

300618

7A



UNIVERSIDAD LA SALLE <sup>2y</sup>

ESCUELA DE QUIMICA  
INCORPORADA A LA U.N.A.M.

PRETRATAMIENTO DE SUPERFICIES  
METALICAS Y ACABADO POR  
ELECTRODEPOSITACION

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
MONICA QUEZADA BONILLA

Director de Tesis: Q. Agustín Rangel V.

MEXICO, D. F.

FALLA DE ORIGEN

1989



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

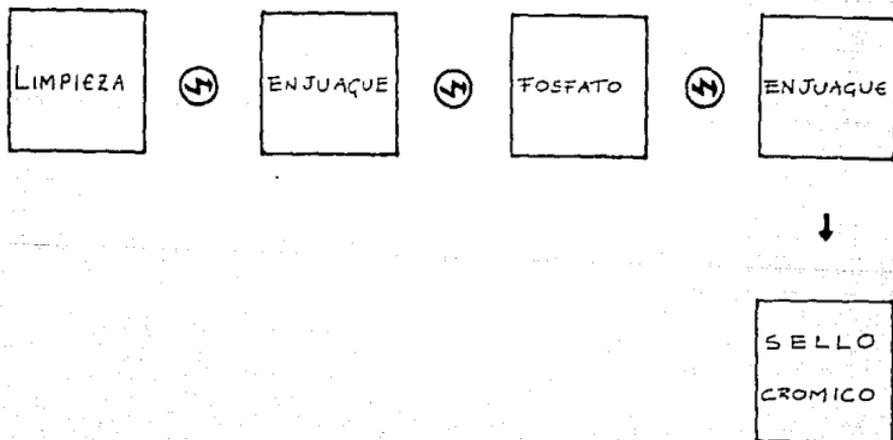
# I N D I C E

	PAGINA
	<b>OBJETIVO</b>
I	INTRODUCCION 1
II	BASES TEORICAS 5
2.1	LIMPIEZA 5
2.1.1	METODOS DE LIMPIEZA 17
2.1.2	CLASIFICACION DE LOS LIMPIADORES 26
2.2	POSFATIZADO 40
2.3	ELECTRODEPOSITACION 82
2.3.1	INTRODUCCION 82
2.3.2	FUNDAMENTOS 86
2.3.3	EQUIPO Y OPERACION DEL SISTEMA CATODICO 102
III	PARTE EXPERIMENTAL 131
IV	CONCLUSIONES 142
V	BIBLIOGRAFIA 145

## OBJETIVO

Recientemente la electrodeposición catódica de pintura ha asumido una mayor importancia comercial, a comparación de la electrodeposición anódica y los procesos convencionales de aplicación de pintura, en las áreas industrial, automotriz y de línea blanca. Se espera que este método continúe ganando aceptación, especialmente en aquellas áreas en las cuales se requieren altos niveles de resistencia contra la corrosión.

Es importante recalcar aquí, que si una superficie ha sido deficientemente preparada, mediante los procesos de :



El empleo de acabados de máxima calidad no compensará esta falla, pues la duración del acabado y la protección de la superficie se verán afectados definitivamente.

La tecnología sobre electrodeposición catódica es relativamente reciente en México, de ahí que el objetivo de esta tesis sea el de reunir información que se encuentra dispersa, sobre el pretratamiento y electrodeposición catódica de pintura en superficies metálicas.

Este trabajo comprende recopilaciones bibliográficas de libros, artículos de revistas especializadas, así como una parte experimental. Se pretende dar los principios generales, de donde se puedan derivar algunas soluciones prácticas a cuestiones que sucedan en las áreas de decapado, fosfatizado y electrodeposición.

## C A P I T U L O I

### I N T R O D U C C I O N

La influencia que han tenido los metales en el progreso de la humanidad ha sido decisiva, pero al no poder utilizarse en su estado natural, debe someterse a un proceso para su aprovechamiento.

Principalmente por la acción de los agentes de la naturaleza, y algunas veces en colaboración con otros elementos como temperatura, y activación microbiana, tienden a volver a una forma más estable, casi como se les encuentra en la naturaleza, y a este proceso se le conoce como corrosión. La destrucción de los metales por corrosión toma muchas formas dependiendo de la naturaleza del metal. Las fallas por corrosión pueden ser localizadas en forma de poros, corrosión celular, grietas y hendiduras. En el caso particular del hierro y el acero, la corrosión está influenciada no solo por fenómenos químicos y electroquímicos, sino también por los esfuerzos mecánicos a las que está sometido el metal.

Al hacer un estudio económico de los sistemas de protección de superficies, se ha demostrado que el tratamiento previo de las mismas, sobre todo en el caso de superficies metálicas, absorbe aproximadamente el 50% de costo total del proceso; contrastado con el costo del acabado, haciéndose notar que una preparación deficiente de la superficie no puede ser compensada por el uso de acabados, de máxima calidad

Este costo aparentemente alto del tratamiento de la superficie, es generalmente aceptado ya que se ha demostrado que con esto se obtiene una mayor duración del acabado y una mejor protección de la superficie.

Tenemos que el hombre a través de la historia ha usado pintura, primero para decorar sus posesiones únicamente y después para protegerlas. El proceso de pintar una superficie con el fin de protegerla y/o decorarla no se inicia propiamente con la aplicación de la pintura sino mediante una serie de operaciones destinadas a acondicionar y preparar dicha superficie para recibir las capas sucesivas de bases y acabado.

En cualquier proceso de pintura, la calidad final y la eficiencia del sistema dependen del cuidado que se tenga en la limpieza y pretratamiento de la superficie metálica. Se ha comprobado que aún un metal engrasado puede ser electropintado

satisfactoriamente, pero que las propiedades anticorrosivas del metal pintado quedan afectadas seriamente si la superficie metálica no ha sido bien limpiada antes de la aplicación de la pintura.

Los distintos tipos de preparación superficial que se le dan a los metales antes de pintar se basan en obtener una superficie limpia y en producir algún grado de atracción mecánica por rugosidad de la superficie (tratamiento químico).

La limpieza comprende exclusivamente la eliminación de sustancias extrañas de la superficie del sustrato, tales como escamas del mismo metal, grasa, suciedad, aceites, sales residuales de los procesos de acondicionamiento, humedad, óxidos, etc.

Los tratamientos químicos se emplean para producir películas porosas ligadas al metal y producir una unión satisfactoria a la película de pintura. Este tratamiento actúa como inhibidor de la corrosión, y ejemplo típico son los tratamientos de fosfatado para las superficies de acero y zinc. El principal objetivo del tratamiento de fosfatado es la formación de una película estable, no reactiva, combinada químicamente con el metal base, la cual no solamente retarda la corrosión sino que mejora notablemente la adherencia de la

pintura y en la mayoría de los casos aumenta su flexibilidad, resistencia al impacto, etc.

Acercas de la electrodeposición de recubrimientos se puede decir que ha recibido mucha atención en los últimos años, pero que con anterioridad los trabajos más relevantes fueron realizados por Crosse y Blackwell (1936) al recubrir con cera el interior de latas para bebidas empleando una composición de cera, con un poder de penetración y unas características adecuadas para obtener un recubrimiento homogéneo.

Unas de las primeras aplicaciones comerciales de la electrodeposición de recubrimientos en una línea de ensamble fue en Inglaterra en 1962 en Pressed Steel Co., recubrían pequeñas piezas, para 1965 recubrían el interior y exterior de tanques de gasolina de automóviles, a un promedio de 75 tanques por hora.

Actualmente su uso es más difundido y se emplea para recubrir desde pequeñas partes hasta carrocerías de vehículos, pues el recubrimiento penetra hasta lugares que por su posición son difíciles de alcanzar y recubrir por los métodos tradicionales. Aunado a esto tenemos que se aprovecha el material casi en su totalidad y otras ventajas que más adelante se tratarán en el capítulo correspondiente.

## C A P I T U L O   I I

### B A S E S   T E O R I C A S

#### 2.1) LIMPIEZA

Llamamos limpieza a la remoción de partículas indeseables, y éstas las podemos clasificar en tres grupos principales:

- a) Las capas de herrumbre de forja, de orin y de sales solidificadas, presentes en la superficie del metal en forma de capas tenaces adherentes.
- b) Las películas de aceite, de grasa y de lubricantes.
- c) Las impurezas "mecánicas" como los residuos de muelas, virutas metálicas, polvo.

Hay otro tipo de impurezas como son la calamina y óxido, pero que no están recubiertas de películas de aceite, grasa, o lubricantes y pertenecen al dominio del decapado.

Para la limpieza del metal, hay grados de la misma, y aunque se considera la limpieza como esencial en cada operación de fabricación de metal, ensamblaje y acabado, la operación subsecuente a la limpieza determinará el grado de ésta. Por ejemplo, partes que serán electropintadas necesitan estar excepcionalmente limpias, y aquellas que se tratarán con aceite y se almacenarán no necesitan una limpieza tan rigurosa. Nosostros consideraremos de ahora en adelante que la operación subsecuente a la limpieza, será el fosfatizado.

Una prueba fácil y común en líneas de producción para determinar si una pieza está limpia es la existencia o ausencia de rompimiento de cortina de agua.

Si la pieza presenta rompimiento o no uniformidad de la película de agua al ser enjuagada quiere decir que la pieza está sucia, lo contrario determina su limpieza.

Una vez que se determina el grado de limpieza que debe tener una superficie metálica se escoge el limpiador apropiado.

Un detergente puede trabajar en base a una o varias reacciones químicas para remover residuos indeseables del metal, entre estas reacciones tenemos:

- **Solvencia.**- Por medio de ésta, se disuelven aceites vegetales y minerales.
  
- **Saponificación.**- Por esta reacción los aceites y grasas vegetales y animales a través de álcalis se convierten en jabones solubles en agua.
  
- **Humectación.**- Por esta propiedad se reduce la tensión superficial de los residuos dejando que los productos de limpieza trabajen.
  
- **Emulsificación.**- Es la suspensión de partículas de aceite en solución para que se pueda enjuagar fácilmente.
  
- **Defloculación.**- Es la atracción de partículas sólidas del metal a la solución para suspenderse en ella y ser desechadas.

La selección de un producto de limpieza específico requerirá de un conocimiento a fondo del proceso y de lo que se espera del producto a escoger.

En las instalaciones de limpieza se dará preferencia a los detergentes acuosos. La acción detergente del agua es conocida

desde tiempo inmemorial. EL estado líquido del agua le permite penetrar en las desigualdades de la superficie a limpiar, atacando las impurezas. Pero el agua no permite eliminar todos los tipos de suciedad.

