro; para esta geometría y dimensiones desprendieron las capas depositadas por DC mas no las obtenidas por PCR.

Por último se ensayaron probetas cilíndricas de cara plana, de 10 mm de longitud y 9.4 mm de diámetro; con éstas se obtuvo el desprendimiento de las capas depositadas por DC y PCR, y por ello se adoptaron para toda la experimentación.

3.1.2 Resultados para el agente adhesivo

De acuerdo a los criterios establecidos, se seleccionó como agente adhesivo la soldadura comercial de estaño con núcleo de resina, debido a que fue el único que

logró desprender los recubrimientos depositados del sustrato; esta soldadura es la que se emplea comúnmente para soldar las pistas en circuitos electrónicos.

La Tabla 3 muestra los esfuerzos de adhesión de los agentes adhesivos evaluados mediante ensayo tensil. Dichos esfuerzos se calcularon promediando tres pruebas en blanco, es decir, uniendo dos dollies con el adhesivo a valorar.

Tabla 3. Esfuerzos de adherencia de los agentes adhesivos

<i>Adhesivo</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Esfuerzo de Adhesión (MPa)</i>
Pronto CA 40 Clear Instant Adhesive	3M	60.3
Sikadur – 31	Sika	80.1
Welding Epoxy	Unifix	85.7
Sinte Solda	Sinteco	115.8
Soldadura de Estaño	Nabonasar Martinez & CIA., S.A.	452.6

Si bien la temperatura de fusión de la soldadura es relativamente alta (200 °C), las propiedades de los recubrimientos de cobre y níquel no son afectadas en gran medida debido al alto punto de fusión, 1083 °C y 1455 °C, que poseen el cobre y el níquel respectivamente. Además, en el método de Brenner¹⁶ se emplea un nódulo de cobalto electroformado para desprender el recubrimiento, pero se advierte que los resultados son sólo reproducibles bajo las mismas condiciones.

3.1.3 Resultados para el tratamiento previo

Durante el tratamiento previo a la unión dolly-recubrimiento se probaron como decapados mecánicos, el lijado y el ultrasonido; para el desengrasado se ensayaron solventes de tipo orgánico (acetona, alcohol, jabón y thinner). De acuerdo a los resultados de uniformidad en la superficie, limpieza, costo, tiempo

¹⁶ BURGUES, C. Electrochemical Methods Industry, 1972, Vol 3, p. 17.

empleado y calidad de acabado obtenidos de las combinaciones entre decapado y desengrasado, se optó por realizar el tratamiento previo de la siguiente manera:

- Lijado en seco de las superficies del dolly y del recubrimiento con lija # 800.
- Remoción de impurezas con agua y jabón en polvo, mediante un paño.
- Eliminación de la grasa de las superficies con algodón mojado en acetona.

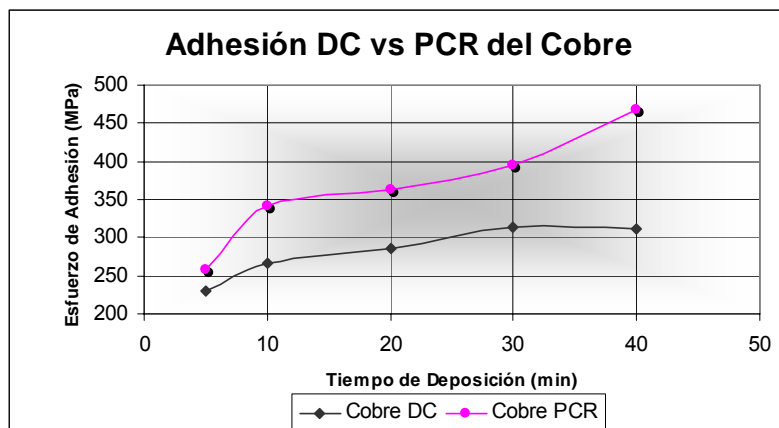
3.2 RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DEL ESFUERZO DE ADHESIÓN

Las condiciones de laboratorio fueron: temperatura fluctuante entre 24.9 y 27.6 °C, presión atmosférica de 90659.2 Pa y humedad relativa (Hr) promedio de 83.07%.

3.2.1 Esfuerzo máximo de adhesión vs tiempo de deposición

a) **Cobre:** El esfuerzo de adhesión de las capas de cobre depositado sobre zamak aumenta conforme lo hace el tiempo de deposición en las dos técnicas DC y PCR; además se observa que el esfuerzo de adhesión es siempre mayor para los recubrimientos de cobre por PCR que para los obtenidos por DC, bajo el mismo tiempo de deposición. Los datos se presentan en la Figura 13.

Figura 13. Adhesión DC vs PCR del Cobre.



Fuente: El Autor

Los valores de adhesión están dentro del rango de 32000-65000 psi (220.6–448.2 MPa) reportado por R.M Burns y W.W Bradley¹⁷ para depósitos de cobre, aunque estos autores no especifican el sustrato ni el tiempo de deposición.

El tamaño de grano menor y el mayor brillo para el cobre depositado por PCR explican el comportamiento del esfuerzo de adhesión. Un tamaño de grano menor produce una capa más compacta y por ende más difícil de desprender ya que se adhiere con más fuerza al sustrato. Las líneas de tendencia de la figura 13 son:

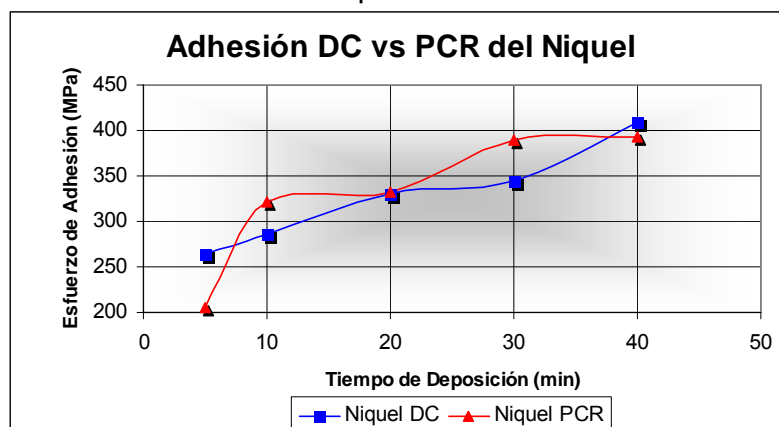
Cobre DC: $\delta = -0.001(t_D)^4 + 0.103(t_D)^3 - 3.693(t_D)^2 + 55.627(t_D) + 60.548 \quad R^2 = 1$

Cobre PCR: $\delta = -0.001(t_D)^4 + 0.059(t_D)^3 - 1.845(t_D)^2 + 25.781(t_D) + 139.63 \quad R^2 = 1$

Donde δ = Esfuerzo máximo aplicado (MPa) y t_D = Tiempo de deposición (minutos)

b) Níquel: El níquel electrodepositado por DC, comparado con el obtenido por PCR, reportó mayores valores de adherencia para los tiempos de deposición extremos con que se experimentó, es decir, 5 y 40 minutos. La Figura 14 presenta dichos resultados.

Figura 14. Adhesión DC vs PCR del Níquel



Fuente: **El Autor**

¹⁷ BURNS, R y BRADLEY, W. Protective coatings for metals, Publishing Corporation, 2^{da} Ed, New York, 1959.

El valor de adhesión menor del níquel PCR respecto al DC para 5 minutos de tiempo de proceso se explica debido a que ese tiempo no es suficiente para depositar una capa de espesor significativo por PCR, por ello su adherencia es menor a la del cobre DC con igual tiempo de deposición.

Los tres puntos siguientes en la curva PRC están por encima, en esfuerzo de adhesión, de sus similares en DC, exhibiendo la misma tendencia que presentó el cobre para estos dichos valores de adhesión.

Para tiempo de proceso de 45 minutos, el valor inferior de adherencia por PCR respecto al DC se explica con base en la observación de que para periodos de tiempo largos, en el níquel PCR, se forma una costra del metal depositado que disminuye el esfuerzo de adherencia. Sin embargo el valor inferior de adherencia es estadísticamente insignificante. Las líneas de tendencia de la figura 14 son:

$$\text{Níquel DC: } \delta = 0.006(t_D)^4 - 0.042(t_D)^3 + 1.028(t_D)^2 - 4.859(t_D) + 268.57 \quad R^2 = 1$$

$$\text{Níquel PCR: } \delta = -0.002(t_D)^4 + 0.225(t_D)^3 - 7.236(t_D)^2 + 96.834(t_D) - 124.58 \quad R^2 = 1$$

Donde δ = Esfuerzo máximo aplicado (MPa) y t_D = Tiempo de deposición (minutos)

3.2.2 Clasificación del tipo de falla

Para todos los electrorecubrimientos de cobre y níquel evaluados, sin importar la técnica de deposición, la falla fue adhesiva, es decir, el desprendimiento ocurrió siempre en la interfase sustrato-recubrimiento.

