

## Determinaciones coulométricas sobre probetas de cobre expuestas a vapores con bajos contenidos de ácido propiónico

*Alejandro Echavarría\**, *Rodolfo Ruiz\**, *Félix Echeverría\**, *Carlos Arroyave\**, *Emilio Cano\*\** y *José María Bastidas\*\**

(Recibido el 17 de agosto de 2004. Aceptado el 23 de octubre de 2004)

### Resumen

En el presente estudio se evaluó el efecto de tres concentraciones de vapor de ácido propiónico (260, 380 y 680 partes por billón en volumen, ppbv) en una corriente de aire a 30 °C y 90% de humedad relativa sobre el deterioro del cobre, mediante la determinación de la carga total requerida para reducir los compuestos formados, utilizando la técnica de la reducción coulométrica según norma ASTM B-825-97. Los ensayos electroquímicos se realizaron para 7, 14 y 21 días de exposición. Además, se hicieron determinaciones gravimétricas a los 21 días de exposición, según norma ASTM G1-90, para comparar la velocidad de corrosión con los resultados electroquímicos. Las exposiciones se realizaron en una cámara climática con controles electrónicos de temperatura y de humedad relativa a un flujo de aire constante de 4 L/min. El contaminante fue agregado al flujo del aire mediante tubos de emisión de ácido propiónico con diferentes aberturas de emisión y certificados gravimétricamente a 2.650, 3.750 y 6.900 ng/min. Los resultados mostraron diferencias estadísticas (con 95% de confiabilidad) para la carga requerida en la reducción total de los óxidos entre los 7 y 21 días de exposición y que ésta también aumenta con el nivel de contaminante, indicando que los productos de corrosión crecen con el tiempo de exposición y con el aumento en la concentración del ácido. Particularmente se encontró que la técnica de reducción coulométrica es más confiable que la gravimétrica para evaluar la velocidad de corrosión en estos ambientes, típicos de atmósferas de muy baja agresividad. En la técnica gravimétrica, la remoción de metal base inherente al proceso de decapado ácido es del mismo orden de magnitud con respecto al de los productos formados en el proceso de corrosión, conduciendo a alta dispersión de los resultados.

----- *Palabras clave:* corrosión atmosférica, cobre, ácido propiónico, reducción coulométrica, técnicas electroquímicas, técnicas gravimétricas, métodos coulométricos.

---

\* Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia. aechave@udea.edu.co.

\*\* Centro Nacional de Investigaciones metalúrgicas, CENIM, CSIC, Madrid, España.

## **Coulometric determinations on copper samples exposed to low content propionic acid vapor environments**

### **Abstract**

In the present study the effect of three propionic acid vapor concentrations (260, 380 and 680 parts by billion in volume, ppbv) on the deterioration of copper was evaluated in an air stream at 30 °C and 90% of relative humidity, using the coulometric reduction technique for the determination of the total charge required to reduce the formed copper compounds, according to ASTM B-825-97. The electrochemical tests were performed on samples exposed during 7, 14 and 21 days. In addition, gravimetric determinations for the samples with 21 days of exposure were made, according to ASTM G1-90, in order to compare these results with the electrochemical results. The corrosive environments were performed in a climatic chamber with both temperature and relative humidity electronic controls. A constant air flow 4 of L/min was maintained during the tests. The polluting agent was added to the air stream by means of emission tubes of propionic acid vapor with different emission openings. All emission tubes were gravimetrically certificated at 2650, 3750 and 6900 ng/min. The results showed statistical differences (with 95% confidence) for the charge needed for the total reduction of oxides formed on the samples with 7 and 21 days of exposure and it was found that this charge also increases with the polluting agent level, indicating that the corrosion products grow continuously with exposure time and with the increase in the propionic acid vapor concentration. In the other hand, it was found that the coulometric reduction technique is more reliable than the gravimetric test in order to evaluate the corrosion rate in these atmospheres, typical of environments of very low aggressiveness. On the gravimetric technique, the inherent removal of base metal as a result of the acid pickling procedure was in the same order of magnitude with respect to the effect of the corrosion process, leading to a high dispersion of the results.

----- *Key words:* Atmospheric corrosion, copper, propionic acid, coulometric reduction technique, electrochemical techniques, gravimetric techniques, coulometric methods.