En los primeros ensayos realizados para mejorar el poder limpiador del agua se le adicionaron álcalis o jabón y en ciertos casos ambos elementos simultáneamente. Si se compara esta manera de proceder con los efectos obtenidos hoy en día con los detergentes industriales modernos se puede juzgar cuán mediocres debieron ser los resultados obtenidos en tiempos pasados. Son las investigaciones sistemáticas realizadas en este campo las que han conducido poco a poco al estado alcanzado actualmente por la técnica.

Los detergentes industriales a cuya utilización nos hemos habituado en nuestros días están constituidos químicamente por una serie de productos básicos de origen mineral. Se trata sobre todo de combinaciones, de reacción más o menos alcalina, del sodio (Por ejemplo, el hidróxido, los silicatos, los fosfatos y los carbonatos).

La sosa cáustica produce la mayor alcalinidad y proporciona a la solución mayor conductividad. Es efectiva para eliminar aceites animales y vegetales, los cuales convierten en jabones,

pero es relativamente un pobre emulsificante para aceites minerales. Se debe ser cauteloso en su uso pues sus soluciones atacan vigorosamente a los metales sensibles, tales como : aluminio, zinc, estaño y latón.

Los fosfatos se encuentran como ortofosfatos, pirofosfatos, metafosfatos, tripolifosfatos. Todos suavizan el agua dura, algunos más que otros. Todos tienden a emulsificar los aceites y a dispersar la suciedad sólida, y tienen la conveniencia que se enjuagan fácilmente, aunque forman residuos insolubles si se dejan secar sus soluciones durante la transferencia de las piezas. No contribuyen apreciablemente a la conductividad eléctrica de las soluciones. Los silicatos son excelentes emulsificadores de aceites y dispersan las suciedades sólidas, tienen una valiosa acción ablandadora del agua y contribuyen sustancialmente a la conductividad eléctrica de las soluciones de los desengrases. Los más importantes son : metasilicato y ortosilicato, ambos sensibles contra el ataque de las soluciones alcalinas, bloqueando la oxidación de la superficie.

De los carbonatos los más importantes son el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio. EL carbonato de sodio produce soluciones de alta alcalinidad y contribuye en forma importante a la conductividad eléctrica de los desengrases. Solo produce una regular acción emulsificadora y dispersante, pero aumentan la

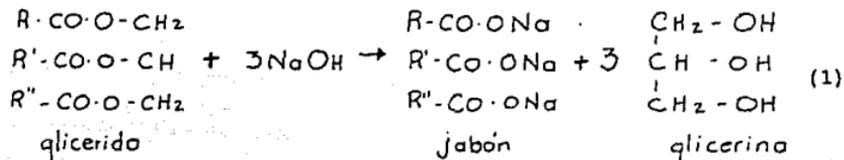
acción de otras sales alcalinas en algunos casos. Tiene una pobre acción ablandadora del agua, sus soluciones se enjuagan muy fácilmente. El bicarbonato de sodio no es de uso muy frecuente pues tiene pobres propiedades detergentes y no tiene propiedades ablandadoras del agua.

Las mezclas de estas sustancias constituyen la base de los detergentes industriales, a los que se añaden, con miras a la obtención de efectos especiales (poder humectante, emulsividad, supresión de espuma) determinados aditivos particulares que con mucha frecuencia son de naturaleza orgánica.

En las soluciones acuosas, los átomos de sodio (cationes) cargados positivamente (dispuestos regularmente en estado cristalino) y los radicales de combinación cargados negativamente adquieren una relativa libertad al quedar separados en el espacio por un dieléctrico que aminora las fuerzas de atracción eléctrica y por consiguiente son móviles y utilizables. Las partículas negativas (aniones) tienden a juntarse con partículas de las impurezas superficiales de los metales, haciéndolas más y más negativas hasta provocar su repulsión de la superficie metálica, que también tiene carga negativa. Este proceso es físico aún cuando durante el desengrase o lavado se produzcan otros fenómenos puramente químicos como descomposiciones, entre otras la saponificación

de aceites y grasas.

Una saponificación es la descomposición de grasas y aceites en sus componentes principales, los ácidos grasos y la glicerina; una adición de álcalis transforma entonces los ácidos grasos en jabón, o lo que es lo mismo en sal sódica soluble en agua.



Pero no es únicamente la acción saponificante de las combinaciones sódicas la que puede considerarse como favorable en el proceso de limpieza. También concurre el hecho de que los fosfatos y silicatos sódicos pueden presentarse en forma de iones gigantesco que, en relación con los iones de dimensión normal, ofrecen la ventaja de mantener en suspensión en el detergente las impurezas desprendidas, por lo general insolubles en el agua pura y ello en forma finamente dividida (coloidal) que evita una redeposición sobre la superficie metálica que acaba de ser desengrasada. Por efecto de estos iones gigantesco la solución deterdorsiva permanece bastante homogénea.

Ya se ha señalado anteriormente que los detergentes contienen también aditivos especiales de naturaleza orgánica.

Estas sustancias de acción superficial actúan en calidad de humectantes, agentes espumantes o antiespumantes, emulsionantes o detergentes. Un grupo particularmente interesante de estas sustancias son los tensoactivos o productos tensoactivos de superficie, y son aquellos que tienen la cualidad de modificar la tensión superficial de los líquidos en los cuales se disuelven y como consecuencia, la tensión interfacial entre el disolvente del tensoactivo y las materias insolubles en él.

El caso más frecuente es el de la modificación de la tensión superficial del agua y la interfacial entre el agua y las grasas, ceras, partículas sólidas suspendibles, superficies sólidas, etc., ya que es precisamente el agua el solvente más abundante y los procesos húmedos más frecuentes.

La modificación que los productos tensoactivos efectúan en la tensión superficial e interfacial, es la causa que produce los fenómenos de humectación, emulsificación, suspensión y detergencia.

En forma general se puede decir que los compuestos tensoactivos tienen en su molécula una sección hidrofílica, con afinidad y solubilidad en agua y una parte lipofílica o hidrofóbica, con afinidad y solubilidad en las grasas y otros líquidos insolubles en agua o simplemente con repelencia al agua e insolubilidad en ella. Estos componentes de la molécula del tensoactivo,

establecen una orientación específica de la misma en la interfase del agua y cualquier otro material. La parte hidrofílica se orienta hacia la fase acuosa y la lipofílica o hidrofóbica se orienta hacia la fase no soluble en ella. Ambas partes de la molécula ejercen fuerzas sobre la interfase y la resultante de las mismas establece el fenómeno final que puede ser:

**HUMECTACION.-** Es el esparcimiento del agua sobre la superficie sólida.

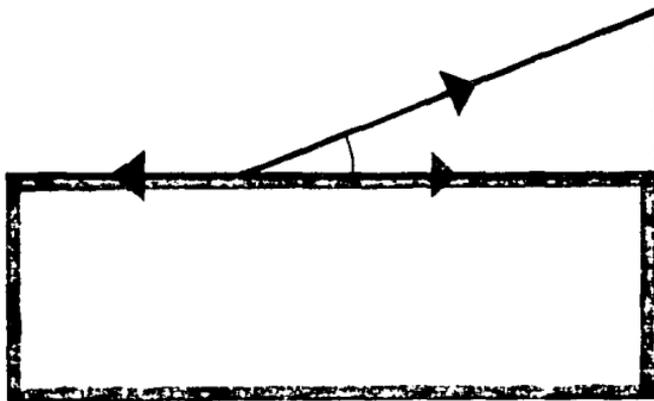


FIG L1

EMULSIFICACION.- La penetración de la fase acuosa en otro liquido no soluble en agua.

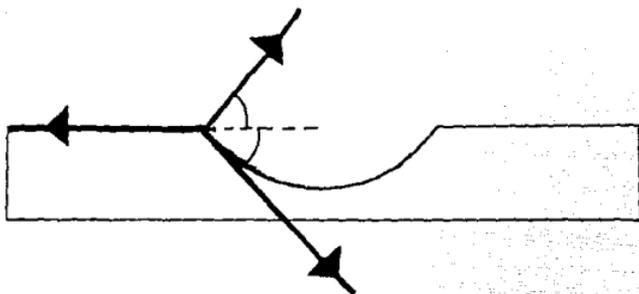


FIG L 2

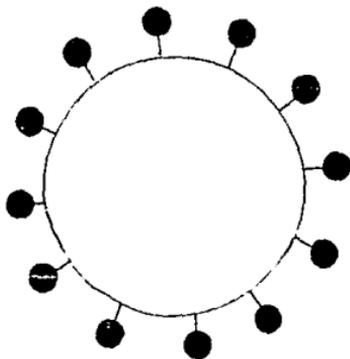


FIG L 3

**SUSPENSION.-** El englobamiento de partículas sólidas por una capa de moléculas orientadas.

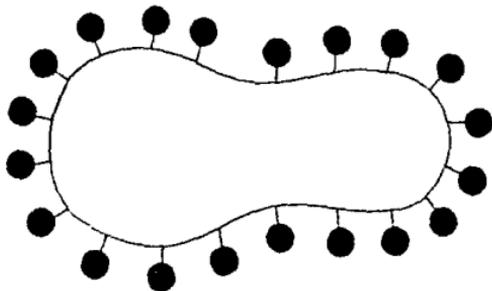


FIG L 4

Como un resultado conjunto de los fenómenos anteriores tenemos la detergencia. Ver FIG L 5.

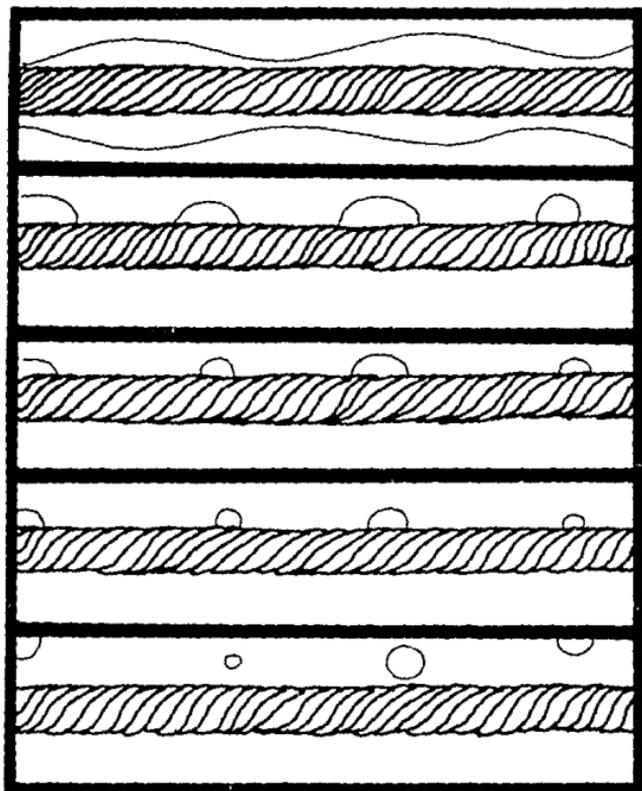


FIG L 5

Las moléculas tensoactivas localizadas preferentemente en la superficie de separación aceleran notablemente el despegue de las impurezas, asegurando con ello una efectividad acrecentada de la limpieza. Se ha comprobado que estos productos, por razón de sus propiedades anfóteras, se coagulan en micelas envolviendo, por ejemplo, las sustancias insolubles en el agua (aceites y grasas) y manteniéndolas aparentemente en solución.

