

CIMAT

Centro de Investigación en Matemáticas, A.C.

**“Desarrollo de una laca para
recubrir acero inoxidable”**

T E S I N A

Que para obtener la
Especialidad en Ingeniería de la Calidad

P r e s e n t a

Eduardo Peña de la Mora

**Director de Tesina:
Dr. Enrique Villa Diharce**

Guanajuato, Gto.. Diciembre de 2003

C I M A T
BIBLIOTECA

019154

2

Contenido

Definición del Proyecto	5
Desarrollo del Proyecto.....	6
Medición del cambio del color	8
Polímeros	9
Degradación y Estabilización de Polímeros	11
Medición	14
Medición del Color	15
Sistema de Medición	20
Estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad	21
Procedimiento de Prueba Ingenieril	22
Análisis	25
Plan de Pruebas	25
Primer Diseño Experimental	25
Segundo Diseño Experimental	31
Extensión del Segundo Diseño Experimental	38
Tercer Diseño Experimental	40
Cuarto Diseño Experimental	41
Quinto Diseño Experimental	44
Sexto Diseño Experimental	46
Modelos Acelerados	50
Modelos de Pruebas Aceleradas	54
Modelos de Regresión para Lacas sobre Aceros Mexinox	54
Modelos de Regresión para Lacas sobre Aceros Hosum	61
Conclusiones y Recomendaciones	68
Recomendaciones	70
Bibliografía	71
Apéndices	73
Informe de Calibración	75
Test Method Specification E9C10	79
Reporte de Investigación y Desarrollo (Identificación Tipo de aceros inoxidable)	81
Reportes de Investigación y Desarrollo (Evaluación del desempeño de lacas)	83

Definición del Proyecto

Para evitar dejar marcas de grasa y humedad en las partes de acero inoxidable, en las estufas que produce Mabe para el mercado nacional, se recubren éstas con una laca protectora. De acuerdo a los requerimientos de los usuarios, esta laca debiera ser de tipo mate. Es decir, sin brillo. Además esta laca debiera resistir el uso normal sin sufrir deterioros significativos. Esto es, deberá tener una buena adhesión, una buena resistencia a los ataques de grasas y ácidos comunes utilizados en la cocina, de los limpiadores y del vapor y a mantener una estabilidad a la temperatura de uso común.

Se han desarrollado varias lacas protectoras para partes de acero inoxidable que resisten los ataques de ácidos, de los limpiadores y del vapor y tienen una adhesividad aceptable. Sin embargo, ninguna de estas lacas cumplieron en su momento con los requerimientos de una prueba acelerada existente de estabilidad térmica. La laca envejece (esto es: se amarillenta) cuando se somete prolongadamente a temperaturas elevadas. Paradójicamente, en el "campo" no existen fallas por envejecimiento de estos recubrimientos. Como consecuencia, se podría sospechar que esta prueba está mal diseñada. De acuerdo a lo anterior, se requiere de un procedimiento que nos permita inferir de manera confiable el envejecimiento por aplicación de calor de estas lacas y en la manera más rápida posible.

El problema al que nos enfrentamos es de carácter dual: Primeramente en Mabe se hacen muchas pruebas de varios tipos de recubrimientos orgánicos aplicados sobre superficies metálicas que en ocasiones están expuestas a temperaturas moderadamente altas, y a sustancias grasosas o corrosivas. Las pruebas aceleradas que actualmente se aplican son las propuestas por General Electric (Procedimiento de Prueba ETP: E9C10). De manera específica, la relativa a envejecimiento por calor requiere de 360 horas de exposición de las piezas recubiertas en un horno de temperatura controlada a 157°C. Esto representa 15 días de prueba, un tiempo muy prolongado para la velocidad de la toma de decisiones que se requiere. Esto es por que ésta prueba es sólo una de las seis pruebas requeridas que tiene que aplicársele a cada recubrimiento orgánico propuesto.

En segundo término, nuestro problema es que desconocemos la predicción, a condiciones de diseño, que hace esta prueba acelerada. Como decíamos anteriormente, dudamos que la prueba acelerada que actualmente se aplica represente las condiciones de diseño o las condiciones de

operación en el "campo". Es decir, hay evidencia suficiente como para dudar acerca de que los procedimientos de la prueba E9C10 o los límites impuestos por la misma, representen el envejecimiento de estos recubrimientos en el uso diario de las estufas que manufactura Mabe.

El registro de fallas con que contamos de los productos para exportación a los EE.UU. y Canadá en los productos que tienen dichas lacas aplicadas sobre acero inoxidable indican que no hay llamadas de servicio. Lo anterior es indicativo de una o varias de tres situaciones: o bien con el uso de nuestras estufas las lacas cambian su color de manera imperceptible, por lo tanto aceptable para el cliente; o los usuarios no encuentran relevante reportar ese cambio de color de la laca como falla de la estufa o bien la falla no se presenta dentro del periodo de garantía, por lo tanto no tenemos dicho registro.

Por los argumentos anteriores, **los objetivos** de este proyecto son 1) el desarrollo de una laca que se aplique sobre lámina de acero inoxidable que pase las pruebas de cambio de color cuando trabaje bajo condiciones de operación de diseño y 2) el desarrollar un modelo de pruebas aceleradas que nos permita predecir el desempeño del envejecimiento de la laca a temperaturas de diseño.

Desarrollo del Proyecto

El desarrollo de la laca se llevó a cabo a través de diseños experimentales en donde se analizó el desempeño del envejecimiento de la laca para cada condición experimental. La descripción de los diseños y los análisis de sus resultados se presentan en el capítulo denominado como "Análisis". Las pruebas de envejecimiento se hicieron a través de la aplicación de un procedimiento de prueba estándar que se describe en el capítulo denominado como "Medición". En ese mismo capítulo se discurre a cerca de la luz, del color y de la medición de éste. Una vez que se logró una laca aceptable, se desarrolló un modelo de pruebas aceleradas, que se describe en el capítulo de "Modelo de aceleración de pruebas". En el capítulo de "Conclusiones y Recomendaciones" precisamente se hacen los comentarios concluyentes y se proponen algunos procedimientos para confirmar la calidad de las partes laqueadas que se reciben del proveedor. En lo que resta del presente capítulo describiremos el proceso de envejecimiento de la laca y su retardación.

Como lo mencionamos anteriormente en este proyecto nos enfocaremos en la prueba de envejecimiento por calor de acabados orgánicos aplicados sobre aceros inoxidables. El envejecimiento se estima a partir de la estabilidad del color del recubrimiento. La prueba actual, requiere de una

preparación especial de las muestras y una medición inicial en tres ejes de Color, para formar un vector de Color. Posteriormente se introducen las piezas en un horno de temperatura controlada: la prueba actual recomienda que sea a 315 °F (157.2°C). Después de 360 horas en el horno a temperatura constante se dejan enfriar las piezas de prueba a temperatura ambiente y se les vuelven a medir los tres ejes de color. La diferencia vectorial de la medición inicial respecto de la final es una medida del envejecimiento del recubrimiento. Observar las fotografías de las Figuras 1 y 2 antes de entrar al horno y después de un número de horas determinado a 157°C.

Como mencionamos antes, en este trabajo se desarrollará un estudio de aceleración de prueba que nos permita inferir con un elevado grado de confianza el envejecimiento de los recubrimientos orgánicos en condiciones de diseño. Es decir, encontraremos un modelo que relacione la temperatura del horno y el tiempo a la falla para todos los recubrimientos orgánicos. Este modelo nos permitirá inferir en pruebas posteriores, y para diferentes formulaciones de recubrimientos orgánicos, el envejecimiento a condiciones de diseño y diseñar una prueba con diferentes opciones de temperaturas de aceleramiento y de tiempos de exposición en el horno.

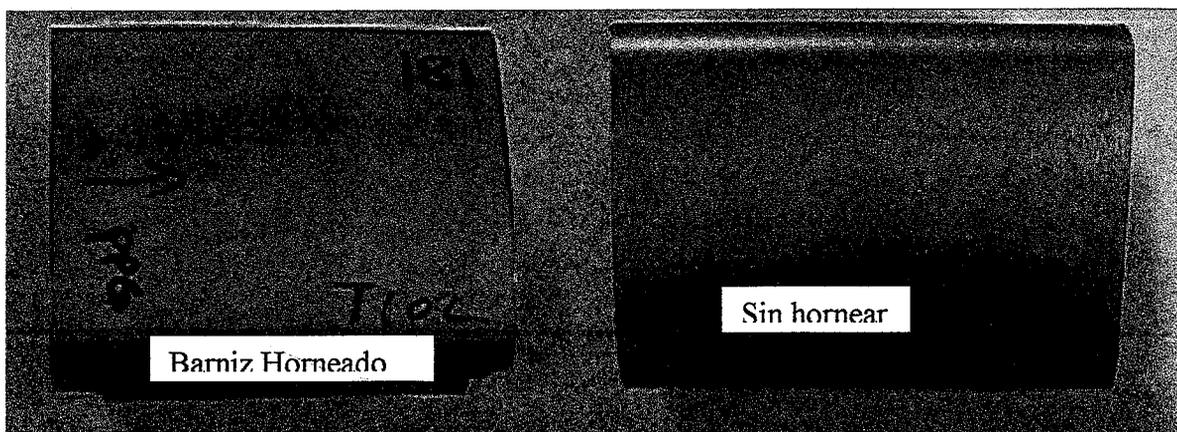


Fig. 1. Piezas con barniz horneado y sin hornear

La variable que inicialmente identificamos por su efecto en el envejecimiento es el contenido de antioxidante en la laca. Sin embargo, desconocemos las formulaciones específicas de las lacas, ya que los proveedores las mantienen como secreto industrial. Tenemos información genérica donde el proveedor expone cuáles son los contenidos generales de la laca, algunas de las propiedades de la misma y algunos aspectos de seguridad. Tenemos conocimiento que la variable de aceleración es la

temperatura, e incluso la prueba de GE a la que nos hemos referido toma éste como factor acelerante y diseña su prueba de esta manera.



Fig. 2. Piezas con barniz sin hornear y horneadas (con cambio de color)

Medición del Cambio de Color

La medición del cambio de color se basará en el método desarrollado por CIELab, Comisión Internacional de lÉclairage en 1976. Esta forma de medición es la más ampliamente utilizada en la actualidad. Este procedimiento mide tres vectores: un vector de luminosidad, otro vector que representa el color en una escala del rojo al verde y un tercer vector en una escala del amarillo al azul, ver Figura 3. En esta misma escala se mide la saturación del color.

Con la suma vectorial de estos tres vectores se "localiza" un color de referencia. Posteriormente se mide el color de las piezas después de un tiempo de horneado y se forma un segundo vector de forma semejante a la descrita. La variable de cambio de coloración la determinaremos como la magnitud de la diferencia vectorial de éstos dos vectores.

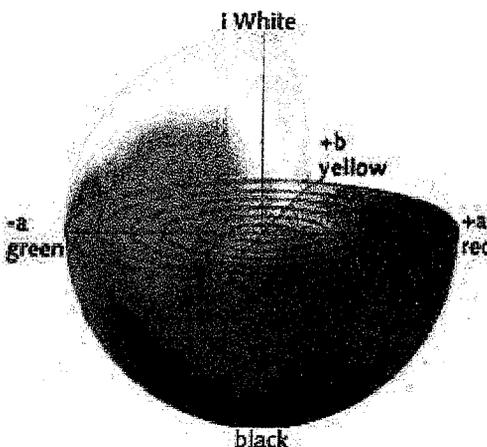


Fig. 3. Esquema Tridimensional de la Medición de Color a través del Método CIELab.

Las técnicas de análisis estadístico que en el momento de la definición del proyecto se consideraron que pudieran ser relevantes en el análisis son: la de degradación de la función de color y la de aceleramiento de la prueba.

El impacto que se espera se logre con la exitosa conclusión de este proyecto será el de seleccionar los recubrimientos orgánicos más apropiados para los usuarios en las diferentes aplicaciones que Mabe utiliza. Es decir, los recubrimientos que cumplan con la velocidad de envejecimiento por calor más apropiada y tomar las decisiones lo más rápidamente posible.

Las limitaciones que se previeron para la fase del desarrollo de la laca fueron de diferente naturaleza. Una de éstas fue que el envejecimiento de las distintas formulaciones de los recubrimientos tuvieran muy diferente comportamiento en la aceleración de pruebas de tal suerte que nos hiciera imposible generalizar un solo modelo predictivo; y por ende un solo procedimiento de prueba para todos los recubrimientos orgánicos. De hecho los datos a la falla para las diferentes lacas con que contamos actualmente indican que hay comportamientos muy variados.

Otra limitación que se previó en su momento fue la posibilidad de que la prueba de las lacas, consistente en la exposición continua a una temperatura constante y determinada, no represente el uso diario en campo del aparato electrodoméstico.

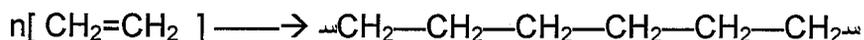
Polímeros

Las lacas que se desarrollaron en este proyecto son compuestos formados por polímeros. Los polímeros son macromoléculas que contienen cientos de miles de átomos que forman estructuras complejas, tanto desde el punto de vista

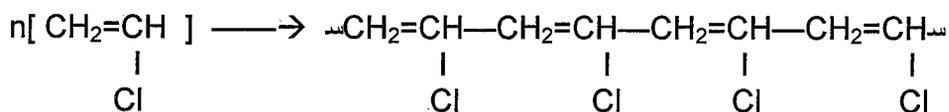
molecular, como de la disposición de las mismas (Morrison y Boyd, 1990, p. 1211). Adquieren su nombre por el hecho de que son la unión de muchísimas (poli) partes (meros). Estas partes son unidades más simples llamados monómeros. Se generan a través de un proceso conocido como polimerización, que básicamente es la unión de muchas moléculas pequeñas para dar origen a moléculas muy grandes. La polimerización se puede llevar a cabo por reacción en cadena o por etapas:

- (a) La polimerización por reacción en cadena ocurre a través de una serie de reacciones, cada una de las cuales consume una partícula reactiva y produce otra similar. Dichas partículas reactivas pueden ser radicales libres, cationes o aniones.
- (b) La reacción de polimerización por etapas consta de una serie de reacciones, que son independientes entre sí, de monómeros que tienen más de un grupo funcional.

Los monómeros provienen de los grupos funcionales de los alquenos o dienos, que tienen como característica el que poseen un doble enlace entre los carbonos. El doble enlace consiste en uno fuerte tipo σ y otro débil tipo π . Las reacciones de polimerización implican la ruptura del enlace débil formándose dos enlaces σ fuertes (op. cit., p.293). Por ejemplo, la polimerización por reacción en cadena del etileno bajo calor, presión y en la presencia de oxígeno, forma una larga cadena de alcanos que se le denomina como polietileno.



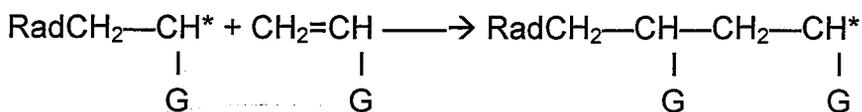
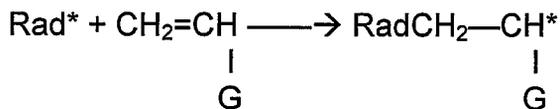
Otro ejemplo es la del monómero llamado cloruro de vinilo que en la polimerización forma el policloruro de vinilo, mejor conocido como PVC. Simbólicamente se representa de la siguiente forma:



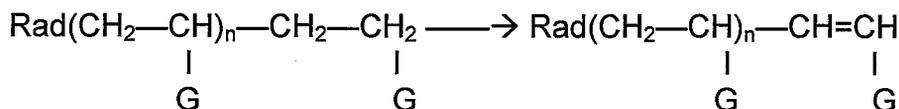
La polimerización debe contar con una pequeña cantidad de un iniciador de la reacción. Entre los iniciadores más comunes se encuentran los peróxidos orgánicos. Estos son generalmente impurezas de sustancias orgánicas que tienen la forma R---O---O--- ¹. La polimerización por reacción en cadena inicia con el rompimiento del peróxido para formar un radical libre que se une a una molécula de algún alqueno formando una molécula mayor con un nuevo radical. Esta a su vez se une a otra molécula de alqueno, y así se prolonga la reacción de manera sucesiva.



¹ La R representa un alquil, es decir un alcano sin un hidrógeno.



Hasta que finalmente la reacción concluye con un doble enlace entre carbonos:



Degradación y estabilización de polímeros

En el proceso de polimerización quedan residuos de los reactivos o se generan malformaciones e inestabilidades químicas, lo que da lugar a la formación de radicales libres. Otras fuentes de formación de estos radicales es la energía que los polímeros absorben en forma de calor y la radiación ultra violeta. La oxidación de los radicales libres es la que causa el cambio de color (la apariencia amarillenta) de la laca y es la que se pretende retardar o impedir con el desarrollo de la laca que se aborda en este proyecto.

La mayoría de los polímeros cuentan con estabilizadores térmicos y de luz. Los estabilizadores son del tipo Antioxidante (AO) Fenol impedido que funciona como un "devorador" de radicales libres de oxígeno; otro tipo de estabilizador es el antioxidante secundario a base de fosfitos que funciona descomponiendo el hidroperóxido; El tercer tipo de estabilizador tiene una base de lactonas que actúa como un "devorador" de radicales de carbón centrado y cuya función es inhibir la auto-oxidación tan pronto como ésta inicia. Los antioxidantes para los polímeros tienen estos tres compuestos en diferentes proporciones.

En la Figura 4 se observa que al generarse un radical alquil, este puede oxidarse en presencia de oxígeno. Las lactonas reaccionan y anulan estos radicales tan pronto comienza el proceso de oxidación. Si se llegasen a formar radicales peroxy, los antioxidantes primarios a base de fenoles impedidos los anulan.

Si el radical alquil reacciona con un hidroperóxido los antioxidantes secundarios a base de fosfitos los descomponen generando alcohol como resultante secundario. Si un radical alcoxy reacciona con otro radical hidroxy, los antioxidantes de fenol impedido los descomponen generando productos inactivos como son el alcohol y el agua.

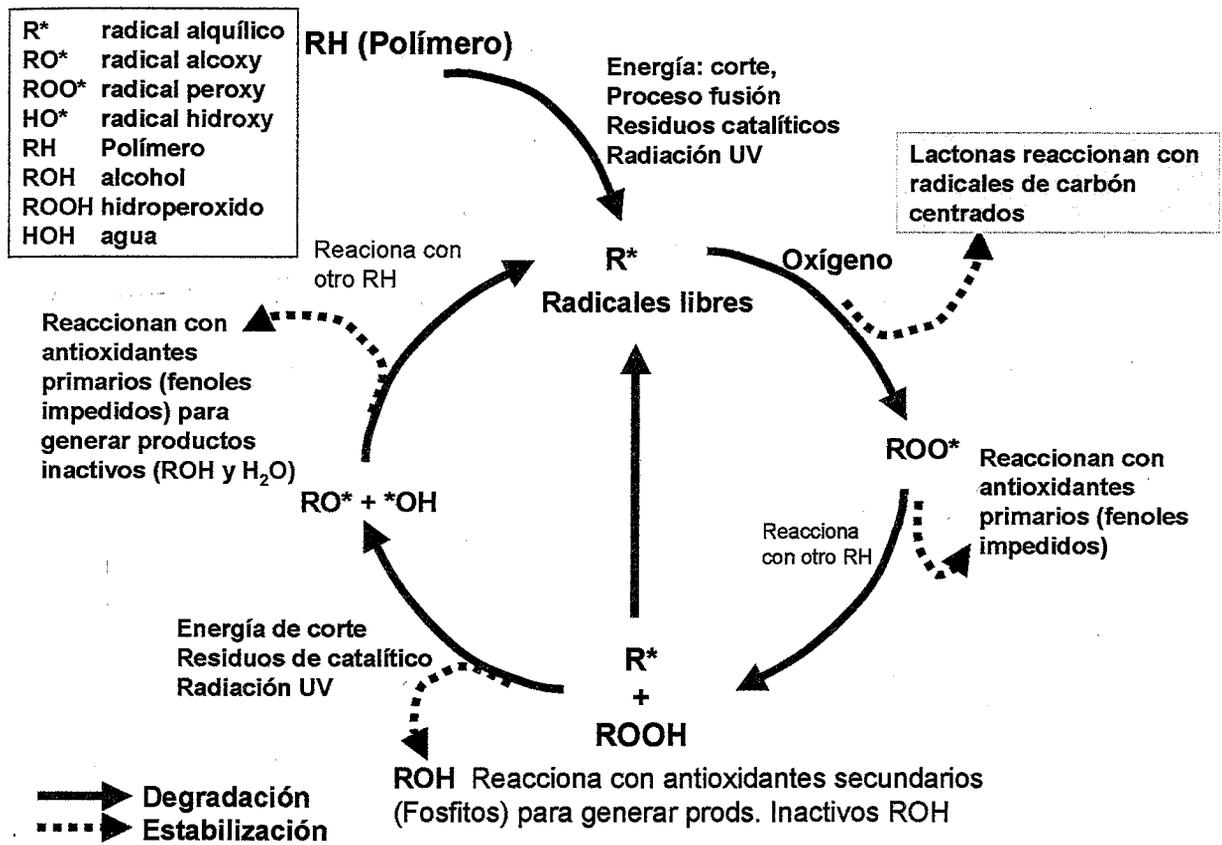
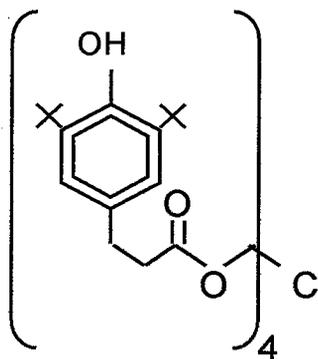


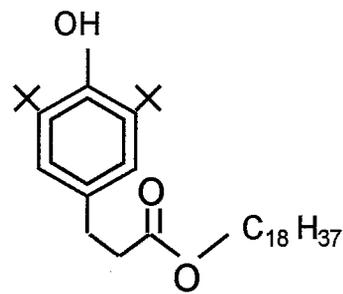
Fig. 4. Ciclo de oxidación y de reacción de los antioxidantes

Las representaciones gráficas de las estructuras de antioxidantes de Fenoles Impedidos son las siguientes:



Irganox 1010

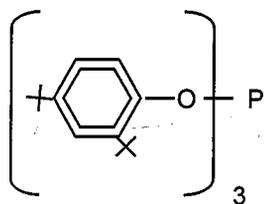
Tetrakis (Methylene (3,5 di-tert-Butylhidroxy Hydrocinnamate) methane



Irganox 1076

Octadecil 3,5 di-tert-Butyl-4-hidroxy hydrocinnamate

Fig. 5. Representación de los antioxidantes llamados Fenoles Impedidos. Esta es la estructura de tipo Fosfito y Lactonas respectivamente



Irgafos 168

Tris (2, 4-di-tert-butilfenil)
Fosfito

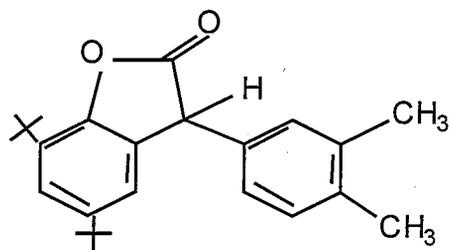


Fig. 6. Representación de los antioxidantes tipo Fosfito y a base de Lactonas.

Medición

En este capítulo describimos al equipo técnico que nos guió a través de este proyecto y sus primeras recomendaciones que determinaron las primeras acciones. Incluimos una discusión acerca del color y de su medición, del papel de la luz en la determinación del color, del sistema de medición que utilizaremos en este proyecto y un estudio de reproducción y repetibilidad del mismo. Además incluimos la descripción del procedimiento de prueba para la medición del envejecimiento de las lacas.

En esta fase primeramente conformamos el equipo técnico de apoyo con personas que tuviesen suficiente conocimiento sobre el tema de las lacas, su comportamiento del cambio del color ante una exposición de alta temperatura y sobre los aspectos técnico metodológicos de análisis que prevemos utilizaremos durante el proyecto. Este equipo estuvo formado por:

María de los Ángeles Calixto de Investigación y Desarrollo de TyD
Gabriela Rodríguez de Investigación y Desarrollo de TyD
Martín Moreno Líder de Investigación y Desarrollo de Pinturas Arquitectónicas y Recubrimientos Industriales de Dupont
Enrique Villa Diharce Profesor del Centro de Investigación en Matemáticas, A.C.

La explicación acerca del cambio de color de la laca cuando es expuesta a altas temperaturas por tiempos prolongados es que sus componentes se oxidan. Consecuentemente, una de las variables más importantes en la explicación del cambio de color es el antioxidante que se utiliza en la laca. Como señalaba anteriormente, las formulaciones de las lacas son guardadas como secreto industrial por las empresas, por lo que no seremos capaces de distinguir las lacas por su composición, sino por su nombre genérico.

El experto de Dupont sugirió que dos variables que pueden afectar el desempeño de cambio de color de las lacas son:

1. La cantidad porcentual de antioxidante respecto de los sólidos totales de las lacas y
2. Dos diferentes antioxidantes que se distinguen genéricamente por su estado como: "en polvo" y "líquido".

En pruebas efectuadas en el pasado se ha observado que el acero de diferentes proveedores sobre el que se aplica la laca tiene diferente comportamiento ante el cambio de coloración. En este caso, se aplica sobre un acero inoxidable del tipo: 304 con un cepillado de profundidad P3.

Los proveedores de este acero inoxidable son dos:

1. Los frentes de perillas utilizan un acero inoxidable provisto por la compañía Hosum de Taiwán. La misma compañía troquela y envía este frente de perillas a nuestra planta en San Luis Potosí.
2. El marco de la puerta de Horno y el faldón utilizan acero inoxidable provisto por la compañía Mexinox localizada en San Luis Potosí. El troquelado de las partes se hace en la planta de Estufas de Mabe en San Luis Potosí.

Los siguientes son los componentes químicos de los aceros:

Componente	Acero 304	Mexinox	Hosum
Si	0.75%	0.68%	0.82%
Mn	2.0%	1.39%	1.10%
Cr	18-20%	18.86%	18.75%
Ni	8-10.5%	8.29%	8.40%

Ver en el Apéndice documento titulado: "Reporte de Investigación y Desarrollo (Identificación Tipo de aceros inoxidables)", p. 81.

Consecuentemente con lo anterior, en nuestro estudio trabajaremos con tres variables potenciales que serán: la cantidad de antioxidante medido como porcentaje de sólidos sobre los sólidos totales en la laca, el tipo de antioxidante; líquido o en polvo y el acero de un proveedor u otro sobre el que se aplica la laca: Hosum o Mexinox. La variable de respuesta será el cambio de color ΔE .

Medición del Color

La percepción del color por el ser humano puede ser conceptualizada en tres categorías: El *matiz* es la categoría que nos permite la clasificación del color en rojo, amarillo, azul, verde, etc. Los colores también pueden ser categorizados por su *luminosidad* en una escala que se mueve desde lo más brillante hasta lo más oscuro. La tercer categoría en que clasificaremos el color es la *saturación*; esta nos permite diferenciar entre colores vívidos o colores opacos.

En la gráfica que se muestra en la Figura 7 se observan los diferentes matices alrededor del aro de color. En la Figura 8 se observa una elipse con diferentes grados de saturación y luminosidad de los matices. Hacia arriba en la figura se observan matices luminosos y hacia abajo matices menos luminosos, es decir, oscuros. Hacia los extremos laterales se observan matices saturados, es decir vívidos, pero hacia al centro de la elipse esta saturación disminuye y se torna opaco (Minolta, 1998, p. 16).