La falla adhesiva, comparada con la cohesiva, se ve favorecida en recubrimientos metálicos debido a que el espesor de la capa es muy pequeño, entre 5-11 μm para Cu y entre 17-38 μm para Ni, y a que la fuerza de cohesión que existe entre los átomos de un metal es muy alta, haciendo imposible que ocurra fractura cohesiva.

3.2.3 Comportamiento del espesor y tamaño de grano de los recubrimientos obtenidos por DC y PCR

La Tabla 4. compara los espesores de recubrimientos de cobre y níquel para un tiempo de deposición de 40 minutos. Se encontró para el cobre que los espesores en el centro por las dos técnicas son similares; Sin embargo el sobre espesor (espesor en los bordes) obtenido por PCR fue menor. Para el níquel espesor y el sobre espesor fueron significativamente menores por electrodeposición con PRC.

Tabla 4. Comparación de Espesores y Sobre espesores

<i>Recubrimiento</i>	<i>Técnica</i>	<i>Espesor</i>	<i>Sobre espesor</i>
Cobre	DC	7.0 μm	57%
	PCR	6.8 μm	25%
Níquel	DC	38 μm	125%
	PCR	24 μm	80 %

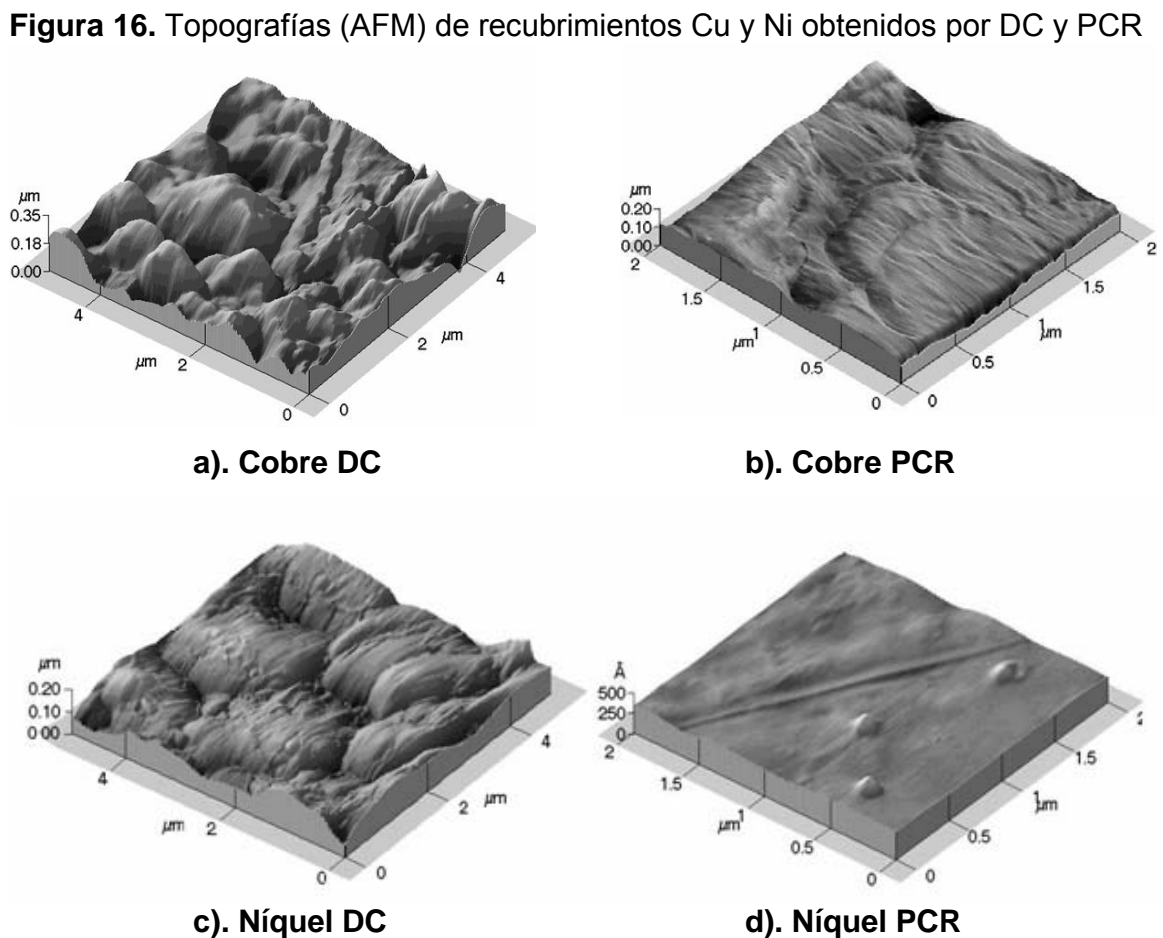
El tamaño de grano es mucho menor en la técnica de PCR que en la DC. El menor tamaño de grano se refleja en depósitos más uniformes, más homogéneos y más brillantes. La Figura 15 ilustra lo dicho del brillo en probetas recubiertas con cobre.

Figura 15. Probetas recubiertas con cobre: DC (izquierda) y PCR (derecha)



Fuente: **El Autor**

Para el cobre y níquel depositados durante 40 minutos por DC se encontraron tamaños de grano promedio de $1.20\ \mu\text{m}$ y $2.50\ \mu\text{m}$ respectivamente, mientras que para los mismos recubrimientos con PCR se obtuvieron tamaños de grano promedio de $0.962\ \mu\text{m}$ para el cobre y $0.198\ \mu\text{m}$ para el níquel. Los resultados concuerdan con los obtenidos por Mishra y Balasubramaniam¹⁸. La Figura 16 presenta los tamaños de grano obtenidos por las dos técnicas para los recubrimientos de cobre y níquel.



Fuente: El Autor

¹⁸ MISHRA, R y BALASUBRAMANIAM, R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, Corrosion Science, Vol 46, 2004, p 3019.

4. CONCLUSIONES

- 1) El esfuerzo de adherencia del níquel y el cobre electrodepositados por la técnica de corriente pulsante inversa (PCR) es generalmente mayor que el de los depositados por corriente directa (DC) para el mismo tiempo de proceso; esta característica se aprecia mejor en los recubrimientos de cobre.
- 2) La falla que ocurre en los electrorecubrimientos de cobre y níquel es siempre de tipo adhesivo debido al escaso espesor de la capa depositada y a la gran magnitud de la fuerza cohesiva existente entre los átomos de dichos metales.
- 3) La técnica de PCR produce mejores resultados en cuanto a brillo, homogeneidad y tamaño de grano que la técnica DC, lo anterior puede usarse para reducir la carga de agentes abrillantantes que se emplea en los procesos industriales de galvanotecnia.
- 4) Teniendo en cuenta únicamente el esfuerzo de adhesión, es posible disminuir el tiempo de proceso empleado actualmente en la industria, para el caso del cobre, cambiando la técnica de deposición de PCR a DC.

5. RECOMENDACIONES

- Se recomienda hacer estudios en sistemas particulares sustrato – recubrimiento, diferentes a los analizados, para comprobar si la tendencia de mayor adherencia por la técnica de corriente pulsante inversa (PCR), encontrada en el presente trabajo de grado, se sigue cumpliendo.
- Uno de los mayores problemas que plantea el ensayo tensil es el de encontrar un adhesivo capaz de desprender las capas depositadas, es decir, que se adhiera mas fuerte al dolly que al recubrimiento. La soldadura cumple este requisito pero puede influenciar, debido a la temperatura de fusión del estaño, el esfuerzo de adhesión. Se sugiere entonces encontrar un adhesivo con temperatura de curado menor.
- Una de las desventajas que presenta la máquina de tracción, es la falta de sistemas que determinen si las muestras sufren algún tipo de desalineamiento en el momento de la ejecución del ensayo tensil, lo cual representa un problema, ya que la fuerza aplicada a las muestras deben ser totalmente concéntrica; debido a ello se recomienda, diseñar sistemas que puedan determinar ángulos de desnivel.

6. BIBLIOGRAFÍA

SALOMON, G y HOUWINK, R. Adhesion and Adhesives, En: Journal of Adhesion. Elsevier Vol 1. (1965), p. 3.

SARD, Richard, LEIDHEISER, Henry y OGBURN, Fielding. Properties of electrodeposits: their measurement and significance. New Jersey, The Electrochemical Society, 1960. p. 273-306.

DARQUE y CERETTI, E. La Revue de Metallurgie. Paris, 1997. p. 617-633.

FOWKES, F.M. Enhancing Polymer Adhesion to Iron Surface by acid-base Interactions, 1989, p 25-32.