Los términos tensoactivo e interfacialmente activo recuerdan la propiedad que poseen las moléculas de las aludidas sustancias de agruparse preferentemente en la superficie o la interfase de la solución, de alcanzar allí una concentración local exagerada y adquirir por este propio hecho, incluso en los espacios más reducidos, una eficacia enorme en el seno del detergente.

#### 2.1.1) METODOS DE LIMPIEZA

Los métodos más utilizados son :

##### 2.1.1.1) INMERSION

#### 2.1.1.2) ASPERSION

#### 2.1.1.3) TAMBOR

#### 2.1.1.1) INMERSION

Es ampliamente usado, aunque se requiere de un período más largo de tiempo para llevar a cabo la operación, pues los agentes de limpieza actúan más lentamente sobre las impurezas a eliminar.

Los tanques empleados para la limpieza del metal van desde tambores desechados hasta unidades con capacidades de 1,000 gal. (y más) con sistema de calentamiento, facilidades de agitación de la solución y transportadores de piezas.

Cuando la limpieza es crítica y la producción continua, el tanque debe ser bien diseñado y sólidamente construido.

Las soluciones alcalinas y detergentes solventes conviene manejarlas en tanques de hierro; las soluciones limpiadoras ácidas es recomendable su manejo en tanques especialmente recubiertos, de cerámica, acero inoxidable, metal Monel, entre otros.

El tanque puede ser calentado de muchas maneras, vapor, gas, aceite, electricidad, dependiendo de la disponibilidad y costo. Si la planta puede generar su propio vapor, por ejemplo, por medio de una caldera operada durante todo el año, entonces el vapor es la selección más práctica.

Donde se usa el vapor, se prefieren serpentines a una línea abierta. EL condensado de una línea abierta diluirá la solución. Por supuesto, los serpentines deben ser fabricados con una sustancia compatible con la solución a calentar.

Las tuberías de hierro o acero se recomiendan para las soluciones alcalinas; para las soluciones ácidas : grafito, carbón impermeable, metales ácido resistentes.

La electricidad como medio de calentamiento es más eficaz cuando es aplicada por medio de elementos de resistencia eléctrica, protegidos por chaquetas e inmersos en la solución.

Donde sea posible, el medio transmisor de calor debe poder ser fácilmente removido del tanque. Además, no debe ser colocado en el fondo del tanque donde las incrustaciones y lodos pueden reducir su eficiencia o puede ser dañado al limpiar dichos lodos.

Es importante tener en cuenta la agitación, pues ésta pone en contacto solución "fresca" con la suciedad para una acción de limpieza química más rápida, e introduce en cierto grado fuerzas físicas para complementar la actividad química. El resultado es limpieza más rápida.

El desagüe es también importante. Un rebosadero permite desnatar la grasa y aceite de la superficie y evita la rápida contaminación de la solución. Un desagüe en el fondo también es necesario para desechar la solución.

Otros implementos que añaden eficiencia a la instalación son:

Aislamiento exterior para reducir las pérdidas de calor.

Termostato para mantener la temperatura de la solución en el rango óptimo.

Transportadores para facilitar el manejo de piezas pesadas.

La selección del detergente para la limpieza por inmersión depende de muchas consideraciones tales como la cantidad y tipo de suciedad a remover y el tiempo que la pieza estará en la solución.

## 2.1.1.2) ASPERSION

Cuando hay grandes cantidades de metal a lavar, y es parte de una línea de ensamblaje, la aplicación por aspersión del limpiador en una lavadora automática o semiautomática, es el método más rápido de limpieza. Este método combina la fuerza mecánica del esreado con la acción física y química de la solución.

Las máquinas lavadoras dosifican la solución a través de espreas arregladas para golpear la pieza en todos sus ángulos conforme éstas van pasando.

El tiempo que la pieza sucia se expone al esreado de la solución es limitado. Generalmente, es aproximadamente 1 minutos y algunas veces menos. Obviamente el detergente debe hacer su trabajo rápidamente.

Los factores que deben ser considerados antes de seleccionar o diseñar para cualquier línea de producción incluyen :

- Area que ocupará la máquina.
- Calor para mantener las adecuadas temperaturas de lavado y

enjuague.

- Volumen de agua necesaria.
- Energía necesaria para operar el transportador y la bomba de recirculación de la solución y agua de enjuague.
- Personal disponible para operar y dar mantenimiento a la máquina.

El proceso de lavado en una máquina automática se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Apertura de las puertas de esclusa.
- Desplazamiento para la introducción del material a tratar.
- Cierre de las puertas de esclusa.
- Puesta en marcha de las bombas de circulación, instaladas en el subsuelo por debajo de la instalación.
- Tratamiento con la duración necesaria.
- Paro de las bombas de circulación.

- Apertura de las puertas de esclusa.
- Puesta en marcha del avance para el tratamiento siguiente.

Gracias a las puertas de esclusa se evita que el líquido de tratamiento y sus vapores penetren en otras cabinas o sean arrastrados a las mismas.

### 2.1.1.3) TAMBOR

Las producciones en serie de piezas pequeñas se limpian generalmente en instalaciones dotadas de tambores.

Es básicamente una forma de limpieza por inmersión con agitación provista por la rotación del barril.

Como ya se dijo antes, este es un proceso de volumen. Se utiliza para limpiar piezas tales como moldes, tuercas y pernos, anillos metálicos, etc.

Mantener la solución detergente caliente es un problema en este tipo de limpieza. Por esta razón los detergentes deben ser predisueltos en agua caliente antes de agregarse al tambor, o

ser usados con tambores rotatorios perforados, sumergidos en tanques con solución caliente.

Los tambores cargados de piezas pasan por las diversas cubas destinadas al tratamiento. En la actualidad hay plantas que cuentan con este tipo de limpieza y tienen equipos altamente automatizados.

En otro tipo de construcción los tambores están dispuestos de tal forma que no efectúan ningún movimiento de traslación, siendo las piezas las que vienen a situarse en su interior.

La acción detergente viene intensificada por el frote recíproco de las piezas tratadas (acción de restregado), pero esta circunstancia impone por sí misma al procedimiento ciertos límites, como por ejemplo en el caso de pequeñas piezas sensibles al rascado.

Los tres métodos anteriores son los más usados, pero no quiere decir que sean los únicos.

Tenemos además la electrolimpieza, que es una forma única de limpieza por inmersión, donde en adición a la acción detergente está la acción de tallado que es creada por el desplazamiento ascendente del hidrógeno o del oxígeno de la

superficie que está siendo limpiada.

En las operaciones de electrolimpieza, el trabajo se sumerge en la solución limpiadora alcalina. Entonces una corriente eléctrica pasa a través de la solución. Esto causa la generación de gases ya sea de hidrógeno y oxígeno de la superficie de trabajo. Estos gases al ascender, agitan y remueven las solución que está en íntimo contacto con la superficie sucia del metal. Esta acción remueve la delgada capa de suciedad que está pegada a la solución limpiadora, lista para humectar o pegarse a la próxima capa de suciedad.

La mugre transferida de la superficie de trabajo a la solución limpiadora, se encuentra en emulsión o suspensión, o se hunde y llega al fondo del tanque.

La limpieza ultrasónica usa las ondas ultrasónicas. Se emplea este tipo de limpieza para pequeñas partes de precisión que requieren una limpieza escrupulosa. Con este método se aumenta la eficiencia debido a la agitación producida.

**2.1.2) CLASIFICACION DE LOS LIMPIADORES.**

**2.1.2.1) DISOLVENTES ORGANICOS.**

**2.1.2.2) DETERGENTES ALCALINOS.**

**2.1.2.3) DETERGENTES SOLVENTES EMULSIFICABLES.**

**2.1.2.4) DETERGENTES ACIDOS.**

**2.1.2.1) DISOLVENTES ORGANICOS**

Esta limpieza consiste en un tratamiento superficial con un disolvente, en el cual deben ser solubles los diferentes tipos de grasas y de aceites usados tanto para prevenir la corrosión, como para lubricar la superficie durante la fabricación de las piezas. Por este método no se eliminan otros contaminantes superficiales, tales como óxido, escamas de molino, etc.

Los disolventes más usados industrialmente en este proceso son los hidrocarburos clorados, tales como el percloro etileno,

debido a su alto poder disolvente y su baja inflamabilidad.

El método manual de desengrasado frotando la superficie con estopas o lienzos humedecidos en disolvente es uno de los más usados sobre todo en talleres pequeños donde no se justifica la inversión en un equipo especializado; pero sus resultados no son muy satisfactorios, ya que generalmente lo único que se consigue a pesar de todas las precauciones que se tomen, tales como el cambio constante de estopas y disolvente, es la distribución de la grasa sobre la superficie y además se tiene el peligro de causar dermatitis en la piel de los operarios, debido al contacto constante con el disolvente.

Uno de los métodos de desengrasado más efectivo consiste en el uso de los vapores de disolvente. El equipo consta de un tanque provisto de un sistema de calentamiento y colocado en una cámara cerrada en el cual es volatilizado el disolvente y que debe contar con suficiente espacio libre arriba del nivel de ebullición para suspender los objetos que se van a desengrasar; además, en la parte superior del tanque se instala un condensador enfriado con agua, con el fin de recircular el disolvente y evitar pérdidas del mismo.

Al introducir las piezas metálicas frías dentro del tanque, los vapores del disolvente se condensan en la superficie de las

mismas disolviendo y arrastrando las impurezas. Cuando la temperatura del metal llega al punto de rocío del vapor, cesa la condensación y el objeto puede retirarse completamente seco.

Los disolventes clorados usados en el proceso deben ser estables con el fin de evitar que bajo la influencia del calor y la humedad ambiental se forme ácido clorhídrico cuyos vapores son altamente corrosivos y pueden atacar no solamente los objetos que están tratando sino la misma superficie del tanque que generalmente es de hierro galvanizado. Con el objeto de impedir la formación de ácido, se recomienda que la temperatura del líquido no exceda de 120 grados y que se evite además la entrada de humedad al sistema. Si a pesar de estas precauciones se llega a desarrollar alguna acidez, se puede contrarrestar fácilmente adicionando pequeñas cantidades de carbonato de sodio durante la destilación.