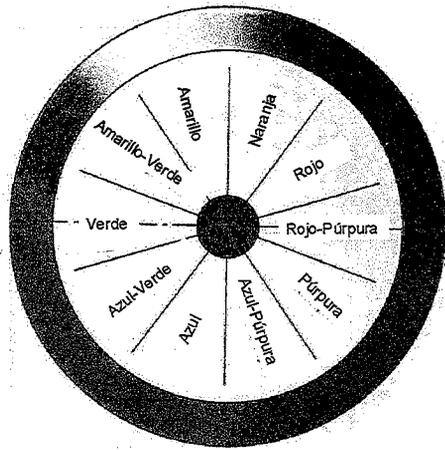


Fig. 7. Matices del color

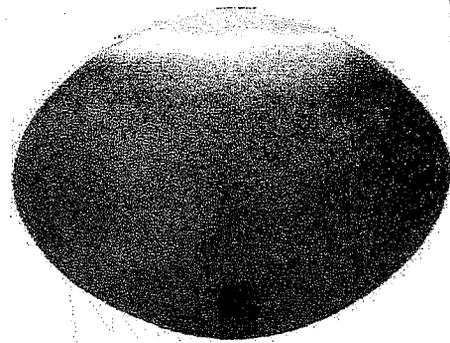


Fig. 8. Saturación y luminosidad

En el pasado se han realizado diferentes esfuerzos para comparar o medir los colores. Se desarrollaron y clasificaron muestras (patrones) de color con diferentes combinaciones de matiz, luminosidad y saturación que se comparan con los colores de manera visual y a través de estos de manera visual se clasifican los colores de los objetos. Posteriormente, la Comisión Internationale de l'Eclairage (CIE), cuyo principal interés radica en la clasificación internacional de la luz y el color, desarrolló dos métodos de medición cuantitativa del color. El primero de estos métodos, el Triestímulo XYZ está basado en la teoría de tres componentes de la percepción del color que establece que el ojo humano posee tres receptores de color primario (rojo, verde y azul). Esta teoría sostiene que la percepción del color del ojo humano es una combinación de los tres colores primarios. Se definió un diagrama cromático en tres dimensiones donde en el plano xy se expresan las categorías de matiz y saturación y en la tercera dimensión, llamada Y, se expresa la luminosidad (op. cit., p.16). Consecuentemente, un color en particular se puede expresar de manera numérica a través de las coordenadas en este diagrama en las tres dimensiones Yxy.

El espacio de Color denominado como $L^*a^*b^*$ o $CIE L^*a^*b^*$ es el más ampliamente utilizado en todos los campos en donde se mide el color. Además es el espacio de color que utiliza Mabe. En el espacio de color $L^*a^*b^*$, L^* representa el vector de luminosidad y a^* y b^* son las coordenadas en el espacio de cromaticidad. En la Figura 9 se muestra el espacio cromático en donde el lado positivo de la coordenada a^* tiende hacia el rojo y el lado negativo de a^* tiende hacia el verde. El positivo de la coordenada b^* tiende hacia el amarillo y el negativo de la coordenada b^* hacia el azul (op.cit., p. 18). Conforme se aleja del centro del círculo el color aparece más saturado. Un esquema en tres dimensiones de este espacio de color, que incorpora la dimensión luminosidad L^* , se representa por la esfera de la Figura 10 y el sólido de color de la Figura 11. Los colores tienen

más luminosidad hacia el lado positivo de la escala L* y más opacidad hacia el lado negativo.

La diferencia de color puede expresarse con un valor numérico único ΔE definido como la magnitud de la diferencia vectorial. Esta diferencia se expresa a manera de fórmula como:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Esta magnitud de la diferencia vectorial ΔE será la medición del cambio de color que utilizaremos como variable Y para el estudio de la estabilidad de color de las lacas para el recubrimiento del acero inoxidable (Ver vector en Figura 10).

La luz

Las ondas electromagnéticas en el rango de los 380 a 780 nanómetros de longitud de onda las conocemos como luz visible para el ser humano (ver Figura 12.). Cuando la luz incide sobre un objeto algunas de estas ondas son absorbidas por el objeto y otras son reflejadas.

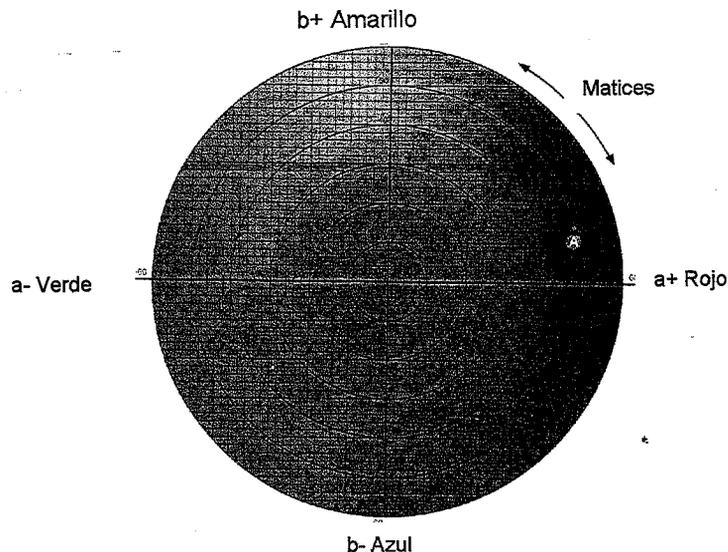


Fig. 9 Matices de color

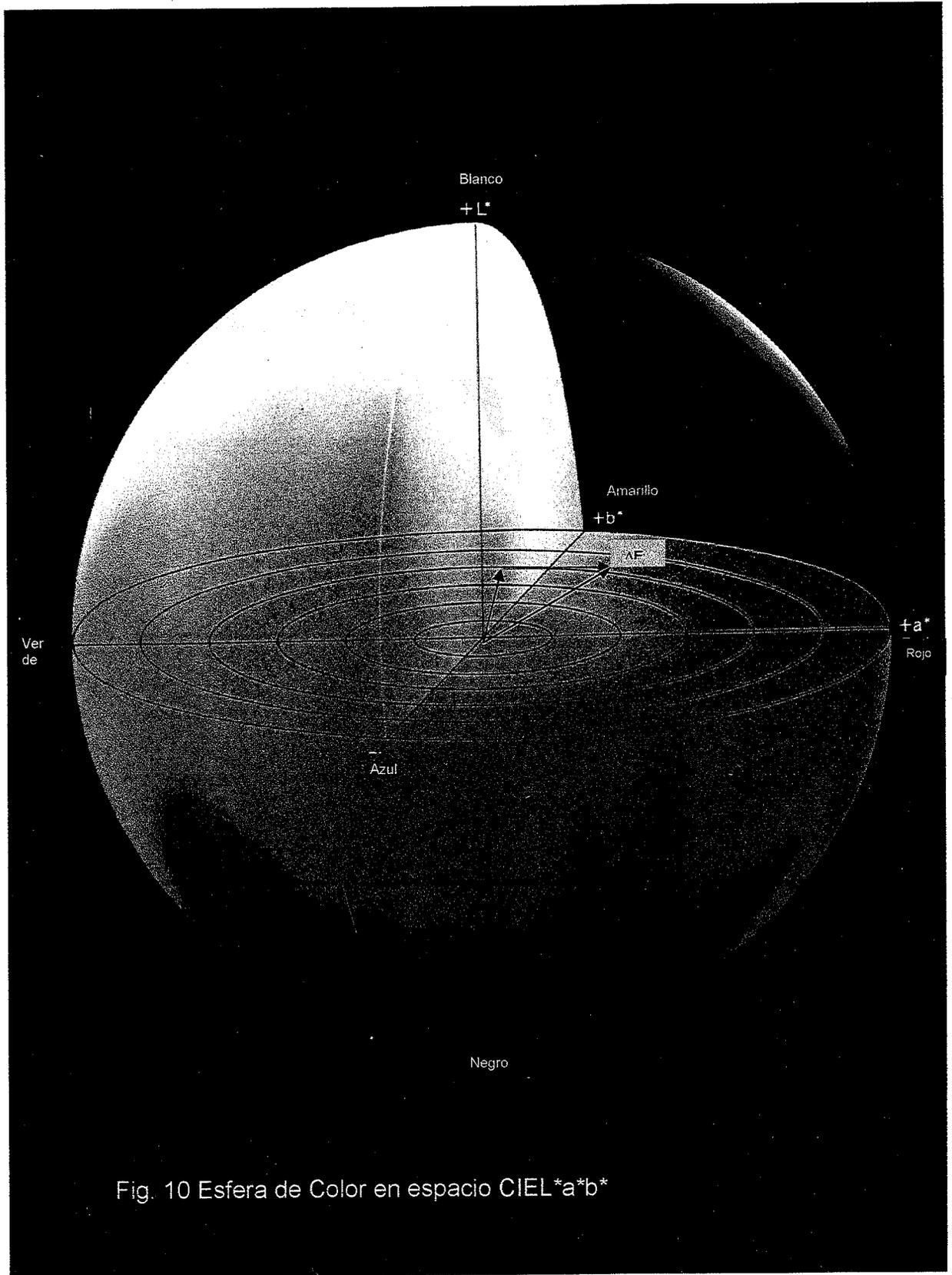


Fig. 10 Esfera de Color en espacio CIE L*a*b*

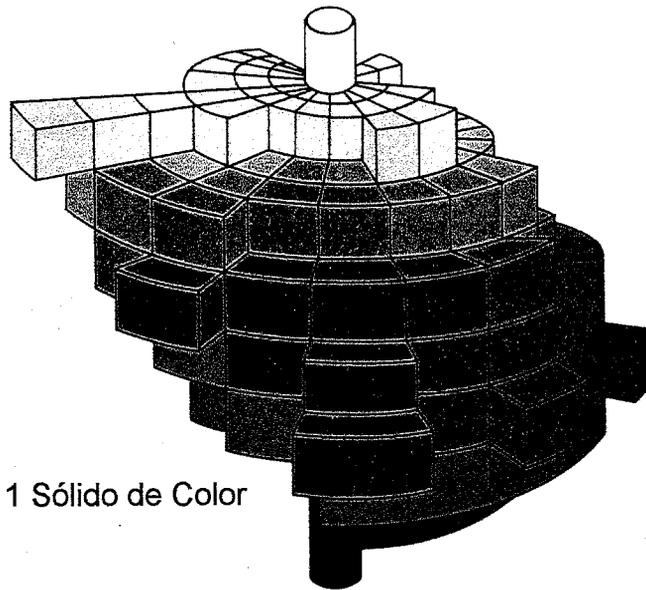
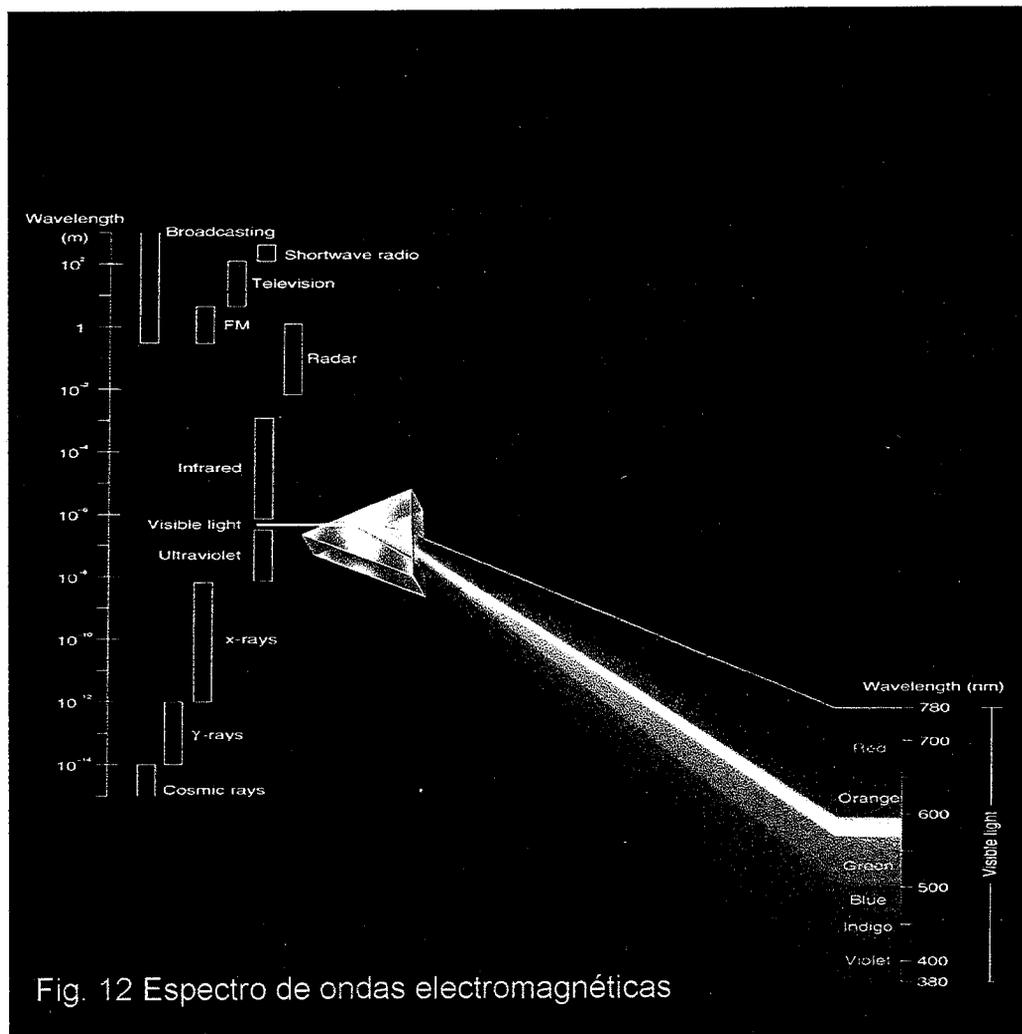


Fig. 11 Sólido de Color



Estas ondas reflejadas son las que estimulan la retina del ojo humano. La retina envía datos eléctricos al cerebro y ahí los decodificamos, entre otras cosas, como el color del objeto.

Para la medición del ΔE de color utilizaremos un espectofotómetro como el que se muestra en la Figura 13. Este equipo hace incidir una luz estándar controlada sobre el objeto del cuál queremos medir su color y mide el espectro de la reflectancia del color. Es decir, mide cuánto es el porcentaje de luz reflejada para cada longitud de onda dentro del rango de luz visible (ver Figura 14). A través de esta medición y por fórmulas numéricas este equipo calcula las coordenadas $L^*a^*b^*$.

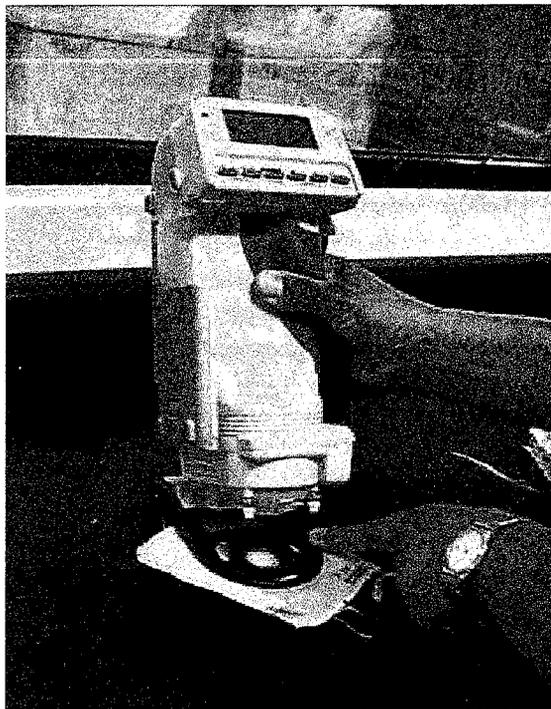


Fig. 13. Espectofotómetro

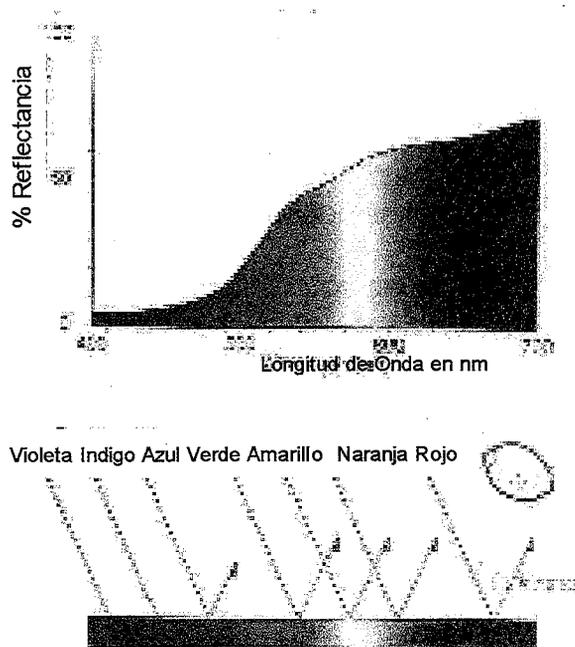


Fig. 14. Espectro de Reflectancia del color

Sistema de Medición

Dado que de las variables X s potenciales dos de ellas son discretas nominales y la tercera variable X , el porcentaje de antioxidante en la laca, es determinada por el proveedor. Consecuentemente, no es necesario hacer un estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad. Sin embargo, la medición de la Y , el cambio de color de la laca, sí requiere de un estudio para validar el sistema de Medición.

El equipo con el que se están realizando las mediciones es un espectofotómetro Minolta de la serie 500, modelo CM508D. Este equipo cuenta con una calibración que vence el 18 de Septiembre del 2002, (ver informe en Apéndice

p. 75) Consecuentemente pensamos que cumple con los criterios de exactitud y precisión.

Estudio de Repetibilidad y Reproducibilidad:

El estudio de Repetibilidad y reproducibilidad se llevó a cabo con dos operarios y diez piezas de acero inoxidable con laca aplicada representativas de los niveles de cambio de color esperados durante el estudio. El primer intento que hicimos para pasar la prueba fue fallido. El segundo intento fue exitoso y el procedimiento seguido fue el que se describe a continuación.

Procedimiento para la medición del cambio de color ΔE

1. Las diez piezas de acero inoxidable con la laca aplicada fueron identificadas con marcador
2. El lugar donde se llevaría a cabo la medición en cada pieza se identificó con marcador con una raya corta vertical y otra horizontal, ver fig 15a.
3. La superficie donde se llevaría a cabo la medición se limpió con una gasa de algodón impregnada con alcohol para remover cualquier residuo de grasa o de otras impurezas.
4. Se calibró el espectrofotómetro con el patrón de blancos de acuerdo a las instrucciones del mismo.
5. Se fijó en el aparato la medición que se desea tomar como referencia (target) para medir la ΔE de color.
6. La pieza se colocó sobre una superficie fija y la referencia inferior del espectrofotómetro se alinea con la marca dejada previamente sobre la superficie de la pieza como se muestra en las fotos de la fig. 15b.



Fig. 15 a Marcas en pieza

Fig 15 b Alineación Espectrofotómetro sobre pieza

7. Se hace el disparo de la luz estándar, evitando el movimiento entre la pieza a medir y el espectrofotómetro, y se lee la ΔE de manera directa en la pantalla del aparato.

Los análisis estadísticos obtenidos con este procedimiento se muestran a continuación:

Gage R&R

Source	VarComp	StdDev	5.15*Sigma
Total Gage R&R	0.003	0.05199	0.2677
Repeatability	0.002	0.04544	0.2340
Reproducibility	0.001	0.02525	0.1300
OPERARIO	0.000	0.00000	0.0000
OPERARIO*PARTE	0.001	0.02525	0.1300
Part-To-Part	20.004	4.47263	23.0341
Total Variation	20.007	4.47293	23.0356

Source	%Contribution	%Study Var	%Tolerance
Total Gage R&R	0.01	1.16	7.65
Repeatability	0.01	1.02	6.69
Reproducibility	0.00	0.56	3.72
OPERARIO	0.00	0.00	0.00
OPERARIO*PARTE	0.00	0.56	3.72
Part-To-Part	99.99	99.99	658.12
Total Variation	100.00	100.00	658.16

Number of Distinct Categories = 121

13/05/2002 11:57:22

Como se puede observar a partir de los resultados del % de variación de la medición respecto de la variación del proceso y de la tolerancia son muy aceptables. Además observamos que tenemos 121 categorías distintivas; esto y el que el aparato esté dentro de las fechas de calibración nos llevan a concluir que el *sistema de medición en general es aceptable*.

Procedimiento de Prueba Ingenieril

El Procedimiento de Prueba Ingenieril E9C10 establece que la estabilidad de color deberá probarse en un horno eléctrico de temperatura constante a 315°F (157°C) por 360 horas (15 días) y el cambio de color deberá ser menor de $\Delta E = 3.5$ (ver en Apéndice documento: "Test Method Specification E9C10", p. 79).

La estrategia será desarrollar en conjunto con los proveedores una laca que cumpla con el procedimiento de prueba mencionado y que además pase las pruebas siguientes:

1. Aplicación de Easy Off durante dos horas sin que la laca se vea afectada,
2. Exposición al vapor sin que le aparezcan manchas blancas,
3. La de dureza al rayado con un lápiz 2H sin que se desprenda la laca,
4. La de impacto indirecto de 60 lb. sin manchado blanco o desprendimiento.
5. La de las grasas sin mancharse o sin deteriorarse: de aceite de algodón a 50°C durante un día y la de manteca de cerdo a 90°C durante 9 días y
6. Las de manchado al jugo de limón, jugo de uva, jugo de tomate y leche.

En las etapas iniciales se discutió con el proveedor el desempeño de las lacas que desarrollaron y se les informó cuáles eran las pruebas que no pasaron. Ellos regresaron a sus respectivos laboratorios e intentaron desarrollar una nueva laca para que nosotros la probáramos. Este procedimiento se siguió en unas diez ocasiones. Se presentan a continuación algunos de los resultados de las pruebas de estas lacas.

En la Figura 16 se presentan algunas gráficas de la degradación del color de las lacas preparadas por el proveedor Dupont en enero del 2002. Las pruebas se llevaron a cabo a partir de la última semana de enero y la primera de febrero.

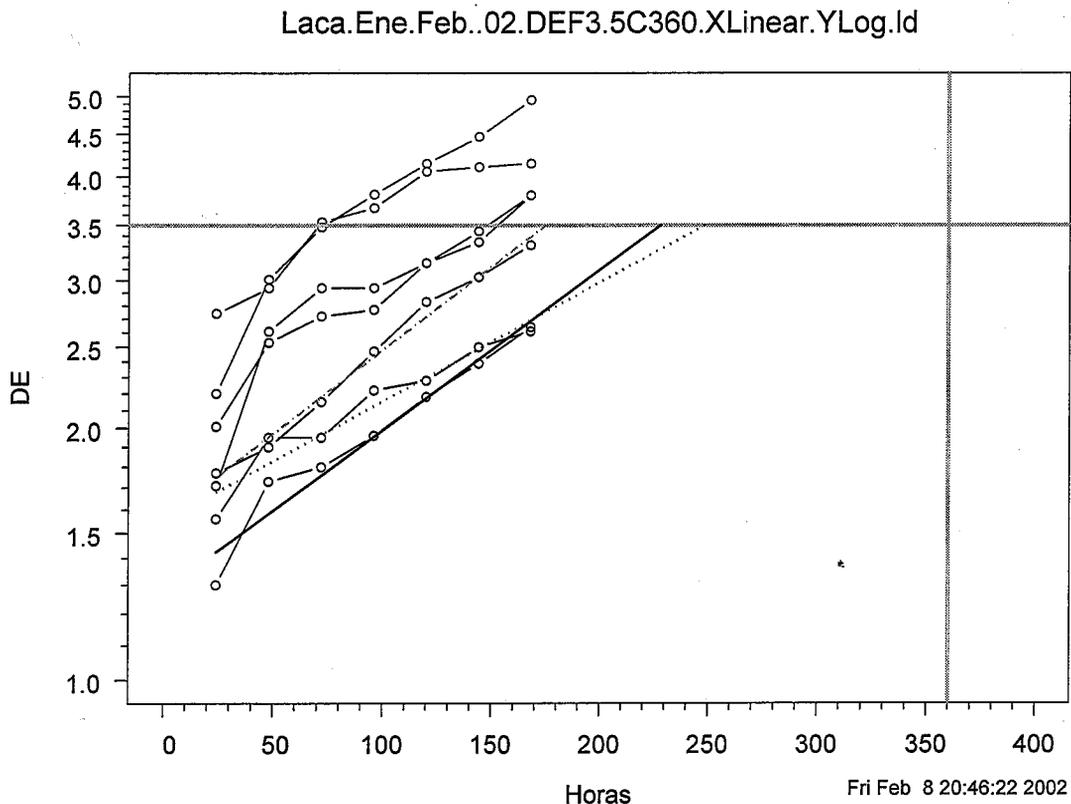


Fig. 16 Degradación de lacas enero 2002

Se observa en la gráfica que de las siete partes incluidas en el estudio hay cuatro que fallaron antes de las 160 horas de prueba. Es decir, rebasaron antes de este tiempo el ΔE de color de 3.5. De las tres piezas que no rebasaron este límite antes de las 160 horas se observa que la proyección de la regresión del cambio de color de estas rebasaría el ΔE de 3.5 antes de las 250 horas. Es decir, no pasarían la prueba de estabilidad de color durante las 360 horas que se especifican.

Además se observa que las piezas que fallaron antes de las 160 horas corresponden a piezas provistas por Hosum, las tres que no fallaron son piezas provistas por Mexinox. Esto es indicativo de que existen diferencias en los tipos de acero o en el proceso de troquelado o en el cepillado superficial utilizado por ambos proveedores. Este es un tópico al que regresaremos más tarde.

Además de fallar la prueba de estabilidad de color, las piezas también fallaron la prueba de vapor. Pasaron las de dureza, impacto, limpiador y de manchas (ver informe del 18 febrero ID084 en la página 85 de esta tesina).

En el Apéndice titulado Reportes de Investigación y Desarrollo (Evaluación del desempeño de lacas)", se presentan cinco diferentes informes de evaluaciones finales de lacas desde enero a mayo del 2002.

Análisis

En este capítulo se presenta un plan de pruebas experimentales para el desarrollo de la laca y la descripción y análisis de resultados de seis diseños experimentales

Plan de Pruebas

Se pretende desarrollar una laca que cumpla con las pruebas del procedimiento E9C10 y el resto de las seis pruebas descritas arriba. Una vez que se encuentre esta laca, se procederá a diseñar una prueba de vida acelerada para la estabilidad de color de tal suerte que nos permita predecir su vida útil en campo.

El proveedor que mostró mayor interés en el desarrollo de esta laca fue Dupont, de ahí que se haya invitado al Líder de Pinturas y Recubrimientos Industriales de esta compañía, Martín Moreno, a que formara parte del equipo técnico de apoyo. En el mes de marzo se reunió el equipo de apoyo técnico de este proyecto y se les solicitó a los participantes que sugirieran cuáles podrían ser las Xs potenciales. Como se había mencionado anteriormente, las Xs potenciales que se considerarían en este proyecto serían: Proveedor de Acero Inoxidable, Tipo de antioxidante y cantidad porcentual del mismo respecto de sólidos totales.

Primer Diseño Experimental

Más específicamente en este primer experimento se consideraron como factores el porcentaje de antioxidante, antioxidante en forma líquida o en polvo y tipos de aceros provistos por Hosum o Mexinox. Se le solicitó al representante de Dupont su contribución en la preparación de lacas para un experimento exploratorio inicial. Se propuso un Factorial completo 2^3 , o sea 8 corridas experimentales. Las corridas experimentales fueron las siguientes:

Corrida	%Antiox	Polvo-Liq	Tipo acero
1	0.05	liquido	Mexinox
2	0.10	liquido	Mexinox
3	0.05	Polvo	Mexinox
4	0.10	Polvo	Mexinox
5	0.05	liquido	Hosum
6	0.10	liquido	Hosum
7	0.05	Polvo	Hosum
8	0.10	Polvo	Hosum

Dado que el horno eléctrico con que se cuenta sólo tiene cabida para 8 piezas, entonces en la primera evaluación se incluyeron una pieza por corrida

experimental. Los resultados de esta primera corrida experimental se presentan gráficamente en la Figura 17.