MOLERA SOLÁ, Peré. Recubrimientos de los metales. Santa Fé de Bogotá, Editorial Alfa Omega, 1999. p. 11-20.

BURGUES, C. Electrochemical Methods Industry, 1972, Vol 3, p. 17.

BURNS, R. M. y BRADLEY, W. W. Protective coatings for metals. New York, Publishing Corporation, 1959. p. 238-241, 290-291, 490-495.

MISHRA, R y BALASUBRAMANIAM, R. Effect of nanocrystalline grain size on the electrochemical and corrosion behavior of nickel, En: Corrosion Science, Vol 46. (2004), p 3019.

LAVERDE, D., GUERRERO, W., VERA, E. y APERADOR, W. Electrodeposición de Cu y Ni sobre substratos de zamak utilizando corrientes pulsantes con y sin inversión de polaridad. En: XX Congreso Colombiano de Ingeniería Química, 2005

7. ANEXOS

ANEXO A. ENSAYOS DE ADHESIÓN

En este anexo se da una breve descripción de los diferentes ensayos de adhesión tanto cualitativos como cualitativos mas empleados, a nivel industrial y de laboratorio, en la determinación del esfuerzo de adhesión de recubrimientos ya sean cerámicos, poliméricos o metálicos.

El único ensayo que no será descrito es el tensil pues este fue el usado en la experimentación, y por ende ya se detalló en la parte de conceptos teóricos del presente trabajo de grado. El anexo B se divide así:

- **ANEXO A.1. ENSAYOS CUALITATIVOS**
- **ANEXO A.2. ENSAYOS CUANTITATIVOS**

ANEXO A.1 ENSAYOS CUALITATIVOS

- a) *Prueba del cuchillo o knife Test*: emplea un cuchillo para separar la capa y establecer si la adherencia de ésta al sustrato o a otra capa (en los sistemas del multicapas) está en un nivel adecuado. La evaluación se basa en el grado de dificultad para quitar la capa del sustrato y en el tamaño de dicha capa.

El test consiste en hacer, usando el cuchillo y una guía, dos cortes en la capa con un ángulo entre 30° y 45° para formar una "X". Acto seguido se intenta levantar, con la punta del cuchillo y por el vértice formado, la capa del sustrato o de la capa inmediatamente anterior. Para un mayor entendimiento de la prueba del cuchillo se puede remitir a la norma ASTM D6677.

- b) *Prueba de la cinta o tape test*: Es una variación de la prueba del cuchillo en sustratos de metal, consistente en cubrir con cinta sensible la capa cortada y luego intentar desprender las secciones hechas por los cortes. El corte sobre la superficie del recubrimiento se puede hacer en forma de "X" (ángulos de 30°) o en forma de "cruz" (ángulos de 90°).

La ventaja de esta prueba respecto a la anterior es que el desprendimiento de la capa depende exclusivamente de la fuerza de adhesión entre la cinta y el recubrimiento. Un método estandarizado para la aplicación y desempeño de esta prueba está disponible en la norma ASTM D3359.

- c) *Prueba doblar y torcer o bending and twisting test*: Se basa en la idea de que la diferencia en la extensión del sustrato y el recubrimiento, producida al estirar el conjunto, desencadena fuerzas que tienden a separarlos. Variaciones en el

método involucran diferentes radios, ángulos de curvatura en el sistema (90° o 180°), y repetición tanto de las torciones como de los dobleces.

La fuerza de adherencia es afectada por la disminución del radio del sustrato y del recubrimiento durante el alargamiento, por esta razón el método no es aplicable a capas quebradizas o duras. Las capas dúctiles también tienen inconvenientes pues reducen la tensión aplicada por la deformación plástica que sufren y por consiguiente no es posible diferenciar las capas con adherencia pobre. Este método se usa ampliamente para depósitos delgados pero también es posible su empleo en depósitos de espesor considerable.

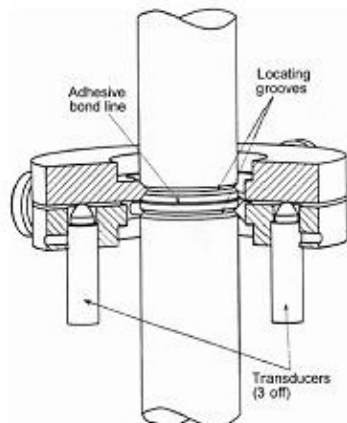
- d) *Otras pruebas:* existen muchas otras pruebas las cuales no vale la pena describir, sin embargo se nombran por si alguien se interesa en ellas, dichos ensayos son: Prueba de impacto o del martillo, Prueba de calentamiento-enfriamiento y Prueba push out.

ANEXO A.2 ENSAYOS CUANTITATIVOS

a) *Prueba de ensamble o tensile butt joint test*: Similar al ensayo tensil, el presente ensayo proporciona un valor de la fuerza bajo estados críticos de tensión. Dos varas o barras de igual sección transversal se unen, mediante adhesivo, en las juntas inicio-fin, una de las cuales esta recubierta; en esta etapa la alineación debe ser casi perfecta para garantizar que la tensión actúe sobre toda la superficie.

Para garantizar que las juntas encajen perfectamente, se emplean dispositivos de auto-alineación; sólo de esta forma se pueden proporcionar distribuciones de tensión muy uniformes que disminuyan la interpretación errónea en los resultados. La figura 3 esquematiza la prueba de ensamble.

Figura 3. Prueba de ensamble



Fuente: **Review of tests for adhesion strength, NPL report, Febrero 2004**

b) *Prueba de Jacquet o pull - out test*: Esta prueba evalúa la adherencia de muestras empotradas; un sistema lámina-barra de menor área que la

recubierta se ubica sobre una muestra ya depositada y el conjunto se somete a una nueva electrodeposición hasta obtener un espesor de casi 300 μm .

El sistema empotrado se traslada a otro lugar en donde se le aplica una fuerza perpendicular a fin de desprender la parte sobre-recubierta (300 μm .), dicha fuerza se relaciona con la adhesión del metal depositado, expresándose la adhesión como la carga por unidad de espesor de metal adicional depositado.

En sistemas donde la fuerza de adhesión es bastante alta, la respuesta de la prueba es dominada por la deformación del metal depositado y la información sobre fuerza de desprendimiento es difícil de interpretar sin análisis complejos.

- c) *Otras pruebas:* adicionales a las anteriores se encuentran los siguientes ensayos: Prueba de curvatura o bend test, Prueba de Ollard, Método del rotor de alta velocidad o high - speed rotor test, Test de Ultrasonido.

ANEXO B. NORMAS ASTM

En este anexo se presentan apartes de las normas internacionales de **American Society for Testing and Materials ASTM**, tenidas en cuenta para la realización de este trabajo de grado; estas son:

- **ANEXO B.1. NORMA ASTM D4541-02 Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers.**
- **ANEXO B.2. NORMA ASTM C633-01 Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings.**
- **ANEXO B.3. NORMA ASTM 2651-01 Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding.**

ANEXO B.1 NORMA ASTM D4541-02



Designation: D 4541 – 02

Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers¹

This standard is issued under the fixed designation D 4541; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reappraisal. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reappraisal.

1. Scope

1.1 This test method covers a procedure for evaluating the pull-off strength (commonly referred to as adhesion) of a coating on rigid substrates such as metal, concrete or wood. The test determines either the greatest perpendicular force (in tension) that a surface area can bear before a plug of material is detached, or whether the surface remains intact at a prescribed force (pass/fail). Failure will occur along the weakest plane within the system comprised of the test fixture, adhesive, coating system, and substrate, and will be exposed by the fracture surface. This test method maximizes tensile stress as compared to the shear stress applied by other methods, such as scratch or knife adhesion, and results may not be comparable.

1.2 Pull-off strength measurements depend upon both material and instrumental parameters. Results obtained by each test method may give different results. Results should only be assessed for each test method and not be compared with other instruments. There are five instrument types, identified as Test Methods A-E. It is imperative to identify the test method used when reporting results.

1.3 This test method uses a class of apparatus known as portable pull-off adhesion testers.² They are capable of applying a concentric load and counter load to a single surface so that coatings can be tested even though only one side is accessible. Measurements are limited by the strength of adhesion bonds between the loading fixture and the specimen surface or the cohesive strengths of the adhesive, coating layers, and substrate.