En el método de desengrasado por medio de disolventes en estado líquido, los objetos que van a ser lavados se sumergen en tinajas con el disolvente calentado a ebullición. Como en el método anterior, el disolvente evaporado se recupera por medio de condensadores, los cuales envían el disolvente limpio condensado al último compartimiento mientras que el exceso de disolvente sucio fluye en sentido contrario de tal modo que las piezas son sumergidas primero en el disolvente puro condensado.

Este método es el más efectivo para superficies contaminadas con pastas de pulir, aceites pesados, lubricantes sólidos etc., debido a que el disolvente ejerce una acción mecánica sobre la superficie.

Ninguno de los métodos de limpieza por disolventes descritos anteriormente da resultados satisfactorios cuando se trata de eliminar carbón o algún otro material sólido no grasoso de la superficie metálica. Tampoco se recomienda como tratamiento único cuando se desea un acabado de buena calidad y alta durabilidad; sin embargo, son muy efectivos cuando la superficie va a ser sometida posteriormente a algún tratamiento químico.

#### 2.1.2.2) DETERGENTES ALCALINOS

Es el método más común para el desengrasado industrial de superficies metálicas. Originalmente se usaban en este proceso soluciones desengrasadoras de sosa o potasa cáustica ; posteriormente fueron introducidas en el mercado mezclas de álcalis con algunas sales como fosfato trisódico, boratos, silicatos y carbonatos, agentes emulsificantes, etc., hasta llegar a las mezclas de álcalis de los más modernos detergentes sintéticos, tales como el lauril sulfonato de sodio y los alquilaril sulfonatos.

La acción limpiadora de estas mezclas se debe en primer lugar a la saponificación de las grasas y aceites, tanto vegetales como animales las cuales son convertidas en micelas que permanecen en suspensión.

Los detergentes mejoran las propiedades humectantes de las soluciones alcalinas reduciendo la tensión superficial.

La eficiencia de un desengrasador alcalino depende no sólo de su poder para remover y mantener en suspensión la suciedad y las grasas presentes en la superficie metálica, sino de la facilidad con que a su vez puede ser removido de dicha superficie; este último factor debe ser tenido en consideración ya que con mucha frecuencia las piezas metálicas que pasan por un tratamiento alcalino conservan huellas de álcali sobre la superficie y como la mayoría de las pinturas funcionan mejor al ser aplicadas en superficies con un pH de 3.5 - 6.0 se desprende que cualquier contaminación alcalina afectará desfavorablemente la durabilidad del sistema.

En algunos casos cuando no se va a dar un tratamiento químico a la superficie antes de la aplicación de la pintura, se acostumbra neutralizar las huellas de álcali con ácido fosfórico o crómico en solución.

La limpieza con álcalis se puede efectuar por el método de

inmersión o por el de aspersión.

El método por inmersión es el más sencillo y el equipo consiste generalmente en un tanque de tratamiento y dos tanques de enjuague. Las soluciones alcalinas generalmente se usan en concentraciones de 2 a 6% dependiendo de la solución y del tipo de limpieza que se desee efectuar. La concentración de la solución debe mantenerse constante por medio de titulaciones con ácido valorado, usando fenoftaleína, azul de bromofenol o verde de bromocresol como indicador. La temperatura del proceso debe mantenerse lo más cerca posible del punto de ebullición, en la inteligencia de que una disminución de la temperatura de operación sólo puede ser compensada parcialmente por un aumento de concentración en la solución.

La efectividad del proceso depende en gran parte de la acción mecánica de la solución sobre la superficie metálica, por lo cual se debe contar con una buena agitación tanto en el tanque de lavado como en los tanques de enjuague.

A pesar de esto, la operación resulta bastante lenta, sobre todo cuando se trata de remover de la superficie lubricante sólidos y no se aconseja cuando se trata de procesos continuos totalmente mecanizados.

El método de limpieza alcalino por aspersión es muy efectivo y se recomienda cuando se tiene una producción en serie. El equipo consiste en tanques de almacenamiento para la solución alcalina, la cual es mantenida a una temperatura de 65-75 grados centígrados y a una concentración aproximada de 5-15 g/lit. Esta solución se bombea y es atomizada directamente sobre la superficie metálica. El proceso es bastante rápido en comparación con el de inmersión debido al efecto mecánico del choque de la solución alcalina caliente sobre el metal; se recomienda ampliamente para procesos mecanizados en los cuales las operaciones de limpieza, tratamiento químico y acabado son continuos.

La solución alcalina es recirculada constantemente del túnel de lavado a los tanques de almacenamiento y la concentración se mantiene constante por medio de titulaciones con ácido valorado como se explicó anteriormente.

Después del tratamiento alcalino las piezas metálicas reciben un enjuague con agua fría (o enjuague con agua caliente) pasando inmediatamente a los tanques de tratamiento químico, ya que la superficie metálica desengrasada se oxidaría muy fácilmente si se deja secar en la atmósfera húmeda del túnel. En caso de que la velocidad de la línea se tenga que reducir ya sea por el tiempo empleado en el tratamiento químico o en la

aplicación del acabado, se recomienda la instalación de aspersores de agua con objeto de mantener las superficies húmedas.

### 2.1.2.3) DETERGENTES SOLVENTES EMULSIFICANTES

En algunos trabajos de limpieza del metal, el calentamiento para las soluciones no es disponible. En tales casos un limpiador de este tipo, que limpia a temperatura ambiente, es una selección factible.

Este método consiste en el lavado de las superficies metálicas con emulsiones a base de disolventes, soluciones acuosas de un álcali y un agente emulsificante. Durante el proceso las grasas y aceites son disueltos por los disolventes y emulsificados en la fase acuosa junto con las partículas peptizadas.

Un detergente solvente emulsificable ataca las bandas de aceite por medio de las cuales la mugre está adherida a la superficie.

Estos solventes están compuestos por moléculas bipolares.

Uno de los extremos es orientado hacia el aceite y el otro hacia el agua. El extremo orientado hacia el aceite se pega a las partículas de aceite de la suciedad, mientras el orientado al agua queda libre. Cuando se aplica el agua de enjuague (que siempre es muy importante, pero en este caso lo es doblemente) se pega al extremo libre de los agentes de superficie. Como las moléculas son enjuagadas, la mugre firmemente unida por el extremo orientado al aceite, también se desprende y es enjuagada.

Estos limpiadores se recomiendan especialmente para la remoción de suciedades difíciles, tales como grasas carbonizadas, depósitos de aceite y residuos de lapeado.

Cuando las piezas están muy sucias, este tipo de detergentes se usan muy frecuentemente como prelimpiadores, antes de pasarlas a la solución alcalina. La ventaja de la prelimpieza es que la mayoría de la mugre es removida fuera del tanque alcalino, prolongando de esta manera la vida de la solución. Una prelimpieza con solventes emulsificables, acorta el tiempo total de limpieza, además requerirá descargar menos frecuentemente el tanque alcalino, y con esto se reduce el costo total de limpieza.

Vienen presentados en forma líquida y se diluyen con agua o

algún destilado del petróleo. Las mezclas en agua obviamente eliminan el peligro del fuego, normalmente asociado con los solventes.

Se utilizan ampliamente en las máquinas lavadoras, y dejan un delgado recubrimiento en el metal, el cual lo protege contra la corrosión entre operación y operación, esta es una ventaja durante un almacenamiento temporal.

Este tratamiento deja la superficie aceitosa, por lo cual sólo es usado cuando antecede a un tratamiento químico antes de la aplicación de la pintura. En el caso de tratamiento con ácido fosfórico, la limpieza de este tipo tiene la ventaja de promover la formación de una película cristalina más tersa que la que se obtiene después de una limpieza alcalina.

#### 2.1.2.4) DETERGENTES ACIDOS

Estan formulados para remover incrustaciones, óxidos, herrumbre, residuos de soldadura, manchas, productos de corrosión. Estos productos activan fuertemente las superficies metálicas haciéndolas más susceptibles al acabado subsecuente.

Las soluciones acuosas de estos productos reaccionan con los depósitos y forman compuestos solubles en agua y que son

fácilmente enjuagables.

Este procedimiento tiene la ventaja de que elimina en una sola operación tanto la grasa como otras formas de contaminación superficial, incluyendo agentes corrosivos.

Estos detergentes se preparan con inhibidores que evitan un ataque excesivo al metal base sin interferir en el proceso de desoxidado.

Se aplican por los métodos convencionales como inmersión, aspersión, frotado manual.

La mayoría vienen en forma líquida y se disuelven en agua, en concentraciones entre 5% y 25% en volumen. También vienen en polvo y , que como los limpiadores alcalios, se disuelven en agua justo antes de su uso.

Pocas son las plantas industriales, que no están sujetas a remover incrustaciones que se forman en sus equipos que manejan agua, tales como condensadores, compresores, dinamómetros, unidades de aire acondicionado, etc., puesto que son particularmente vulnerables.

Siempre es deseable remover dichas incrustaciones, en muchos casos tales como el del equipo de intercambio de calor,

es absolutamente necesario si se quiere mantener su eficiencia. Las incrustaciones tienen un efecto bastante fuerte como aislantes. Por ejemplo, la incrustación conduce solamente 1/30 de la cantidad de calor que conducirá un equivalente de la misma área y grosor de acero.

En los últimos años la remoción de incrustaciones por métodos mecánicos, particularmente la abrasión, se ha visto ensombrecida por el empleo de removedores químicos por razones obvias. Los métodos mecánicos consumen mucho tiempo y casi siempre dañan el metal.

La remoción química con solo ácido, puede ser tan perjudicial como la abrasión. Con el ácido solo se remueve no solamente la incrustación sino una buena parte del metal también. Es por esto que es muy importante el uso de productos que remuevan expresamente incrustaciones y oxidación, lo que significa que en su formulación debe estar incluido un inhibidor, como ya se había manifestado anteriormente.

Estos materiales pueden emplearse con éxito en piezas metálicas sobre las que haya una considerable cantidad de grasa y productos de corrosión.

Habiendo terminado de exponer los métodos de limpieza así

como los limpiadores más empleados, vemos que después del proceso es conveniente llevar a cabo un enjuague para eliminar los restos de detergente de la superficie del metal. Estos residuos podrían endurecerse en forma de costra, y dar origen a corrosiones y manchas. El detergente arrastrado puede provocar descomposiciones en los baños empleados para los tratamientos subsiguientes, llegando incluso en el caso más desfavorable a inutilizarlos totalmente. Sólo en circunstancias muy concretas se puede prescindir del enjuague, por ejemplo, al realizar un desengrase-fosfatado combinados. La superficie limpiada queda en tal caso recubierta de una película fina de fosfato que no requiere más cuidado que el de dejar que se seque.

El proceso de enjuague debe ser intensificado si la forma de las piezas tratadas lo exige. Una forma de lograr dicha intensificación consiste en agitar vivamente las piezas en la cuba de enjuague inyectando en la misma aire comprimido. Las máquinas modernas de limpieza efectúan enjuague por medio de chorros dirigidos en todos sentidos sobre la pieza tratada; su acción es intensa.