Dado que en una segunda evaluación ("horneada") no se contaba con piezas del proveedor Hosum, sólo se introdujeron dos piezas del proveedor Mexinox para cada una de las 4 corridas. Los resultados se muestran en la Figura 18 de la página siguiente.

Dado que los datos de la segunda evaluación sólo se sometieron a 190 horas de horneado a 157 °C y los de la primera se sometieron a 288 horas a esta misma temperatura, hice un estudio de degradación para estimar la ΔE de color que tendrían las piezas de la segunda evaluación a las 288 horas de horneado.

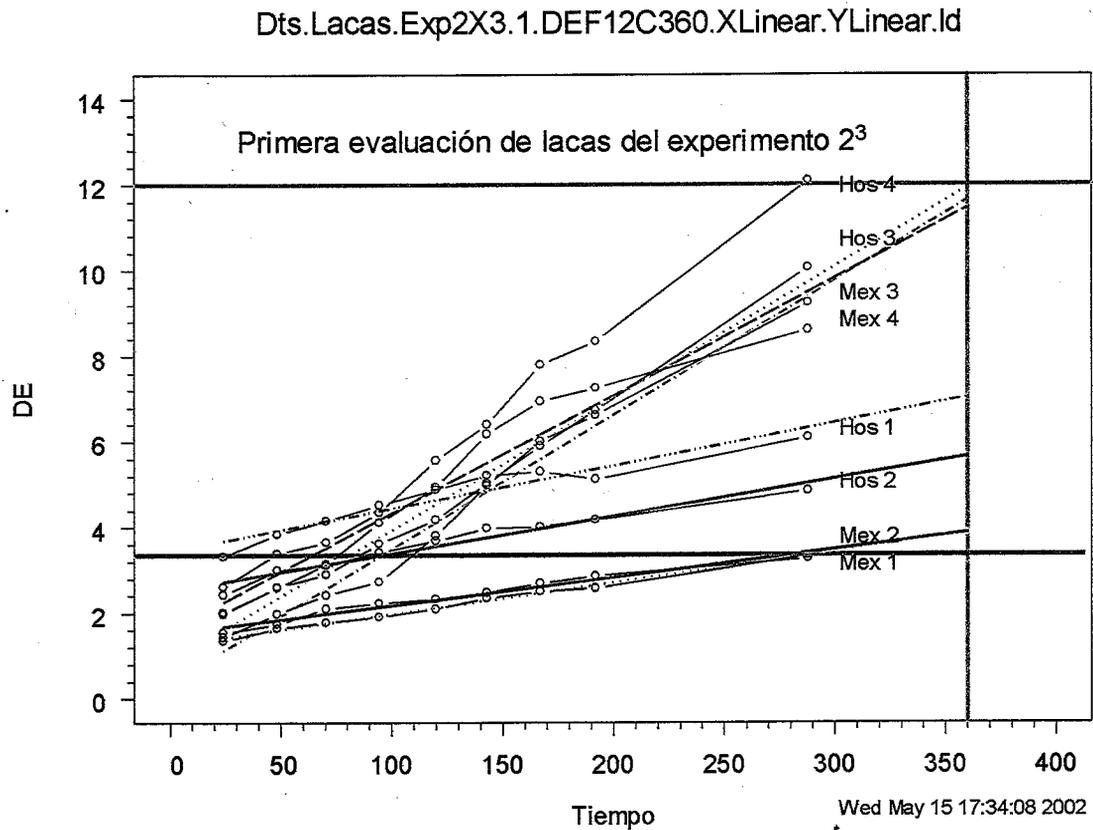


Fig. 17. Degradación lacas primer experimento ambos aceros.

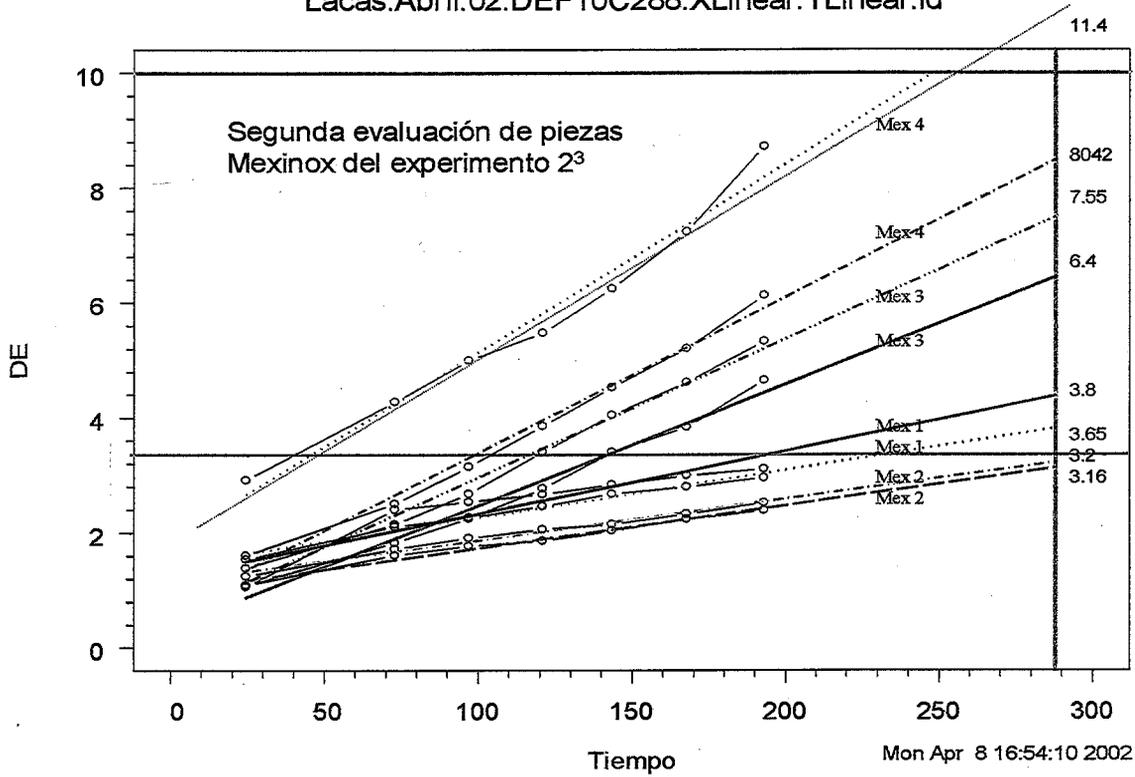


Fig. 18. Degradación lacas primer experimento, sólo acero Mexinox

Debo reconocer que esta estimación de la degradación del color es un tanto *sui generis*, ya que son ocho piezas sometidas a cuatro condiciones experimentales diferentes. Las trayectorias de degradación como puede percibirse en la gráfica 18 son bastante cercanas a una recta, por lo que no realicé transformación alguna de los datos. A través de un modelo de regresión lineal para cada trayectoria, estimé la degradación de cada pieza a las 288 horas de horneado. Lo anterior es para hacerlas comparables con los datos de la primera evaluación.

Junté los datos de la primera y segunda evaluaciones y los analicé a través de un diseño factorial 2³. Obviamente el análisis de estos datos tiene sus deficiencias ya que sólo se incluyeron datos de una pieza por cada situación experimental para Acero Inoxidable provisto por Hosum y el promedio de tres datos para acero provisto por Mexinox.

La salida de Minitab del análisis de este diseño se muestra a continuación y las gráficas factoriales en las Figuras 19 a la 21.

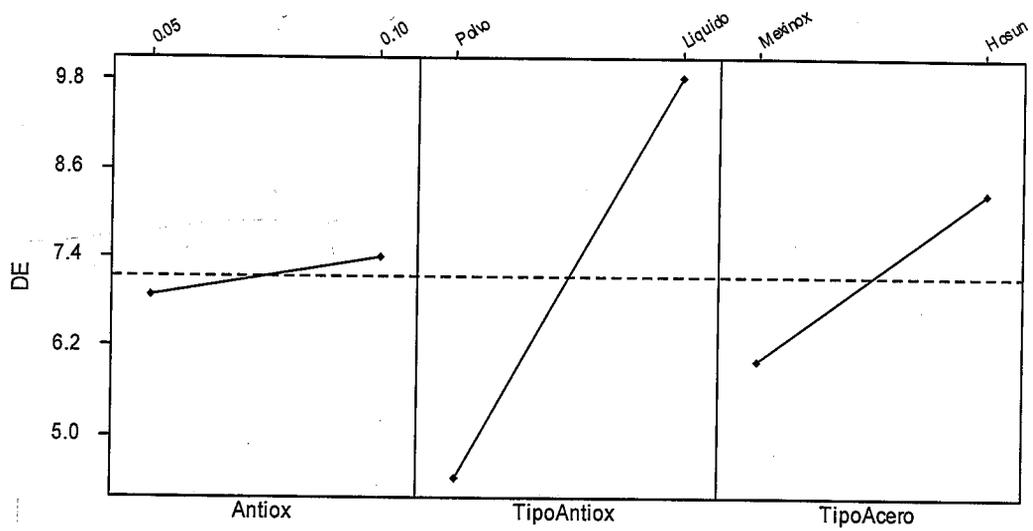


Fig. 19 Gráfica de efectos principales de ΔE del primer experimento

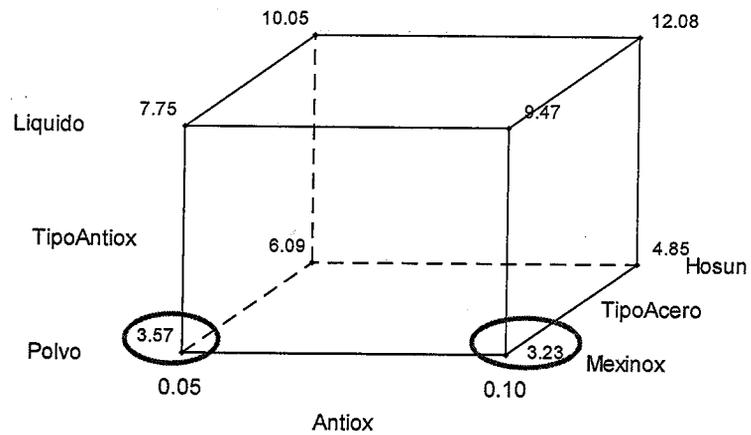


Fig. 20. Gráfica de cubo para la ΔE del primer experimento.

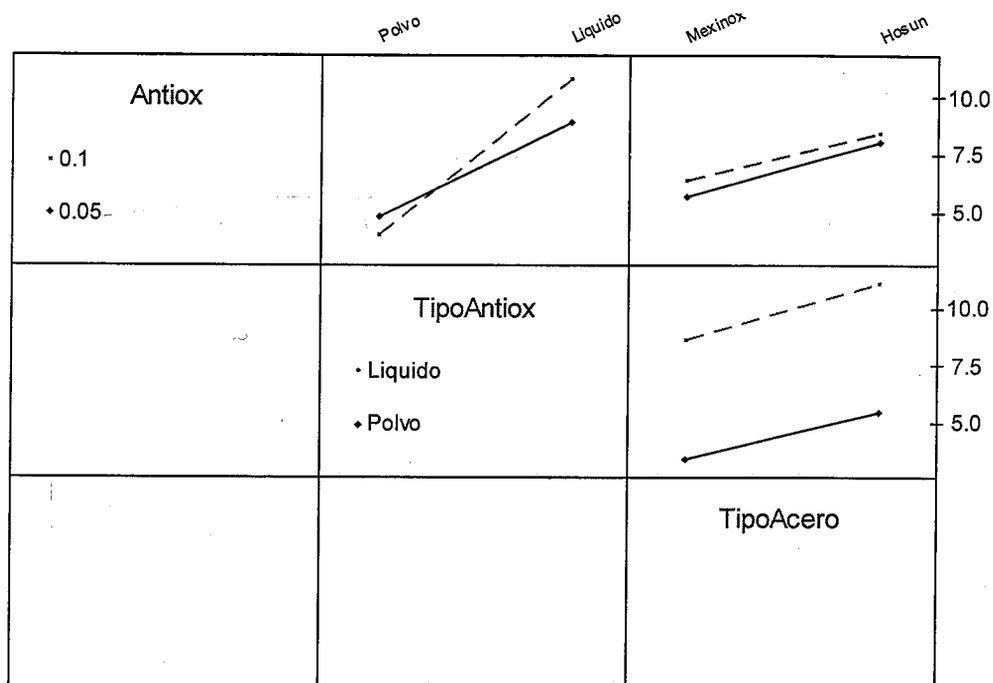


Fig. 21. Gráfica de interacciones para ΔE del primer experimento.

Fractional Factorial Fit: ΔE versus Antiox, TipoAntiox, TipoAcero

Estimated Effects and Coefficients for ΔE (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		7.13625
Antiox	0.54250	0.27125
TipoAnti	5.40250	2.70125
TipoAcer	2.26250	1.13125
Antiox*TipoAnti	1.33250	0.66625
Antiox*TipoAcer	-0.14750	-0.07375
TipoAnti*TipoAcer	0.19250	0.09625
Antiox*TipoAnti*TipoAcer	0.30250	0.15125

Analysis of Variance for ΔE (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	69.2004	69.2004	23.0668	*	*
2-Way Interactions	3	3.6687	3.6687	1.2229	*	*
3-Way Interactions	1	0.1830	0.1830	0.1830	*	*
Residual Error	0	0.0000	0.0000	0.0000		
Total	7	73.0522				

Dado que los gráficos de las Figuras 19 a 21 y el Pareto mostrado en la Figura 22 sugieren que algunos efectos e interacciones no son significativos en la explicación de ΔE , los excluimos del siguiente análisis de los resultados del Diseño.

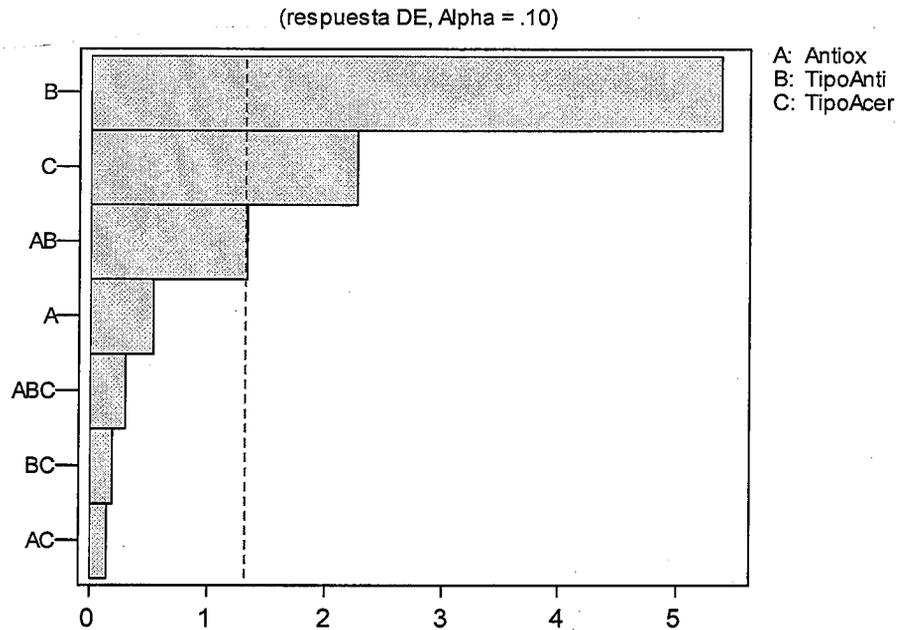


Fig. 22 Gráfica Pareto de los efectos para ΔE del primer experimento.

Fractional Factorial Fit: ΔE versus Antiox, TipoAntiox, TipoAcero

Estimated Effects and Coefficients for ΔE (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		7.1363	0.1119	63.76	0.000
Antiox	0.5425	0.2712	0.1119	2.42	0.094
TipoAnti	5.4025	2.7013	0.1119	24.14	0.000
TipoAcer	2.2625	1.1313	0.1119	10.11	0.002
Antiox*TipoAnti	1.3325	0.6663	0.1119	5.95	0.009

Analysis of Variance for ΔE (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	69.2004	69.2004	23.0668	230.18	0.000
2-Way Interactions	1	3.5511	3.5511	3.5511	35.44	0.009
Residual Error	3	0.3006	0.3006	0.1002		
Total	7	73.0522				

Observamos que los factores Tipo de Antioxidante y Tipo de proveedor de Acero, así como la interacción de porcentaje de antioxidante y Tipo de Antioxidante son significativos pues tienen valores p muy pequeños. Obviamente esto está de acuerdo con lo mostrado en los gráficos anteriores. Se observa un efecto grande por parte del tipo de antioxidante y por el tipo de acero provisto por Mexinox y Hosum, tal y como se había detectado en evaluaciones anteriores. Del gráfico de efectos principales observamos que el Acero Hosum tiene ΔE considerablemente mayores que los observados en las piezas de acero Mexinox. Así mismo, el antioxidante en forma líquida tiene ΔE mayores que los del antioxidante en forma sólida.

Del gráfico de interacciones se observa que éstas son casi nulas, con excepción de la interacción tipo y porcentaje de antioxidante. Del cubo de la Figura 20 podemos destacar que las situaciones experimentales más favorables son las piezas con acero Mexinox y con Antioxidante en Polvo de manera independiente al porcentaje de éste último. La independencia aparente que tiene el comportamiento del cambio de color de la laca respecto del porcentaje de antioxidante utilizado (valor $p=9.4\%$) es un tanto difícil de aceptar. Consecuentemente someteremos a una prueba más amplia este hallazgo para confirmarlo o desecharlo.

Se efectuaron las seis pruebas restantes a las diferentes lacas utilizadas en este diseño experimental y éstas fallaron al impacto, a la adhesividad, a la dureza y a la resistencia al limpiador, al vapor y a las grasas (ver informe del 8 abril ID155 en archivo apéndice "InfLacasEne-May'02"). La sospecha de los expertos es que en este caso en particular la laca no fue aplicada adecuadamente sobre las partes. La laca fue aplicada en los laboratorios de Dupont y no en la planta Pertek de Guadalajara donde se aplica de manera industrial. Por lo anterior y por el análisis de los resultados se decidió repetir el experimento ahora eliminando el factor "tipo de antioxidante", utilizando sólo antioxidante en polvo y la aplicación de las lacas será en la planta de Pertek localizada en la ciudad de Guadalajara.

Segundo Diseño Experimental

Dado que ahora sólo consideraríamos dos factores, no teníamos más opción que utilizar un diseño factorial 2^2 . Este experimento tuvo las siguientes corridas experimentales:

1. 0.025% de antioxidante en Hosum
2. 0.075% de antioxidante en Hosum
3. 0.025% de antioxidante en Mexinox
4. 0.075% de antioxidante en Mexinox

Evaluamos dos piezas para cada corrida experimental durante 280 horas en el horno a temperatura constante de $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ y obtuvimos las trayectorias de cambio de color expresado por las ΔE mostradas en las gráficas de la Figura 23. Se

puede observar en estas gráficas que, de nuevo Mexinox tiene un desempeño superior a Hosum y que tres piezas sometidas a altas temperaturas tienen valores estimados de ΔE menores que el límite de 3.5 establecido por el protocolo de pruebas E9C10.

Lacas.6Mayo.02.DEF6C360.XLinear.YLinear.Id

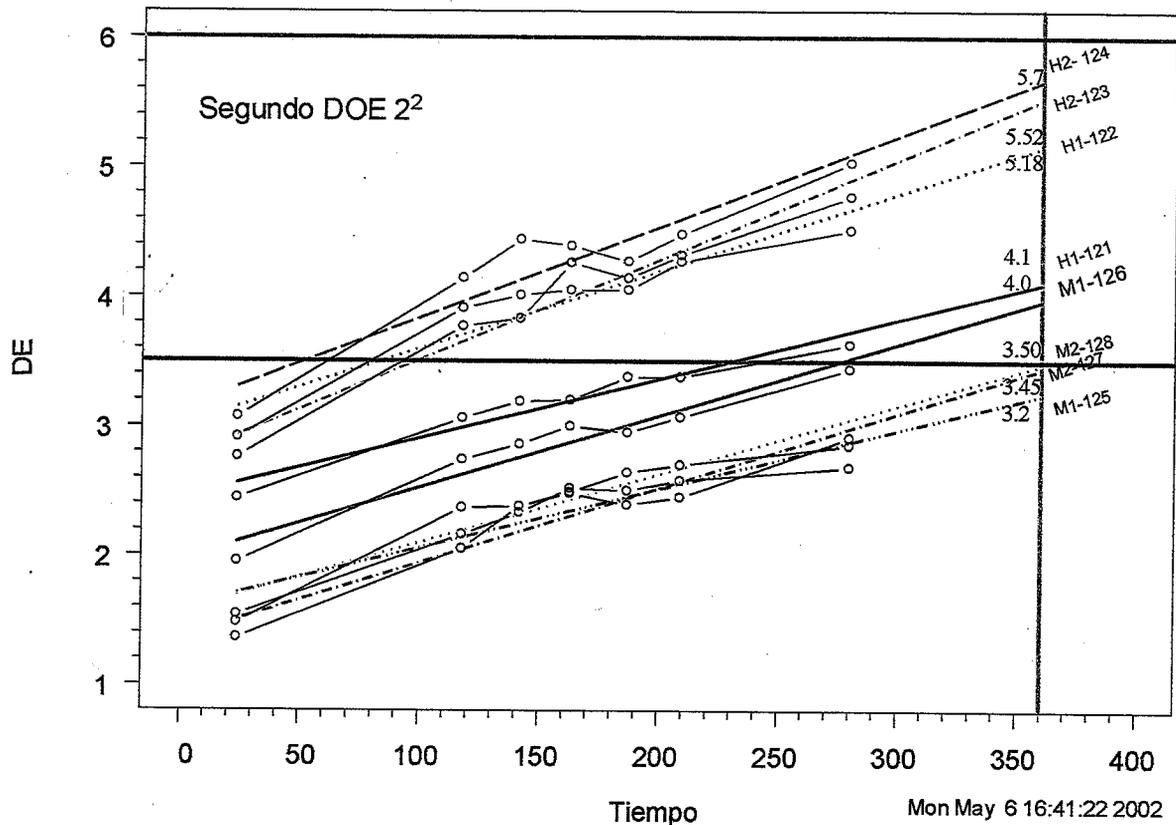


Fig. 23 Gráfica de degradación de lacas en el segundo diseño experimental.

Los datos de ΔE obtenidos estimados para las 360 horas de horneado para cada pieza los analizamos como parte de un diseño experimental factorial completo 2². Los resultados de este análisis se presentan en las siguientes páginas.

La gráfica de efectos principales en la Figura 24 nos muestra que el tipo de acero aparece con mayor importancia que la cantidad de antioxidante de la laca en el cambio de color ΔE .

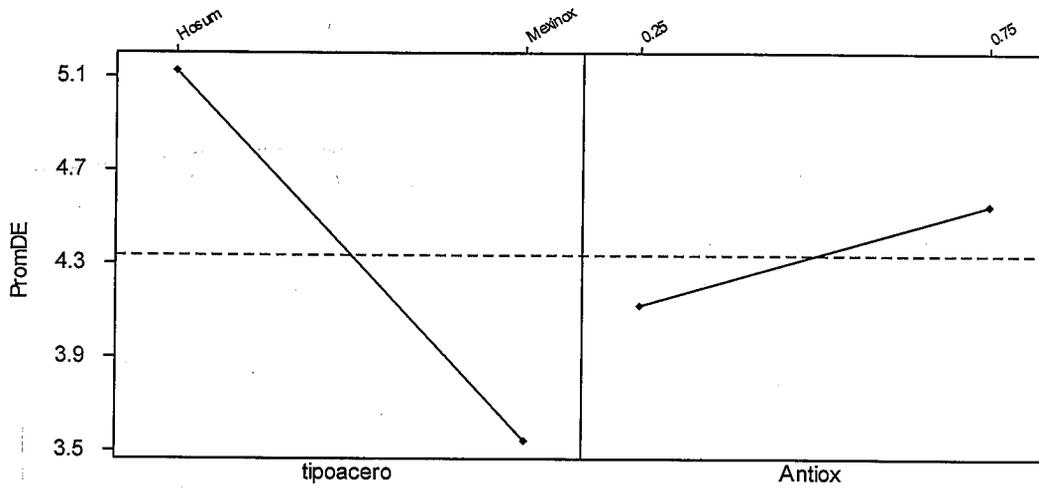


Fig. 24 Gráfica de Efectos principales de ΔE del segundo experimento.

La gráfica de Interacciones de la Figura 25 nos muestra una interacción leve entre porcentaje de antioxidante y tipo de acero.

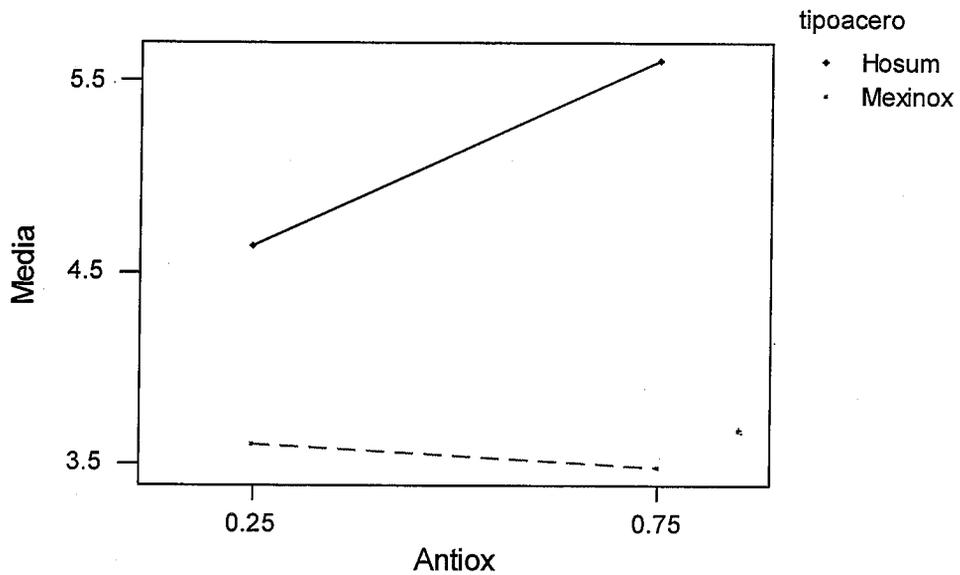


Fig. 25 Gráfica de Interacción para promedio de ΔE

El "cubo" de la Figura 26 nos muestra que la mejor condición experimental es para el acero Mexinox y 0.075% de antioxidante en polvo.

