

Estudio del mecanismo de la corrosión del recubrimiento de cobre químico usado en la protección de los espejos^(*)

E. Bolaños-Rodríguez*, S. Gil-Fundora*, W. Francisco-Martín* y J. Álvarez-Álvarez*

Resumen El defecto conocido como “nube o mancha”, que aparece en los espejos plateados fabricados usando las tecnologías convencionales, se atribuye a la corrosión del recubrimiento de cobre ocasionado por agentes agresivos que pueden atravesar las capas de pinturas, pero otra causa del problema puede estar originada por deficiencias durante las etapas del proceso de fabricación de los mismos. En este trabajo, se propone un mecanismo de la corrosión del recubrimiento de cobre a partir del estudio de la composición de los productos de la corrosión en la mancha. Los cloruros, los iones sodio y el oxígeno, procedentes de varias fuentes del sistema, reaccionan formando sales y óxidos de cobre que producen el ampollamiento de la película de plata, la ruptura de la misma y la presencia de estos productos de corrosión se refleja con la formación de manchas de diferentes tamaños, colores y formas sobre la superficie del espejo.

Palabras clave Espejos. Manchas. Recubrimiento. Plata. Cobre.

Study of the mechanism for chemical copper coating corrosion used for silver glass mirrors protection

Abstract Darkening of the silver layer in classical glass mirror manufacturing process can be caused by the copper layer corrosion, this may take place by the environment action or residual chemicals remaining on the “mirroring” step. The present work describes a possible mechanism of copper coating corrosion, studying the corrosion product compositions formed inside the “spot”. It was found that defect on the silver layer are associated with chemicals and moisture, they produce the copper layer corrosion and the development of blisters in the silver coating.

Keywords Mirror. Darkening. Coating. Silver. Copper.

1. INTRODUCCIÓN

El defecto conocido como “nube o mancha”, que aparece en los espejos plateados fabricados usando las tecnologías convencionales, se atribuye a la oxidación de la capa de cobre ocasionada por agentes agresivos que atraviesan las capas de pinturas, especialmente, productos de la polimerización y de los propios componentes de los adhesivos utilizados para fijar los espejos en su sitio^[1].

Además de las causas señaladas, una inadecuada aplicación de la tecnología, como es la presencia de humedad y de contaminantes retenidos en la interfase recubrimiento de cobre-pintura, puede provocar este defecto.

Una vez que el recubrimiento de cobre se ha corroido, los productos de la corrosión se esparcen so-

bre la capa plata, ampollando el recubrimiento de plata y ocasionando la aparición de manchas observables en el vidrio. Este defecto aparece en cualquier zona del espejo, pero es muy frecuente en los bordes por donde se cortan y se lijan los productos manufacturados a partir de las planchas de grandes dimensiones en que se fabrican y comercializan los espejos.

Es un defecto que invalida la calidad del espejo y ha sido objeto de estudio, tratando de evitar la corrosión del recubrimiento de cobre mediante el uso de inhibidores de la corrosión del tipo azoles y buscando mejorar las propiedades de las pinturas protectoras^[2].

A partir del año 1995, se observa la tendencia a eliminar el recubrimiento de cobre y aplicar un baño de cloruro de estaño (II) en concentraciones de 50 a 150 mg/L y se plantea que no afecta a la durabilidad del espejo^[3]. En 2001, se comercializa un

(*) Trabajo recibido el día 5 de marzo de 2002 y aceptado en su forma final el día 23 de abril de 2002.

(*) Facultad de Ingeniería Mecánica-Universidad de Cienfuegos. Carretera de Rodas Km. 4, Cuatro Caminos CP. 59430, Cienfuegos, Cuba.

nuevo espejo ecológico, donde se elimina el uso del recubrimiento de cobre^[1].

En la actualidad, la mayoría de las firmas que fabrican espejos mantienen el sistema tradicional de sensibilización del vidrio, aplicación del recubrimiento de plata, protección del “espejo de plata” mediante recubrimiento de cobre químico y acabado con pinturas de elevada dureza y baja porosidad^[4-6]. El proceso de corrosión del recubrimiento de cobre es de naturaleza electroquímica y, en él, juega un papel predominante la difusión del oxígeno y la presencia de contaminantes agresivos al cobre. Uno de los mecanismos pudiera ser la difusión preferencial del agua y los contaminantes hacia la película de cobre, si es deficiente la etapa de secado antes de aplicar las pinturas; el otro, por la difusión de la humedad y contaminantes que actúan sobre la pintura de acabado durante su exposición atmosférica, fundamentalmente el efecto de borde, producido por el corte de los formatos y el lijado de la superficie para eliminar los bordes afilados del vidrio.