El enjuague se lleva a cabo con agua fría o caliente, pudiéndose también combinar los dos efectos. En general, se termina el ciclo con un enjuague caliente, a fin de que el calor acumulado por el material contribuya a su secado. Los enjuagues

en caliente son indispensables cuando se trata de eliminar los restos de productos químicos alojados en los poros y cavidades superficiales. Las superficies pulidas limpias se enjuagarán con agua desmineralizada con el objeto de que ninguna mancha de sales venga a empañar el brillo especular de las piezas.

Para conseguir un secado exento de manchas después del enjuague se pueden también añadir al agua caliente sustancias tensoactivas que impiden la formación de depósitos de sales en el curso de secado.

La importancia de un desengrase eficaz de los metales no fué reconocida sino hasta después de la primera Guerra Mundial, en el momento que la aplicación de recubrimientos por electrólisis tomó un impulso que hasta entonces había estado adormecido. Partimos del principio de que una superficie metálicamente pura es la condición sin la cual no se dará una adherencia irreprochable y la acción protectora de un depósito. La propia apariencia del acabado final queda fuertemente influida por el tratamiento preliminar de desengrase que se aplica a la superficie de la base metálica. Las superficies en que este tratamiento previo es deficiente dan origen a recubrimientos manchados, descamables, porosos y poco brillantes, mientras que las bases perfectamente limpias aseguran a las capas siguientes una apariencia uniforme, un

brillo regular y una estructura libre de poros y fisuras.

Dos superficies metálicas perfectamente limpias y puestas en contacto y presionadas de tal modo que no haya posibilidad de formación de una película de absorción intermedia, crearán entre sí una fuerza de atracción tan fuerte como la fuerza de cohesión del metal entre sí.

Se ha demostrado que la presencia de una capa de gas, óxido o cualquier otro material extraño puede afectar seriamente la propiedad de dos superficies para adherirse entre sí.

Además, las superficies de bases sucias se ven atacadas antes por la corrosión que aquellas que han recibido un tratamiento basado en la técnica adecuada.

## 2. 2) FOSFATIZADO

Después de la limpieza de la superficie y en los casos en que se desea la máxima protección del sustrato a los agentes exteriores, es recomendable el empleo de tratamientos químicos tales como el fosfatizado.

El principal objetivo del tratamiento de fosfatizado es la formación de una película estable y no reactiva combinada químicamente con el metal base, la cual no solo retarda la corrosión y mejora la adherencia de la pintura sino que también en la mayoría de los casos aumenta su flexibilidad y resistencia al impacto.

El beneficio inmediato que deriva de un tratamiento de fosfatizado estriba en la conversión de la superficie metálica en una película de fosfato insoluble la cual actúa como una barrera física entre el substrato y los agentes exteriores que en gran medida son los causantes de la corrosión.

Como corrosión se entiende la destrucción más o menos intensa de los metales bajo la acción del medio ambiente.

Pero en el más amplio sentido se acepta como el deterioro de cualquier material debido a una reacción con su ambiente lo cual significa que materiales tales como plástico, cerámica, concreto y otros muchos pueden ser incluidos en la definición. Sin embargo, más a menudo la corrosión es asociada con el deterioro de los metales y sus aleaciones, y así la consideraremos nosotros.

El proceso de la corrosión es predominantemente electroquímico, pues involucra la transferencia de electrones en la reacción de óxido-reducción, pero también toman parte la corrosión química e intercrystalina.

El principio de corrosión electroquímica es igual al relacionado con el funcionamiento de una pila seca, que contiene un cátodo de grafito y un ánodo de zinc que están en contacto con una solución conductora - electrolito -.

Cuando se conectan los dos electrodos por medio de un material conductor eléctrico, la corriente fluirá entre ellos debido a la diferencia de sus potenciales de óxido reducción. Este flujo de corriente destruye gradualmente el ánodo, que es donde se produce la corrosión. El grado de destrucción dependerá del total de corriente que haya fluido.

Las tres partes esenciales en una celda de corrosión son :

- Anodo

- Cátodo

- Solución conductora

Si cualquiera de estas partes falta, o si hay alguna interrupción en el campo de electricidad, la corriente no fluirá y la corrosión electroquímica no se llevará a cabo.

La siguiente figura muestra el flujo de corriente en un sistema de corrosión:

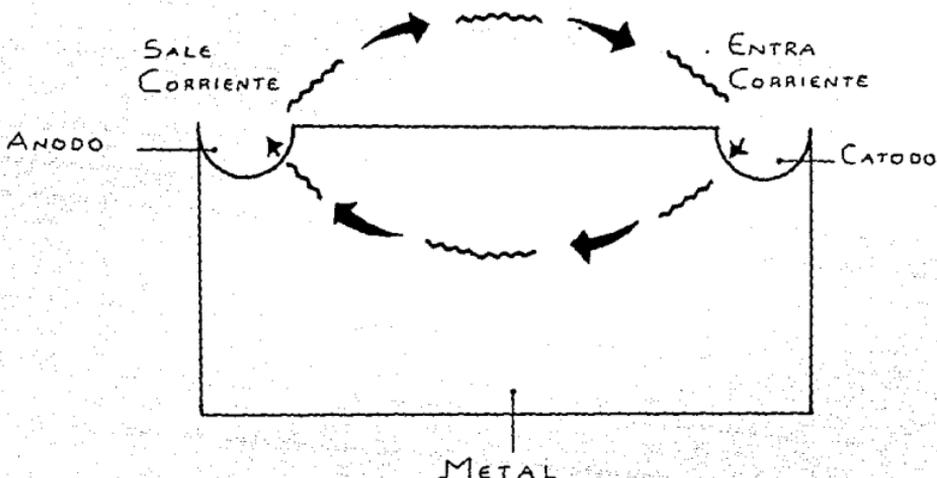


FIG F 1

El requerimiento esencial para la corrosión es que la diferencia de potencial exista entre las dos partes que están unidas por el electrolito y por un campo eléctrico. La

prevención de la corrosión es una manera de interferir con la continuidad del circuito. El grado de éxito está dado por la extensión de la interferencia.

Otro tipo de corrosión es la química, que es considerada básicamente como un ataque directo y uniforme al metal. Las reacciones que se llevan a cabo son del tipo oxidación.

Con respecto a la corrosión intercrystalina, tenemos que es un problema muy complejo debido a que a los fenómenos de tipo químico y electroquímico se suman otros de carácter mecánico.

Una reacción electroquímica inicia la ruptura de la red cristalina y los efectos mecánicos - tensiones -, propagan dicha ruptura.

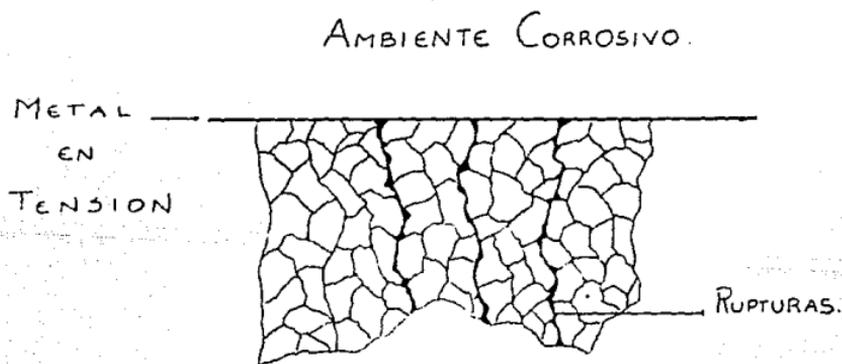


FIG F 2

Como este ataque ocurre en las uniones de la red cristalina, en los casos extremos sucede que los cristales se minan de tal manera que el metal queda convertido en polvo debido a la pérdida de cohesión.

Este ataque se ve favorecido en las soluciones ácidas, así como soluciones de cloro, por ejemplo el agua de mar.

Conociendo las causas y formas en que puede producirse la corrosión, se podrá elegir el método más adecuado para su control.

Entre estos métodos tenemos:

- 1.- El uso de materiales de reconocida resistencia a la corrosión, como son el aluminio, titanio, tantalio, etc. cuyo empleo se justifica solamente cuando trabajarán en condiciones extremas, pues su precio es muy elevado.
- 2.- Evitar el montaje directo de piezas metálicas que se encuentran muy distantes entre sí en la serie de tensiones con esto se previene la formación de una pila local.
- 3.- Sobrediseño de estructuras. No es muy aconsejable pues el uso de estructuras muy pesadas o láminas muy gruesas sube el

costo enormemente . Además no se puede calcular exactamente la vida útil del metal, ni el costo de reposición del equipo dañado por la corrosión. Se utiliza solo en casos bien justificados.

4.- Alteración del medio corrosivo. Controlar emanaciones corrosivas, pH, temperaturas, etc.

5.- Protección catódica y anódica.

6.- Protección por recubrimientos anticorrosivos como :

Recubrimientos metálicos

Recubrimientos orgánicos

Recubrimientos inorgánicos.

Pinturas en sus diferentes variantes.

Dentro de la clasificación de los recubrimientos anticorrosivos inorgánicos se encuentra el fosfatizado, que al usarse junto con la pintura da una eficiencia notable en cuanto a la protección contra la corrosión así como un destacado efecto decorativo.

En esta sección nos referiremos únicamente al fosfatado.

El proceso de fosfatizado es un tratamiento químico que se realiza por contacto de las piezas desengrasadas (de hierro, acero, aluminio, etc.) en una solución de fosfatos ácidos ya sean de zinc, hierro o manganeso. En el curso del mismo la superficie de las piezas reacciona con la solución fosfatizante formando cristales de fosfatos metálicos; dichos cristales poseen una muy elevada resistencia a la corrosión.

Los fosfatos reaccionan con la superficie del metal, convirtiéndola en una capa cristalina o amorfa, densa y continua la cual es parte integral de la superficie.

La superficie metálica es a simple vista lisa, pero observada al microscopio es irregular, pues hay crestas y valles que son eléctricamente anódicos y catódicos uno con respecto al otro.

Los esfuerzos mecánicos y la oclusión de partículas extrañas como el carbón producen diferencias eléctricas semejantes. Entonces, si hay humedad en el medio las áreas catódicas y anódicas hacen un par y forman las celdas electrolíticas, dando lugar a la corrosión.

Las capas de fosfato forman una cubierta inerte que elimina las diferencias eléctricas en la superficie del metal.