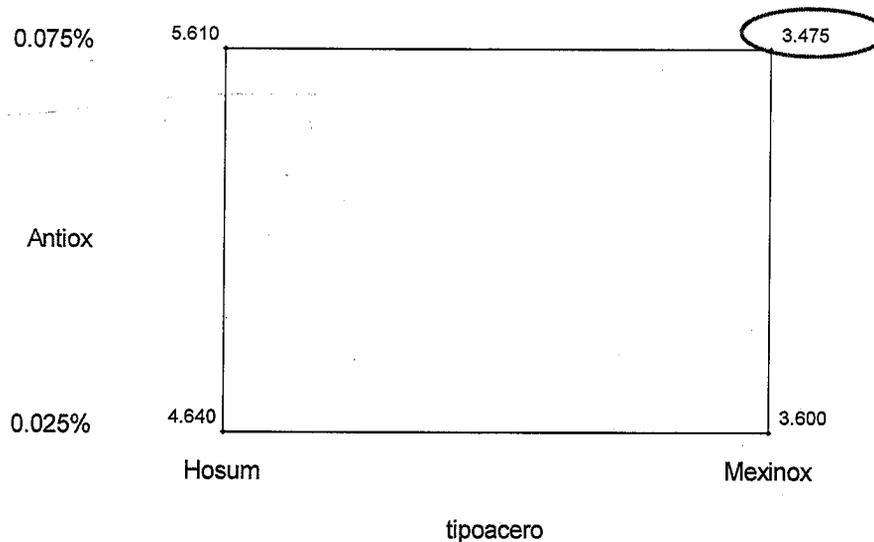


Fig. 26 Gráfica de cubo para promedio de ΔE

La salida que nos brinda Minitab del análisis estadístico del promedio del cambio de color ΔE es la siguiente:

Fractional Factorial Fit: Prom ΔE versus tipoacero, Antiox

Estimated Effects and Coefficients for Prom ΔE (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		4.3313
tipoacero	-1.5875	-0.7937
Antiox	0.4225	0.2112
tipoacero*Antiox	-0.5475	-0.2738

Analysis of Variance for Prom ΔE (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	2.6987	2.6987	1.3493	*	*
2-Way Interactions	1	0.2998	0.2998	0.2998	*	*
Residual Error	0	0.0000	0.0000	0.0000		
Total	3	2.9984				

Observamos que no tenemos suficientes grados de libertad para efectuar una prueba de significancia estadística de los datos.

Dado que evaluamos dos piezas para cada situación experimental, haremos el análisis de la Desviación Estándar del ΔE . Obviamente estamos conscientes que el promedio y la desviación estándar de dos datos son poco confiables.

En la gráfica de efectos principales para la desviación estándar de ΔE , mostrada en la Figura 27, observamos que, de manera contraria a lo que sucedió con los promedios de ΔE , el factor más importante para explicar la desviación estándar de la ΔE , es la cantidad de antioxidante y el tipo de acero tiene muy poco efecto en esta desviación estándar.

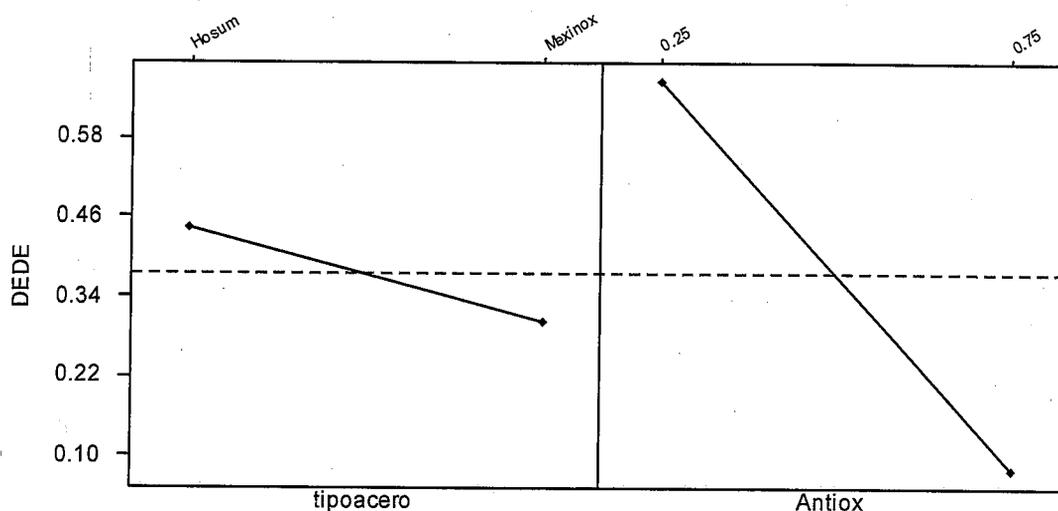


Fig. 27 Gráfica de efectos principales para la desviación estándar de ΔE

La gráfica de la Figura 28 nos muestra que no hay interacción entre las variables porcentaje de antioxidante y tipo de proveedor de acero en la desviación estándar de la ΔE . La gráfica de cubo de la Figura 29 muestra que la menor variabilidad de la ΔE es por mucho, en el acero Mexinox y con la laca con 0.075% de antioxidante.

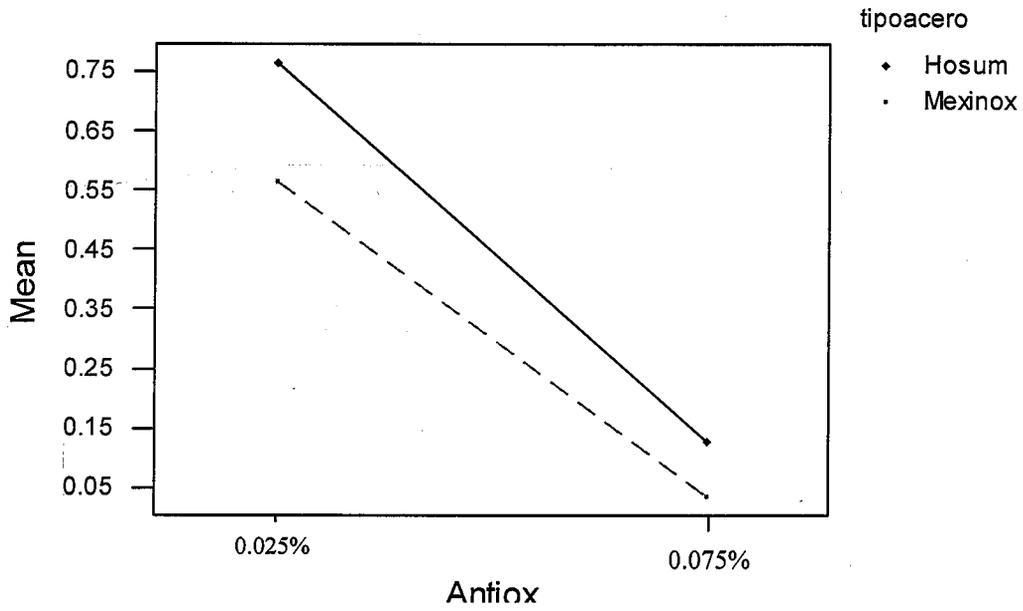


Fig. 28 Gráfica de interacción de las Desviaciones Estándar de ΔE



Fig. 29 Gráfica de Cubo para las Desviaciones Estándar de ΔE

La salida de Minitab del análisis de varianza de los resultados de la desviación estándar de la ΔE , se muestran a continuación:

Fractional Factorial Fit: DEAE versus tipoacero, Antiox

Estimated Effects and Coefficients for DEAE (coded units)

Term	Effect	Coef
Constant		0.3730
tipoacer	-0.1450	-0.0725
Antiox	-0.5834	-0.2917
tipoacer*Antiox	0.0530	0.0265

Analysis of Variance for DEAE (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	2	0.361325	0.361325	0.180662	*	*
2-Way Interactions	1	0.002812	0.002812	0.002812	*	*
Residual Error	0	0.000000	0.000000	0.000000		
Total	3	0.364137				

Estimated Coefficients for DEAE using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	0.956362
tipoacer	-0.125511
Antiox	-1.16673
tipoacer*Antiox	0.106066

Aparentemente el promedio de la ΔE es mejor explicado por el tipo de acero en el que se aplicó el esmalte y el porcentaje de antioxidante tiene una importancia relativa baja. Sin embargo, en la determinación de la desviación estándar de la ΔE el porcentaje de antioxidante tiene una alta importancia relativa y el tipo de acero tiene baja importancia. Al observar los dos "cubos" experimentales notamos que la misma situación experimental presenta el más bajo promedio de ΔE y la más baja desviación estándar de la ΔE .

En otras evaluaciones las lacas de Dupont no pasaron las pruebas de: Adhesión, Resistencia al vapor, Resistencia a las grasas, ni Resistencia al limpiador (ver informe del 15 de Mayo del 2002, ID211 en archivo apéndice "InfLacasEne-May'02").

General Linear Model: Prom Δ E versus tipoacero, Antiox

Factor	Type	Levels	Values	
tipoacer	fixed	2	Hosum	Mexinox
Antiox	fixed	2	0.025	0.075

Analysis of Variance for Prom Δ E, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
tipoacer	1	2.52016	2.52016	2.52016	*	*
Antiox	1	0.17851	0.17851	0.17851	*	*
tipoacer*Antiox	1	0.29976	0.29976	0.29976	*	*
Error	0	0.00000	0.00000	0.00000		
Total	3	2.99842				

General Linear Model: DE Δ E versus tipoacero, Antiox

Factor	Type	Levels	Values	
tipoacer	fixed	2	Hosum	Mexinox
Antiox	fixed	2	0.025	0.075

Analysis of Variance for DE Δ E, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
tipoacer	1	0.02101	0.02101	0.02101	*	*
Antiox	1	0.34031	0.34031	0.34031	*	*
tipoacer*Antiox	1	0.00281	0.00281	0.00281	*	*
Error	0	0.00000	0.00000	0.00000		
Total	3	0.36414				

Decidimos explorar la posibilidad de que se redujera aún más el cambio de color al incrementar el porcentaje de antioxidante utilizado en la laca. Por lo que hicimos nuevas corridas experimentales con 0.1% de antioxidante y observamos al mismo tiempo si había la posibilidad de que se encontrasen algunas respuestas no lineales del cambio de color con respecto al porcentaje de antioxidante utilizado.

Extensión del segundo diseño experimental

Unimos los resultados del experimento anterior (en un bloque) con los del nuevo experimento en un bloque diferente y efectuamos las gráficas factoriales. En las gráficas de efectos principales observamos que el promedio del Δ E se decrecienta ligeramente con 0.1% de antioxidante en la laca (ver Figura 31). Sin embargo, cuando analizamos las piezas de acero por separado, observamos

que para el acero Hosum el incremento en antioxidante disminuye el ΔE , pero para el acero Mexinox se incrementa (ver Figura 32). Esta situación no nos es favorable para el 0.1% de antioxidante ya que necesitaríamos utilizar la misma laca en ambos aceros, dado que se pintan en el mismo proceso y encarecería la aplicación.

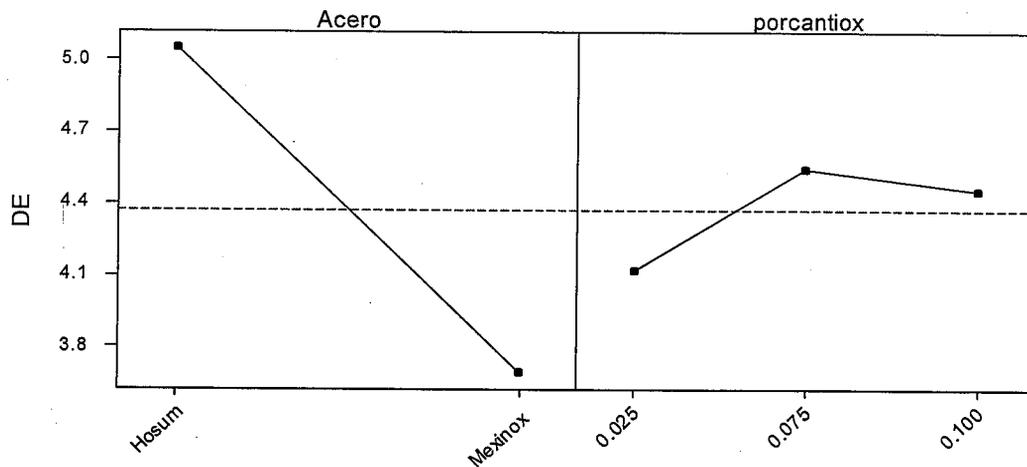


Fig. 31 Gráfica de efectos principales para medias de ΔE

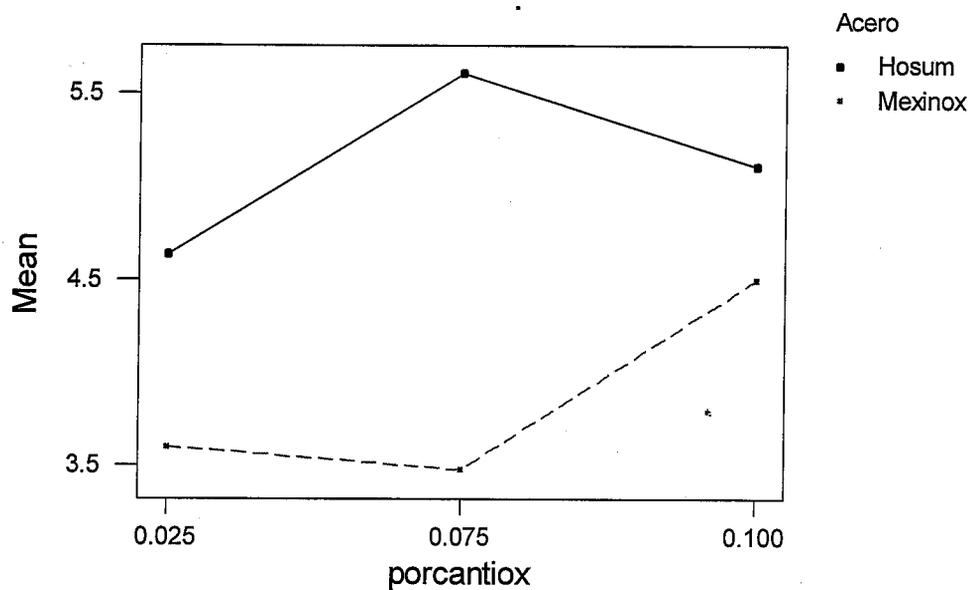


Fig. 32 Gráfica de interacciones para medias de ΔE

Dado que las pruebas de Adhesión, Resistencia al vapor, Resistencia a las grasas y Resistencia al limpiador muestran que esta laca no cumple con los estándares, se decidió probar un nuevo tipo de laca. Hasta el momento se estaba utilizando una laca de un solo componente a base de acrilamina. En este momento en el tiempo se decidió probar con una nueva laca de dos componentes con base de poliuretano. Este poliuretano se forma con la mezcla de isocianato y polioli.

Tercer Diseño Experimental

El siguiente experimento se decidió llevar a cabo con dos tipos de lacas, con diferente base, con porcentajes de antioxidantes diferentes y con dos diferentes aceros inoxidable. Consecuentemente corrimos un nuevo diseño experimental en dos niveles y con tres factores. Las dos lacas son las de base de Poliuretano y la de Acrilamina, los antioxidantes que se utilizan son de diferente tipo para cada laca; los niveles alto y bajo para el poliuretano fueron de 0.10 y 0.075% respectivamente; Para la acrilamina fueron de 0.10 y 0.055%. Los aceros inoxidable utilizados son los identificados como Hosum y Mexinox que venimos utilizando en los experimentos anteriores y son los que se utilizan en las estufas para las cuales se está desarrollando la laca en cuestión.

Corrida	Acero	%Antiox	Laca	Corrida	Acero	%Antiox	Laca
1	Mexinox	Bajo	Poliur	5	Mexinox	Bajo	Acrila
2	Hosum	Bajo	Poliur	6	Hosum	Bajo	Acrila
3	Mexinox	Alto	Poliur	7	Mexinox	Alto	Acrila
4	Hosum	Alto	Poliur	8	Hosum	Alto	Acrila

Los resultados son tan obvios que sólo presentaremos las gráficas factoriales en las Figuras 33 y 34.

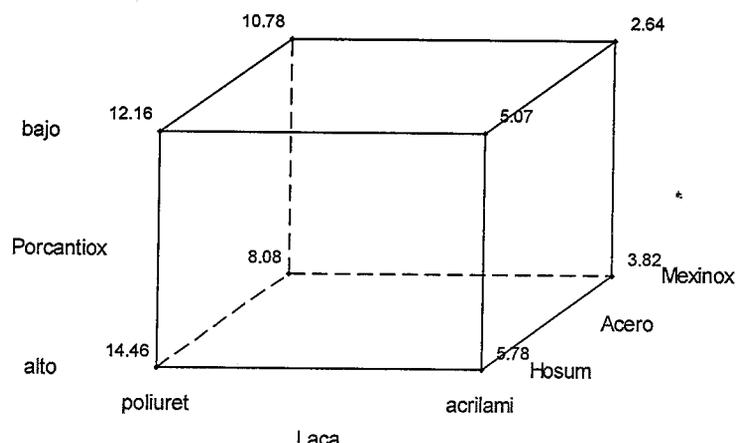


Fig. 33 Gráfica de cubo para media de ΔE

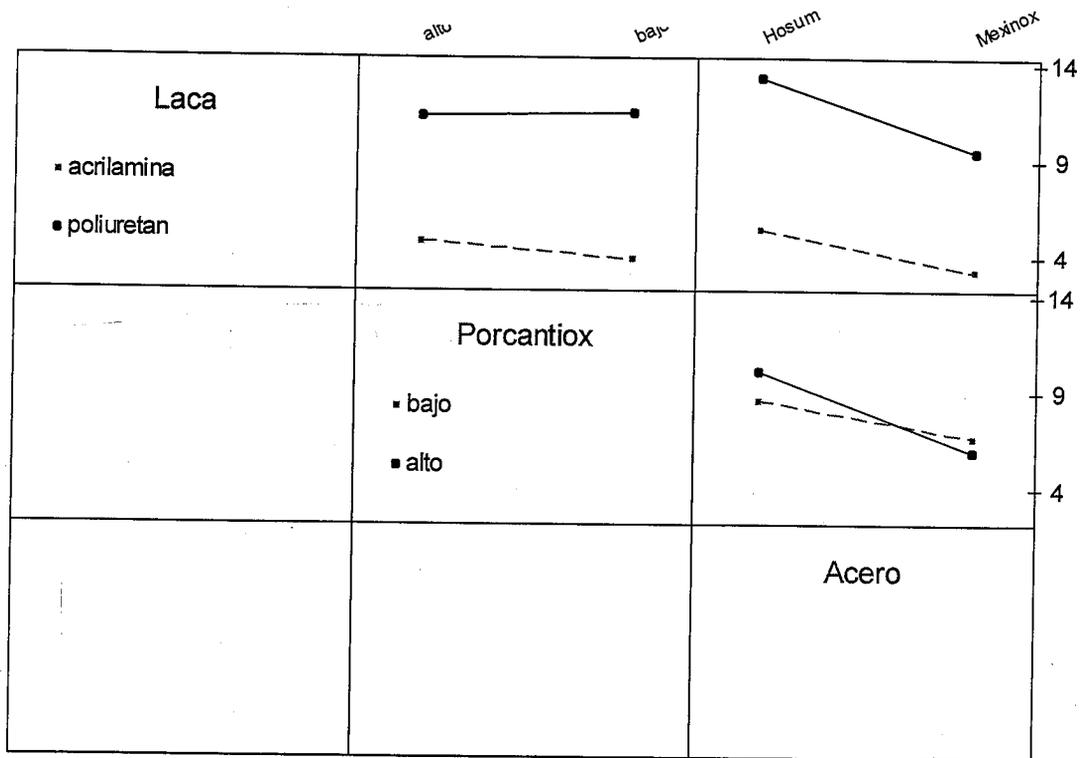


Fig. 34 Gráfica de interacciones para medias de ΔE

En las gráficas anteriores es obvio que los cambios de color son mayores para la laca con base de poliuretano que la que cuenta con base de acrilamina. Sin embargo, el resto de las pruebas: Adhesión, Resistencia al vapor, Resistencia a las grasas y Resistencia al limpiador pasan con la laca a base de poliuretano. El proveedor nos confirmó que podríamos utilizar porcentajes de antioxidantes mayores con la laca de poliuretano, por lo que decidimos correr un nuevo experimento con la laca de poliuretano y con diferentes porcentajes de antioxidante (0.15 y 0.20%).

Cuarto Diseño Experimental

Se corrió un diseño experimental 2^2 con piezas recubiertas de laca a base de poliuretano. Las corridas experimentales fueron las siguientes:

Corrida	Tipo Acero	Porcentaje Antioxidante
1	Mexinox	0.15
2	Hosum	0.15
3	Mexinox	0.20
4	Hosum	0.20

Los resultados gráficos se muestran en las Figuras 35 a la 37:

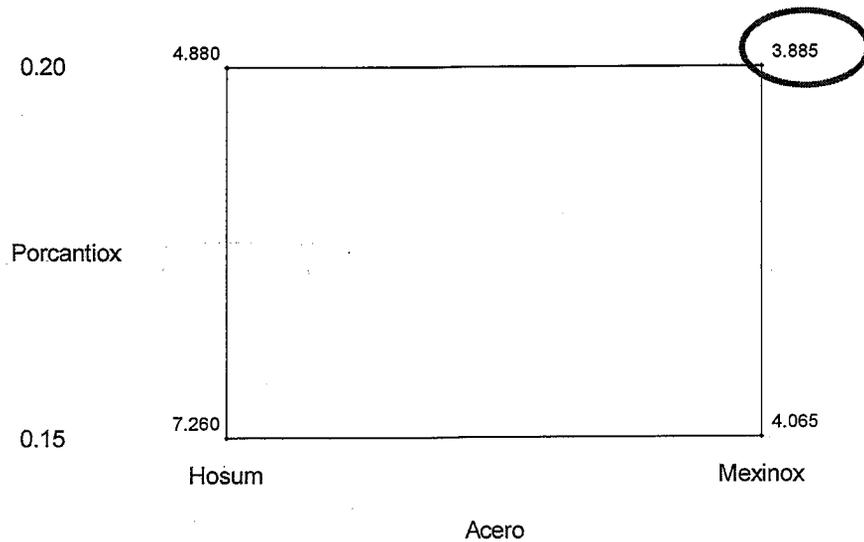


Fig. 35 Gráfica de cubo de las medias de ΔE

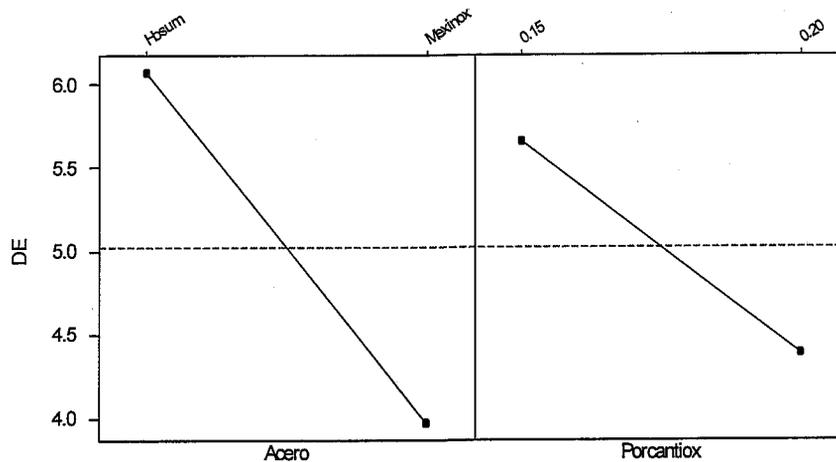


Fig. 36 Gráfica de efectos principales para las medias de ΔE

Las gráficas de cubo y de efectos principales (Figs. 35 y 36) nos muestran que aparentemente el acero Mexinox se comporta mejor en cambio de color que el acero Hosum y que a mayor porcentaje de antioxidante mejor comportamiento en el cambio de color. La gráfica de interacciones (Fig. 37) nos muestra que, como en los casos anteriores, aparentemente existe una interacción entre el porcentaje de antioxidante y el tipo de acero. No pudimos comprobar algún efecto estadístico debido a que no tenemos suficientes grados de libertad.

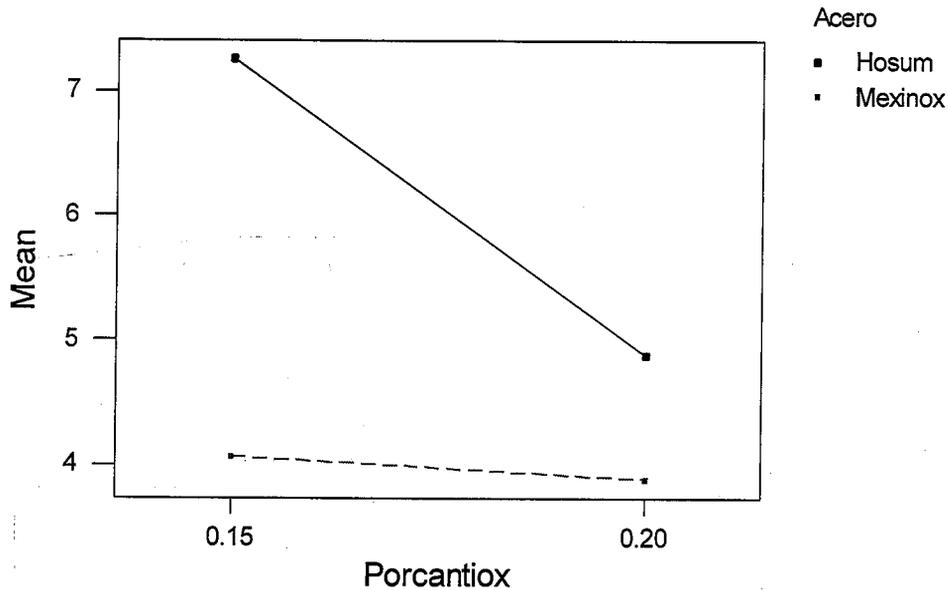


Fig. 37 Gráfica de interacción de medias de ΔE

En este experimento tuvimos dos hallazgos adicionales: debido a la inconsistencia de algunos resultados obtenidos en las pruebas de cambio de color de las lacas, descubrimos una nueva variable que no habíamos considerado anteriormente. Creemos que esta variable puede estar teniendo un efecto en la prueba de estabilidad térmica, cambio de color, y en el resto de las pruebas: Esta es el espesor de la laca. Descubrimos que la laca tenía un espesor menor en las piezas de acero Hosum, 0.6 milésimas de pulgada, que en las de acero Mexinox, 1 milésima de pulgada. Esta diferencia se dio de manera casual ya que fueron aplicadas a mano en el laboratorio de Dupont. Las piezas para producción tienen una aplicación más controlada aunque sigue siendo de tipo manual.

En esta misma corrida experimental decidimos medir el cambio de color de los aceros sin laca aplicada. Encontramos que después de 360 horas a temperatura constante de 157 grados centígrados el acero Mexinox tiene un cambio de color de 2.29 contra un 3.51 de ΔE del acero Hosum. Es posible que estos valores de cambio de color sean un límite inferior al que podemos aspirar. Si esto fuese válido, entonces podríamos derivar dos posibles conclusiones: los valores observados de ΔE 3.88 y 4.88 para los aceros de Mexinox y Hosum parecerían satisfactorios dados estos límites inferiores y el ΔE máximo permitido por el procedimiento de prueba E9C10.

Consecuentemente con estos hallazgos, y dado que los ΔE de color pudieran considerarse satisfactorios, decidimos realizar un nuevo experimento controlando los espesores de la aplicación de la laca. La hipótesis de mi equipo técnico de apoyo fué que el comportamiento del cambio de color y del resto de

las pruebas se vería mejorado si se tiene un espesor de la laca más uniforme y cercano a una milésima de pulgada. Se decidió confirmar esta sospecha y se corrió un nuevo experimento con piezas de ambos aceros, con un porcentaje de antioxidante de 0.2%, con laca base de poliuretano de dos componentes y espesores de 1 y 2 milésimas de pulgada. Se hicieron dos repeticiones para cada condición experimental.

Quinto Diseño Experimental

Corrida	Tipo Acero	Espesor Laca
1	Mexinox	UNO
2	Hosum	UNO
3	Mexinox	DOS
4	Hosum	DOS

Los resultados gráficos del experimento se muestran a continuación en las Figuras 38 a la 40.