## Introducción

Entre los vapores orgánicos presentes en la atmósfera, también conocidos como compuestos orgánicos volátiles (VOC), se encuentran diferentes hidrocarburos y vapores de ácidos orgánicos. Entre ellos los más importantes son los ácidos fórmico, acético, propiónico y butírico. Las emisiones de éstos pueden ser biogénicas o antropogénicas y contribuyen a la acidez total de las lluvias en las áreas urbanas. La corrosión originada por estos vapores sobre diferentes metales y sus aleaciones (plomo, acero, níquel, cobre, cadmio, magnesio, zinc) es un fenómeno que ha sido observado desde hace tiempo [1]. El cobre se corroe en presencia de ácidos orgánicos como el fórmico, acético, propiónico y butírico [2-9]. Se ha encontrado que la corrosividad de los vapores de los ácidos orgánicos en el orden de los ppmv (partes por millón en volumen) sobre el cobre se da en el siguiente orden (de mayor a menor agresividad) acético > fórmico > butírico > propiónico [6, 8-9]. Sin embargo, hay una deficiencia de información sobre la influencia de los vapores de estos ácidos orgánicos en el nivel de las partes por billón en volumen (ppbv). La reducción coulométrica y el barrido catódico son las técnicas electroquímicas más adecuadas para el estudio de la corrosividad del cobre en ambientes de baja agresividad [10-12]. El propósito del presente estudio de laboratorio es contribuir al entendimiento de la corrosión del cobre en ambientes de bajas concentraciones de vapor de ácido propiónico, mediante la cuantificación de la carga asociada para la reducción de los compuestos de corrosión formados en dichos ambientes utilizando la técnica de la reducción coulométrica y comparar los resultados obtenidos con las técnicas gravimétricas.

## Experimental

Los ambientes corrosivos fueron generados en una cámara climática construida por el Grupo de Corrosión y Protección enmarcada en un proyecto de investigación encaminado a determinar el mecanismo de interacción entre el cobre y los vapores de ácido propiónico. Un compresor para

odontología *oil less*, con anillos de compresión de grafito, suministra el aire hacia un sistema de pretratamiento compuesto de un filtro de carbón activado, un purificador de aire zero "PEAK" y de dos filtros de material particulado (0,25 y 0,05  $\mu\text{m}$ ). La humedad relativa (HR) de la salida del sistema de pretratamiento fue monitoreada constantemente por un termohigrómetro electrónico (TESTO), encontrándose normalmente valores inferiores a 0,9% HR. Las purgas del purificador PEAK eran calibradas de nuevo cuando la HR del sistema superaba el valor de 1,1% HR. El flujo de aire así suministrado se dividía en tres flujos llamados: aire húmedo, aire contaminado y aire seco (con propósitos de dilución). El primer flujo se satura de humedad al pasar a través de burbujeador de vidrio cuya temperatura se controlaba electrónicamente según la humedad relativa final deseada del sistema (90% HR). Otra parte del aire seco pasa a través de un horno de emisión, que contiene los tubos de emisión (llenos con ácido propiónico líquido grado analítico, Merck, del 99,5% de pureza, 0,99 g/mol) a una temperatura controlada. Las tasas de emisión ( $2.650 \pm 70$ ,  $3.750 \pm 80$  y  $6.900$  ng/min) fueron certificadas gravimétricamente tomando la diferencia de peso al cabo de una semana de evaporación. La temperatura del horno de emisión fue incrementada semanalmente (28,5-30,0-31,5 °C) con el fin de mantener constante la tasa de emisión. Todos los flujos (húmedo, contaminado y seco) llegan a un mezclador en polietileno e ingresan a un desecador de vidrio de 6 L donde se llevan a cabo las exposiciones de las probetas de cobre. La humedad relativa del aire de salida del sistema se monitoreaba por un medidor de bulbo húmedo utilizando una termorresistencia humedecida RTD Pt100, con la cual se controlaba electrónicamente la temperatura del burbujeador de vidrio. Normalmente se obtenían valores de  $28,5 \pm 0,4$  °C de temperatura de bulbo húmedo. Las condiciones experimentales variaban en el orden de  $30 \pm 0,3$  °C de temperatura de bulbo seco y  $90 \pm 2\%$  HR. El flujo total de aire, constante, de 4 L/min se medía regularmente mediante un boyómetro de ascensión de burbuja de jabón. Con el fin de obtener la concentración de vapor de ácido

propiónico se asume un comportamiento de gas ideal para el aire del sistema [12], en el cual la concentración de ácido propiónico en fase vapor, puede calcularse como:

$$C_v = \frac{ER \times 29.5}{4 \times 74.08} \quad (1)$$

Donde:

$C_v$ : concentración del ácido propiónico, expresada en partes por billón por volumen (ppbv), ER es la tasa de emisión de los tubos de emisión de vidrio ( $2.650 \pm 70$ ,  $3.750 \pm 80$  y  $6.950 \pm 100$  ng/min), 29,5 es el volumen molar (L/mol) del aire en condiciones de laboratorio, 30 °C y 640 mm Hg (localizado en Medellín, Colombia a 1.450 msnm), 4 es el flujo nominal de aire (4 L/min) y 74,08 es el peso molecular (g/mol) del ácido propiónico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Las muestras de cobre de dimensiones de 1,00 x 1,50 x 0,1 cm, marca Merck (< 0,002% Ag, 0,05% Pb, 0,01% Sn, 0,005% Fe, 0,005% Mn, 0,0002% As) se pulieron con diferentes papeles abrasivos hasta el número 600 y posteriormente fueron desengrasadas con acetona, secadas con aire forzado y expuestas inmediatamente en la cámara de exposición. Las muestras fueron suspendidas verticalmente desde una base de acrílico dentro del desecador y expuestas a la acción del ácido propiónico por 7, 14 y 21 días. Se emplearon tres concentraciones de ácido propiónico (260, 380 y 690 ppbv).

La técnica de la reducción galvanostática fue realizada de acuerdo con la norma ASTM B825-97 [10]. Se utilizó un equipo ACM Instruments Research Potenciostat para la imposición de la condición intenciosística en conjunto con un AUTO ZRA (Zero Resistance Ammeter) para la medición del potencial de la muestra. Se utilizó la configuración clásica de tres electrodos dentro de una celda de Faraday: un electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia, dos láminas de platino como contraelectrodos y la muestra de cobre como electrodo de trabajo. Las probetas fueron suspendidas de un alambre de platino, actuando como cátodo. Como elec-

trólito soporte se usó 500 mL de solución 0,1 M KCl, purgado con  $\text{N}_2$  de grado 5 por 30 min antes de las reducciones y durante las mismas. La densidad de corriente (J) se mantuvo a un valor constante de 0,025 mA/cm<sup>2</sup> para todas las determinaciones. Se utilizaron cuatro muestras para realizar las pruebas intenciosísticas. Las curvas de reducción galvanostática fueron tratadas con el *software* Excel para determinar los puntos de transición correspondientes a los diferentes eventos de reducción y calcular la carga eléctrica total (coulomb/cm<sup>2</sup>) requerida para la reducción total de los compuestos de cobre.

Por otra parte, los análisis gravimétricos se realizaron utilizando probetas de 0,24 dm<sup>2</sup>. Las medidas fueron realizadas al comienzo de las pruebas para determinar la masa inicial y al final de las mismas (21 días). Después, los productos de corrosión fueron removidos usando un baño ultrasonido, en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% (por volumen) con inmersión de las probetas por tres minutos a temperatura ambiente, según la norma ASTM G1-90 [13]. Las mediciones fueron realizadas utilizando una balanza analítica con precisión de  $\pm 0,1 \times 10^{-3}$  g. Todos los experimentos fueron realizados con cuatro réplicas. Los resultados y medidas fueron tratados estadísticamente con el *software* Statgraphics.

## Resultados y discusión

### Curvas de reducción coulométrica

Las figuras 1 a 3 muestran las curvas típicas de potencial contra tiempo de reducción para las reducciones coulométricas realizadas a las probetas con 7 y 21 días de exposición en atmósferas con contenidos de 260, 380 y 690 ppbv de ácido propiónico, a 30 °C y 90% HR. Según se desprende del análisis de dichas figuras, en todas las gráficas de reducción coulométricas se observan tres descansos de potencial. El primero de ellos se da a potenciales cercanos a  $-0,45 V_{\text{SCE}}$  y se asocia a la reducción de la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) a cobre metálico (Cu) [6,11-12]. El segundo descanso de potencial, el cual se da cercano a  $-0,8 V_{\text{SCE}}$  se asocia a la reducción de la tenorita ( $\text{CuO}$ ) [11-12]