1.4 This test can be destructive and spot repairs may be necessary.

1.5 The values stated in MPa (inch-pound) units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appro-*

priate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 2651 Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding³

D 3933 Guide for Preparation of Aluminum Surfaces for Structural Adhesive Bonding (Phosphoric Acid Anodizing)³

D 3980 Practice for Interlaboratory Testing of Paint and Related Materials⁴

2.2 ANSI Standard:

N512 Protective Coatings (Paints) for the Nuclear Industry⁵

2.3 ISO Standard:

4624 Paints and Varnish—Pull-Off Test for Adhesion⁵

3. Summary of Test Method

3.1 The general pull-off test is performed by securing a loading fixture (dolly, stud) normal (perpendicular) to the surface of the coating with an adhesive. After the adhesive is cured, a testing apparatus is attached to the loading fixture and aligned to apply tension normal to the test surface. The force applied to the loading fixture is then gradually increased and monitored until either a plug of material is detached, or a specified value is reached. When a plug of material is detached, the exposed surface represents the plane of limiting strength within the system. The nature of the failure is qualified in accordance with the percent of adhesive and cohesive failures, and the actual interfaces and layers involved. The pull-off strength is computed based on the maximum indicated load, the instrument calibration data, and the original surface area stressed. Pull-off strength results obtained using different devices may be different because the results depend on instrumental parameters (see Appendix X1).

4. Significance and Use

4.1 The pull-off strength of a coating is an important performance property that has been used in specifications. This

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee D01 on Paint and Related Coatings, Materials, and Applications and is the direct responsibility of Subcommittee D01.46 on Industrial Protective Coatings.

Current edition approved Feb. 10, 2002. Published April 2002. Originally published as D 4541 – 93. Last previous edition D 4541 – 95¹.

² The term adhesion tester may be somewhat of a misnomer, but its adoption by two manufacturers and at least two patents indicates continued usage.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 15.06.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 06.01.

⁵ Available from American National Standards Institute, 11 W. 42nd St., 13th Floor, New York, NY 10036.

test method serves as a means for uniformly preparing and testing coated surfaces, and evaluating and reporting the results. This test method is applicable to any portable apparatus meeting the basic requirements for determining the pull-off strength of a coating.

4.2 Variations in results obtained using different devices or different substrates with the same coating are possible (see Appendix X1). Therefore, it is recommended that the type of apparatus and the substrate be mutually agreed upon between the interested parties.

4.3 The purchaser or specifier shall designate a specific test method, that is, A, B, C, D or E, when calling out this standard.

5. Apparatus

5.1 *Adhesion Tester*, commercially available, or comparable apparatus specific examples of which are listed in Annex A1-Annex A5.

5.1.1 *Loading Fixtures*, having a flat surface on one end that can be adhered to the coating and a means of attachment to the tester on the other end.

5.1.2 *Detaching Assembly* (adhesion tester), having a central grip for engaging the fixture.

5.1.3 *Base*, on the detaching assembly, or an annular bearing ring if needed for uniformly pressing against the coating surface around the fixture either directly, or by way of an intermediate bearing ring. A means of aligning the base is needed so that the resultant force is normal to the surface.

5.1.4 Means of moving the grip away from the base in as smooth and continuous a manner as possible so that a torsion free, co-axial (opposing pull of the grip and push of the base along the same axis) force results between them.

5.1.5 *Timer*, or means of limiting the rate of stress to less than 1 MPa/s (150 psi/s) so that the maximum stress is obtained in less than about 100 s. A timer is the minimum equipment when used by the operator along with the force indicator in 5.1.6.

NOTE 1—Obtaining the maximum stress in 100 s or less by keeping the maximum rate of shear to less than 1 MPa/s (150 psi/s) is valid for the levels of pull-off strength measured with these types of apparatuses.

5.1.6 *Force Indicator and Calibration Information*, for determining the actual force delivered to the loading fixture.

5.2 *Solvent*, or other means for cleaning the loading fixture surface. Finger prints, moisture, and oxides tend to be the primary contaminants.

5.3 *Fine Sandpaper*, or other means of cleaning the coating that will not alter its integrity by chemical or solvent attack. If any light sanding is anticipated, choose only a very fine grade abrasive (400 grit or finer) that will not introduce flaws or leave a residue.

5.4 *Adhesive*, for securing the fixture to the coating that does

not affect the coating properties. Two component epoxies⁶ and acrylics⁷ have been found to be the most versatile.

5.5 *Magnetic or Mechanical Clamps*, if needed, for holding the fixture in place while the adhesive cures.

5.6 *Cotton Swabs*, or other means for removing excess adhesive and defining the adhered area. Any method for removing excess adhesive that damages the surface, such as scoring (see 6.7), must generally be avoided since induced surface flaws may cause premature failure of the coating.

5.7 *Circular Hole Cutter* (optional), to score through to the substrate around the loading fixture.

6. Test Preparation

6.1 The method for selecting the coating sites to be prepared for testing depends upon the objectives of the test and agreements between the contracting parties. There are, however, a few physical restrictions imposed by the general method and apparatus. The following requirements apply to all sites:

6.1.1 The selected test area must be a flat surface large enough to accommodate the specified number of replicate tests. The surface may have any orientation with reference to gravitational pull. Each test site must be separated by at least the distance needed to accommodate the detaching apparatus. The size of a test site is essentially that of the secured loading fixture. At least three replications are usually required in order to statistically characterize the test area.

6.1.2 The selected test areas must also have enough perpendicular and radial clearance to accommodate the apparatus, be flat enough to permit alignment, and be rigid enough to support the counter force. It should be noted that measurements close to an edge may not be representative of the coating as a whole.

6.2 Since the rigidity of the substrate affects pull-off strength results and is not a controllable test variable in field measurements, some knowledge of the substrate thickness and composition should be reported for subsequent analysis or laboratory comparisons. For example, steel substrate of less than 3.2 mm (1/8-in.) thickness usually reduce pull-off strength results compared to 6.4 mm (1/4-in.) thick steel substrates.

6.3 Subject to the requirements of 6.1, select representative test areas and clean the surfaces in a manner that will not affect integrity of the coating or leave a residue. Surface abrasion may introduce flaws and should generally be avoided. A fine abrasive (see 5.3) should only be used if needed to remove loose or weakly adhered surface contaminants.

6.4 Clean the loading fixture surface as indicated by the apparatus manufacturer. Failures at the fixture-adhesive interface can often be avoided by treating the fixture surfaces in accordance with an appropriate ASTM standard practice for preparing metal surfaces for adhesive bonding.

NOTE 2—Guides D 2651 and D 3933 are typical of well-proven methods for improving adhesive bond strengths to metal surfaces.

⁶ Araldite Adhesive, available from Ciba-Geigy Plastics, Duxford, Cambridge, CB2 4QA, England, Hysol Epoxy Patch Kit 907, available from Hysol Div., The Dexter Corp., Willow Pass Rd., Pittsburg, CA 94565, and Scotch Weld Adhesive 1838E/A, available from 3M, Adhesives, Coatings and Sealers Div., 3M Center, St. Paul, MN 55144, have been found satisfactory for this purpose.

⁷ Versilac 201 and 204 with accelerator, available from Lord Corp., Industrial Adhesive Div., 2000 W. Grandview Blvd., P.O. Box 10038, Erie, PA 16514, have been found satisfactory for this purpose.

6.5 Prepare the adhesive in accordance with the adhesive manufacturer's recommendations. Apply the adhesive to the fixture or the surface to be tested, or both, using a method recommended by the adhesive manufacturer. Be certain to apply the adhesive across the entire surface. Position fixture on the surface to be tested. Carefully remove the excess adhesive from around the fixture. (Warning—Movement, especially twisting, can cause tiny bubbles to coalesce into large holidays that constitute stress discontinuities during testing.)

NOTE 3—Adding about 1 percent of #5 glass beads to the adhesive assists in even alignment of the test fixture to the surface.

6.6 Based on the adhesive manufacturer's recommendations and the anticipated environmental conditions, allow enough time for the adhesive to set up and reach the recommended cure. During the adhesive set and early cure stage, a constant contact pressure should be maintained on the fixture. Magnetic or mechanical clamping systems work well, but systems relying on tack, such as masking tape, should be used with care to ensure that they do not relax with time and allow air to intrude between the fixture and the test area.

6.7 Scoring around the fixture violates the fundamental in-situ test criterion that an unaltered coating be tested. If scoring around the test surface is employed, extreme care is required to prevent micro-cracking in the coating, since such cracks may cause reduced adhesion values. Scored samples constitute a different test, and this procedure should be clearly reported with the results.

NOTE 4—It is common to score around the test fixture when performing tests on cementitious substrates where the tensile strength of the substrate is significantly lower than either the pull-off or cohesive strength of the coating system.