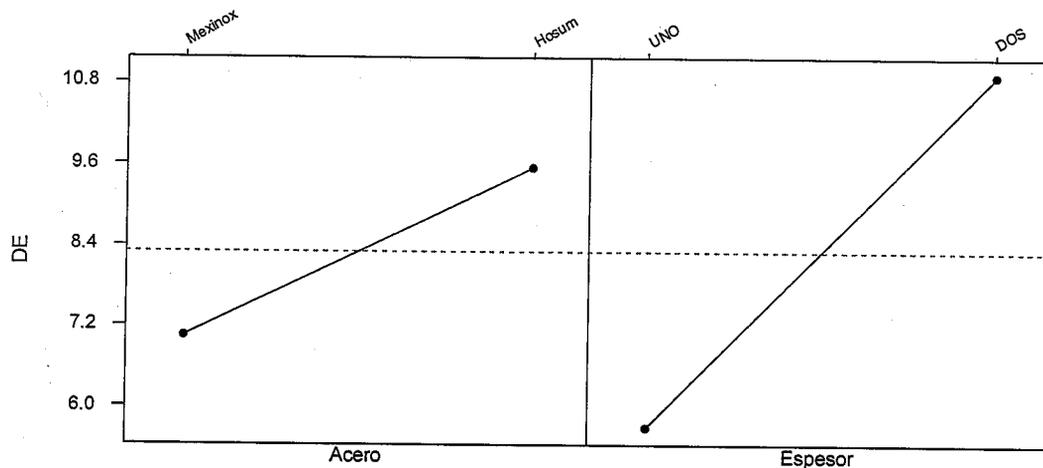


Fig. 38 Gráfica de efectos principales de las medias de las ΔE

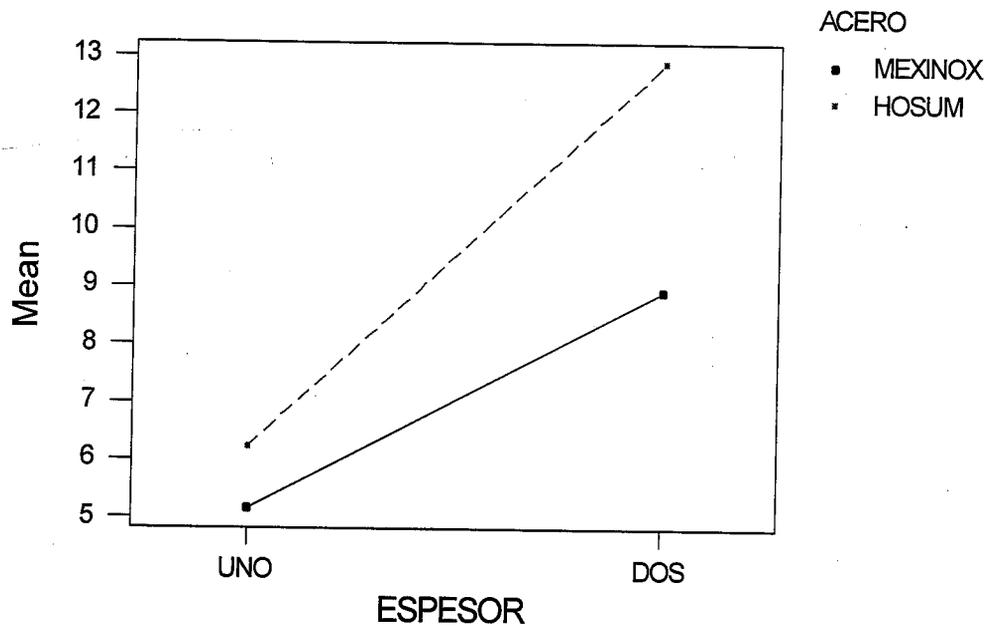


Fig. 39 Gráfica de Interacciones de las medias de las ΔE

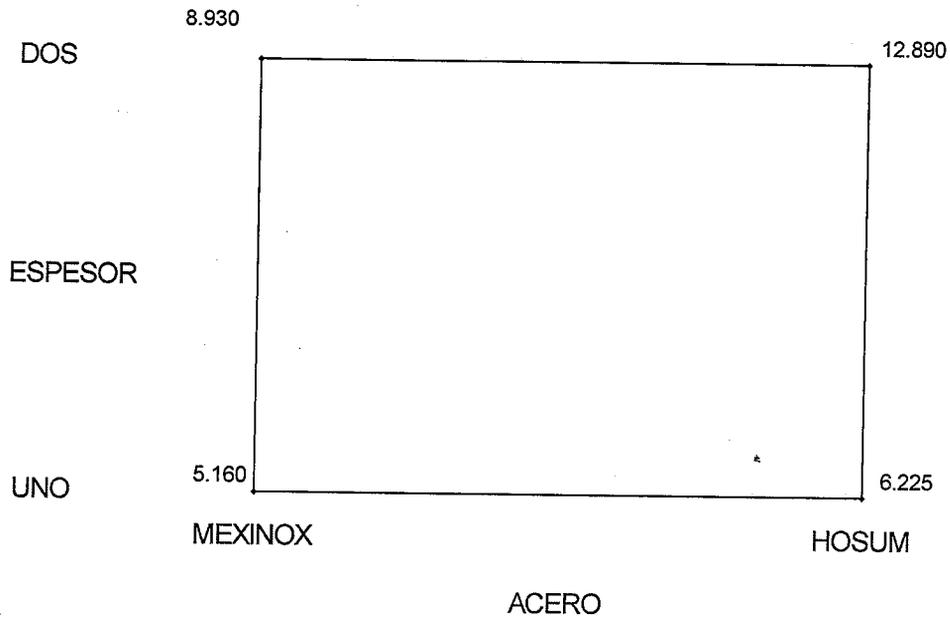


Fig. 40 Gráfica de Cubo de las medias de las ΔE

Dado que no tenemos suficientes grados de libertad, no pudimos correr los análisis estadísticos inferenciales correspondientes. Las gráficas anteriores sugieren que no existe interacción entre el espesor y el tipo de acero, y que cuando tenemos un espesor de una milésima de pulgada, el cambio de color es menor. Comentando esto con mi equipo técnico, ellos lo vieron lógico y dieron una explicación técnica a este resultado. Como consecuencia, se decidió hacer una corrida de confirmación con un mayor número de muestras para un espesor de laca de 1 milésima de pulgada y con 0.2% de antioxidante.

En la corrida experimental con las condiciones anteriores se detectó que el cambio de color ΔE se llevó a cabo más rápidamente de lo esperado. En una indagación se encontró que la temperatura de curado en el horno después de la aplicación de la laca fue de 145 °C y no de 180 °C como había sido antes. Consecuentemente con lo anterior sospechamos que la temperatura de curado de la laca también tiene un efecto sobre la velocidad de cambio de color de la misma. Por ello el siguiente experimento se decidió llevarlo a cabo con lacas de poliuretano de dos componentes de 0.2% de antioxidante, para los dos tipos de acero y en un caso la laca curada a 145 °C y la otra a 180 °C. Se llevó a cabo este experimento con dos repeticiones por condición experimental.

Sexto Diseño Experimental

Corrida	TipoAcero	Temperatura Curado °C
1	Mexinox	145
2	Hosum	145
3	Mexinox	180
4	Hosum	180

El horneado de prueba se llevó a cabo a 157°C, como en los experimentos anteriores, pero sólo por 257 horas y no por 360 horas como lo especifica la prueba, y como se ha realizado en los experimentos anteriores. Consecuentemente se llevó a cabo un estudio de degradación del cuál presentamos los resultados en la gráfica de la Figura 41.

Con esta estimación del comportamiento del ΔE de color a los 360 horas, realizamos el análisis de varianza del diseño experimental 2^3 , donde los dos factores, como lo señalamos arriba son tipo de acero, Mexinox y Hosum, y temperatura de curado de la laca de 145 y 180°C. De las gráficas Factoriales de las Figuras 42 a la 44 se observa que probablemente exista un efecto de la temperatura de curado y el tipo de acero. Además nos muestran que no existe interacción alguna entre ambos factores. De la gráfica de cubos de la Figura 44 observamos que la mejor condición es para el acero Mexinox con laca curada a una temperatura de 180°C.

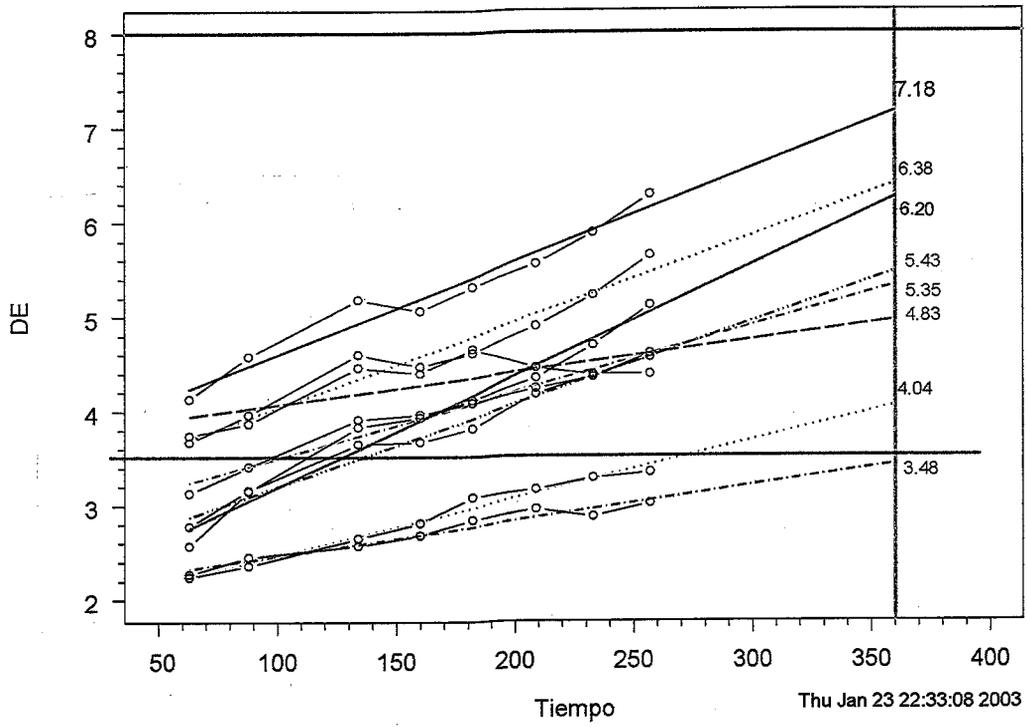


Fig. 41 Degradación Lacas Sexto experimento

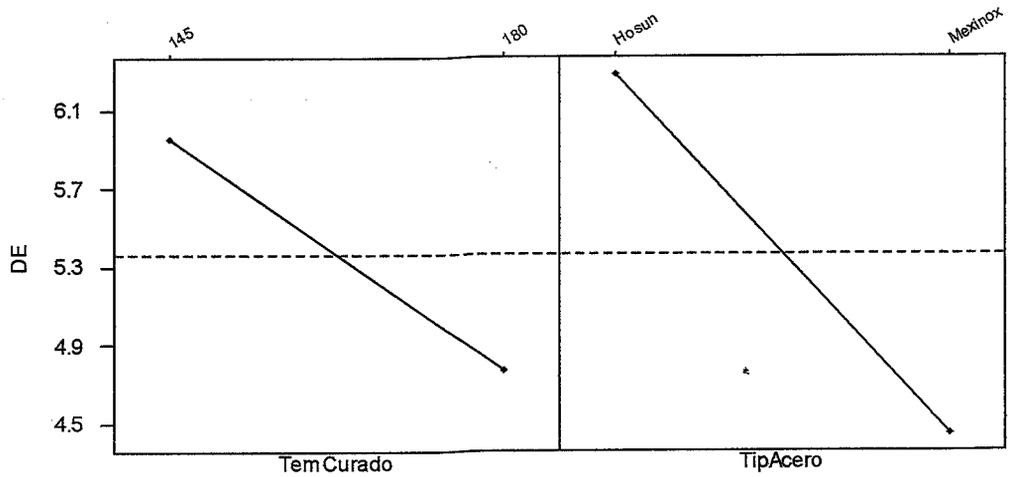


Fig. 42 Gráfica de efectos principales de medias de ΔE

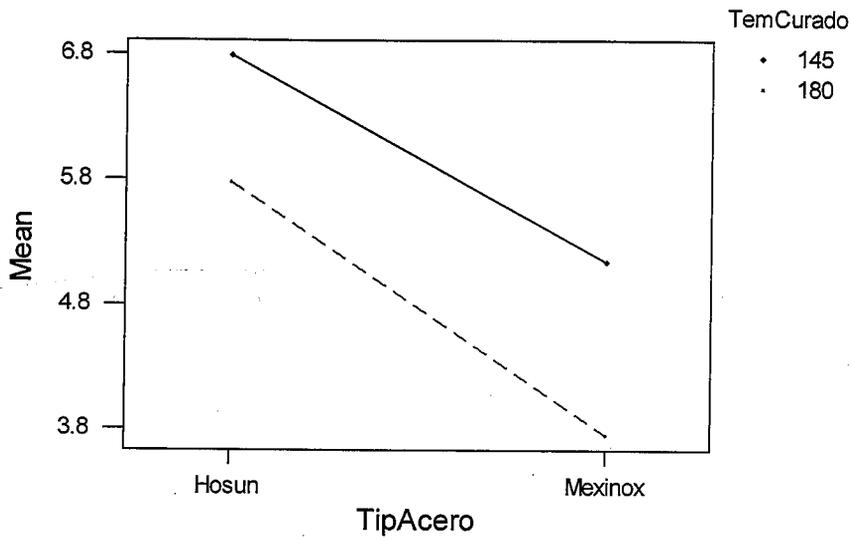


Fig. 43 Gráfica de interacción de medias de ΔE

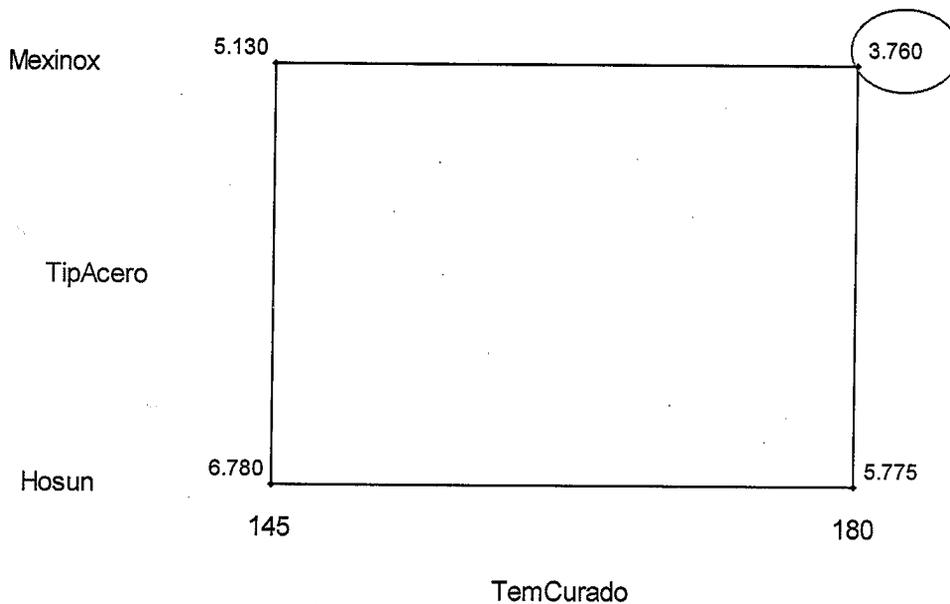


Fig. 44 Gráfica de cubo de medias de ΔE

Se decidió recomendar esta laca para ser aplicada en las estufas de acero inoxidable que produce Mabe, aún cuando no se cumplió cabalmente con la especificación del protocolo de prueba respecto del cambio de color. Esta laca tiene como base el poliuretano de dos componentes con 0.2% de antioxidante en polvo. Las razones para haber dado esta recomendación y clausurar la investigación y el desarrollo de la laca son las siguientes:

1. Cuando los aceros sin laca se sometieron a la misma prueba térmica E9C10, se observó que el acero Mexinox tiene un cambio de color de 2.29 y Hosum un 3.51. Por lo que, como señalamos antes, consideramos éstos niveles como los mínimos a los que podíamos aspirar. Uno de estos niveles sobrepasa el límite sugerido por el protocolo de prueba.
2. Hay evidencia que no existen reclamaciones en campo en las que los clientes se quejen de esta condición de amarillamiento, aún con una laca con un ΔE de 12.
3. La laca recomendada pasó el resto de las 6 pruebas que se efectúan en la misma.
4. Fue necesario producir un nuevo lote de laca y pensamos que era preferible utilizar una laca con las características señaladas, aunque no pasara una de las pruebas, pero con un desempeño muy superior a la laca que se venía utilizando. El consumo de laca es relativamente bajo y la compañía proveedora de la misma requiere fabricar lotes grandes, equivalentes a 5 meses de producción. Consecuentemente consideramos que la decisión de cambiar de la laca anterior con un ΔE de 12 a la sugerida fue una buena decisión.

La compañía que inició con las aplicaciones de la laca a nivel industrial (Pertek) se negó a continuar haciendo el trabajo, por lo que se buscó a un nuevo proveedor de este servicio. La compañía Jemam es la que provee este servicio a partir de Mayo del 2003 a la fecha. Con aplicaciones de Jemam iniciamos los análisis que nos conducirían al desarrollo de un modelo de aceleración de la laca con la formulación mencionada.

Modelos Acelerados

En este capítulo se describen algunos hallazgos adicionales mientras se realizaban las pruebas aceleradas, así mismo, se describe el desarrollo de los modelos de aceleración de pruebas para los aceros Mexinox y Hosum.

Las primeras mediciones en el primer nivel de aceleración resultaron muy alejadas del comportamiento esperado. Indagamos y encontramos que el control de espesores de la aplicación de la laca por el nuevo proveedor no era buena. Así mismo, encontramos que la variación en espesores de la laca estaban asociados al cambio de color de la misma. Esto se muestra en las dos gráficas de las Figuras 45 y 46.

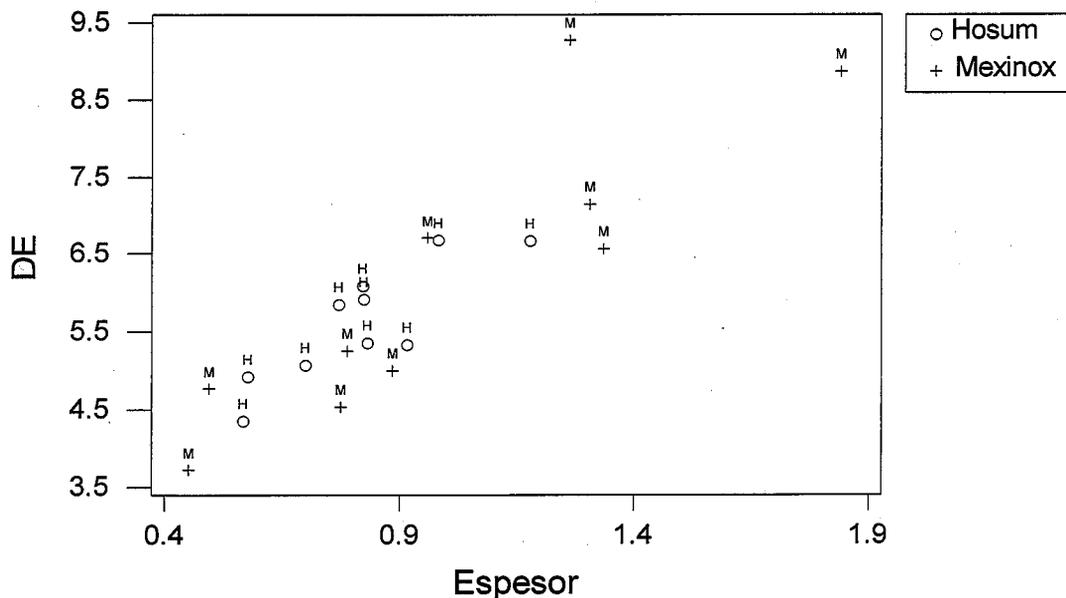


Fig. 45 Gráfica de Espesores vs. Cambio de Color ΔE para cada tipo de acero.

Realizamos un análisis de regresión entre el espesor de la laca y el cambio de color y encontramos que están fuertemente asociados, como lo muestra la Figura 46 y la salida de Minitab que reproducimos a continuación. El 77% de los cambios en color de la laca son explicados por el espesor de la misma.

Regression Analysis

The regression equation is $\Delta E = 2.46 + 3.77 \text{ Espesor}$

Predictor	Coef	StDev	T	P
Constant	2.4623	0.4612	5.34	0.000
Espesor	3.7701	0.4765	7.91	0.000

S = 0.6879 R-Sq = 77.7% R-Sq(adj) = 76.4%

Analysis of Variance

Source	DF	SS	MS	F	P
Regression	1	29.627	29.627	62.61	0.000
Residual Error	18	8.518	0.473		
Total	19	38.145			

Regresión entre Espesor de la laca y cambio de Color

$$Y = 2.46225 + 3.77013X \quad R\text{-Sq} = 77.7\%$$

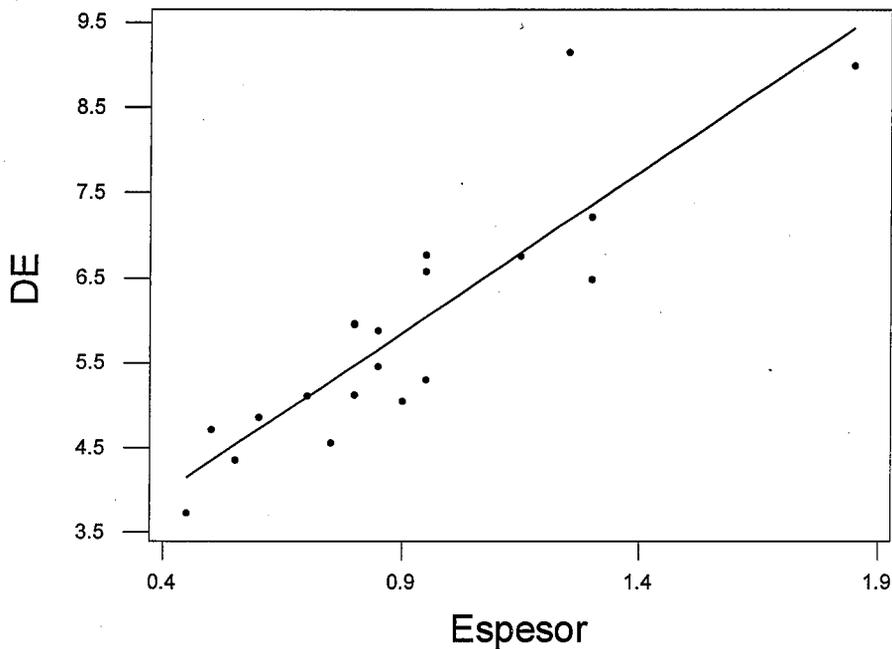


Fig. 46 Gráfica de relación Espesor vs ΔE y línea de regresión

Consecuentemente con lo anterior, decidimos seleccionar las partes laqueadas que tuviesen entre 0.7 y 0.9 mils de espesor para el análisis de pruebas aceleradas. Al reducir el rango de espesores pretendemos mitigar el efecto del espesor de la laca en la predicción del amarillamiento de la misma.

A continuación mostramos las tres gráficas con las trayectorias de degradación del color (ΔE) de las partes sometidas a tres diferentes niveles acelerados de temperatura: 167, 175 y 182°C en las Figuras 47 a 49 respectivamente.