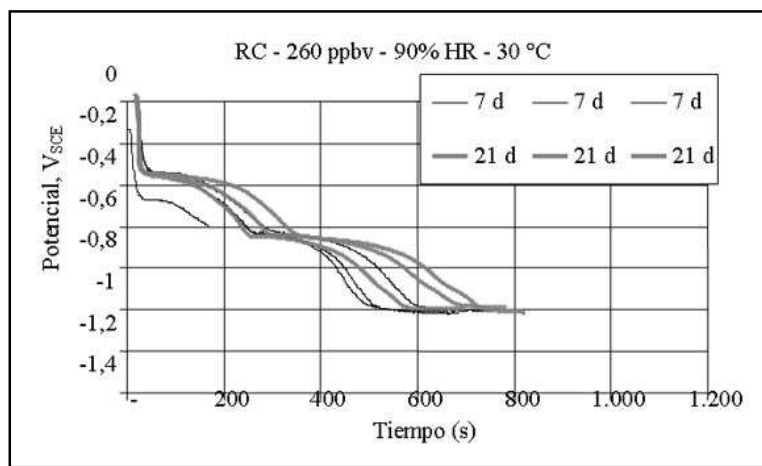
o al propionato básico de cobre  $[\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{Pro})_{2-x}]$ ,  $0 < x < 2$ , con  $\text{Pro} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}$  a cobre metálico [6]. El tercer descanso de potencial y que se da cercano a  $-1,18 \text{ V}_{\text{SCE}}$  corresponde a la reducción del ion hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) a hidrógeno gaseoso ( $\text{H}_2$ ) [3,6-7,11-12]. Otro hecho que merece destacarse al comparar entre sí las figuras 1 a 3 es el desplazamiento de las curvas hacia la izquierda, es decir, hacia mayores tiempos de reducción a medida que se aumenta el tiempo de exposición desde los 7 días hasta los 21 días o cuando se incrementa el nivel de contaminante desde 260 hasta 680 ppbv. Este hecho está relacionado con la mayor presencia de productos de corrosión (cuprita, tenorita o propionato básico de cobre) sobre la superficie de las probetas expuestas a medida que aumenta el tiempo de exposición o el nivel de contaminante. Sin embargo, es importante anotar que no se observaron diferencias apreciables entre las apariencias visuales de las probetas, salvo un ligero empañamiento de color amarillento con respecto al color rosa salmón característico del cobre sin corroer, en todas las muestras extraídas a los 21 días.

Con el fin de determinar cuantitativamente las diferencias entre los tres ambientes evaluados, se calculó la carga total consumida en la reducción de los compuestos de cobre. Para ello, es necesario establecer la separación de los procesos de

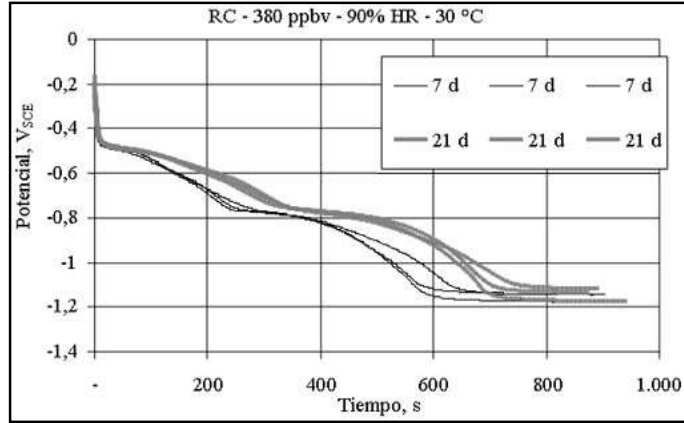
reducción correspondientes a los compuestos de cobre (cuprita, tenorita o propionato básico de cobre) y los correspondientes a la reducción del ion hidrógeno. De acuerdo con la norma ASTM B825-97 [10], el punto de transición entre un proceso de reducción y el siguiente se determina fácilmente por un mínimo pico en la primera derivada de la curva de reducción coulométrica. Por otro lado, es bien conocido que la secuencia de reducción de las diferentes especies en una reducción coulométrica se da en el orden (de potencial más positivo a más negativo): cuprita, tenorita e ion hidrógeno [6, 10-11]. Esta secuencia implica que la cuprita es totalmente reducida antes del inicio de la reducción de la tenorita y que la tenorita es reducida totalmente antes del inicio de la reducción del ion hidrógeno.

La figura 4 muestra las curvas de reducción coulométrica y sus respectivas derivadas para los datos obtenidos en las muestras de cobre expuestas a 380 ppbv de ácido propiónico durante 21 días (véase figura 2).