6.8 Note the approximate temperature and relative humidity during the time of test.

7. Test Procedure

7.1 Test Methods:

7.1.1 Test Method A — Fixed Alignment Adhesion Tester Type I:

7.1.1.1 Operate the instrument in accordance with Annex A1.

7.1.2 Test Method B — Fixed Alignment Adhesion Tester Type II:

7.1.2.1 Operate the instrument in accordance with Annex A2.

7.1.3 Test Method C — Self-Alignment Adhesion Tester Type III:

7.1.3.1 Operate the instrument in accordance with Annex A3.

7.1.4 Test Method D — Self-Alignment Adhesion Tester Type IV:

7.1.4.1 Operate the instrument in accordance with Annex A4.

7.1.5 Test Method E — Self-Alignment Adhesion Tester Type V:

7.1.5.1 Operate the instrument in accordance with Annex A5.

7.2 Select an adhesion-tester with a detaching assembly having a force calibration spanning the range of expected

values along with its compatible loading fixture. Mid-range measurements are usually the best, but read the manufacturer's operating instructions before proceeding.

7.3 If a bearing ring or comparable device (5.1.3) is to be used, place it concentrically around the loading fixture on the coating surface. If shims are required when a bearing ring is employed, place them between the tester base and bearing ring rather than on the coating surface.

7.4 Carefully connect the central grip of the detaching assembly to the loading fixture without bumping, bending, or otherwise prestressing the sample and connect the detaching assembly to its control mechanism, if necessary. For nonhorizontal surfaces, support the detaching assembly so that its weight does not contribute to the force exerted in the test.

7.5 Align the device according to the manufacturer's instructions and set the force indicator to zero.

NOTE 5—Proper alignment is critical, see Appendix X2. If alignment is required, use the procedure recommended by the manufacturer of the adhesion tester and report the procedure used.

7.6 Increase the load to the fixture in as smooth and continuous a manner as possible, at a rate of less than 1 MPa/s (150 psi/s) so that failure occurs or the maximum stress is reached in about 100 s or less (see Note 1).

7.7 Record the force attained at failure or the maximum force applied.

7.8 If a plug of material is detached, label and store the fixture for qualification of the failed surface in accordance with 8.3.

7.9 Report any departures from the procedure such as possible misalignment, hesitations in the force application, etc.

8. Calculation and Interpretation of Results

8.1 If instructed by the manufacturer, use the instrument calibration factors to convert the indicated force for each test into the actual force applied.

8.2 Either use the calibration chart supplied by the manufacturer or compute the relative stress applied to each coating sample as follows:

$$X = 4F/\pi d^2 \quad (1)$$

where:

- X = greatest mean pull-off stress applied during a pass/fail test, or the pull-off strength achieved at failure. Both have units of MPa (psi).
- F = actual force applied to the test surface as determined in 8.1, and
- d = equivalent diameter of the original surface area stressed having units of inches (or millimetres). This is usually equal to the diameter of the loading fixture.

8.3 For all tests to failure, estimate the percent of adhesive and cohesive failures in accordance to their respective areas and location within the test system comprised of coating and adhesive layers. A convenient scheme that describes the total test system is outlined in 8.3.1 through 8.3.3. (See ISO 4624.)

NOTE 6—A laboratory tensile testing machine is used in ISO 4624.

8.3.1 Describe the specimen as substrate *A*, upon which

successive coating layers *B*, *C*, *D*, etc., have been applied, including the adhesive, *Y*, that secures the fixture, *Z*, to the top coat.

8.3.2 Designate cohesive failures by the layers within which they occur as *A*, *B*, *C*, etc., and the percent of each.

8.3.3 Designate adhesive failures by the interfaces at which they occur as *A/B*, *B/C*, *C/D*, etc., and the percent of each.

8.4 A result that is very different from most of the results may be caused by a mistake in recording or calculating. If either of these is not the cause, then examine the experimental circumstances surrounding this run. If an irregular result can be attributed to an experimental cause, drop this result from the analysis. However, do not discard a result unless there are valid nonstatistical reasons for doing so or unless the result is a statistical outlier. Valid nonstatistical reasons for dropping results include alignment of the apparatus that is not normal to the surface, poor definition of the area stressed due to improper application of the adhesive, poorly defined glue lines and boundaries, holidays in the adhesive caused by voids or inclusions, improperly prepared surfaces, and sliding or twisting the fixture during the initial cure. Scratched or scored samples may contain stress concentrations leading to premature fractures. Dixon's test, as described in Practice D 3980, may be used to detect outliers.

8.5 Disregard any test where glue failure represents more than 50 % of the area. If a pass/fail criterium is being used and a glue failure occurs at a pull-off strength greater than the criterium, report the result as "pass with a pull-off strength >{value obtained}..."

8.6 Further information relative to the interpretation of the test results is given in Appendix X2.

9. Report

9.1 Report the following information:

9.1.1 Brief description of the general nature of the test, such as, field or laboratory testing, generic type of coating, etc.

9.1.2 Temperature and relative humidity and any other pertinent environmental conditions during the test period.

9.1.3 Description of the apparatus used, including: apparatus manufacturer and model number, loading fixture type and dimensions, and bearing ring type and dimensions.

9.1.4 Description of the test system, if possible, by the indexing scheme outlined in 8.3 including: product identity and generic type for each coat and any other information supplied, the substrate identity (thickness, type, orientation, etc.), and the adhesive used.

9.1.5 Test results.

9.1.5.1 Date, test location, testing agent.

9.1.5.2 For pass/fail tests, stress applied along with the result, for example, pass or fail and note the plane of any failure (see 8.3 and ANSI N512).

9.1.5.3 For tests to failure, report all values computed in 8.2 along with the nature and location of the failures as specified in 8.3, or, if only the average strength is required, report the average strength along with the statistics.

9.1.5.4 If corrections of the results have been made, or if certain values have been omitted such as the lowest or highest values or others, reasons for the adjustments and criteria used.

9.1.5.5 For any test where scoring was employed, indicate it

10.2 *Bias*—This test method has no bias statement since there is no acceptable reference material suitable for determining the bias of this test method.

by placing a footnote superscript beside each data point affected and a footnote to that effect at the bottom of each page on which such data appears. Note any other deviations from the procedure.

10. Precision and Bias⁸

10.1 *Precision*—In an interlaboratory study of Test Methods A-D, operators made measurements, generally in triplicate but in a few cases in duplicate, on coated panels covering a moderate range at the intermediate adhesion level using four different types of instruments (see Annex A1-Annex A5 and Appendix X1). The number of participating laboratories varied with each instrument and in the case of one instrument with the material. Only two laboratories had access to Type I instruments but two operators in each made the triplicate tests. During the statistical analysis of the results three individual results and one set of triplicates obtained with Type II instruments were rejected as outliers; one single test with Type III instruments and three single results with Type I instruments were rejected. The pooled intra- and inter-laboratory coefficients of variation were found to be those shown in Table 1.

TABLE 1 Precision of Adhesion Pull-Off Measurements

Instrument	Coefficient of Variation, v, %	Degrees of Freedom	Maximum Acceptable Difference, %
Intralaboratory Instrument:			
Type IV	8.5	48	29.0
Type I			
Type II	12.2	129	41.0
Type III			
Total		177	
Interlaboratory Instrument:			
Type IV	8.7	20	25.5
Type I			
Type II	20.6	58	58.7
Type III			
Total		78	

Based on these coefficients the following criteria should be used for judging, at the 95 % confidence level, the acceptability of results:

10.1.1 *Replicate Repeatability*—Triplicate results obtained by the same operator using instruments from the same category should be considered suspect if they differ in percent relative by more than the values given in Table 1.

NOTE 7—Difference in percent relative to two results, x_1 and x_2 , is the absolute value of

$$\frac{(x_1 - x_2)}{(x_1 + x_2)/2} \times 100. \quad (2)$$

10.1.2 *Reproducibility*—Two results, each the mean of triplicates, obtained by operators in different laboratories using instruments of the same category should be considered suspect if they differ in percent relative by more than the values given in Table 1.

⁸ Supporting data are available from ASTM International Headquarters. Request RR: D01-1094.

11. Keywords

11.1 adhesion; coatings; field; paint; portable; pull-off strength; tensile test

ANEXO B.2. NORMA ASTM C633-01



Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings¹

This standard is issued under the fixed designation C 633; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the degree of adhesion (bonding strength) of a coating to a substrate or the cohesion strength of the coating in a tension normal to the surface. The test consists of coating one face of a substrate fixture, bonding this coating to the face of a loading fixture, and subjecting this assembly of coating and fixtures to a tensile load normal to the plane of the coating. It is adapted particularly for testing coatings applied by thermal spray, which is defined to include the combustion flame, plasma arc, two-wire arc, high-velocity oxygen fuel, and detonation processes for spraying feedstock, which may be in the form of, wire, rod, or powder.

NOTE 1—Thermal spray coating materials include ceramics, such as metal oxides or carbides, and metals. In some cases, a coating is formed of different spray materials, such as an oxide layer sprayed onto a sprayed metal-bonding layer. The substrate generally is a metal, but may be a ceramic, such as an oxide or graphite.