LacPA167C.DEF5.XLinear.YLinear.Id

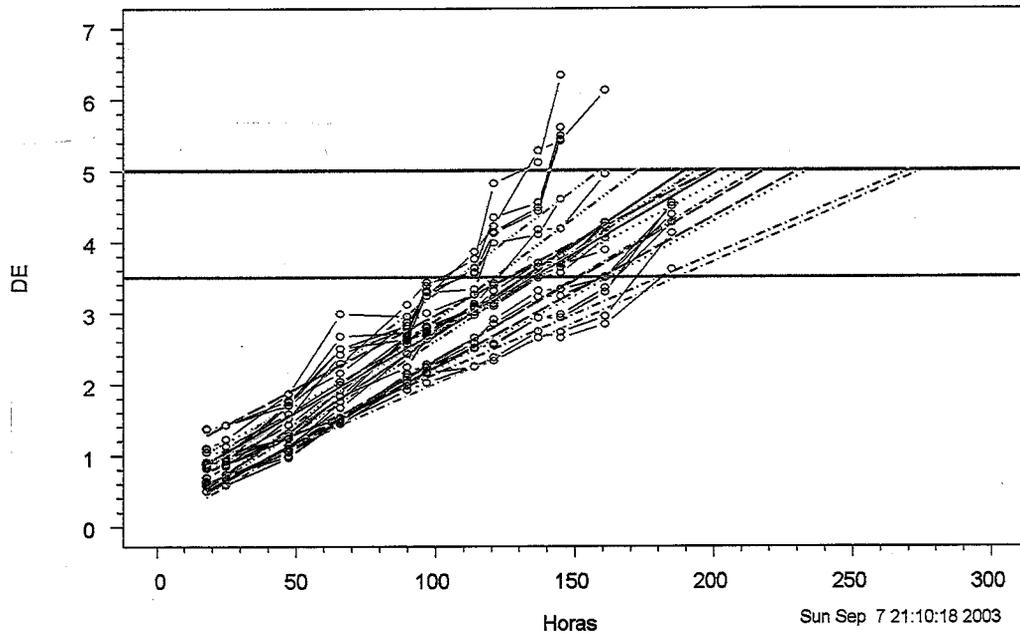


Fig. 47 Trayectorias de lacas a 167 °C

LacasPA175C.DEF5.XLinear.YLinear.Id

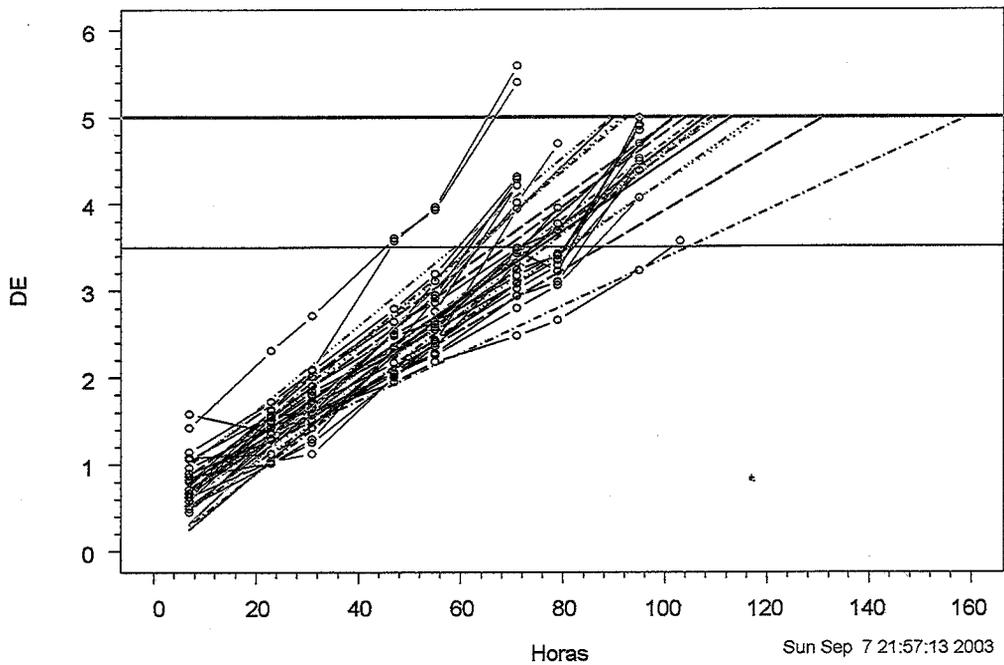


Fig. 48 Trayectorias de lacas a 175 °C

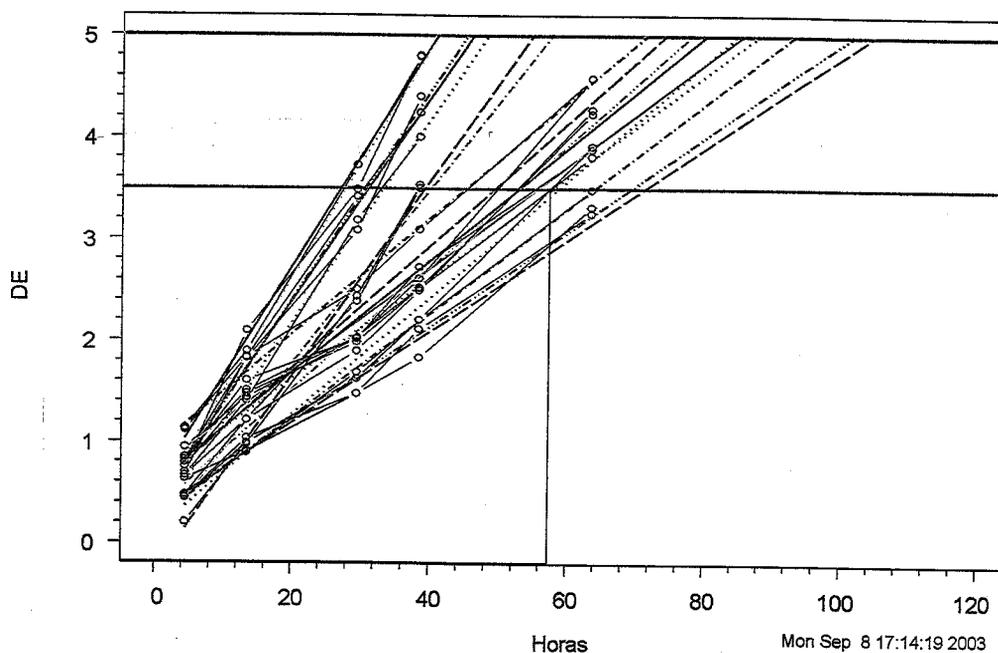


Fig. 49 Trayectorias de lacas a 182 °C

Los tiempos a la falla, en algunos casos estimados por interpolaciones, al llegar al cambio de color ΔE de 3.5 son los siguientes:

Temp	Ref	Horas	Acero	LnHr	Temp	Ref	Horas	Acero	LnHr
167	T55	131.5	Mexinox	4.879	167	T65	135	Hosum	4.905
167	T56	165	Mexinox	5.106	167	T66	138	Hosum	4.927
167	T57	181.6	Mexinox	5.202	167	T67	172	Hosum	5.147
167	T58	162	Mexinox	5.088	167	T68	126.7	Hosum	4.842
167	T59	123	Mexinox	4.812	167	T69	106	Hosum	4.663
167	T60	129	Mexinox	4.860	167	T70	104	Hosum	4.644
167	T61	132	Mexinox	4.883	167	T71	118.7	Hosum	4.777
167	T62	160	Mexinox	5.075	167	T72	119	Hosum	4.779
167	T63	165	Mexinox	5.106	167	T73	124	Hosum	4.820
167	T64	133	Mexinox	4.890	167	T74	116	Hosum	4.754
175	55	80	Mexinox	4.382	175	65	63.6	Hosum	4.153
175	56	82	Mexinox	4.407	175	66	72	Hosum	4.277
175	57	81.5	Mexinox	4.401	175	67	45	Hosum	3.807
175	58	86	Mexinox	4.454	175	68	74	Hosum	4.304
175	59	83.6	Mexinox	4.426	175	69	63	Hosum	4.143
175	60	80.4	Mexinox	4.387	175	70	59.4	Hosum	4.084
175	61	80.6	Mexinox	4.389	175	71	66.4	Hosum	4.196
175	62	102	Mexinox	4.625	175	72	61.6	Hosum	4.121

175	63	71	Mexinox	4.263	175	73	46	Hosum	3.829
175	64	80	Mexinox	4.382	175	74	60.7	Hosum	4.106
182	T62	63.5	Mexinox	4.151	182	T55	27.6	Hosum	3.318
182	T63	66.7	Mexinox	4.200	182	T56	33	Hosum	3.497
182	T64	69	Mexinox	4.234	182	T57	38.5	Hosum	3.651
182	T65	55.3	Mexinox	4.013	182	T58	38.4	Hosum	3.648
182	T66	57.5	Mexinox	4.052	182	T59	30.5	Hosum	3.418
182	T67	45	Mexinox	3.807	182	T60	32.3	Hosum	3.475
182	T68	49.8	Mexinox	3.908	182	T61	29.5	Hosum	3.384
182	T69	52.7	Mexinox	3.965					
182	T70	52.8	Mexinox	3.967					
182	T71	57.5	Mexinox	4.052					

Modelos de Pruebas Aceleradas

A continuación realizamos los análisis tendientes a establecer modelos de regresión que nos permitan hacer inferencias de cambios de color a través de pruebas aceleradas. Para el desarrollo de este modelo de predicción con pruebas aceleradas seguimos la estrategia de análisis propuesta por Meeker y Escobar (1998, cap. 19). Deseamos hacer inferencias tanto a temperaturas de prueba iguales al protocolo de prueba que hemos utilizado a lo largo de todo este estudio el E9C10 (157°C), como a temperaturas de prueba semejantes a las que se tienen en el campo (máximo 110°C).

Modelo de Regresión para Lacas sobre Aceros Mexinox

Primeramente realizamos el análisis de los datos de tiempos a la falla para las probetas de acero Mexinox. La síntesis de estos datos es la siguiente:

List of unique X values (or combinations)

	Temp	min-time	max-time	#exact
1	167	123	181.6	10
2	175	71	102.0	10
3	182	45	69.0	10

LacasPA3Niveles data

Ajustamos seis diferentes distribuciones de probabilidad a los datos para cada temperatura de prueba. De las gráficas mostradas en la Figura 50 se observa que la distribución que mejor se ajusta a los datos es la lognormal.

LacasPA3Niveles data
Individual Probability Plots

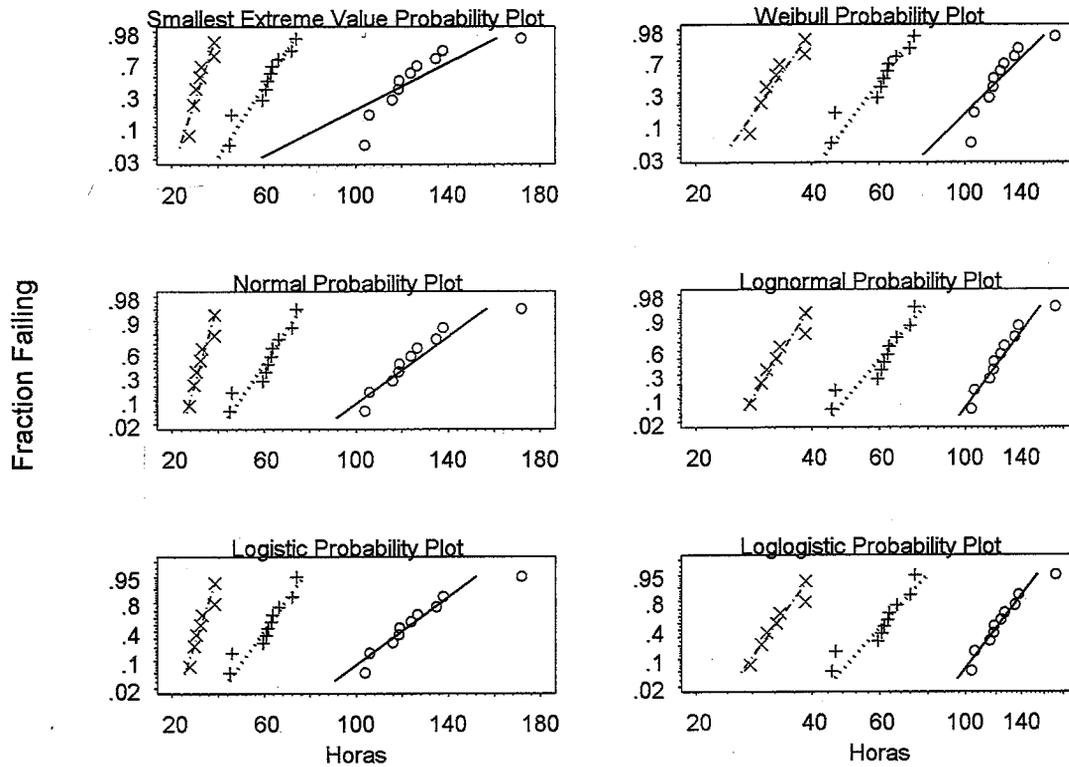


Fig. 50 Ajuste a los datos de Seis diferentes gráficas de probabilidad

Ajustamos la distribución de probabilidad lognormal para los tres niveles de aceleración de pruebas sin restricciones en alguno de los parámetros de forma ni en los de localización. A continuación reproducimos la salida que nos proporciona Spida.

Maximum likelihood estimation results:

Response units: Horas

Lognormal Distribution

Temp	Log likelihood	mu	se_mu	sigma	se_sigma
1 167Temp	-43.74	4.990	0.04133	0.13070	0.02923
2 175Temp	-33.69	4.412	0.02697	0.08528	0.01907
3 182Temp	-33.84	4.035	0.03992	0.12624 *	0.02823

Total log likelihood= -111.3

Observamos que las medias se encuentran escalonadas y las sigmas son muy cercanas entre sí. A continuación mostramos la gráfica de la Figura 51 correspondiente a los datos del acero Mexinox.

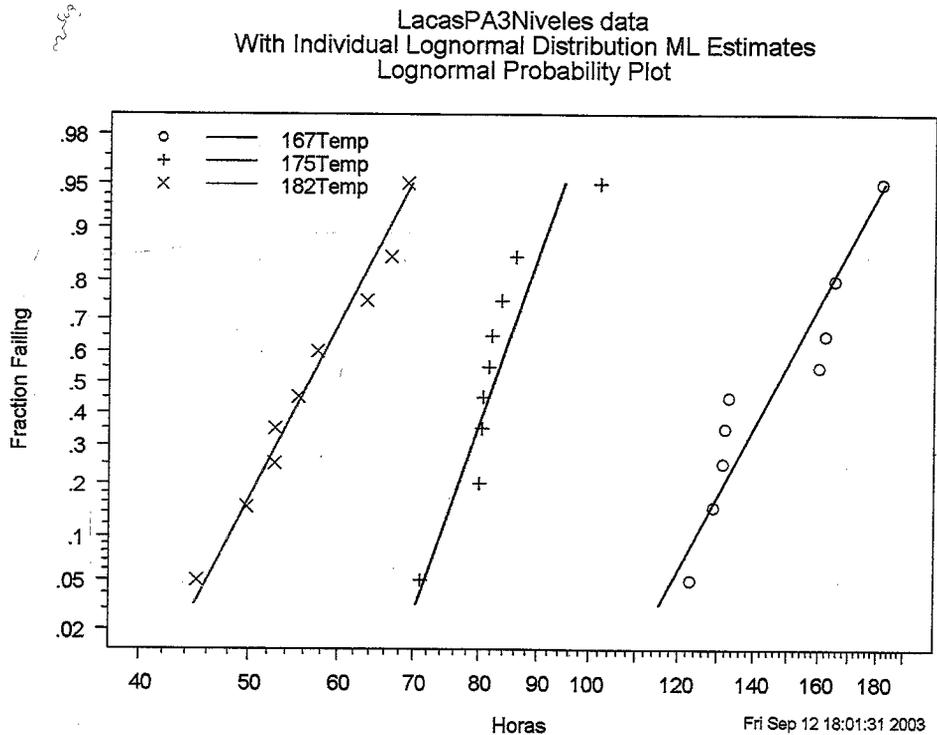


Fig. 51 Ajuste de distribuciones de probabilidad Lognormal sin restricciones

Ahora corremos un análisis ajustando distribuciones de probabilidad lognormal con parámetros de forma iguales. La salida de Minitab nos muestra lo siguiente:

LacasPA3Niveles data subset Estimable Subsets

Maximum likelihood estimation results:

Response units: Horas

Lognormal Distribution

Variable: Relationship (g)

1 Temp: class

S-PLUS dummy variable coding method used for Class variable(s):

contr.treatment,contr.poly

Model formula:

Location ~ Temp

Log likelihood at maximum point: -112.3

	Parameter		Approx Conf. Interval	
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	4.9901	0.03665	4.91823	5.0619
Temp175Temp	-0.5785	0.05183	-0.68005	-0.4769

Temp182Temp	-0.9553	0.05183	-1.05689	-0.8537
sigma	0.1159	0.01496	0.08998	0.1493

```
> pchisq(2,2)
[1] 0.63212
```

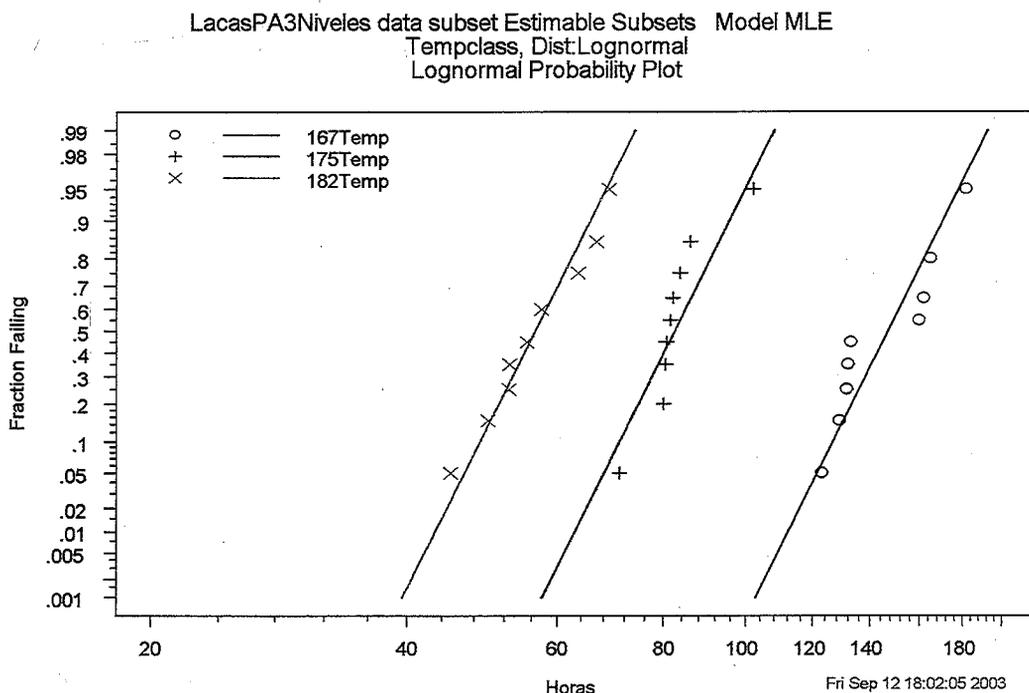


Fig. 52 Distribución Lognormal ajustada con parámetros de forma iguales.

Aunque la gráfica muestra un ajuste aceptable, procedemos a realizar la prueba de comparación de razón de verosimilitudes tal y como la propone el NIST(2003) en su sección 4. Esta prueba estadística indica que el estadístico $-2 \ln [Ver_0 / Ver_1]$ se distribuye aproximadamente como una Ji-cuadrada con ν grados de libertad. La aproximación es buena aún con tamaños de muestra pequeños. Donde ν es la diferencia del número de parámetros del modelo 1 respecto del modelo 0.

El estadístico lo podemos transformar en la siguiente expresión:
 $-2 [\ln Ver_0 - \ln Ver_1] = 2 (\ln Ver_1 - \ln Ver_0)$

La hipótesis subyacente en esta prueba de razón de verosimilitudes es la de que ambos modelos (el 0 y 1) son iguales. Es decir, en este caso, que el ajuste del modelo sin restricciones predice los datos observados de igual forma que el modelo con la restricción de igualdad de formas (sigmas). De manera más específica, para este caso la $H_0: \sigma_{182} = \sigma_{167} = \sigma_{175}$.

$$2 (\text{LnVer}_1 - \text{LnVer}_0) = 2 (-112.3 + 111.3) = 2$$

Dado que para cada temperatura se calculan una σ y una media, para el modelo 1 calculamos 6 parámetros. Para el segundo modelo calculamos tres medias y una sola σ . Consecuentemente,
 $v = 3*2 - (3+1) = 2$ grados de libertad.

Para este estadístico y 2 grados de libertad corresponde un p valor de 0.36788. Consecuentemente, dejamos de rechazar la hipótesis nula. Es decir, consideraremos que existe igualdad de desviaciones estándar de los tres modelos lognormales ajustados para las tres temperaturas de aceleración. De manera semejante podemos afirmar que los parámetros de forma de las tres distribuciones lognormales ajustadas son iguales.

Modelo de predicción

A continuación desarrollaremos un modelo de predicción para los tiempos de vida para dos diferentes temperaturas, las de 157 y de 110°C. Primeramente transformamos las temperaturas de prueba para intentar generar un modelo lineal.

Recordamos que el fenómeno de amarillamiento es en realidad el resultado de la oxidación de la laca. Al elevarse la temperatura alcanza un nivel en el cuál se generan radicales libres en la laca, que es un polímero, que a través de una reacción química se oxida. Una transformación apropiada para este fenómeno parece ser que es la transformación de Arrhenius. La expresión del modelo de Arrhenius es la siguiente:

$$t_f = A e^{\{\Delta H/kT\}}$$

Donde ΔH es la energía de activación para que se generen los radicales libres; k es la constante de Boltzman ($8.617 * 10^{-5}$ eV/°K); T es la temperatura expresada en grados Kelvin ($t^\circ\text{C} + 273.16$)

Realizamos un análisis en donde ajustamos un modelo de regresión lineal para generar el modelo de predicción acelerado. A continuación presentamos la salida de Splida de este análisis y la gráfica de la Figura 53.

LacasPA3Niveles data

Maximum likelihood estimation results:
Response units: Horas / Lognormal Distribution
Variable: Relationship (g) / 1 Temp: Arrhenius eV
Model formula: Location ~ g(Temp)
Log likelihood at maximum point: -113.2

	Parameter		Approx Conf. Interval	
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	-24.1185	1.59112	-27.23704	-21.0000
g(Temp)	1.1033	0.06138	0.98302	1.2236
sigma	0.1194	0.01541	0.09271	0.1538

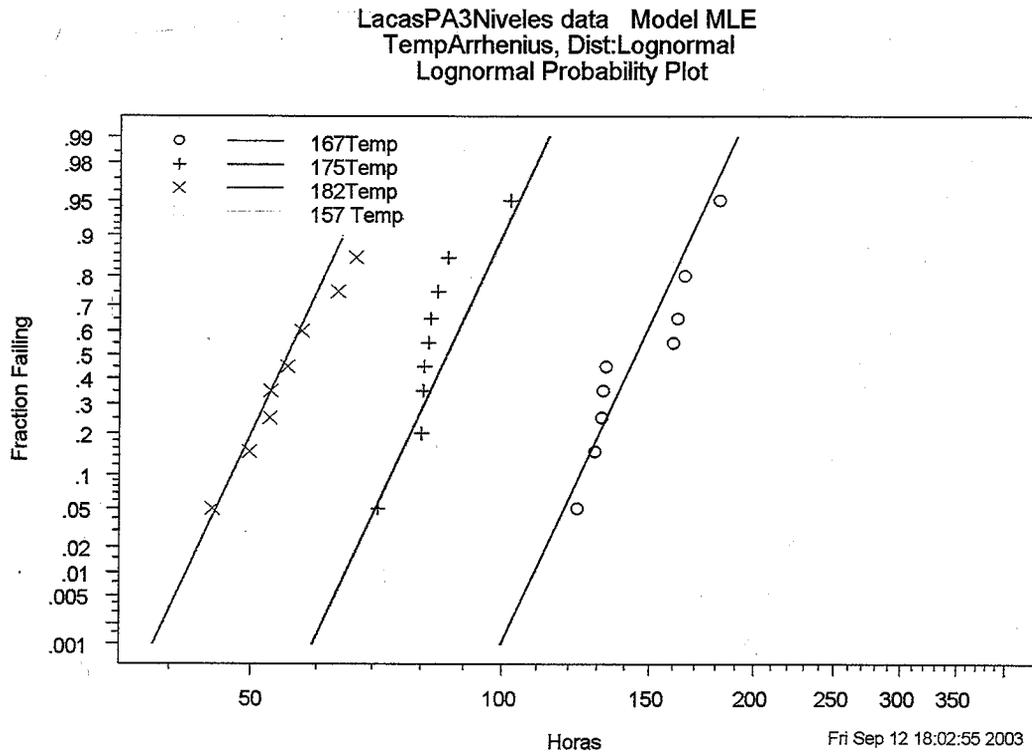


Fig. 53 Modelo Lognormal-Arrhenius para aceros Mexinox

Realizamos la prueba de razón de verosimilitudes entre este modelo y el anterior. La hipótesis subyacente es que el modelo de regresión es lineal. Calculamos el estadístico correspondiente: $2(113.2 - 112.3) = 1.8$

Dado que el modelo de regresión tiene tres parámetros, (la ordenada al origen, la pendiente y la desviación estándar), $\nu = (3+1) - 3 = 1$ grados de libertad

Para el valor del estadístico de 1.8 y para 1 grado de libertad, el valor p asociado es de 0.17971. Consecuentemente dejamos de rechazar la hipótesis acerca de que el modelo de regresión es un modelo lineal. El modelo para la media de los tiempos a la falla (amarillamiento superior a $\Delta E = 3.5$) de la laca aplicada en el acero Mexinox queda como sigue:

$$\text{LnTiempo en Horas} = -24.1185 + 1.1033 * \text{Temperatura en escala Arrhenius}$$

$$\text{Temperatura en escala Arrhenius} = 1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}\text{C})$$

En la Figura 54 las líneas representan los cuantiles 10, 50 y 90 por ciento:

LacasPA3Niveles data
TempArrhenius , Dist:Lognormal

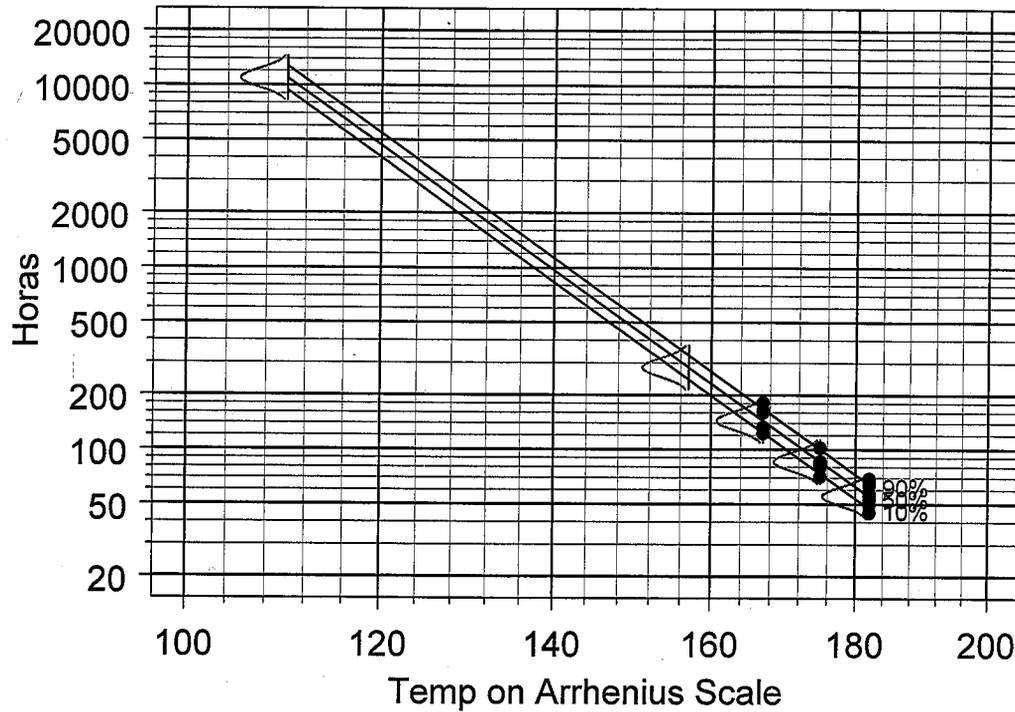


Fig. 54 Modelo LogNormal Arrhenius para piezas acero Mexinox.

La tabla de cuantiles para las dos temperaturas a las que deseamos extrapolar los tiempos a la falla son los siguientes:

p	110°C				157°C			
	Quant hat	Std.Err	95% Lower	95% Upper	Quant hat	Std.Err	95% Lower	95% Upper
0.001	7,556.1	2064.6	4423.0	12909.0	196.13	16.378	166.52	231
0.005	8,034.8	2185.2	4714.9	13692.0	208.55	16.528	178.55	243.6
0.01	8,277.7	2246.8	4862.6	14091.0	214.86	16.629	184.62	250.05
0.05	8,979.4	2426.6	5287.1	15250.0	233.07	17.043	201.95	268.99
0.1	9,377.5	2529.8	5526.5	15912.0	243.4	17.373	211.63	279.95
0.2	9,883.2	2662.2	5829.3	16757.0	256.53	17.907	223.73	294.14
0.3	10,264.8	2763.0	6056.6	17397.0	266.43	18.401	232.7	305.05
0.4	10,602.4	2852.9	6256.9	17966.0	275.2	18.906	240.53	314.86
0.5	10,928.0	2940.2	6449.4	18517.0	283.65	19.455	247.97	324.46
0.6	11,263.6	3030.8	6647.1	19086.0	292.36	20.085	255.53	334.5
0.7	11,634.1	3131.6	6864.5	19718.0	301.98	20.855	263.75	345.75
0.8	12,083.2	3254.8	7126.9	20487.0	313.63	21.893	273.53	359.62
0.9	12,734.9	3435.6	7505.2	21609.0	330.55	23.593	287.4	380.18
0.99	14,426.9	3915.9	8474.8	24559.0	374.47	28.982	321.76	435.81

Corroboramos finalmente si la distribución de probabilidad lognormal tiene buen ajuste en los los tres niveles de esfuerzo a través de un análisis de residuales.