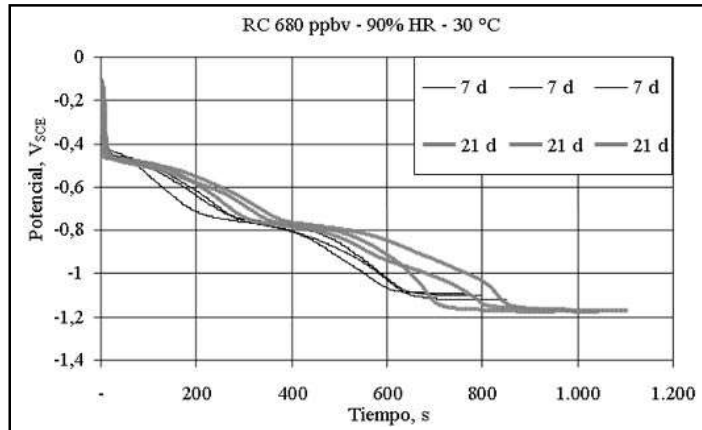
Como se observa de la figura 4 los mínimos en las curvas de la derivada para las tres gráficas están ubicados aproximadamente a 280 s para el primer evento de reducción ( $\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}$ ) y próximo a los 680 s para la culminación del segundo evento de reducción ( $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}$  o  $\text{Cu}(\text{OH})_x(\text{Pro})_{2-x} \rightarrow$



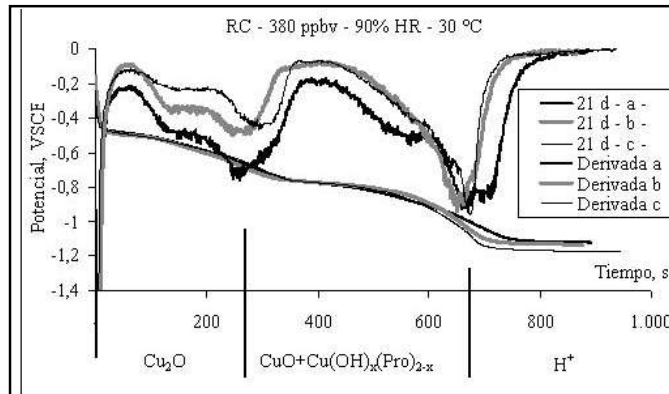
**Figura 1** Curvas de reducción coulométrica para las probetas ensayadas a 260 ppbv y 90% de humedad relativa con 7 y 21 días de exposición.  $J = 0,025 \text{ mA/cm}^2$



**Figura 2** Curvas de reducción coulométrica para las probetas ensayadas a 380 ppbv y 90% de humedad relativa con 7 y 21 días de exposición.  $J = 0,025\text{mA/cm}^2$



**Figura 3** Curvas de reducción coulométrica para las probetas ensayadas a 690 ppbv y 90% de humedad relativa con 7 y 21 días de exposición.  $J = 0,025\text{mA/cm}^2$



**Figura 4** Curvas de reducción coulométricas con sus respectivas derivadas del ensayo a 380 ppbv. Los picos de la derecha indican la finalización de la reducción de los óxidos de cobre y el inicio de la reducción de los iones de hidrógeno presentes en la solución

Cu). Los voltajes de transición asociados entre el fin de la reducción de la tenorita y el inicio de la reducción del ion hidrógeno indicaron un valor de  $-1,03 \pm 0,04 \text{ V}_{\text{SCE}}$  ( $n = 36$ ).

En condiciones intenciosas, la carga total,  $Q(t)$ , coulomb/cm<sup>2</sup>, medida en cualquier tiempo de reducción puede calcularse como:

$$Q(t) = J.t \quad (2)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente utilizada en el ensayo (A/cm<sup>2</sup>), y  $t$  es el tiempo transcurrido entre el inicio del ensayo y el tiempo de reducción, en segundos.

La carga eléctrica necesaria para la reducción de los compuestos de cobre, puede entonces calcularse fácilmente si se determina el tiempo total de reducción de los compuestos a partir de las curvas de la derivada de la gráfica de reducción coulométrica. Así,

$$Q_{ox} = J.t_{red} \quad (3)$$

Donde:

$Q_{ox}$  es la carga total necesaria para reducir los compuestos sobre la superficie de la probeta,  $J$  es la densidad de corriente utilizada en el ensayo (0,025 A/cm<sup>2</sup>), y  $t_{red}$  es el tiempo de reducción de los compuestos de cobre deducido de las curvas de la derivada. En el caso de la figura 4, que corresponde a la condición de 380 ppbv, 30 °C, 90% HR con 21 días de exposición se encuentra un valor del tiempo de reducción para los compuestos,  $t_{red} = 680 \pm 40$  s. Este dato permite calcular que para la condición evaluada,  $Q_{ox} = 0,017 \pm 0,001$  coulomb/cm<sup>2</sup>.