1.2 Usually this test method is performed at ambient temperature. Higher temperature testing is restricted by the need for a suitable adhesive bonding agent. For certain fundamental investigations, it is suggested that very low (cryogenic) temperature be used.

1.3 This test method is limited to testing thermal spray coatings that can be applied in thickness greater than 0.015 in. (0.38 mm). The limitation is imposed because an adhesive bonding agent is used in the test. Those bonding agents established so far for this method tend to penetrate thermal spray coatings and may invalidate results unless the coatings are thick enough to prevent penetration through the coating. Further development may establish that thin layers of certain types of especially dense coatings may be tested satisfactorily. Alternatively, new adhesive bonding agents that would allow reduction of the minimum thickness limitation may become available.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appro-*

priate safety and health limitations prior to use.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

E 4 Practices for Force Verification of Testing Machines²

3. Significance and Use

3.1 This test method is recommended for quality control, acceptance testing; or it may help to develop or qualify a thermal spray operator's equipment and procedure or to aid in developing thermal spray coatings with improved adhesion and integrity.

3.2 This test method is useful for comparing adhesion or cohesion strengths of coatings of similar types of thermal spray materials. The test should not be considered to provide an intrinsic value for direct use in making calculations, such as to determine if a coating will withstand specific environmental stresses. Because of residual stresses in thermal spray coatings, actual strength depends upon the shape of the particular coated part. Also, in use, a coating may be stressed in a more complex manner than is practical for a standard test.

4. Apparatus

4.1 A tension testing machine shall conform to the requirements of Practices E 4. The loads used in determining the adhesion or tensile strength shall be within the loading range of the testing machine, as defined in Practices E 4. Permissible variation shall be less than 1.0 %. It shall be possible to apply increasing tensile load at a constant rate of cross-head travel between 0.030 in./min (0.013 mm/s) and 0.050 in./min (0.021 mm/s). The machine shall include a load-indicating device that registers the maximum load applied before rupture occurs.

4.2 Self-aligning devices, for applying the tensile load to the assembly of the coating and fixtures, shall not permit eccentric load or bending moment to the specimen. Self-alignment is often provided by the manufacturer as an integral part of the testing machine. An alternative, satisfactory apparatus is shown in Fig. 1, which also shows methods of connecting the self-aligning apparatus to an assembled test specimen.

5. Material

5.1 *Adhesive Bonding Agent*—A suitable adhesive bonding

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee B08 on Metallic and Inorganic Coatings and is the direct responsibility of Subcommittee B08.12 on Materials for Porcelain Enamel and Ceramic-Metal Systems.

Current edition approved March 10, 2001. Published July 2001. Originally published as C 633 - 69. Last previous edition C 633 - 79 (1999).

² *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 03.01.

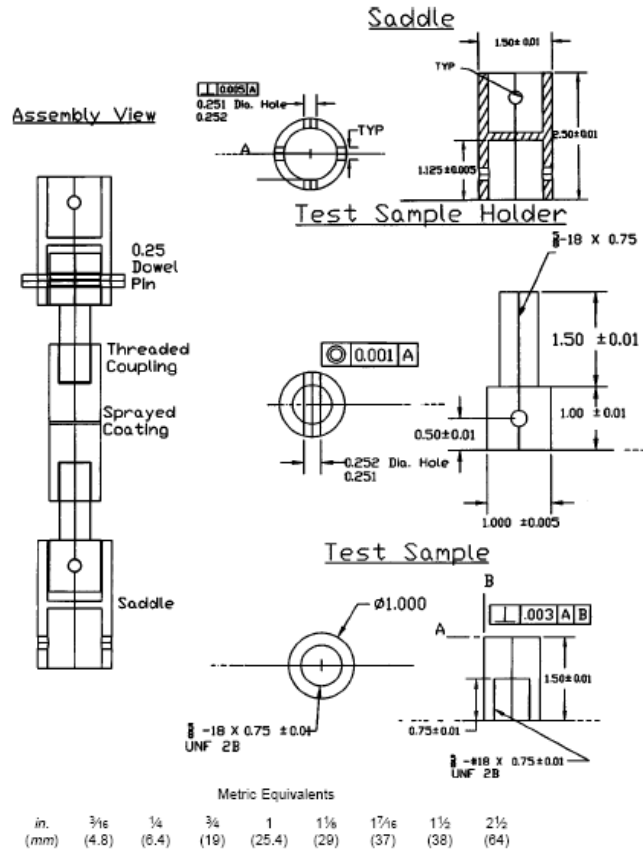


FIG. 1 Self-Aligning Device

agent shall be agreed between the purchaser and manufacturer of the coating and shall meet the following requirements.³

5.1.1 The bonding agent shall be capable of bonding the coating to the loading fixture with a tensile strength that is at least as great as the minimum required adhesion and cohesion strength of the coating.

5.1.2 The bonding agent shall be sufficiently viscous not to penetrate through a 0.015-in. (0.38-mm) thickness of the coating. Certain commercial resins that cure or harden at room temperature by means of a curing agent have been proven satisfactory. If any other bonding agent is to be used, it shall first be compared with a proven bonding agent using this test method with the desired thermal spray coating.

NOTE 2—Thermal spray coatings may have an inherent porosity. Excessive penetration of the adhesive bonding agent into this porosity may affect the results determined by this test method. Unless proved

satisfactory by comparison testing, any agent requiring elevated temperature for curing should be avoided because viscosity may decrease at high temperature, allowing penetration.

NOTE 3—When liquid epoxy bonding agents are used, there should be a procedure in place to ensure relatively consistent thickness on every sample.

5.1.3 The adhesion strength of the bonding agent shall be determined each time this test method is performed. This shall be done by using the bonding agent to attach a loading fixture to a second loading fixture, in accordance with 6.5, except that the coated substrate fixture of 6.5 is replaced with the second loading fixture.

NOTE 4—One reason for testing the bonding agent each time is to detect improper preparation of the agent if it is a two-part mix. Another reason is that adhesion strength generally decreases with age of the unused agent. If strength is lower than required, more adhesive bonding agent shall be prepared and tested, or the agent shall be discarded and replaced.

6. Test Specimens

6.1 *Substrate and Loading Fixtures*—Each test specimen is an assembly comprising a substrate fixture, to which the

³ A list of satisfactory bonding agents is provided in the annex which follows this standard.

coating is applied, and a loading fixture. The substrate and loading fixtures shall each be circular, solid cylinders of no less than 1.5 in. in length, or as agreed upon by the manufacturer and customer. A suggested detail for either fixture is shown in Fig. 2. One end of each fixture shall be adapted for attachment to the self-aligning loading devices of the tension testing machine. Both ends of each fixture shall have faces parallel to each other and normal to the loading axis. The facing diameters shall be not less than 0.9 in. (23 mm), nor more than 1.0 in. (25 mm). The diameters of the two fixtures shall be the same and shall be measured so that the error is no greater than 0.5 %.

NOTE 5—In Appendix X1, an alternative substrate and fixture arrangement is provided that has proved cost effective and simple.

6.1.1 *Material for Substrate Fixture*—The substrate fixture shall be constructed of metal, preferably metal intended for use as the substrate for the coating. If no such substrate material is specified, the substrate fixture shall be SAE 1018 or 1020 steel.

NOTE 6—If desired because of cost or ease of fabrication, it may be suitable to attach or bond a layer of the specified substrate material to a fixture formed of any convenient metal. Such a layer of substrate material need not be metal. The layer must be substantially thicker than the possible depth of effects on the substrate, such as recrystallization or

diffusion zones, that may result from applying the coating. A layer greater than 0.1 in. (2.5 mm) thick should be sufficient.

6.1.2 *Material for Loading Fixture*—The loading fixture shall be constructed of metal, but material is otherwise optional. It is usually convenient to make the loading fixture of the same material as the substrate fixture; thus, the fixtures may be interchangeable until a coating is applied to one.

6.2 *Coating Application*—The front facing of the substrate fixture shall be prepared in the manner required by the specification for the coating. (Roughening by grit blasting or surface grinding may be typical preparations.) The coating shall be thermal sprayed onto this prepared surface.