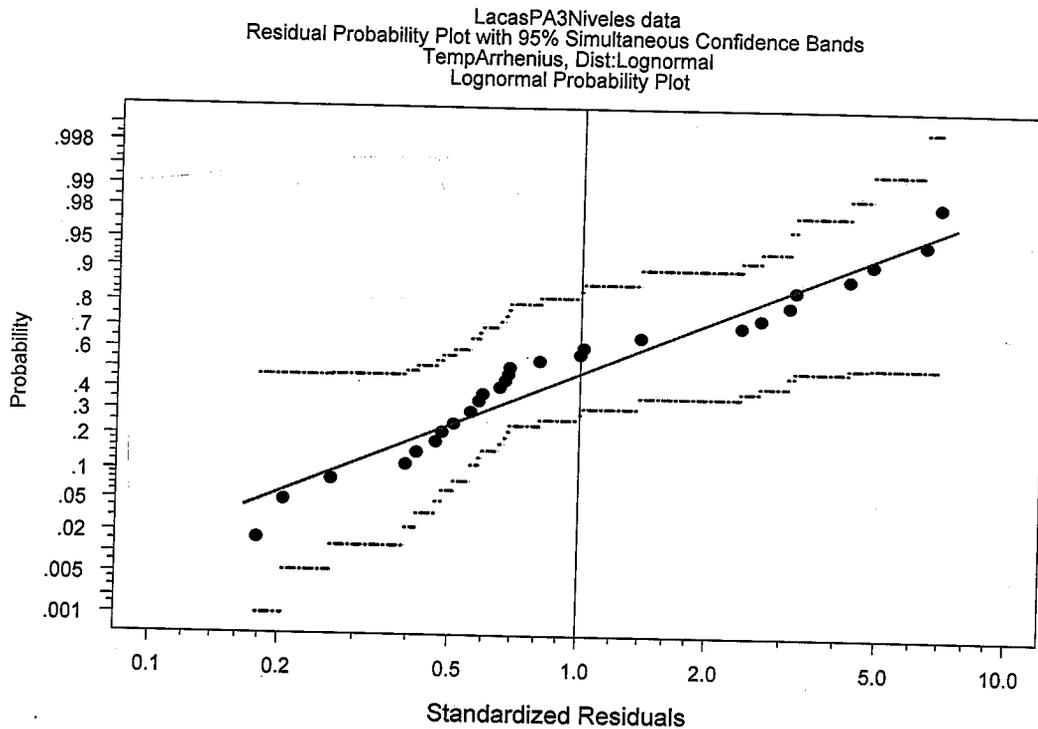


Fig. 55 Gráfica de probabilidad de residuales con I.C. 95% para Aceros Mexinox

La salida gráfica de Splida se presenta en la Figura 55. Dado que es factible pasar libremente una recta entre los límites de 95% de confianza, concluimos que la distribución de probabilidad Lognormal tiene un buen ajuste.

Hasta aquí concluimos el desarrollo del modelo de regresión de pruebas aceleradas para el comportamiento de las lacas aplicadas sobre acero Mexinox. A continuación hacemos análisis para desarrollar el modelo de regresión correspondiente a las lacas aplicadas sobre aceros Hosum.

Modelo de Regresión para Lacas sobre Aceros Hosum

Primeramente presentamos un breve resumen de los tiempos a la falla

Summary of: LacasPA3NivelesH data

List of unique X values (or combinations)

Temp	min-time	max-time	#exact
1 167	104.0	172.0	10
2 175	45.0	74.0	10
3 182	27.6	38.5	7

Con la ayuda de Splida ajustamos seis distribuciones de probabilidad a los datos a la falla para cada nivel de esfuerzo, temperatura en este caso (ver Figura 56).

LacasPA3NivelesH data
Individual Probability Plots

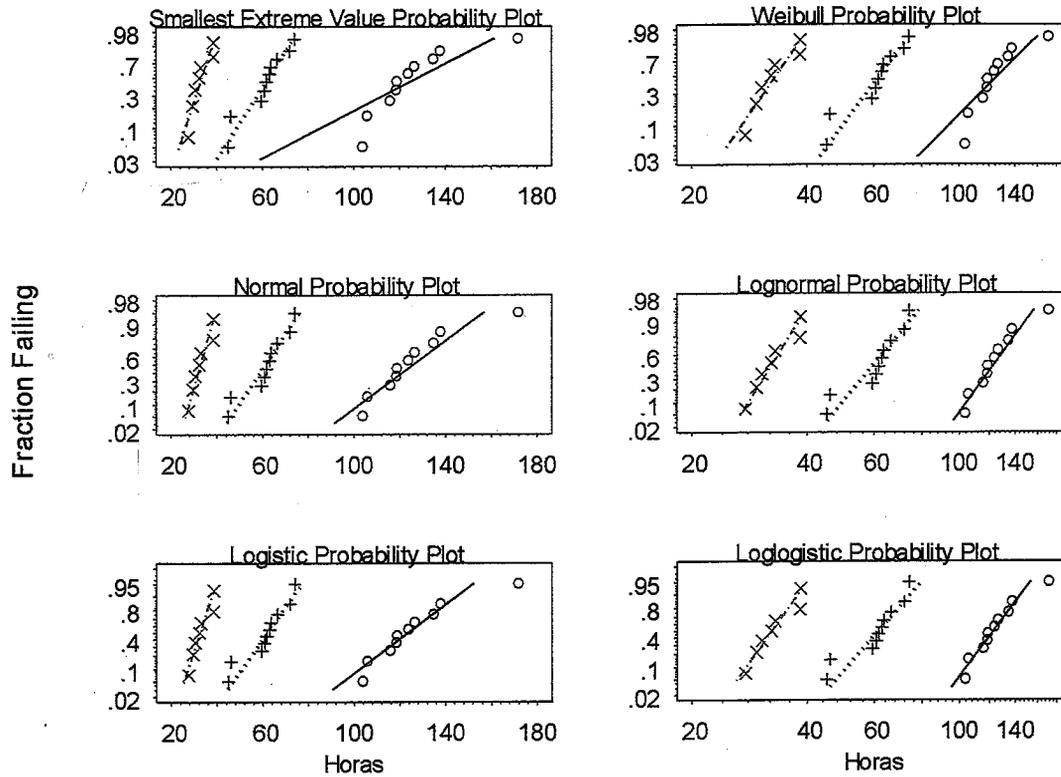


Fig. 56 Ajuste de distribuciones de probabilidad Lognormal Aceros Hosum

En las gráficas de la Figura 56 aparece que tanto la distribución Lognormal, como la Loglogística tienen buen ajuste. Seleccionamos la Lognormal por estar más familiarizados con ella. Ajustamos la distribución Lognormal a los tres conjuntos de datos sin restricción adicional. La siguiente salida de Splida nos presenta las estimaciones de Máxima verosimilitud de los parámetros de localización y de forma de las tres distribuciones y un valor de la Log-Verosimilitud total del modelo. En la Figura 57 se presentan las gráficas de distribución Lognormal ajustadas a los tres conjuntos de datos, sin restricción alguna.

LacasPA3NivelesH data

Maximum likelihood estimation results:/ Response units: Horas

Lognormal Distribution

Temp	Log likelihood	mu	se_mu	sigma	se_sigma
1 167Temp	-42.62	4.826	0.04353	0.1376	0.03078
2 175Temp	-36.70	4.102	0.04970	0.1572	0.03514
3 182Temp	-19.34	3.484	0.04446	0.1176	0.03144

Total log likelihood= -98.66

LacasPA3NivelesH data
 With Individual Lognormal Distribution ML Estimates
 Lognormal Probability Plot

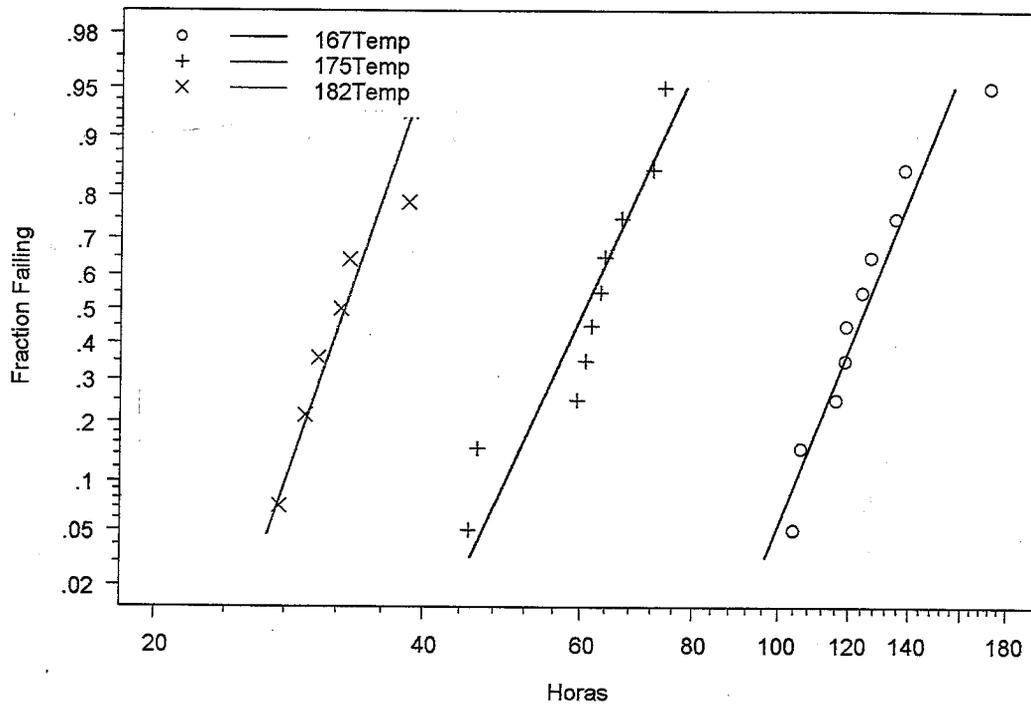


Fig. 57 Ajuste distribución de probabilidad Lognormal sin restricciones (Hosum)

Ahora igualamos los parámetros de forma de las tres distribuciones. La salida de Splida es la siguiente:

LacasPA3NivelesH data subset Estimable Subsets

Maximum likelihood estimation results:
 Lognormal Distribution, Response units: Horas
 Variable: Relationship (g) ; 1 Temp: class

S-PLUS dummy variable coding method used for Class variable(s):
 contr.treatment,contr.poly

Model formula: Location ~ Temp
 Log likelihood at maximum point: -99

	Parameter		Approx Conf. Interval	
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	4.8259	0.04444	4.7388	4.9130
Temp175Temp	-0.7241	0.06285	-0.8473	-0.6009
Temp182Temp	-1.3416	0.06926	-1.4774	-1.2059
sigma	0.1405	0.01913	0.1076	0.1835

LacasPA3NivelesH data subset Estimable Subsets Model MLE
 Tempclass, Dist:Lognormal
 Lognormal Probability Plot

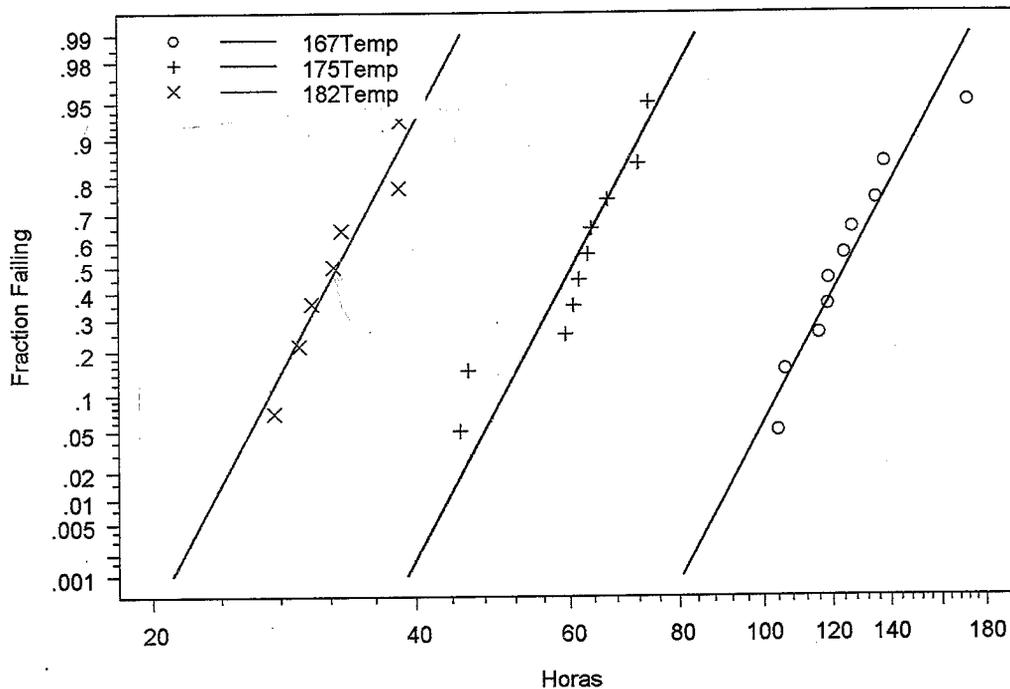


Fig. 58 Distribución LogNormal ajustada con parámetros de forma iguales.

Probamos la hipótesis nula de igualdad de parámetros de forma, o sea, igualdad de sigmas a través de la prueba de razones de verosimilitud. Calculamos el estadístico correspondiente:

$$2(99 - 98.66) = 0.68$$

Como veíamos anteriormente, este estadístico se distribuye como una Ji cuadrada con ν grados de libertad. Donde ν es igual a la diferencia de parámetros en ambos modelos = $(3*2) - (3+1) = 2$

Para estas condiciones, el p valor asociado es igual a 0.71177, por lo que dejamos de rechazar la hipótesis nula. Es decir, no hay información suficiente para considerar que los parámetros de forma no son iguales.

Posteriormente transformamos el esfuerzo, temperatura, a través del modelo de Arrhenius para buscar un modelo de regresión predictivo de forma lineal. Las razones por las que seleccionamos el modelo Arrhenius fueron descritas anteriormente. Las salidas de Splida se muestran a continuación.

LacasPA3NivelesH data Model MLE
 TempArrhenius, Dist:Lognormal
 Lognormal Probability Plot

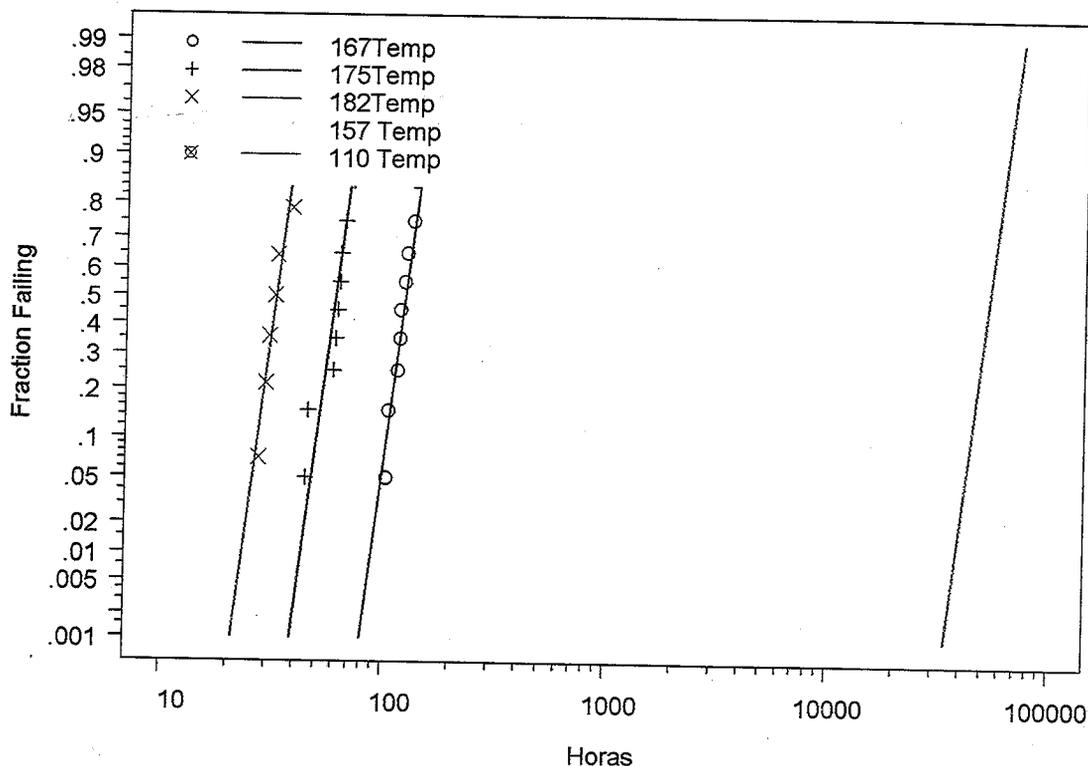


Fig. 59 Distribución LogNormal con transformación Arrhenius Aceros Hosum.

LacasPA3NivelesH data

Maximum likelihood estimation results:
 Response units: Horas / Lognormal Distribution
 Variable: Relationship (g) / 1 Temp: Arrhenius eV
 Model formula: Location ~ g(Temp)

Log likelihood at maximum point: -99

	Parameter		Approx Conf. Interval	
	MLE	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
(Intercept)	-35.8669	2.04382	-39.8727	-31.8611
g(Temp)	1.5434	0.07870	1.3892	1.6977
sigma	0.1405	0.01913	0.1076	0.1835

Probamos la hipótesis de linealidad del modelo comparando la razón de verosimilitudes de los dos modelos anteriores. El estadístico correspondiente es:

$2(99.0 - 99.0) = 0$ con $v = 4 - 3 = 1$ grado de libertad

Es obvio que si las Log Verosimilitudes coinciden exactamente, no rechazamos la hipótesis de linealidad del modelo, el p valor es igual a 1.

La predicción de cuantiles varios para las temperaturas de 157 y 110°C son las siguientes:

Using LacasPA3NivelesH data at **Temp 110°C**
Parametric ML Quantile Estimates
Pointwise Approximate 95% Confidence Intervals

Lognormal Distribution

p	Quanhat	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
0.001	34,413	11917	17,456	67,842
0.005	36,993	12754	18,821	72,708
0.010	38,313	13184	19,518	75,207
0.050	42,164	14449	21,541	82,534
0.100	44,373	15180	22,694	86,761
0.200	47,203	16125	24,166	92,204
0.300	49,356	16849	25,279	96,364
0.400	51,272	17497	26,266	100,084
0.500	53,131	18130	27,220	103,705
0.600	55,057	18789	28,205	107,472
0.700	57,195	19525	29,294	111,670
0.800	59,802	20429	30,616	116,814
0.900	63,617	21764	32,536	124,387
0.990	73,680	25354	37,535	144,630

Using LacasPA3NivelesH data at **Temp 157°C**
Parametric ML Quantile Estimates
Pointwise Approximate 95% Confidence Intervals

Lognormal Distribution

p	Quanhat	Std.Err.	95% Lower	95% Upper
0.001	208.17	21.408	170.17	254.66
0.005	223.78	21.823	184.85	270.91
0.010	231.77	22.063	192.32	279.31
0.050	255.06	22.917	213.88	304.18
0.100	268.43	23.529	226.05	318.74
0.200	285.55	24.467	241.40	337.76
0.300	298.57	25.305	252.87	352.52
0.400	310.16	26.146	262.92	365.88
0.500	321.40	27.049	272.53	379.04

0.600	333.05	28.076	282.33	392.89
0.700	345.99	29.324	293.03	408.51
0.800	361.76	30.997	305.83	427.91
0.900	384.84	33.733	324.09	456.97
0.990	445.71	42.430	369.84	537.13

LacasPA3NivelesH data
TempArrhenius , Dist:Lognormal

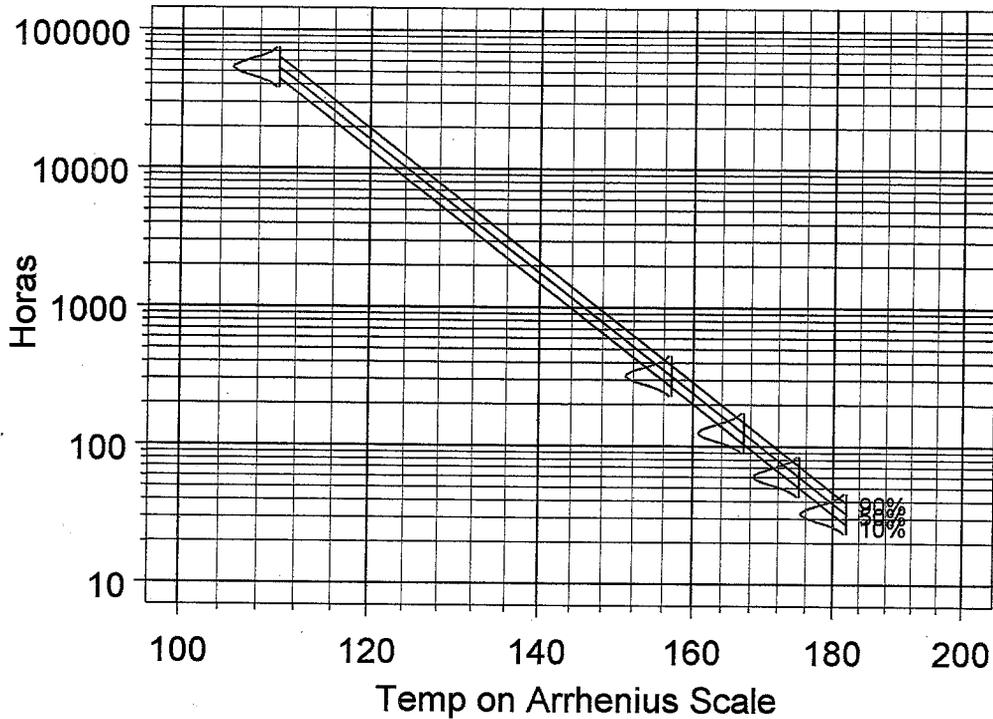


Fig. 60 Modelo LogNormal Arrhenius para piezas acero Hosum

La ecuación del modelo de predicción para la media es:

$$\ln \text{Tiempo en Horas} = -35.8669 + 1.5434 \text{ Temperatura en escala Arrhenius}$$

$$\text{Temperatura en escala Arrhenius} = 1/kT = 11,605/(273.16 + t^{\circ}\text{C})$$

En la Figura 61 se encuentra la gráfica de probabilidad lognormal de residuales con intervalos de confianza de 95%. En esta se muestra que es posible trazar una línea recta entre ambos límites. Por lo anterior concluimos que la distribución de probabilidad Lognormal ajusta apropiadamente los datos.

LacasPA3NivelesH data
 Residual Probability Plot with 95% Simultaneous Confidence Bands
 TempArrhenius, Dist:Lognormal
 Lognormal Probability Plot

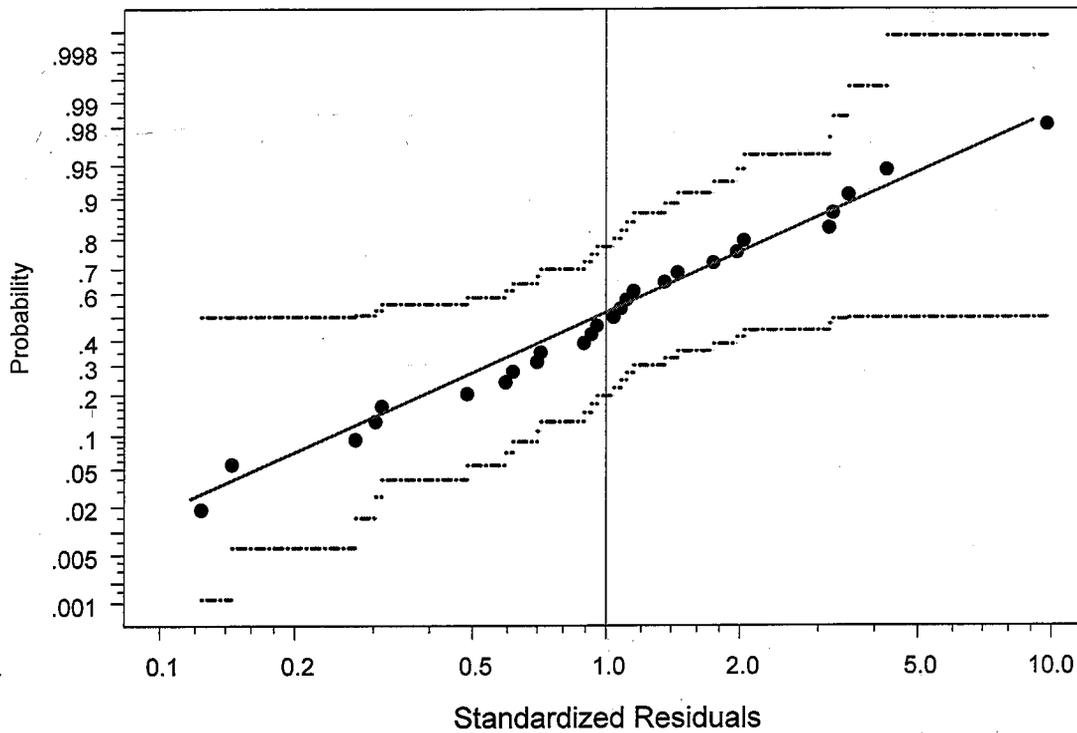


Fig. 61 Gráfica de probabilidad de residuales para el acero Hosum

Por lo tanto concluimos que el modelo de pruebas aceleradas para las piezas de acero Hosum también es apropiado.

Conclusiones y Recomendaciones

La temperatura de 110°C sólo se alcanzará en casos muy aislados cuando las cuatro hornillas superiores de la estufa están encendidas y de manera simultánea los dos quemadores del horno se encuentran encendidos. Este nivel de temperatura se alcanza en una zona en la parte superior de la puerta del horno y en la parte baja del frente de perillas. La pudimos observar sólo cuando el horno tenía cerca de un equivalente de diez años de uso y el empaque entre la puerta y el horno estaba gastado. Por lo tanto, 110°C los podemos considerar como un caso muy extremo.

Podemos observar, a partir de los dos modelos predictivos de los tiempos a la falla de la laca, que a 110°C el 1% de las fallas las encontraremos hasta a las 38 mil horas con un intervalo de 95% de Confianza de 19,518 a 75,207 horas, para el caso del acero Hosum. Para las lacas aplicadas sobre el acero Mexinox el 1% de las fallas se encontrarán a las 8,278 horas, con un intervalo de 95% de confianza entre las 4,863 y las 14,091 horas.

38 mil o 8,278 horas bajo las condiciones descritas serán muy difíciles de alcanzar. Si estimamos que el horno en México se utilizara una vez a la semana, por una hora. Tendrían que pasar 38 mil semanas en un caso o 9,387 semanas para que existieran 1% de las fallas. Esto equivaldría a 730 años en un caso y 159 años en el otro. Es decir, la laca está sobrada en sus tiempos a la falla.

Esto es congruente con lo observado en el campo y que mencionábamos al inicio de esta tesina. Esto es, que en el campo no ha sido reportada falla alguna por amarillamiento de la laca, aún cuando la laca que se aplicaba en el pasado reciente alcanzaba el triple o más de ΔE en la prueba E9C10 que la que se alcanza con la laca que se desarrolló en este estudio.

El modelo muestra que aún cuando la laca está sobrada para el uso en campo, la laca no cumple con los niveles de la prueba E9C10, que establece que debieran pasar 360 horas sin fallar a una temperatura de 157°C. Las predicciones de nuestro modelo establecen que a las 360 horas a 157°C las lacas fallarán en 80 % y 95% de los casos para los aceros Hosum y Mexinox respectivamente. Lo anterior nos indica que el protocolo E9C10 no es adecuado para las pruebas de estabilidad térmica del color de lacas con base de poliuretano.

Debo reconocer que en el desarrollo de este modelo hay elementos de incertidumbre que pueden afectar el modelo propuesto. Aún cuando hicimos predicciones basadas en intervalos de confianza, las estimaciones de los parámetros de los modelos tienen cierta dosis de incertidumbre. Por ejemplo, si por la incertidumbre se comete un error en la estimación de las pendientes de los modelos de regresión lineal, las estimaciones de las predicciones puede variar

considerablemente de las que obtuvimos de los modelos propuestos (Meeker y Escobar, 1998, p. 523). A esto hay que añadir que los tiempos a la falla están expresados en una escala logarítmica, por lo que una variación pequeña en la pendiente, trae como consecuencia una gran variación de los tiempos a la falla estimados. Sin embargo, los tiempos a la falla son tan grandes, que una variación respecto de ellos no traería consecuencias prácticas significativas.