La figura 5 muestra los resultados estadísticos de la carga eléctrica necesaria para la reducción total de los compuestos de cobre, como resultado de tratar todos los datos con el *software* Statgraphics. Es interesante anotar que, independiente del nivel de vapor de ácido propiónico, se encuentra una diferencia significativa, con el 95% confiabilidad, de 0,003 coulomb/cm<sup>2</sup>, entre los datos correspondientes a los 7 y los 21 días de

exposición. Todos los resultados muestran que el valor de dicha carga se incrementa con el tiempo de exposición y con el nivel de contaminante. Las ecuaciones resultantes de la carga total de reducción para la reducción de los compuestos  $Q_{ox}$  (coulomb/cm<sup>2</sup>) con respecto al tiempo de exposición,  $d$ , en días en los tres ambientes evaluados son las siguientes:

$$Q_{ox} = 0,0002.d + 0,0098 \quad (4) \quad R^2 = 0,932$$

Para la condición de 260 ppbv

$$Q_{ox} = 0,0002.d + 0,0137 \quad (5) \quad R^2 = 0,996$$

Para la condición de 380 ppbv

$$Q_{ox} = 0,0003.d + 0,0133 \quad (5) \quad R^2 = 0,964$$

Para la condición de 680 ppbv

### Resultados gravimétricos

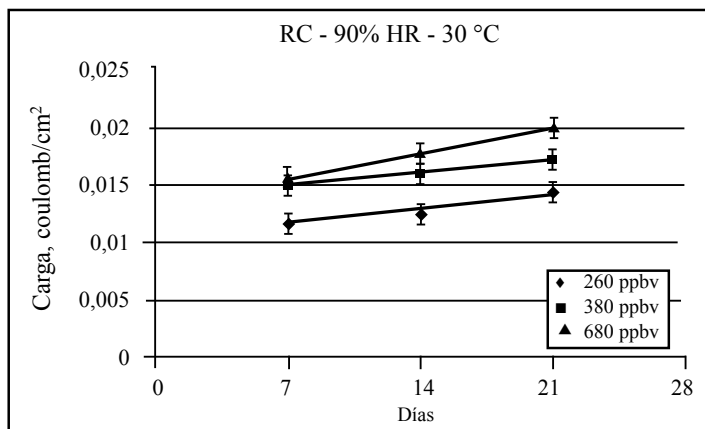
Se encontró que la pérdida de masa de las probetas “blanco”, solamente debida a 3 min de inmersión en baño de ultrasonido, utilizando como solución decapante H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (v/v), fue de 0,00024 ± 0,00002 g. Es interesante notar que la pérdida de masa como resultado del decapado en solución de ácido sulfámico al 5%, recomendada para la determinación de la velocidad de corrosión en el proyecto TROPICORR [14] fue de 0,00023 ± 0,00004. La velocidad de corrosión se calcula según la ecuación (6):

$$V_{corr} = \frac{\Delta m_p - \Delta m_b}{A.d} \quad (6)$$

Donde:

$V_{corr}$  es la velocidad de corrosión, en mdd (mg/dm<sup>2</sup>día),  $\Delta m_p$  es la pérdida de peso de la muestra problema, mg;  $\Delta m_b$  es la pérdida de peso de las probetas blanco, (0,24 mg);  $A$  es el área de las probetas (0,24 dm<sup>2</sup>) y  $d$  es el tiempo de exposición en días.

La tabla 1 ilustra los resultados de las determinaciones gravimétricas de las pérdidas de peso



**Figura 5** Resultados estadísticos de la carga necesaria para la reducción total de los compuestos, como función del tiempo de exposición, deducidas de las curvas galvanostáticas, para 260, 380 y 680 ppbv. Los ensayos fueron realizados a 30 °C y 90% HR

asociadas al procedimiento de decapado ácido que están en la segunda columna. En la tercera columna se muestran las pérdidas de peso asociadas al procedimiento de decapado ácido de las probetas “blanco”. En la última columna se muestra la velocidad de corrosión obtenida.