6.3 *Coating Thickness*—The coating thickness shall be measured with a micrometer by measuring the total length of the coating fixture before and after the coating is applied. (Care must be taken to avoid contaminating the prepared surface before coating.) The final coating thickness shall be more than 0.015 in. (0.38 mm). If the coating is to be ground or machined, the as-sprayed coating shall be approximately 0.005 in. (0.13 mm) thicker to allow for removal of material. The coating thickness shall not vary across the surface by more than 0.001 in. (0.025 mm). (This thickness variation, as measured from the

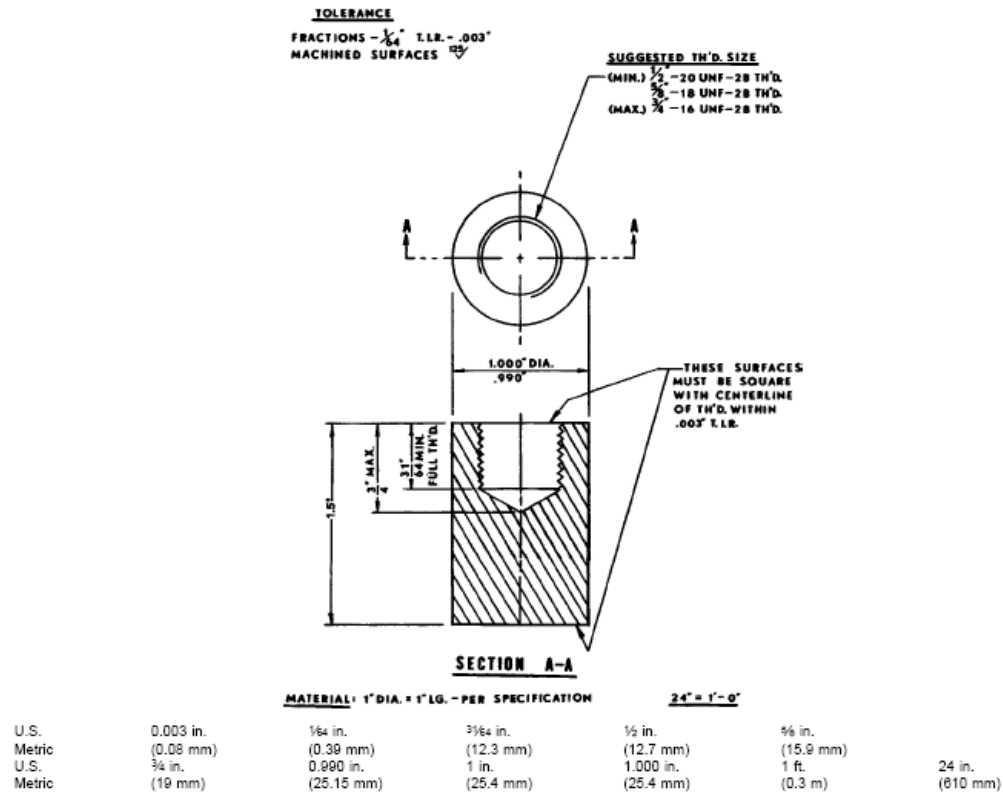


FIG. 2 Substrate and Loading Fixture

rear face, does not refer to the ordinary surface texture or roughness typical of thermal spray coatings.) If, upon completion of the thermal spraying, the coating thickness varies in excess of this limit, this shall be corrected by removing the coating and respraying or by grinding or machining the coating surface.

6.4 *Grinding or Machining the Coating Surface*—The surface of the coating may be finished by grinding or machining when the thickness variation is excessive. If the thickness variation is not excessive, it shall be optional to finish the surface of the coating as a useful and convenient aid in holding the fixtures together parallel and aligned as required for the next step. No specific grinding or machining procedure can be recommended, as this depends on the type of coating material. Usually manufacturers of the coatings have recommendations published or available. Only a rough grinding or machining step is needed, to provide a final coating thickness that does not vary by more than 0.001 in. (0.025 mm). Removal rate shall be insufficient to damage the coating or bond. A recommended method is to use a surface grinder with a magnetic chuck, positioning the rear face of the coated fixture on this magnetic chuck. No other treatment, such as grit blasting, shall be done to the surface of the coating.

6.5 *Attachment of Fixtures*—The facing of the loading fixture shall be free of oil, grease, or grinding or cutting fluids. The facing shall be mechanically cleaned by such means as machining, grinding, light grit blasting, or rubbing with emory cloth. This facing shall be attached to the surface of the coating, using the adhesive bonding agent according to its manufacturer's instructions. Excessive adhesive shall be wiped from the assembly with soft paper or cloth. The two fixtures shall be held together parallel and aligned until the bonding agent is cured or hardened. A suitable holding device such as a "V-block" shall be used for the purpose, except such a device is not necessary if the surface of the coating has been ground or machined smooth.

6.6 *Number of Test Specimens*—The number of test specimens chosen depends upon the purpose of the particular tests under consideration. However, if specimens are to be used for acceptance tests, not less than five specimens of a type shall be tested.

7. Procedure

7.1 Prepare the chosen number of substrate fixtures, and

apply a thermal spray coating to each. Finish the coating surface if required.

7.2 Prepare the adhesive bonding agent. Attach cleaned loading fixtures to all the coated substrate fixtures at essentially the same time. In addition, prepare one set of uncoated fixtures for measurement of the adhesion strength of the bonding agent.

7.3 Apply a tensile load to each test specimen at a constant rate of cross-head travel between 0.030 in./min (0.013 mm/s) and 0.050 in./min (0.021 mm/s) until rupture occurs. Record the maximum load applied.

NOTE 7—Loading fixtures may be gravity or pressure devices. The design of the loading fixtures should enable the correct alignment of the specimen.

8. Calculation

8.1 Calculate the degree of adhesion or cohesion strength as follows:

$$\text{Adhesion or cohesion strength} = \frac{\text{maximum load}}{\text{cross-sectional area}} \tag{1}$$

9. Interpretation of Results

9.1 Any interpretation of results depends on the purpose of using this test method and on the description of failure. The adhesion or cohesion strength value measured represents the weakest part of the system, whether in the coating or at an interface. A low-power microscope with a magnification range up to 100X is suggested for determining location of failure (also termed as the "locus" of failure).

9.2 The adhesion strength of the coating is given if failure is entirely at the coating-substrate interface.

9.3 The cohesion strength of the coating is given if rupture is only within the coating. Failure in the bonding agent may be a satisfactory result for a quality control assurance test or for a qualification test, if the strength of the bonding agent is greater than the minimum required adhesion or cohesion strength of the coating.

9.4 If failure occurs in a combination of these locations in one specimen, generally no interpretation of the initial cause can be provided. Fig. 3 diagrams the possible modes of failure.

9.5 For a multicomponent system; for example, a bond coat with a ceramic overlay, then failure at the interface between two coatings is described as "internal adhesive."

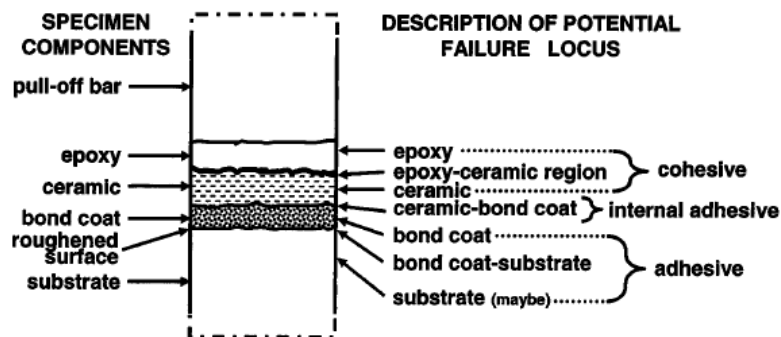


FIG. 3 Nomenclature of Specimen Components and Classification of Failure Loci

10. Report

- 10.1 The report shall include the following:
 - 10.1.1 Coating material or manufacturer's designation technique used to apply the coating, including type of thermal spray equipment, and spray parameters.
 - 10.1.2 Final coating thickness and statement of whether surface is finished or as-sprayed.
 - 10.1.3 Substrate material.
 - 10.1.4 Description of surface preparation of substrate.
 - 10.1.5 Name or description of bonding agent and details of bonding procedure if different from manufacturer's instructions.
 - 10.1.6 Number of thermal spray specimens and number of specimens tested.
 - 10.1.7 The adhesion or cohesion strength of each specimen tested.
 - 10.1.8 Average adhesion and cohesion strength, and the maximum and minimum values, in pounds per square inch (or pascals).
 - 10.1.9 Description of failure, including statement of whether failure occurred at the coating-substrate interface, in the coating, in the bonding agent, or a combination of these.

For multilayered coatings, an internal adhesion failure also must be indicated if it is present. Fig. 3 diagrams the possible modes of failure.

- 10.1.10 Adhesion strength of the bonding agent in the test specimen without a thermal spray coating.

11. Precision and Bias

11.1 No justifiable statements can be made regarding the precision and bias of this test method because it evaluates coatings that exhibit brittle fracture, an unpredictable characteristic.

11.2 This test method is applicable to a wide variety of materials with different characteristics.

11.3 Since design, base metal composition, fabrication, and processing, as well as thermal spraying the coating, will give rise to variables in adherence, each application of this test method should have tolerances and interpretation of adherence set and agreed upon between the purchaser and the manufacturer.