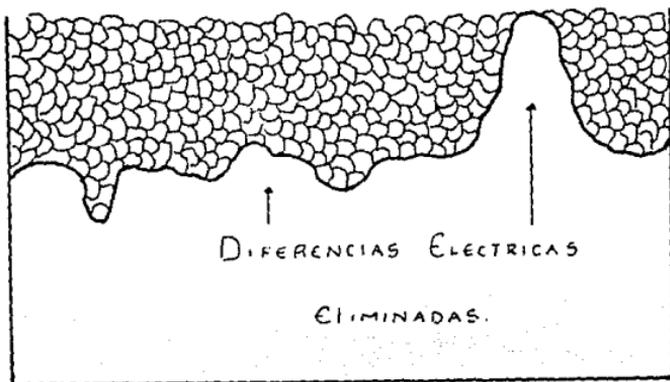


FIG F3

La superficie original del metal era irregular, conductiva

eléctricamente y susceptible a la corrosión, la superficie es relativamente uniforme, y no conductiva, capaz de prevenir la expansión de la corrosión debajo de la pintura.

Debido a la composición y naturaleza de la película cristalina formada, estos acondicionadores de superficie tienen propiedades anticorrosivas, las cuales se pueden incrementar al ser utilizadas de las siguientes maneras:

- Base para acabados como por ejemplo pintura.
- Absorción de aceites y ceras para la protección de piezas que se almacenan o exportan .
- Para la retención de lubricantes para prevenir el rompimiento del metal en las operaciones de estirado, estampado, formado y extrusión en frío.

Estos recubrimientos se aplican generalmente por inmersión o por aspersión.

En el método de inmersión se sumergen las piezas a tratar en un tanque conteniendo el material. Las piezas pueden colgarse de una cadena transportadora o bien manejarse manualmente. Esta aplicación es ideal para piezas con formas intrincadas y áreas

contorneadas. Además tiene la ventaja de no requerir personal especializado y las pérdidas de material son mínimas, al escurrir el excedente en los mismos tanques. Requiere de una baja inversión inicial y el mantenimiento no es muy costoso. Los tiempos de inmersión van de 1-5 minutos.

En el método de aspersión además de la acción química de la solución, se tiene la acción mecánica, es decir, la fuerza de la proyección de la niebla producida por la atomización del producto sobre la pieza.

Este tipo de aplicación es ideal donde hay grandes volúmenes de producción.

Se reduce el tiempo de tratamiento, el cual raramente excede los 60 seg., dependiendo del peso de recubrimiento que se desee.

El costo de mantenimiento en estos sistemas es de considerarse, pues se presentan variados problemas, debido a la acumulación de lodos en las líneas de tuberías, y en el equipo en sí, pero limpiezas y chequeos periódicos pueden aliviar bastante estos problemas.

El costo de inversión inicial es alto por todo el equipo

que se requiere.

Un sistema de fosfatizado consta generalmente de 5 etapas y un enjuague final con agua desionizada si se desea eliminar la contaminación que se produce por el acarreo de iones extraños a los pasos siguientes de acabado.

Las 5 etapas son:

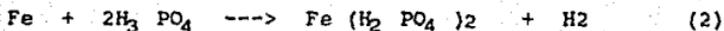
- Desengrase por cualquiera de los métodos ya vistos.
- Enjuague.
- Tratamiento con la solución fosfatizante.
- Enjuague.
- Sello crómico.

Las etapas anteriores son las básicas pues dependiendo del tipo de fosfato que se emplee, éstas variarán.

En forma muy sencilla se puede describir el fosfatado en los siguientes términos:

- La primera reacción que ocurre es la de disolución del

metal por el ácido fosfórico.



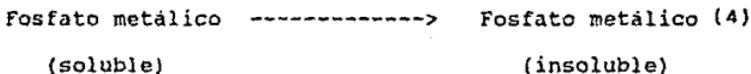
- La neutralización del ácido fosfórico libre en la ecuación da lugar a la formación del fosfato ferroso soluble en el baño y al desprendimiento de hidrógeno.



donde M = metal divalente

- El equilibrio de la reacción (3) se desplaza hacia la derecha al consumirse el ácido fosfórico en la disolución del metal. Entonces al sobrepasarse el producto de solubilidad en la interfaz metal-solución, los fosfatos metálicos insolubles precipitan sobre la superficie del metal, dando lugar al recubrimiento protector

neutralización



Si se pierde la acidez libre en todo el baño, no sólo en la interfaz metal-solución, precipitará todo el fosfato metálico

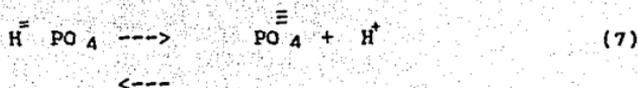
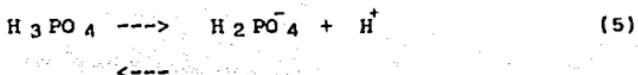
contenido en él.

De hecho el baño es controlado por la acidez libre y total.

Un aumento apreciable en la temperatura o disminución de la acidez libre da lugar a la disociación de los fosfatos metálicos - solubles -, que precipitan como lodos. Esto se puede evitar manteniendo la cantidad adecuada de ácido fosfórico libre capaz de desplazar a la izquierda el equilibrio y con esto detener la disociación.

Es importante destacar que la solubilidad de los fosfatos metálicos está en razón inversa a la temperatura.

El ácido fosfórico es de naturaleza triprótica y se disocia iónicamente de acuerdo a las siguientes ecuaciones :



de las cuales sólo las dos primeras se verifican en grado apreciable. Por lo anterior, al obtener la curva de valoración potenciométrica del pH de una solución de ácido fosfórico mediante una solución estándar de hidróxido de sodio, se obtendrán dos puntos de inflexión en la misma, el primero de los cuales corresponde al punto final de la valoración de los hidrógenos liberados según la suma de la primera y segunda ecuaciones de hidrólisis, o sea el total de acidez efectiva en la solución.

A la acidez valorada hasta llegar al primer punto de inflexión se le denomina acidez libre, que es la que mantiene soluble el fosfato metálico.

La acidez calculada mediante el segundo punto de inflexión se le denomina acidez total y es esencialmente una medida de la concentración total de baño, es decir, el contenido de fosfato metálico.

De lo dicho anteriormente se deduce que para el buen funcionamiento de un baño de fosfatar tiene fundamental importancia la concentración del ácido fosfórico combinado y del ácido fosfórico libre, así como la relación en que se hallen en la solución.

Una excesiva acidez libre dá lugar a la formación de mucho hidrógeno, un recubrimiento grueso, muy poroso, tosco y por lo tanto menos satisfactorio.

Una baja acidez libre dá como resultado recubrimientos polvosos y pérdida de material puesto que se promueve la precipitación del material en todo el baño.

Como ya ha sido mencionado anteriormente, para que se inicie la precipitación y cristalización de los fosfatos metálicos es necesario sobrepasar el producto de solubilidad de los mismos, lo cual dependerá del pH de la solución que viene dado por la mayor o menor concentración de los iones hidrógeno contenidos en la misma.

Durante el proceso de fosfatado se neutraliza ácido fosfórico libre en la interfaz metal-solución, haciendo que el valor del pH que en un principio era muy bajo, se incremente hasta un valor tal en el cual se inicie la precipitación,

llamándosele a dicho punto P.I.P. (Punto Inicial de la Precipitación). De tal manera que mientras el pH de la película interfacial no llegue a ser el del PIP no habrá precipitación y por lo tanto no habrá formación de recubrimiento.

Un buen recubrimiento de fosfato debe ser denso, estrechamente empacado y de cristales finos. Con esto se asegura que el recubrimiento estará firmemente adherido a la superficie del metal, dando con esto una excelente barrera aislante contra la corrosión.

Los recubrimientos uniformes, delgados absorben la pintura homogéneamente con lo cual se propicia una buena apariencia del acabado final.

La flexibilidad del recubrimiento es importante debido a la adhesión que proporciona sobre todo en casos como cuando la película es impactada o arañada.

Tenemos que mientras más pequeño sea el cristal habrá mejor "anclaje" de la pintura. Para la obtención de cristales finos y pequeños se utilizan los llamados refinadores de cristal, que son partículas coloidales que actúan como núcleos en los cuales se lleva a cabo la cristalización.

Este material se adiciona al desengrasante o en el enjuague anterior al fosfatizado

Como la tendencia en el fosfatado es hacia tiempos de proceso más cortos y temperaturas más bajas, se emplean agentes acelerantes que son todos aquellos procedimientos operatorios o productos de adición con los cuales se puede reducir el tiempo normal de tratamiento de la solución fosfatante.

Los aceleradores se pueden clasificar en :

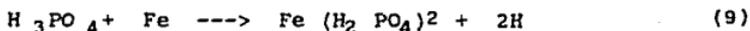
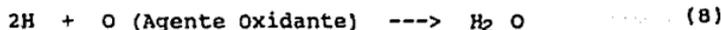
- Aceleradores químicos.
- Aceleradores mecánicos.
- Aceleradores electrolíticos.

**Aceleradores Químicos.**

En la actualidad es el sistema más empleado debido a su eficiencia y costo.

A su vez se subdivide en :

- Aceleradores con sustancias oxidantes.
- Aceleradores con metales.
- Los aceleradores con sustancias oxidantes, emplean materiales tales como nitritos, nitratos, peróxidos, cloratos cuya función principal es la de convertir en agua el hidrógeno desprendido en la reacción del ácido fosfórico con el metal.



y con esto evitar la formación de una película de hidrógeno que se adhiera sobre el metal y retarde la depositación de la película de fosfato al no dejar que la solución entre en contacto con la superficie a tratar. Con este método se aceleran los baños de zinc y manganeso.

Estos agentes oxidantes desempeñan un doble papel durante el proceso, ya que además de oxidar el hidrógeno, incrementa los núcleos catódicos acelerando la reacción de fosfato ferroso a

sales férricas. La sal ferrosa soluble producto de la reacción del ácido fosfórico con la superficie metálica se transforma a insoluble por la acción del oxidante y debido a esto precipita en forma de lodos, lo que permite que el contenido de hierro en la solución se mantenga en un nivel bajo, pues de lo contrario la cualidad protectora del recubrimiento se podría ver disminuida.

El tiempo de formación de la película de fosfato es de 1-3 minutos.

- La aceleración con metales utiliza metales pesados, tales como el Cu y Ni.

La utilización de sales de cobre data de 1929, y se basa en el hecho de la diferencia de potenciales entre el cobre y hierro. Durante los primeros segundos de iniciación del proceso se deposita cobre sobre los cátodos locales de la superficie metálica, con lo cual el área de contacto crece y conlleva un aumento de diferencia de potencial entre las zonas anódicas y catódicas existentes, haciendo que aumente la velocidad de disolución del hierro y por esta razón se incrementa el pH rápidamente hasta llegar al P.I.P. en la película interfacial y como consecuencia tendrá una veloz formación del recubrimiento fosfatizante.

La utilización de sales de níquel, como las de cobre, data de 1929. Estas sales son consideradas actualmente como meros catalizadores que actúan junto con el hidrógeno liberado u otro acelerante añadido.