No se ha encontrado un estudio que explique cómo se produce la formación de las manchas sobre los espejos plateados, por lo que el objetivo de este trabajo es proponer un mecanismo de la formación de las manchas de los espejos de plata, mediante la determinación de la composición de los productos de la corrosión y las sustancias presentes en las áreas manchadas en presencia de contaminantes y de humedad en la interfase cobre-pintura.

2. TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1. Estudio de los productos de corrosión formados en el recubrimiento de plata-cobre mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X

Para la fabricación de las planchas de los espejos utilizadas para estos ensayos, se siguen las etapas

que se describen a continuación. La limpieza del vidrio se realizó con detergente comercial y óxido de cerio; la sensibilización con cloruro de estaño; la aplicación del recubrimiento de plata y la aplicación del recubrimiento de cobre con pistola neumática; el secado a condiciones atmosféricas y la aplicación por el sistema *airless* de un esquema de pintura formado por un primario anticorrosivo basado en minio de plomo y una capa de acabado en base alquídica. Todos los enjuagues se realizaron con agua desmineralizada y la instalación donde se aplicaron los recubrimientos es del tipo vertical.

Para la confección de las probetas se cortó un rectángulo de 1,50 m × 20 cm de 5 planchas de (1,50 × 2,30) m × 4 mm de espesor, seleccionadas aleatoriamente y con áreas manchadas después de un periodo de almacenamiento. De estas bandas, se cortaron 3 probetas de (10 × 7) cm, para la ejecución de cada uno de los diferentes ensayos.

Los espesores promedio de los recubrimientos obtenidos se presentan en la tabla I. Se utilizó un espectrómetro de dispersión de longitudes de ondas mediante cristales (WDS), como detector de rayos X. La resolución espectral del WDS es de 2-25 eV, con unos límites de detección de 100 mg/L^[7].

2.2. Estudio de los productos de corrosión formados en el recubrimiento de plata-cobre mediante la técnica de difracción de rayos X

Para la ejecución de este ensayo se empleó un difractor de rayos X modelo D 5000, de la marca Siemens, y la técnica empleada se detalla en la literatura^[8].

Se procedió a la identificación de las posibles fases. Para ello se utilizaron los ficheros de la base de datos JCPDS1 y JCPDS2, que son librerías de patrones de difracción para polvo cristalino, existentes en el Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (CACTI) perteneciente a la Universidad de Vigo en España.

Tabla I. Espesores promedio del vidrio, del recubrimiento de plata, del cobre y de las pinturas en las probetas obtenidas por microscopía electrónica de barrido

Table I. Film thickness of silver, copper and paint coating obtained by scanning electron microscopy (SEM)

Vidrio (mm)	Capa de plata (μm)	Capa de cobre (μm)	Minio primario (μm)	Acabado alquídico (μm)	Total esquema de pintura (μm)
3	0,15 ± 0,04	0,21 ± 0,03	30 ± 10	30 ± 10	60 ± 20

Las probetas utilizadas para este ensayo se seleccionaron y prepararon de la misma forma que para el ensayo anterior.

3. RESULTADOS OBTENIDOS

Los resultados obtenidos, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X, de la composición de los productos de corrosión formados sobre un punto manchado de la superficie del recubrimiento plata-cobre, indican la presencia de iones cloruros e iones sodio, formando cristales de cloruro de sodio, con una composición promedio de:

Sodio	37,19 ± 0,01	% peso
Cloruro	62,81 ± 0,01	% peso

En la figura 1, se observa una fotografía tomada en el SEM, donde se aprecia la zona manchada del recubrimiento, con la ruptura del mismo y, en la figura 2, la presencia de productos de corrosión y sales cristalizadas que rodean el "cráter" formado en la zona de la mancha.

En la tabla II se muestran los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X, con los que se corrobora la presencia de cristales de cloruro de sodio en los productos de corrosión, además de la existencia de otras fases tales como la plata y el cobre provenientes de los recubrimientos presentes en el sistema, del sulfato de bario y una fase de óxido de cobre (I).