Debe observarse que, aunque la desviación promedio de los resultados es la misma para las tres velocidades de corrosión (0,010 mdd) encontradas en los ambientes evaluados, esta desviación es mayor que el valor promedio en el caso de la condición de más baja contaminación y es cerca de un 25% del valor promedio en el caso de los ambientes evaluados para 380 y 680 ppbv. Estos resultados, que reflejan la gran dispersión de los datos obtenidos en las velocidades de corrosión determinadas gravimétricamente, aparecen como consecuencia del error inherente en el decapado ácido del ensayo. Como se observa, las probetas “blanco” exhiben una pérdida de peso de 0,24 mg, muy superior a la pérdida de peso neta,  $\Delta m_p - \Delta m_b$ , de 0,01 mg en el caso de la más baja concentración

de contaminante (260 ppbv) y es comparable a la pérdida de peso,  $\Delta m_p - \Delta m_b$ , de 0,21 mg obtenido de las muestras de cobre expuestas en los ambientes a 380 y 680 ppbv. Por lo tanto, el método gravimétrico según la norma ASTM G1-90 no es confiable para evaluar, en estas condiciones típicas de una baja agresividad atmosférica, la velocidad de corrosión del cobre.

### Correlación entre los resultados gravimétricos y electroquímicos

La carga total necesaria para la reducción de los compuestos de cobre,  $Q_{ox}$  (coulomb/cm<sup>2</sup>) puede ser usada para calcular la velocidad de corrosión, utilizando la ley de Faraday [14]:

$$V_{corr} (mpdd) = \frac{Q_{ox} \cdot M \cdot 10^5}{1n \cdot F \cdot d} \quad (7)$$

Donde  $V_{corr}$  es la velocidad de corrosión (mg/dm<sup>2</sup>día o mdd),  $Q_{ox}$  (coulomb/cm<sup>2</sup>) es la carga

**Tabla 1** Pérdidas de peso encontradas en las muestras evaluadas en los ambientes de 260, 380 y 680 ppbv de ácido propiónico

Condición	$\Delta m_p$ , mg	$\Delta m_b$ , mg	$V_{corr}$ , mdd
260 ppbv	0,25 ± 0,05	0,24 ± 0,02	0,002 ± 0,010
380 ppbv	0,45 ± 0,05	0,24 ± 0,02	0,042 ± 0,010
680 ppbv	0,45 ± 0,05	0,24 ± 0,02	0,042 ± 0,010



deducida por la técnica electroquímica para la reducción total de los óxidos,  $M$  es el peso molecular del cobre ( $63,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $n$  es la valencia del cobre (2) y  $d$  es el número de días de exposición.

La figura 6 compara las velocidades de corrosión obtenidas a partir de las determinaciones gravimétricas y aplicando la ecuación 7 deducidas de las pruebas electroquímicas. La alta dispersión de los datos obtenidos por gravimetría se debe al error inherente relacionado con el procedimiento de decapado. Sin embargo, se observa mayor velocidad de corrosión determinada gravimétricamente para el ensayo a 380 ppbv comparándolo con el ensayo a 260, pero no se observa diferencia entre el ensayo a 380 y a 690 ppbv. Las pruebas de reducción coulométrica mostraron una diferencia estadística de las velocidades de corrosión entre los niveles de 260, 380 y 680 ppbv y una baja dispersión de los datos.

### Conclusiones

La técnica de reducción coulométrica mostró diferencias estadísticamente significativas (con 95% de confiabilidad) en la carga necesaria para la reducción de los óxidos obtenidos entre 7 y

21 días, independiente de la concentración del ácido propiónico. Por otro lado, los datos indican un incremento del mismo orden de carga para los resultados obtenidos entre los niveles 260, 380, y 690 ppbv, independiente del tiempo de exposición. Con esta técnica fue posible diferenciar las corrosividades de las diferentes condiciones ambientales evaluadas.