El tiempo de formación de cristal con estos acelerantes es de aproximadamente 10 minutos.

#### **Aceleradores Mecánicos.**

La aceleración se lleva a cabo aplicando la solución fosfatante por el método de aspersion a presión. Con este método se promueve un movimiento forzado y continuo de la solución, el cual interviene en la velocidad de reacción. Además, al ser la circulación forzada se renueva constantemente la película fosfatizante y no permite su empobrecimiento. Aunque también sucede que si la solución es espreada a mucha presión, no habrá tiempo suficiente para la formación del cristal, debido al continuo cambio de la película interfacial.

Por lo tanto se debe prestar atención a la presión y tipo de espreadores a usar.

Con este método el tiempo de formación de recubrimientos es de 60 segundos.

#### **Aceleradores Electrolíticos.**

Este sistema se basa en la aplicación de corriente para acelerar la depositación de fosfato metálico en las piezas, que actúan como cátodo.

Este sistema no es muy utilizado debido al alto costo de instalación que se requiere. Además de que con los acelerantes químicos se logran los mismos resultados.

La última etapa de la fosfatación es el enjuague con sello crómico, el cual tiene la función de sellar los poros libres de fosfato y solubilizar las sustancias residuales.

Es importante notar que la porosidad de un recubrimiento es inversamente proporcional a la adhesión de pintura y resistencia a la corrosión, de ahí que para mantener la calidad hay que conservar la porosidad en un mínimo.

El enjuague con ácido crómico va seguido de un secado a temperatura no menor a los 100 °C, con el fin de evitar que las pequeñas gotas formen posteriormente ámpulas en el acabado de pintura.

Comercialmente hay tres clases de recubrimientos fosfáticos :

- Fosfato de zinc.
  
- Fosfato de hierro.
  
- Fosfato de manganeso.

La elección de un proceso de recubrimiento de fosfato está influenciada por el tipo de pieza a tratar, las condiciones de servicio que tiene que soportar, el proceso de pintura empleado posteriormente, la velocidad necesaria de tratamiento, el proceso de limpieza antes del fosfatado y el costo del tratamiento.

### 2.2.1) FOSFATO DE ZINC

Debido a la composición y naturaleza de la película cristalina formada, estos acondicionadores de superficie tienen propiedades anticorrosivas las cuales se pueden incrementar al ser utilizados como :

- Base para acabados, por ejemplo, pintura. Se utiliza para la preparación de las carrocerías de autos y camiones, así como en una gama bastante amplia de artículos tales como refrigeradores, lavadoras, etc. Gracias a él se obtienen superficies bien protegidas contra la corrosión, así como un mejor anclaje de la pintura.
- Para la absorción de aceites y ceras para protección de piezas que se almacenan o exportan.
- Retiene los lubricantes para el estirado, estampado, formado y extrusión en frío de metales.

El fosfato de zinc es soluble en soluciones ácidas e insoluble en neutras, de hecho la fosfatación se efectúa más eficientemente en el intervalo de pH de 3.0 - 4.5, dependiendo

de la formulación y recomendaciones del proveedor.

Posee, como todos los fosfatos, la característica poco común de tener una solubilidad inversa de la temperatura, pues es soluble a bajas temperaturas e insoluble a altas.

Estos recubrimientos son cristalinos y grises.

Por su peso se separa generalmente en dos categorías.

- 600 mg/ft<sup>2</sup> Se utiliza como base para acabado de pintura.
- 1,000 mg/ft<sup>2</sup> Para base de aceites, ceras protectoras o lubricantes.

Ver FIG P 4

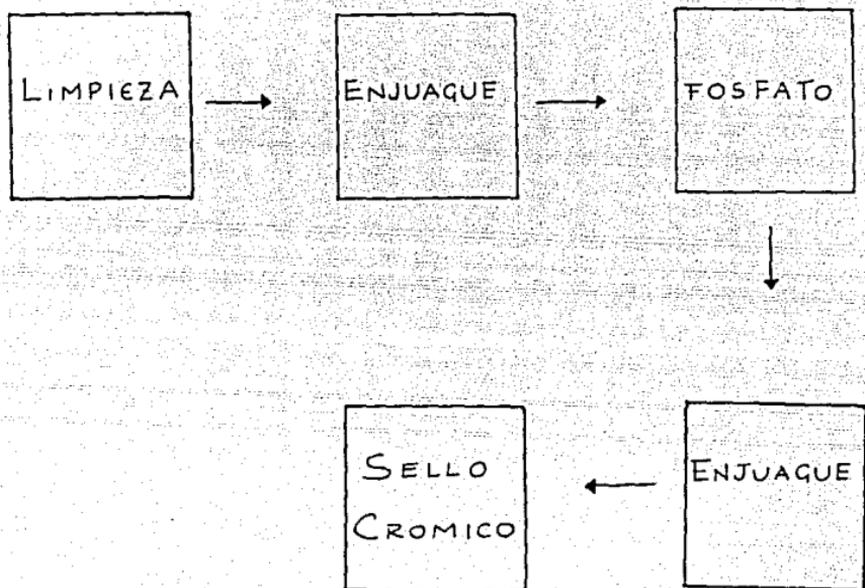


FIG F 4

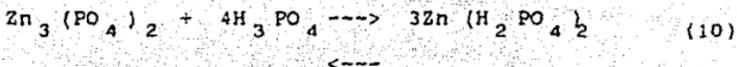
como refinadoras de cristal. Estas sales se proveen a la superficie del metal antes del fosfatizado. Se aplican ya sea en el paso de desengrase o en el enjuague previo a la fosfatación. Dichas sales procuran un recubrimiento de fosfato de zinc uniforme y de mayor calidad.

Los refinadores de cristal actúan como núcleos que favorecen la formación del mismo. Si la superficie presenta muchos centros catódicos para la cristalización, habrá competencia en el crecimiento entre los cristales y se formará más rápidamente. Es bien sabido que mientras más rápida sea la cristalización más probable será que el tamaño del cristal sea menor.

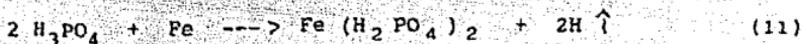
Con frecuencia se añaden iones de calcio, níquel y fluoruro. Los de calcio modifican la estructura cristalina del recubrimiento y los otros dos favorecen la formación de recubrimiento en superficies galvanizadas.

El fosfato de zinc generalmente consiste en una mezcla acuosa de fosfato de zinc, ácido fosfórico libre y agentes oxidantes. El mecanismo es el siguiente :

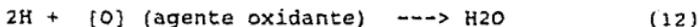
El fosfato de zinc  $Zn_3(PO_4)_2$  se encuentra solubilizado por el ácido fosfórico libre



El ácido fosfórico ataca al metal y lo disuelve

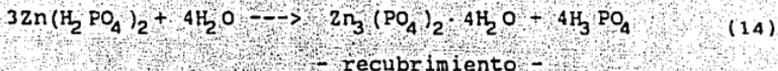
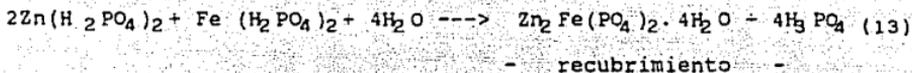


El hidrógeno naciente desprendido de la ecuación anterior se adhiere al metal en forma de burbuja, retardando la depositación del recubrimiento. Para contrarrestar este efecto se añade un oxidante



Generalmente se utiliza el nitrito de sodio, clorato de sodio o peróxido de hidrógeno.

Regresando a la ecuación (11), parte de la acidez libre se neutraliza en la interfaz metal-solución, al ser atacado el metal, así que se disminuye la concentración de iones hidrógeno en esa parte, dando como resultado que se sobrepase el producto de solubilidad del fosfato de zinc terciario y por lo tanto éste empieza a precipitar sobre la superficie del metal. Se llevan a cabo las siguientes reacciones :



Durante los primeros momentos de formación del recubrimiento, se deposita adyacente a la superficie metálica fosfofilita, que es un fosfato ferroso de zinc



Conforme va creciendo el recubrimiento se va depositando en la capa superior hopeita  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que es un fosfato de zinc terciario.

La proporción de fierro o zinc en la película de fosfato varía de acuerdo con la composición de la solución, temperatura, método de aplicación.

Tenemos que por aspersión se favorece la formación de cristales aciculares y de recubrimiento tipo hopeita. Se debe prestar atención a la presión a la que se proyecta la solución puesto que a un valor elevado se renueva constantemente la solución sobre la superficie metálica, impidiendo la formación

adecuada de los cristales.

Con el método de inmersión se favorece la formación de fosfofilita, cuyos cristales son pequeños, con lo que se logra un mejor recubrimiento.

Como ya se había mencionado anteriormente, la función primordial de un agente oxidante es la de acelerar la formación del recubrimiento, pero también transforma la sal ferrosa soluble, producto de la reacción del ácido fosfórico con la superficie metálica, a insoluble y con esto se precipita en forma de lodos, lo que permite que el contenido de hierro en la solución se mantenga en un nivel adecuado, pues de lo contrario la cualidad protectora del recubrimiento se podría ver afectada.

La eliminación de lodos es importante y requiere de atención y control. Es necesario evitar que los lodos se depositen sobre las piezas pues la superficie no será una buena base para el tratamiento posterior de pintura. La eficiencia de ve también afectada si los lodos se depositan en los serpentines de calentamiento, pues impiden una adecuada transferencia de calor. Además, los medios de calentamiento deben situarse lo más lejos posible de donde se depositan los lodos pues las corrientes térmicas pueden agitarlo y hacer que se deposite en el trabajo.

Uno de los métodos de eliminación de lodos consiste en dejar asentar la solución, transferirla a algún tanque cercano y proceder a la remoción de lodos. Finalmente regresar la solución al tanque original, donde se checan los parámetros para su buen funcionamiento y se adiciona el material faltante.

Otro de los sistemas es el de tanques de sedimentación, donde los lodos se remueven por medio de la fuerza de gravedad.

Los métodos más efectivos son aquellos que llevan a cabo la eliminación por medio de filtros prensa o cama.

Para preparar un baño de fosfato nuevo, primero se carga con el fosfato de zinc hasta la acidez total recomendada, después se ajusta la acidez libre con cualquier buffer, como sosa caústica líquida, carbonato de sodio, etc.

Para controlar la acidez libre se toma una muestra del baño de 10 mls. y se titula con una álcali 0.1 N usando como indicador azul de bromofenol, que vira en el punto final azul. El contenido de ácido se agota aproximadamente a un pH de 4. Ya que se neutralizó la acidez libre sigue la acidez total, que se controla tomando del baño una muestra de 10 mls. y se titula con un álcali 0.1 N, usando fenolftaleína como indicador, hasta un punto final rosa.