En la tabla III se recogen los resultados cuando se realiza la difracción en incidencia rasante a dife-

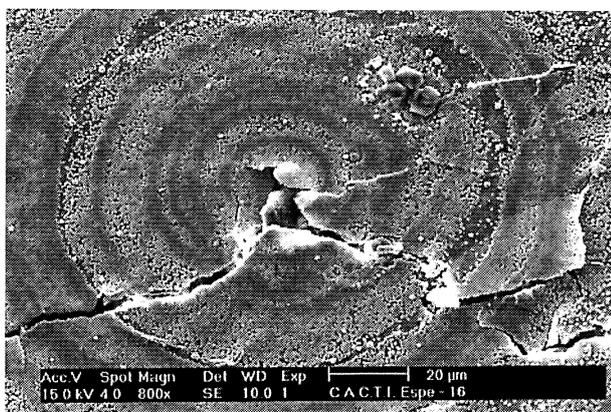


Figura 1. Aspecto de la zona manchada donde se observa el recubrimiento agrietado.

Figure 1. Photomicrograph of the darkening area of the glass mirror where the silver coating has cracked.

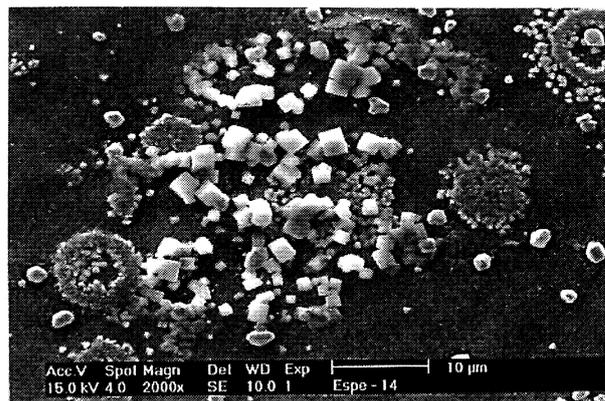


Figura 2. Aspecto de los productos de corrosión donde se observa la presencia de cristales de NaCl y de Cu₂O formados sobre recubrimiento de plata.

Figure 2. Photomicrograph of the darkening area of a silver glass mirror where showing sodium chloride crystals and cuprite.

Tabla II. Identificación de las fases presentes en el análisis de los productos de corrosión en la superficie del espejo, mediante la técnica de difracción de rayos X. (Configuración normal)

Table II. Composition of corrosion products formed inside spot of silver glass mirror by X-rays diffraction technique (Normal)

Nº de fase	Fase identificada	Fórmula	Fichero ASTM
1	Plata	Ag	4-783
2	Cobre	Cu	4-836
3	Cloruro de sodio	NaCl	5-628
4	Sulfato de bario	BaSO ₄	24-1035
5	Cuprita	Cu ₂ O	5-667

Tabla III. Identificación de las fases presentes en los productos de la corrosión en la superficie del espejo, a diferentes ángulos de medidas, mediante la técnica de difracción de rayos X

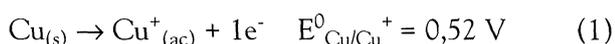
Table III. Composition of corrosion products formed inside the spot of silver glass mirror by X-rays diffraction technique at different angles

Ángulo de medición	Orden de abundancia relativa
$\theta = 3^\circ$	Ag, BaSO ₄ , Cu ₂ O, NaCl, Cu
$\theta = 2^\circ$	Ag, Cu ₂ O, BaSO ₄ , NaCl, Cu
$\theta = 1^\circ$	Ag, Cu ₂ O, BaSO ₄ , NaCl, Cu
$\theta = 0,5^\circ$	Ag, Cu ₂ O, BaSO ₄ , NaCl, Cu

rentes ángulos de medida, observándose la variación de las fases con respecto a la superficie y obteniéndose, en el orden de abundancia de las fases que, para la configuración normal, la mayor presencia es de cloruro de sodio y que, al aumentar el ángulo de medida, la mayor abundancia está dada por las fases de plata, sulfato de bario y cuprita, resultado que es lógico atendiendo a que, mientras más se aleja de la superficie del vidrio estas fases incrementan su composición.

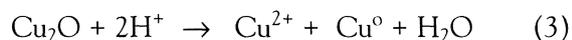
Estos resultados permiten confirmar la hipótesis elaborada acerca del proceso de corrosión electroquímica debido a la acción de la humedad, el oxígeno disuelto y los contaminantes atrapados en la interfase recubrimientos-pinturas por deficiente secado del recubrimiento de cobre.

El cobre es un metal que posee los siguientes potenciales normales, de acuerdo a las reacciones siguientes:

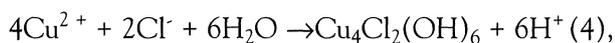


Para el caso del cobre, se ha comprobado^[9] que, recién limpio de sus productos de corrosión, posee un color rosa-salmón producto de su oxidación y la formación de Cu_2O (cuprita). Esta formación se favorece en medios alcalinos, según se observa en el diagrama pH-potencial del cobre.