12. Keywords

- 12.1 adhesion strength; cohesion strength; fracture locus; thermal spray coatings

ANEXO B.3. NORMA ASTM 2651-01



Designation: D 2651 – 01

Standard Guide for Preparation of Metal Surfaces for Adhesive Bonding¹

This standard is issued under the fixed designation D 2651; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

INTRODUCTION

It is impossible and impractical to present a single surface-preparation method for a metal group, such as aluminum alloys, stainless steels, magnesium alloys, etc. The wide variety of individual alloys and heat treatments under each group, the fact that certain adhesives exhibit specific compatibilities with surface preparation and the complexity and nature of parts being bonded preclude the use of an all-inclusive procedure for a metal group. Procedures for aluminum alloys are well standardized, possibly because more bonding has been done with these alloys. Preliminary tests should be conducted with the specific adhesive and the exact lot of metals to determine performance. This is especially true for stainless steel. The adhesive manufacturers' recommendation should also be considered.

1. Scope

1.1 This guide covers procedures that have proved satisfactory for preparing various wrought metal surfaces for adhesive bonding. It does not address the preparation of cast metals.

1.2 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values given in parentheses are for information only.

1.3 Surface preparation methods are included for:

Metal	Section
Aluminum Alloys	7
Stainless Steel	8
Carbon Steel	9
Titanium Alloys	10
Magnesium Alloys	11
Copper and Copper Alloys	12

1.4 Procedures included herein are based on the commercial practice of numerous agencies and organizations. The methods may be revised or supplemented, as necessary, to include methods based on proven performance.

1.5 The surface preparation of metal systems used for qualification and quality control testing of the adhesive should be agreed upon by both manufacturer and user.

1.6 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.²*

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:

D 907 Terminology Relating to Adhesives³

D 1125 Test Methods for Electrical Conductivity and Resistivity of Water⁴

D 2674 Methods of Analysis of Sulfochromate Etch Solution Used in Surface Preparation of Aluminum³

D 3933 Guide for Preparation of Aluminum Surfaces for Structural Adhesives Bonding (Phosphoric Acid Anodizing)³

2.2 ASM International Document:⁵

Metals Handbook Volume V

2.3 Military Specifications:⁶

MIL-A-8625 Type II, Anodic Coatings for Aluminum and Aluminum Alloys

MIL-M-3171 Magnesium Alloy, Processes for Pretreatment and Prevention of Corrosion

MIL-M-45202 Magnesium Alloy, Anodic Treatment of

2.4 SAE Standards:⁷

Aerospace Material Specification 2470—Anodic Treatment of Aluminum Base Alloy, Chromic Acid Treatment

² A surfactant that has been found suitable for this purpose consists of a 50 % mixture of a cationic and a fluochemical surfactant such as Zonyl FSC manufactured by E.I. DuPont, Wilmington, DE 19898.

³ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 15.06.

⁴ *Annual Book of ASTM Standards*, Vol 11.01.

⁵ Available from ASM International, Metals Park, OH 44073.

⁶ Available from Standardization Documents, Order Desk, Bldg. 4, Section D, 700 Robbins Ave., Philadelphia, PA 19111, Arm: NPODS.

⁷ Available from the Society of Automotive Engineers (SAE), 400 Commonwealth Dr., Warrendale, PA 15096.

¹ This guide is under the jurisdiction of ASTM Committee D14 on Adhesives and is the direct responsibility of Subcommittee D14.80 on Metal Bonding Adhesives. Current edition approved Oct. 10, 2001. Published December 2001. Originally published as D 2651 – 67. Last previous edition D 2651 – 90 (1995).

3. Terminology

3.1 *Definitions*—Many of the terms in this guide are defined in Terminology D 907.

4. Apparatus

4.1 *Trays or Pans*, suitable for preparation of laboratory specimens and small parts. Generally in production, a series of tanks containing the necessary solutions is arranged with overhead cranes to transport parts to be prepared. Tanks should be lined with suitable materials to resist the solutions, and methods for circulating the solutions and heating with temperature controls should be included if required.

4.2 *Hooks, Baskets, Clamps*, or other holding devices, may be used to convey parts being prepared. The use of a 300 Series stainless steel for such equipment is suggested. Other metals may be used if they are resistant to the solution used.

5. Conditions

5.1 *Handling*—All parts during and after processing and before bonding should be handled as little as possible and only with clean, lint-free cotton or nylon fabric gloves.

5.2 Water used for preparing solutions should be distilled, steam condensate, demineralized, deionized or otherwise treated, if necessary, to obtain a condition of not more than 50 ppm of solids and have a pH between 5.5 and 10, or not more than 50 ppm of dissolved solids and not over 30 micromhos conductance (see Test Methods D 1125). Rinsing may be done by spray or by dipping in a tank in which the water is circulated and constantly being renewed by an overflow method. After removing from any rinse the water-break test is commonly used. If the water film is discontinuous, it indicates that the process is unsatisfactory and must be repeated (see 5.5.4). Other methods, such as indicator paper and contact angle, have been used to determine the effectiveness of the process. Rinsing should be sufficiently long and vigorous to assure removal of soluble residue chemicals, or particles. Critical specific temperatures are specified for the rinse water in some processes. Where not specified, temperature is not critical. The number of times a process may be repeated depends upon the amount of metal removed in relation to the tolerance requirements for the part and whether clad or bare metal is used. Generally, not more than two repeat treatments are permitted.

NOTE 1—No entirely foolproof method exists to determine bondability of a metal surface after preparation. Trial bonding followed by testing and evaluation against mechanical strength standards should be conducted to determine initial and continuous effectiveness of a method.

5.3 *Solutions*—The life of solutions should be standardized. The useful life of solutions depends upon the number and size of the parts being prepared. Solutions should be sampled periodically and analyzed for materials pertinent to the particular treatment method, such as, titration for hexavalent chromium (CrO_3), iron, chlorides, aluminum, etc. A pH reading or acid content of trichloroethane vapor degreasing solution, or both, should be obtained. Standards should be established and records kept for such tests on each lot or vat of solution. Records should indicate the continuous conditions of solutions, such as amount of constituents added to bring solutions within limits, amount of contaminants present and date prepared (see Methods D 2674).

5.4 *Room Conditions* for surface preparation as well as other adhesive bonding operations should be controlled for temperatures of 18 to 24°C (65 to 75°F), relative humidity of 40 to 65 %, air-filtered to remove dust and pressure maintained at slightly higher than ambient.

5.4.1 The time and conditions between surface preparation and applying adhesive primer, if used, and bonding are critical. Usually, the time should not exceed 8 h and parts should be covered or wrapped in Kraft paper. Prepared surfaces can change their characteristics on standing and adhesives vary widely in their tolerance of adherend surface conditions. In production bonding of complicated or large parts, the time interval may exceed 8 h. Investigation should be made to determine the time limitation of the adhesive and the rate of change on the surface of the adherend. On the basis of the results of such an investigation, it may be possible to extend the length of time and establish standards for the interval between surface preparation and adhesive application to fit production schedules. Contaminating operations in the area should be avoided. Especially detrimental are paint or other spraying operations, processes using powdered materials, oil vapors from pumps and other machinery and spraying of mold release agents.

5.5 Common Steps:

5.5.1 Remove ink markings or stamped identifications from the metals. This can be accomplished by wiping with a cloth wetted with a variety of commercial solvents, such as acetone, methyl ethyl ketone, lacquer thinner and naphtha.

5.5.2 The preferred degreasing method is vapor degreasing with 1,1,1-trichloroethane. Commercial vapor degreasing equipment is usually used. This equipment has a deep tank with provision for heating a chlorinated solvent to 82 to 87°C (180 to 190°F). Parts are suspended in the vapor zone above the hot liquid and allowed to remain until there is condensation and run off (approximately 5 min). This step is repeated if necessary until all visible contamination is removed. The parts are raised above the tank and allowed to dry thoroughly. Previously bonded parts, such as honeycomb core materials, are usually not degreased due to difficulty in removing residue.

5.5.3 Following vapor degreasing, mechanical or chemical cleaning methods are usually employed.

5.5.4 A water-break test is a common method used to analyze surface cleanliness. This test depends on the observation that a clean surface (one that is chemically active or polar) will hold a continuous film of water, rather than a series of isolated droplets. This is known as a water-break-free condition. A break in the water film indicates a soiled or contaminated area. Distilled water should be used in the test, and a drainage time of about 30 s should be allowed. Any trace of residual cleaning solution should be removed or a false conclusion may be made. If a water-break-free condition is not observed on the treated surface, it should not be used for bonding. The surface should be recleaned until the test is passed. If continuous failures occur, the treating process itself should be analyzed to determine the cause of the problem.

6. Report

6.1 The report for all methods consists of flow charts, record sheets or other methods that indicate all steps in the surface preparation used, with spaces for entries made upon completion of each step.