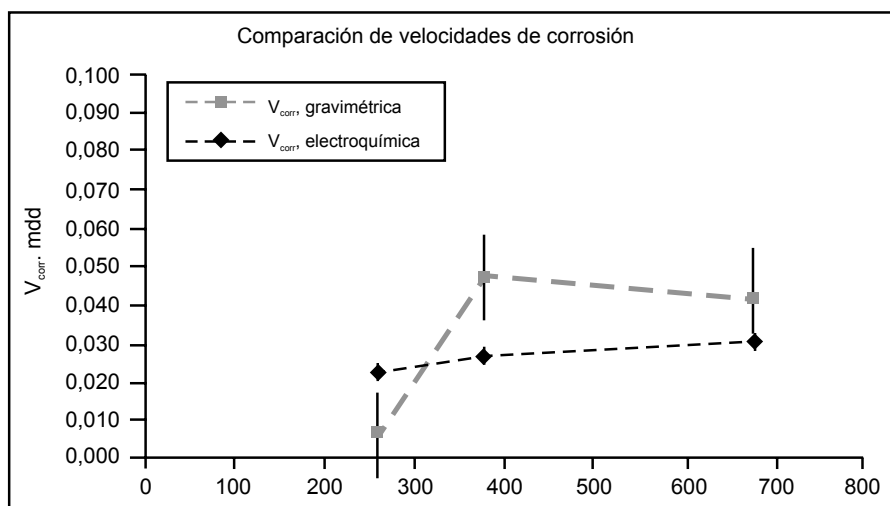
La alta dispersión de las velocidades de corrosión gravimétricas fueron debidas al error inherente relacionado con el procedimiento de decapado. Sin embargo, se observa mayor velocidad de corrosión entre los 380 y 690 ppbv con respecto a los 260.

La corrosión del cobre se incrementa al aumentar el nivel del ácido propiónico y con el tiempo de exposición. Esto fue evidenciado por el aumento en la carga para reducir los óxidos.

La baja dispersión en los datos obtenidos en la técnica de reducción coulométrica indica que esta es la más confiable entre las técnicas utilizadas.

### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al Convenio de Investigación CSIC/Colciencias,



**Figura 6** Velocidad de corrosión, en  $\text{mg}/\text{dm}^2\text{día}$ , mdd, para el cobre expuesto al vapor de ácido propiónico en los niveles 260, 380 y 690 ppbv, deducida de las técnicas gravimétricas y electroquímicas, empleadas en este estudio

al proyecto Colciencias 1115-11500 y la Red TROPICORR —Tropicalización de Materiales Electro-Electrónicos— por el soporte financiero para la realización del estudio.

### Referencias

1. Echavarría, A. *et al.* "Carboxylic acids in the atmosphere and their effect on the degradation of metals". *Corr. Rev. Special Issue: Corrosion Control in the Electronics Industry*. N.º 21. 2004. p. 395.
2. Cano, E. and Bastidas J. M. *Can. Metall. Quart.* N.º 41. 2002. p. 327.
3. López Delgado, J. E. *et al.* "A laboratory study of the effect of acetic acid vapor on atmospheric copper corrosion". En: *J. Electrochem. Soc.* N.º 145. 1998. p. 4140.
4. Bastidas, J. M. *et al. J. Electrochem. Soc.* N.º 147, 2000. p. 999.
5. Cano, E. *et al. J. Electrochem. Soc.* N.º 148, 2001. p. E26.
6. Echavarría, A. *et al.* "Copper corrosion originated by propionic acid vapors". En: *J. Electrochem. Soc.* N.º 150. 2003. p. B140.
7. Cano, E. *et al.* "Study of the effect of acetic acid vapors on copper corrosion at 40 and 80% relative humidity". En: *J. Electrochem. Soc.* N.º 148. 2001. p. B431.
8. Cano, E. *et al. Corrosion of copper originated by butyric acid vapors.* Proc. of the Latincorr 2003. Santiago de Chile, October 20/24, 2003. p. 688.
9. Cano, E. *et al. Proc. of the IX Conference on Materials Science & Technology*, 209/CTM 2003.
10. American Standards for Testing and Materials. *ASTM B-825-97, Standard Test Method for Coulometric Reduction of Surface Films on Metallic Test Samples.*
11. Krumbein, S. J. *et al. J. of Testing and Eval.* 1989. p. 357.
12. Echavarría, A. *et al.* "Reducción coulométrica de productos de corrosión del cobre en ambientes de ácido acético y ácido sulfhídrico". En: *Proc. of the Latincorr 2003.* Santiago de Chile, October 20/24, 2003. p. 638.
13. American Standards for Testing and Materials. *ASTM G1-90, Standard Practice for Preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.*
14. José Rocha Andrade da Silva, Editor. CYTED. *Productos electro-electrónicos en ambientes tropicales.* Campinas, SP, Sitta Grafica. 2003. p. 248.