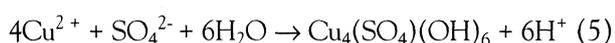
En presencia de un exceso de acidez, como puede ocurrir en este caso por deficiente lavado después del cobreado, la cuprita se disuelve de acuerdo a la reacción:



La presencia de contaminantes como los cloruros y los sulfatos pueden producir diversos tipos de sales como los oxiclорuros de cobre o la atacamita de colores verdosos, en medios ácidos, según la reacción



y los sulfatos básicos de cobre, de coloración pardo oscura como la brocantita, que puede formarse a partir de la reacción:



Se ha comprobado que los productos de corrosión del cobre toman tonos más oscuros con el tiempo, fundamentalmente, por la combinación de cloruros y sulfatos en los productos de corrosión.

Para el caso estudiado, durante el proceso de deposición de la capa de cobre, se observa el color rosa-salmón del Cu_2O y cuando se pasa al área de secado, aparecen bandas más oscuras, características de la formación del CuO superficial.

La presencia de iones sodio en los productos de la corrosión no se contempló en el análisis inicial y su procedencia está originada en el propio equilibrio que se produce entre el silicato de sodio, como componente fundamental del vidrio, y reforzada por el uso de un detergente industrial de alto contenido de sales de sodio. De ahí, la justificación del uso del carbonato de calcio propuesto en una patente^[10], el cual, no se valoró con suficiente claridad, en la etapa inicial.

La presencia del sulfato de bario no fue prevista dentro de los productos de la corrosión y sus fuentes posibles son el pigmento de carga de las pinturas utilizadas o el óxido de bario que forma parte del vidrio, lo que es menos probable, debido a lo poco soluble que es este compuesto. Puede manifestarse junto con el cloruro de sodio cristalizado, en manchas claras sobre el recubrimiento de plata o en los llamados "puntos brillantes", que con una cuidadosa observación pueden encontrarse sin la presencia de las manchas y, a los cuales, no se habían encontrado sus causas.

El mecanismo de la corrosión del recubrimiento de cobre es similar al propuesto para la corrosión atmosférica en presencia de los cloruros y los sulfatos^[9], pero con las peculiaridades introducidas en el proceso de fabricación de los espejos mediante la tecnología aplicada.

4. CONCLUSIONES

En los espejos plateados se forman manchas, como manifestación del proceso de corrosión del recubrimiento de cobre, siguiendo un mecanismo similar al de la corrosión atmosférica de este metal. La presencia de cloruros, iones sodio y oxígeno, procedentes de varias fuentes del sistema, junto con la presencia de humedad, corroen el recubrimiento de cobre, lo que origina un aumento de su volumen, produciendo el ampollamiento de la película de plata y la posterior ruptura de la misma. La presencia de estos productos de corrosión se reflejan en la aparición de manchas de diferentes tamaños, colores y formas sobre la superficie del espejo de plata.

REFERENCIAS

- [1] *Mirox New Generation Ecological*, Firma Glaverbel S.A., Bruselas, Bélgica, (www.bio.com.vy), 2001.
- [2] Patente ESP 2, 020, 767: 1990. Registro de la Propiedad Industrial de España 1991.
- [3] United States Patent 5,240,776: 1995.
- [4] CATÁLOGO Firma Saint Gobain de México, S.A de C.V., Morelos, México, (www.vidrio.perfil.com), 1998.
- [5] CATÁLOGO Firma Pilkington SIV, s.p.a. San Salvo, Italia, 1997.
- [6] *Espejos Mirage*, Firma Glaverbel S.A, Bruselas, Bélgica, (www.com.vy), 2002.
- [7] J. BENITO-RODRÍGUEZ y J. MÉNDEZ, *Informe técnico. Preparación de muestras para la técnica de microscopía electrónica de barrido*, CACTI, Universidad de Vigo, España, 2000.
- [8] J. DOMÍNGUEZ, *Informe técnico. Principio de funcionamiento del Difractómetro de rayos X modelo D5000*, CACTI, Universidad de Vigo, España, 2000.
- [9] M. MORCILLO, *Corrosión y protección de los metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte I*, Programa CYTED 1998, Ediciones Surfás S.L., España, 1999, pp. 547-551.
- [10] United States Patent 4,981,720: 1991.