Recomendaciones

Dado que se encontró que el control de los espesores de las aplicaciones de las lacas es crítico para el amarillamiento de las mismas, entonces se recomienda solicitar al proveedor que aplica las mismas, que este espesor se controle entre 0.6 a 1 mils. El ingeniero de Calidad de Proveedores deberá solicitar al proveedor tome las acciones correspondientes para el control de estos espesores.

Para mayor seguridad se sugiere también hacer auditorías periódicas a las lacas sometiendo por lo menos 15 piezas de cada acero laqueado a una temperatura de 182°C. Se deberán hacer al menos dos mediciones de cambio de color al día, una vez que alcancen o sobrepasen los 3.5 de ΔE , deberán sacarse de la prueba las piezas. Esto sucederá en un máximo de tres días. Posteriormente se deberá interpolar para obtener los tiempos a la falla correspondientes a un ΔE de 3.5; para después obtener la media de las fallas y efectuar una prueba de hipótesis unilateral. Para las lacas aplicadas en aceros Mexinox, si se prueba que la media observada es mayor o igual a 56.54 horas ($e^{4.035}$) entonces la laca debe ser aprobada. Sobre acero Hosum, la hipótesis debe ser si la media de los tiempos a la falla es igual o mayor a 32.83 horas ($e^{3.484}$). Si esta hipótesis no se puede rechazar, entonces se acepta la laca.

Bibliografía

Flores de Labardini, Teresita y Arcelia Ramirez de Delgado (2002), *Química Orgánica*, Ed. Esfinge, S.A. de C.V., Naucalpan, Edo. De México, México.

Meeker, William Q. y Luis A. Escobar (1998). *Statistical Methods for Reliability Data*. John Wiley and Sons, Inc. New York.

Minolta (1998). *Precise Color Communication. Color control from perception to instrumentation*, Minolta Co., Ltd., Japón.

Morrison, Robert T. y Robert N. Boyd (1990), *Química Orgánica*, Adison Wesley Iberoamericana, Wilmington, Delaware, EE.UU.

NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods,
<http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/aprsection4/apr412.htm>, 12-09-2003

Villa Diharce, Enrique (2002), *Apuntes de Confiabilidad Avanzada*, Especialidad en Ingeniería de la Calidad, Mabe-Cimat.

APÉNDICES

T
A

Informe No.	MLI01-4048
Fecha de calibración	18/Sep/2001
Fecha recomendada de calibración	18/Sep/2002
Orden de Servicio	622
	ICAL-01

* METROLOGÍA CERTIFICADA

INFORME DE CALIBRACION

MetroLab Internacional S.A. de C.V. Certifica que el instrumento ha sido calibrado y probado en precisión y exactitud, conforme a las especificaciones publicadas por el fabricante y de conformidad con las normas Internacionales mediante la utilización de patrones certificados con trazabilidad al CENAM

Método Utilizado

ASTM E-1164 , D-2244 , E1331
Comparación Directa

Patrones Utilizados

Placa Blanca Minolta Cerámicos de colores Neutros(Caracterización Interna MLI)
S/N. 16771009
Vigencia: 16/05/2002

Condiciones ambientales de calibración

Temperatura: 24 °C
Humedad: 50.0 % HR.

Estatus de Calibración

Documento: Cumple
NUM. de Trazabilidad: CNM-CMR-520-033/2001

DATOS DEL EQUIPO

CLIENTE: MABE TECNOLOGIA Y DESARROYO S.A. DE C.V.

MODELO: CM-508d

DESCRIPCIÓN: Espectrofotometro

No. de Serie: 22811024

MARCA: Minolta

No. de Id.: LP-ESP-01

DIRECCION: Queretaro, Queretaro Mexico

UBICACION: Laboratorio

Prueba Requerida: Caracterización de Escala Fotometría ,Longitud de Onda y Color.

Condiciones instrumentales :

Geometría Óptica	Esfera d/8"
Componente Especular	Incluido
Área de Visión	Grande
Ecuación de Color	CIEL*a*b*
Iluminante	D65
Observador	10°

Parámetros Espectrales de la Calibración

Intervalo fotométrico	0 a 100 %R
Intervalo de longitud de onda	400 a 700 nm
Velocidad de Barrido	Simultaneo
Resolución de L. de Onda	10 nm
Ancho de Banda	5 nm

Calibrado por

Ing. Oriana Reyes Hdz.

Revisado por

Ing. Jaime Saldaña

Método de Cálculo para la estimación y expresión de la Incertidumbre Expandida: Guía BIPM/ISO con un factor de cobertura K=2
El Informe de Calibración no debe ser reproducido, excepto en forma completa sin la aprobación por escrito del Laboratorio de Calibración
Este Informe cumple con las recomendaciones del documento SNC-02 Sección 10.2 Pg. 12

**Repetibilidad (% R)
Blanco de Ajuste**

360		490	0.0050	620	0.0060
370		500	-0.0010	630	0.0060
380		510	0.0030	640	0.0040
390		520	0.0080	650	0.0030
400	0.0570	530	0.0000	660	0.0030
410	0.0230	540	-0.0050	670	0.0070
420	0.0030	550	-0.0020	680	0.0090
430	-0.0050	560	0.0020	690	0.0080
440	-0.0050	570	0.0030	700	0.0010
450	0.0020	580	0.0010	710	
460	0.0100	590	-0.0030	720	
470	0.0120	600	-0.0060	730	
480	0.0110	610	0.0000	740	

ΔL^* 0.06004	Δa^* 0.00306	Δb^* 0.001590	ΔE 0.00003077
----------------------	----------------------	-----------------------	-----------------------

Tolerancia 0,03 ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE
**Longitud de Onda
Filtro de Oxido de Holmio**

540 nm	540 nm
--------	--------




Escala Fotométrica (% R)

400	-0.550	-0.100	-0.480	0.280	1.94493
410	-0.210	-0.030	-0.340	0.310	1.56394
420	-0.120	0.040	-0.200	0.330	1.64035
430	-0.180	0.110	-0.060	0.330	1.52568
440	-0.290	0.160	0.020	0.330	1.55610
450	-0.290	0.130	-0.030	0.320	1.53999
460	-0.230	0.090	-0.070	0.300	1.54983
470	-0.060	0.140	0.040	0.310	1.53913
480	0.110	0.190	0.150	0.340	1.55055
490	0.080	0.210	0.130	0.340	1.51999
500	0.030	0.210	0.100	0.320	1.52237
510	0.100	0.190	0.120	0.320	1.51947
520	0.160	0.180	0.160	0.320	1.51941
530	0.200	0.240	0.260	0.330	1.52294
540	0.190	0.310	0.350	0.340	1.52580
550	0.100	0.310	0.350	0.330	1.52885
560	0.030	0.300	0.330	0.280	1.60240
570	0.030	0.290	0.340	0.290	1.52409
580	0.070	0.300	0.360	0.310	1.53026
590	0.210	0.340	0.420	0.320	1.51800
600	0.320	0.370	0.450	0.340	1.52055
610	0.280	0.320	0.370	0.310	1.52808
620	0.220	0.290	0.310	0.270	1.53187
630	0.220	0.350	0.390	0.260	1.53247
640	0.230	0.430	0.490	0.290	1.52151
650	0.220	0.430	0.520	0.300	1.52042
660	0.200	0.400	0.490	0.280	1.51961
670	0.190	0.330	0.390	0.270	1.65947
680	0.210	0.290	0.320	0.250	1.60157
690	0.280	0.290	0.330	0.200	1.60005
700	0.440	0.380	0.510	0.230	1.55041
Desviación Std	0.071	0.242	0.210	0.302	

Tolerancia +/- 1% R

DL*	0.180	0.128	-0.196	0.172	0.23123
Da*	-0.010	0.025	0.072	0.020	0.23360
Db*	0.010	0.123	-0.042	0.326	0.24071
DE	0.1806	0.1790	0.2127	0.3694	0.23122

Tolerancia +/- 0,75 ΔL*, ΔB*, ΔB*






Test Method Specification

General Electric Company

Document No. **E9C10**

Issue No. **S4**

Orders and Correspondence Must
Specify Complete Material Number

Heat Aging Of Applied Organic Finishes

GE Test Method E9C10 governs the determination of the effect of heat aging of applied organic finishes.

APPARATUS:

Constant temperature electric oven

TEST SPECIMENS:

When testing organic finishing materials,

When testing applied organic finishes, make the test on two representative surfaces or test panels.

PROCEDURE:

Place one of the panels in the constant temperature oven heated to the specified temperature. Maintain this temperature for the specified time.

Remove the panel from the oven and allow to cool to room temperature.

Compare the finish to the finish of the second panel, which has been protected from exposure that might affect its color.

Examine the panel for color change either visually or instrumentally by GE Test Method E9F1, and test for change in flexibility by GE Test Method E9B1, for change in adhesion by GE Test Method E9B5 and for gloss change by GE Test Method E9F2.

REPORT:

The report shall include the purchase order number, the manufacturer's name, the designation of the material or finish tested and the effect of heat aging as requested by change in color, appearance, flexibility, adhesion and gloss. When the color change is determined instrumentally, the report should include the change in NBS units.

T
A

SPECIFICATION

NO.	F50LC101	PAGE	8	REV.	18
-----	----------	------	---	------	----

Title **APPLIED ORGANIC FINISHES**

AX. Thermal Shock	E9C3; 160°F to -40°F, 1 hour at each temp. per cycle, 2 min. max. transfer time between chambers, total of 10 cycles.	No visual change, no cracking, crazing or delamination as viewed at 10X magnification.
AY. Abrasion Resistance	E9B4E; RCA ABRASER, 275 gm. load, #7679 tape 40 cycles - abrasion resistant coating 20 cycles - decorative coatings.	No visual defects.
AZ. Flexibility	Form into a 1" diameter circle	No cracking, crazing, or delamination as viewed at 40X magnification
BA. Wash ability	E9B4D, Gardner Rub Test, 1000 cycles	No visible defects
BB. Heat Resistance	E9C10 at 450°F for 168 hours.	No loss of adhesion
BC. Elevated Temperature Color Stability	E9C10 @ 315°F, 360 hours	Δ E 3.5 Units, Maximum
17 BD. Grease Resistance	E9C6A, lard and Crisco (50/50 by volume) at 200°F for 200 hours	Softening of one pencil, maximum; No appreciable color or gloss change.
18 Salt Spray Resistance	E9C7A for 500 hours	Assembly - no visible red rust on appearance surfaces at 7 days (excluding scribe); 1/8" scribe creep, maximum; 0.1% through film corrosion, maximum at 500 hrs.
19 Grease Resistance	E9C8A, lard and Crisco (50/50 by volume) at 150°F for 720 hours.	Softening at 1 pencil, maximum; no appreciable color or gloss change.
18 Grease Resistance	E9C8A, lard and Crisco (50/50 by volume) at 200°F for 24 hours	Softening at 1 pencil, maximum; no appreciable color or gloss change.
19 BH Salt Spray Resistance	E9C7A for 504 hours	No blistering or through film corrosion; scribe creep 1/4" maximum.

Reporte de Investigación y Desarrollo

Final Avance No.

Para: Eduardo Peña
Puesto: Gerente corporativo de calidad

Fecha: 16/Mayo/02
Reporte No. ID-243/02

Asunto: Identificar el tipo de acero inoxidable que se utiliza en los frentes de perillas, faldones y puertas de horno.

Objetivo: Determinar si el acero que se ocupa en los dos proveedores Mexinox y Hosum es el mismo.

Conclusiones: De acuerdo a los análisis realizados en el microscopio electrónico de barrido se determino que ambos proveedores utilizan un acero inoxidable 304, de acuerdo a la especificación.

Observaciones:

CC:

Probado por: Angeles Calixto *Angela*

Revisado por: Angeles Calixto

Vo.Bo: Francisco Antón *F. Antón*

No. de Páginas: 2

Tabla de resultados

Composición química	Especificación Acero 304	Mexinox %W	Hosum %W
Si	0.75 %	0.68	0.82
Mn	2.0 %	1.39	1.10
Cr	18 - 20 %	18.86	18.75
Ni	8.0 - 10.5 %	8.29	8.40

Final



Prefinal



Para: Angeles Calixto
Área: Materiales I&D.

Fecha: 21/enero/02
Reporte No. ID007/02
(ID449 y 450/01)

Asunto: Desarrollo de una laca del proveedor Dupont y PPG (barniz transparente acrílico EHA 9086B).

Objetivo: Evaluar el desempeño de las lacas en molduras y frente de perillas de acuerdo a especificación F50LC101AC para ser utilizada en el proyecto proteo.

Resultados:

La laca mate de Dupont no pasa las pruebas de:

1. Adhesión.
2. Impacto.
3. Flexión.
4. Resistencia a las grasas.
5. Resistencia al limpiador.
6. Estabilidad a la alta temperatura.

La laca mate de PPG no pasa las pruebas de:

1. Resistencia a las grasas.
2. Resistencia al limpiador.
3. Estabilidad a la alta temperatura.

Observaciones: Se anexa tabla de resultados de pruebas.
No. de muestra interno: 181-182

CC:

Probado y reportado por:

Gabriela Rodríguez

Vo.Bo: Francisco Anton

No. de Páginas: 2

TABLA DE RESULTADOS

Prueba	Laca mate de PPG (#181)	Laca mate de Dupont (#182)	Especificación F50LC101AC
Dureza	PASA 6H	PASA 3H	2H
Adhesión	PASA 6H	NO PASA H	2H
Impacto	PASA	NO PASA (desprendimiento de laca)	No desprendimiento del recubrimiento
Flexión	PASA	NO PASA (desprendimiento de laca)	No desprendimiento del recubrimiento
Resistencia al calor o prueba de envejecimiento	PASA	PASA	No cambio apreciable en color y brillo. No pérdida de adhesión
Resistencia a las grasas	NO PASA La grasa deja una mancha perceptible	NO PASA La grasa deja una mancha	No decoloración, pérdida de dureza o adhesión
Resistencia al manchado	PASA Con mancha de: Jugo de limón, jugo de tomate, jugo de uva y leche	PASA Con mancha de: Jugo de limón, jugo de uva y leche Con jugo de tomate $\Delta E=1.22$ (ligeramente perceptible)	$\Delta E=1$ máx.
Resistencia al limpiador (2 hrs con easy off)	NO PASA Se presenta una mancha blanca crítica y/o se disuelve la laca	NO PASA Se presenta una mancha blanca crítica y/o se disuelve la laca	No manchas
Resistencia al vapor	PASA	NO PASA La laca presenta ampollamiento y cambia a color blanco	5% ampollamiento máx. dureza: 2 lápices después de 24 hrs. No cambio apreciable en color y brillo
Estabilidad del color a temperatura elevada (15 días a 157°C)	NO PASA $\Delta E = X.XXX$	NO PASA $\Delta E = 9.5$	$\Delta E = 3.5$ máx.

Para: Angeles Calixto
Área: Materiales I&D.

Fecha: 18/febrero/02
Reporte No. ID084/02

Asunto: Evaluar la laca de Dupont.

Objetivo: Determinar si la laca de Dupont con un componente pasa las pruebas para ser usada en el proyecto Proteo de acuerdo a la especificación F50LC101AC.

Resultados:

La laca de Dupont de un solo componente no pasa la pruebas de:

1. *Resistencia al vapor*
2. *Resistencia a la alta temperatura* (se presenta un $\Delta E > 3.5$ a los 15 días de prueba, desde una parte de frente de perillas con $\Delta E = 3.95$ hasta un $\Delta E = 6.55$ de una parte de moldura).

Observaciones: Se anexa tabla de resultados de pruebas.
No. de muestra interno: 227

CC:

Probado y reportado por:

Gabriela Rodríguez

Vo.Bo: Francisco Anton

No. de Páginas: 2

TABLAS DE RESULTADOS

Prueba	Aluminio Lorin	Especificación F50LC101AC
Dureza	PASA 6H	2H
Adhesión	PASA 5H	2H
Impacto	PASA	No desprendimiento del recubrimiento
Flexión	PASA	No desprendimiento del recubrimiento
Retención del color	PASA	No cambio apreciable en color y brillo
Resistencia al calor o prueba de envejecimiento	PASA	No cambio apreciable en color y brillo. No pérdida de adhesión
Resistencia a las grasas	PASA	No decoloración, pérdida de dureza o adhesión
Resistencia al manchado	PASA Con mancha de: Jugo de limón, jugo de tomate, jugo de uva y leche $\Delta E < 1$	$\Delta E = 1$ máx.
Resistencia al limpiador (2 hrs con easy off)	PASA	No presencia de manchas
Resistencia al vapor	NO PASA La laca se vuelve color blanco (vapor se mete entre la laca y el acero)	5% ampollamiento máx. dureza: 2 lápices después de 24 hrs. No cambio apreciable en color y brillo
Estabilidad del color a temperatura elevada (15 días a 157°C)	NO PASA A los 15 días: $\Delta E = > 3.5$ (piezas con DE=3.95 a 6.55)	$\Delta E = 3.5$ máx.

Para: Angeles Calixto
Área: Materiales I&D

Fecha: 08/abril/02
Reporte No. ID155/02

Asunto: Evaluación de la laca del proveedor Dupont de un componentes para el proyecto Proteo.

Objetivo: Determinar si la laca de un componente, con diferentes antioxidantes y en diferentes concentraciones, cumple con las especificación GEA F50LC101AC.

Muestras:

- 1) 0.05% de antioxidante en polvo sobre sólidos totales.
- 2) 0.10% de antioxidante en polvo sobre sólidos totales.
- 3) 0.05% de antioxidante líquido sobre sólidos totales.
- 4) 0.10% de antioxidante líquido sobre sólidos totales.

Resultados:

La laca de Dupont no pasa las pruebas de:

- ⌘ Dureza
- ⌘ Adhesión
- ⌘ Impacto
- ⌘ Flexibilidad
- ⌘ Resistencia al vapor
- ⌘ Resistencia a las grasas
- ⌘ Resistencia al limpiador
- ⌘ Resistencia a la alta temperatura (sólo pasa la formulación #1)

Observaciones: Se anexa tabla de resultados.

No. de muestra interno: 258-2, 258-2, 258-3 Y 258-4.

CC:

Probado y reportado por:

Gabriela Rodríguez

Vo.Bo: Francisco Anton

No. de Páginas: 2

TABLA DE RESULTADOS FINAL

PRUEBA	ESPECIFICACION	Resultados	Resultados	Resultados	Resultados
--------	----------------	------------	------------	------------	------------

Reporte de Investigación y Desarrollo

	F50LC101AC	Laca #1	Laca #2	Laca #3	Laca #4
Dureza	2H mín	NO PASA H	NO PASA H	NO PASA <F	NO PASA H
Adhesión	2H mín	NO PASA	NO PASA	NO PASA	NO PASA
Espesor		1 mil	1mil	2 mils	1 mil
Flexión	Por mandril cónico	NO PASA	NO PASA	NO PASA	NO PASA
Impacto	A 60 lbs	NO PASA	NO PASA	NO PASA	NO PASA
Resistencia al vapor	95% Del área no debe presentar ampollas; no debe presentar cambio de color y brillo ni desprendimiento de pintura	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca
Resistencia al envejecimiento	7 días a 71°C No debe presentar cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo
Color de retención	No debe presentar cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo
Resistencia a las grasas	Acido Oleico/aceite de semilla de algodón a 49°C por 24 hrs. No debe presentar decoloración. Con mezcla manteca de cerdo: crisco (50:50) a 93°C durante 9 días.	NO PASA Con aceite de algodón: mancha brillante Con manteca y aceite crisco: levanta la laca.	NO PASA Con aceite de algodón: mancha brillante Con manteca y aceite crisco: levanta la laca.	NO PASA Con aceite de algodón: mancha brillante Con manteca y aceite crisco: levanta la laca.	NO PASA Con aceite de algodón: mancha brillante Con manteca y aceite crisco: levanta la laca.
Resistencia al Limpiador	A 80°F y 80% humedad por 2 horas con Easy Off	NO PASA Mancha blanca	NO PASA Mancha blanca	NO PASA Mancha blanca	NO PASA Mancha blanca
Resistencia al manchado	$\Delta E=1$ máx Jugo de tomate, limón, uva y leche	PASA Tomate: $\Delta E=1.73$ (mancha ligeramente perceptible) Limón: $\Delta E=0.72$ Leche: $\Delta E=0.81$ Uva: $\Delta E=0.52$	PASA Tomate: $\Delta E=0.91$ Limón: $\Delta E=0.30$ Leche: $\Delta E=0.35$ Uva: $\Delta E=0.70$	NO PASA con jugo de tomate Tomate: $\Delta E=2.87$ Limón: $\Delta E=0.28$ Leche: $\Delta E=0.28$ Uva: $\Delta E=0.27$	PASA Tomate: $\Delta E=1.40$ (mancha ligeramente perceptible) Limón: $\Delta E=0.87$ Leche: $\Delta E=0.60$ Uva: $\Delta E=0.49$
Resistencia a la alta temperatura	E9C10 a 157°C a 360 horas $\Delta E=3.5$ máx.	PASA Frente perillas: DE= 3.27 Marco puerta: DE= 3.34	NO PASA Frente perillas: DE= 9.23 Marco puerta: DE= 8.60	NO PASA Frente perillas: DE= 6.09 Marco puerta: DE= 4.85	NO PASA Frente perillas: DE= 10.05 Marco puerta: DE= 12.08

Para: Angeles Calixto
Área: Materiales I&D

Fecha: 29/abril/02
Reporte No. ID186/02

Asunto: Evaluación de la laca del proveedor PPG para el proyecto Proteo Platinum.

Objetivo: Determinar si la laca de dos componentes de PPG cumple con las especificación GEA F50LC101AC.

Resultados:

La laca de PPG de dos componentes no pasa las pruebas de:

- ⌘ Dureza
- ⌘ Adhesión
- ⌘ Impacto
- ⌘ Color de retención
- ⌘ Resistencia a las grasas
- ⌘ Resistencia al limpiador
- ⌘ Resistencia al manchado
- ⌘ Resistencia a la alta temperatura

Observaciones: Se anexa tabla de resultados.

No. de muestra interno: 270

CC:

Probado y reportado por:

Gabriela Rodríguez

Vo.Bo: Francisco Anton

No. de Páginas: 2

TABLA DE RESULTADOS FINAL

PRUEBA	Resultado laca PPG de dos componentes	De acuerdo a especificación F50LC101AC	ESPECIFICACION F50LC101AC
Dureza	<F	NO PASA	2H mín
Adhesión	<F	NO PASA	2H mín
Espesor	1.6 mils		
Impacto	La laca se desprende	NO PASA	A 60 lbs
Resistencia al vapor	La laca presenta una mala aplicación (marca de dedos) por lo que el vapor hace que se presente un poco de ampollamiento		95% Del área no debe presentar ampollas, no debe presentar cambio de color y brillo ni desprendimiento de pintura
Resistencia al envejecimiento	No presenta cambio de color y brillo	PASA	7 días a 71°C No debe presentar cambio de color y brillo
Color de retención	Presenta ligero cambio de color y brillo	NO PASA	No debe presentar cambio de color y brillo
Resistencia a las grasas	Con aceite de algodón: mancha brillante y levantamiento de la laca Con manteca y aceite crisco: mancha amarilla y levantamiento de la laca.	NO PASA	Acido Oleico/aceite de semilla de algodón a 49°C por 24 hrs. No debe presentar decoloración. Con mezcla manteca de cerdo: crisco (50:50) a 93°C durante 9 días.
Resistencia al Limpiador	Mancha blanca en el frente de perillas, en el marco de la puerta: mancha blanca y ampollamiento y desprendimiento de la laca	NO PASA	A 80°F y 80% humedad por 2 horas con Easy Off
Resistencia al manchado	NO PASA Tomate: $\Delta E = 1.89$ Limón: $\Delta E < 1$ Leche: $\Delta E < 1$ Uva: $\Delta E < 1$	NO PASA Con jugo de tomate	$\Delta E = 1$ máx Jugo de tomate, limón, uva y leche
Resistencia a la alta temperatura	A las 216 hrs: NO PASA Frente perillas: DE= 7.10 Marco puerta: DE= 6.50	NO PASA	E9C10 a 157°C a 360 horas $\Delta E = 3.5$ máx.

Para: Angeles Calixto
Área: Materiales I&D

Fecha: 15/mayo/02
Reporte No. ID211/02

Asunto: Evaluación de la laca del proveedor Dupont de un componente para el proyecto Proteo Platinum.

Objetivo: Determinar si la laca de un componente de Dupont con diferente concentración de antioxidantes, cumple con las especificación GEA F50LC101AC.

Muestras:

- 5) 0.025% de antioxidante.
- 6) 0.075% de antioxidante.

Resultados:

La laca de Dupont no pasa las pruebas de:

- ⌘ Adhesión
- ⌘ Resistencia al vapor: Se presenta ampollamiento de la laca y levantamiento de la misma en el caso de los frentes de perillas.
- ⌘ Resistencia a las grasas: En el caso de la mezcla: manteca de cerdo/aceite crisco se presenta levantamiento de la laca.
- ⌘ Resistencia al limpiador (easy off): Se presenta desprendimiento de la laca.
- ⌘ Resistencia a la alta temperatura (157°C): Se presenta un $\Delta E < 3.5$ en el caso de los frentes de perillas.

Observaciones: Se anexa tabla de resultados.
No. de muestra interno: 280-1 y 280-2.

CC:

Probado y reportado por:

Gabriela Rodríguez

Vo.Bo: Francisco Antón

No. de Páginas: 2

Reporte de Investigación y Desarrollo

PRUEBA	ESPECIFICACION F50LC101AC	Resultados Laca #1 (0.025% antioxidante)	Resultados Laca #2 (0.075% antioxidante)
Dureza	2H mín	NO PASA H (se nota una mala aplicación de la laca)	NO PASA 2H
Adhesión	2H mín	NO PASA F	NO PASA H
Espesor		0.6 mils	0.6 mils
Impacto	A 60 lbs	PASA	PASA
Resistencia al vapor	95% Del área no debe presentar ampollas, no debe presentar cambio de color y brillo ni desprendimiento de pintura	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca (en el caso del frente de perillas, se presenta desprendimiento de la laca)	NO PASA Se presenta ampollamiento de la laca (en el caso del frente de perillas, se presenta desprendimiento de la laca)
Resistencia al envejecimiento	7 días a 71°C No debe presentar cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo
Color de retención	No debe presentar cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo	PASA No presenta cambio de color y brillo
Resistencia a las grasas	Acido Oleico/aceite de semilla de algodón a 49°C por 24 hrs. No debe presentar decoloración. Con mezcla manteca de cerdo: crisco (50:50) a 93°C durante 9 días.	PASA Con aceite de algodón/ác. Oleico NO PASA Con manteca y aceite crisco: levantamiento de la laca.	PASA Con aceite de algodón/ác. Oleico NO PASA Con manteca y aceite crisco: levantamiento de la laca.
Resistencia al Limpiador	A 80°F y 80% humedad por 2 horas con Easy Off	NO PASA Se presenta desprendimiento de la laca	NO PASA Se presenta desprendimiento de la laca
Resistencia al manchado	$\Delta E=1$ máx Jugo de tomate, limón, uva y leche	PASA Tomate: $\Delta E = 0.54$ Limón: $\Delta E = 0.22$ Leche: $\Delta E = 0.74$ Uva: $\Delta E = 0.62$	PASA Tomate: $\Delta E = 0.54$ Limón: $\Delta E = 0.52$ Leche: $\Delta E = 0.60$ Uva: $\Delta E = 0.25$
Resistencia a la alta temperatura	E9C10 a 157°C a 360 horas $\Delta E = 3.5$ máx.	NO PASA Frente perillas: DE= 4.4 PASA Moldura: DE= 3.4	NO PASA Frente perillas: DE= 5.2 PASA Moldura: DE= 2.97

Nota: de cada laca se evaluaron muestras del frente de perillas y molduras.