Es importante mantener la acidez libre y total dentro de los parámetros recomendados, de lo contrario se producirán problemas. Tenemos que una baja acidez libre produce un recubrimiento polvoso y suelto, y una alta acidez libre produce recubrimientos delgados y brillantes.

Cuando la pieza sale del tanque de fosfatizado, se le dá un enjuague con ácido crómico, el cual sella el área libre de fosfato, logrando con esto una más efectiva protección contra la corrosión.

Además remueve excesos de materiales solubles como iones de fosfato solubles, cloruro de sodio, nitratos, y que si no se remueven forman ámpulas al aplicar la pintura. Este enjuague con ácido crómico también reduce la disolución del recubrimiento de fosfato durante la electropintura.

La mejor protección se logra con ácido crómico reducido, el cual se prepara con un reductor orgánico y dá lugar a una mezcla de cromo trivalente y hexavalente en forma de un cromato de cromo complejo, que es un gel que llena los poros del recubrimiento.



FIG F 5

De lo expuesto anteriormente se deduce la gran importancia de este enjuague final. Se recomienda a piezas que serán electropintadas, un enjuague con agua desionizada para prevenir la contaminación con iones extraños de las tinajas de electropintura.

Después del enjuague pasan por un secado a temperatura superior a los 100 °C para eliminar las gotas que quedan, y que pueden provocar ampollas en el acabado final.

Concluyendo, las propiedades en las que reside el valor del fosfato de zinc son :

- 1).- El recubrimiento está firmemente unido al metal base por medio de ligaduras iónicas.
- 2).- La estructura porosa y cristalina provee una mayor

superficie de contacto para el anclaje de la pintura.

- 3).- El metal oxidado o sin recubrimiento no es compatible con todas las pinturas, en cambio el fosfato de zinc sí lo es.
- 4).- La superficie es sellada y con esto se previene la corrosión por debajo de la película de pintura.

#### 2.2.2) FOSFATO DE FIERRO

Este recubrimiento es usado casi exclusivamente como sustrato para recibir pintura.

Se utiliza principalmente para proteger muebles metálicos de oficina, estantería, etc. Es decir, piezas que no estarán expuestas a ambientes muy corrosivos, puesto que este proceso imparte una moderada resistencia a la corrosión.

Este recubrimiento es amorfo y según el peso será el color que varía desde un azul iridiscente hasta café azulado o gris.

Su peso se encuentra en el rango de 25-100 mg/ft<sup>2</sup>.

Trabaja a un pH de 4.5 - 5.6, dependiendo de la presencia de los aceleradores. El equipo disponible es el que determina el método de aplicación, que como ya hemos visto puede ser por inmersión (3-5 min.) o por aspersión (30 seg. - 2 min).

Si la suciedad de la pieza a tratar es ligera, se puede llevar a cabo la limpieza y fosfatizado en un solo paso.

Para lograr esto, se añaden sustancias surfactantes a la solución fosfatizante. Pero si la suciedad es más pesada debe realizarse una prelimpieza o incluso decapado si hay presencia de óxido.

Este procedimiento es fácil de controlar pues generalmente solo requiere cuidar la concentración de la solución (via acidez total), y el pH, pues hay productos que trabajan en un rango de temperatura de 16 °C - 43 °C.

El arreglo más utilizado en este proceso es el siguiente :

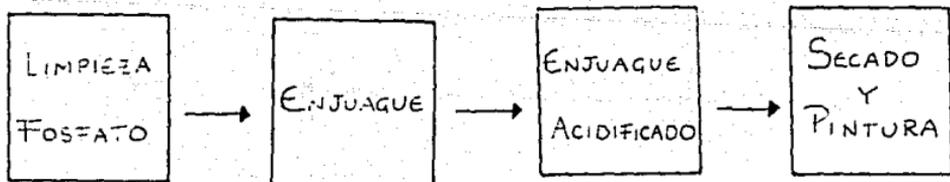
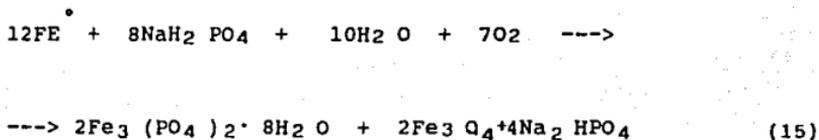


FIG F 6

Los procesos de este tipo operan con soluciones acuosas conteniendo fosfato ácido con metales alcalinos, más comunmente sodio, así como componentes orgánicos e inorgánicos.

Para acelerar la formación se recubrimientos se utilizan agentes oxidantes tales como nitritos, cloratos. El empleo de estos agentes hace que la formación del fosfato se inicie en 5 segundos y sin agentes se requiere mayor tiempo ( 1-5 min).

El mecanismo de formación es el siguiente :



La reacción anterior muestra en un solo paso lo que sucede al poner en contacto la superficie metálica con el ácido en soln. acuosa y el oxidante. Hay un paso intermedio, que nos da un fosfato ferroso primario muy soluble, se incrementa el pH en la interfaz metal-solución, y el equilibrio se desplaza hacia la derecha dando lugar a la precipitación del fosfato metálico insoluble.

El recubrimiento es una mezcla de vivianita y magnetita

No se alcanza la eficiencia del 100 % debido a las reacciones intermedias que se llevan a cabo, como es la oxidación debido al acelerador, del fosfato ferroso primario que pasa a fosfato férrico (Muy insoluble) que precipita en forma de lodos



Como en el fosfato de zinc, es necesaria la eliminación eficaz de lodos y control de los parámetros de acidez libre y total.

Después del fosfatizado se aconseja un enjuague acidificado con ácido crómico, y si fuera necesario un enjuague con agua desionizada.

El siguiente paso es el secado, para pasar al acabado final - pintura -.

En general la adhesión de las capas de pintura se incrementa con este tipo de fosfato, así como la protección contra la corrosión, pero no se logra el nivel de calidad de un fosfatizado con zinc.

### 2.2.3) FOSFATO DE MANGANESO

Este tipo de fosfato se usa predominantemente como "contenedor" de aceites que previenen la corrosión, debido a su naturaleza altamente porosa.

Se utiliza sobre superficies de fricción y aguante, como anillos de piston, flechas de levas, engranes, etc. para protegerlos del excesivo desgaste debido a la fricción de metal con metal.

Normalmente no es usado como base para la aplicación de pinturas.

El recubrimiento es negro brillante y es un agregado compacto de cristales largos. El peso promedio es de 1,000 - 4,000 mg/ft<sup>2</sup>.

La aplicación solo se lleva a cabo por inmersión.

Estos procesos se llevan a cabo generalmente en 7 etapas.

Ver FIG F 7.

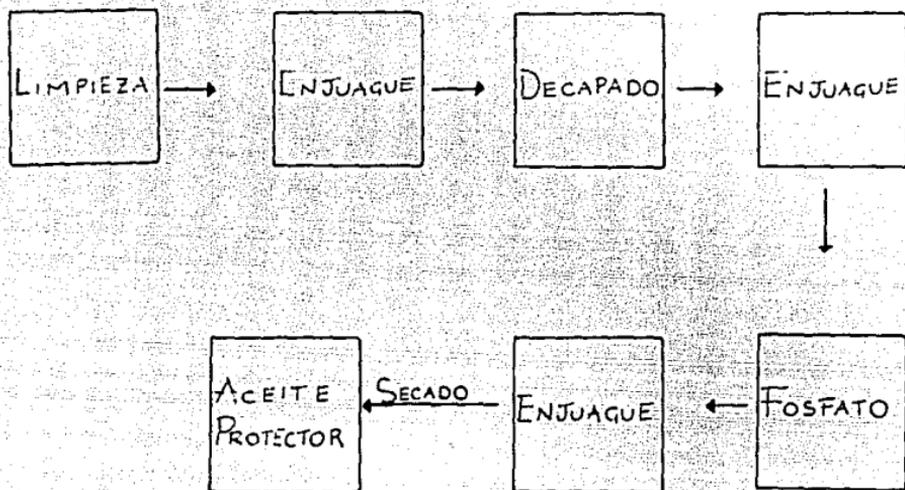


FIG F 7

Para la limpieza se utilizan limpiadores alcalinos, solventes en fase vapor o emulsionantes, que además funcionan como refinadores de cristal y reducen el espesor del mismo.

El enjuague debe eliminar totalmente los residuos del limpiador.

El decapado se utiliza principalmente para activar la superficie metálica, para la mejor formación del recubrimiento,

además de eliminar el óxido y otras suciedades que no se rompieron en la limpieza. Se utiliza ácido sulfúrico para llevar a cabo esta operación.

Después del decapado es necesario un enjuague para no contaminar el siguiente paso que es el fosfatizado, pues al acarrear iones  $H^+$  se eleva el pH.

El mecanismo de fosfatizado es similar al de fosfato de zinc, de tal manera que no es necesario repetirlo. Solo es importante remarcar que en estos baños hay una cantidad mayor de ácido, así que habrá que implementar un control efectivo sobre los parámetros de acidez.

También es necesario en este proceso mantener los niveles de fierro ferroso con el fin de evitar recubrimientos defectuosos. Si se alcanzan concentraciones altas el color del recubrimiento será gris y no negro, además de hacerse discontinuo y polvoso.

Para eliminar el exceso de fierro ferroso se utiliza el agua oxigenada, que es un acelerador, pero en la reacción hay formaciones de ácido, se incrementa el pH y hay necesidad de neutralizar el exceso, lo cual se logra con la adición de carbonato de manganeso.

Después del fosfatizado se enjuagan las piezas con agua fría y se procede al secado.

Finalmente se aplica el aceite protector.

## 2.3) ELECTRODEPOSITACION.

### 2.3.1) INTRODUCCION

Através de la historia el hombre ha usado pintura para decorar y proteger sus pertenencias. Los métodos de aplicación de estas pinturas fueron desde el uso de los dedos hasta las brochas de pelo. No fué sino hasta el inicio de este siglo cuando se introdujo la pistola de aire que fué toda una innovación. Este método redujo el costo de mano de obra, pero el desperdicio de pintura era de aproximadamente el 50%. Lo anterior aunado a la dificultad de cubrir totalmente ciertas áreas de los objetos dió lugar al pintado electrostático con pistola de aire.

El empleo de la electrodeposición como método para recubrir objetos se conoció en la década de los '30s, y se basa en el flujo de iones en una solución debido al paso de una corriente eléctrica. Entre los estudios más antiguos se encuentran los de Roehl (1), quien dió a conocer la teoría de la deposición electroforética del caucho.

En años anteriores a 1939 se realizaron importantes investigaciones y pruebas de parte de la Cross & Blackwell

(2,3), para recubrir el interior de latas de conserva por electrodeposición. El material utilizado era una emulsión de resina y aceites con secantes.

También con éxito se logró electrodepositar otros materiales como nitrocelulosa y asfalto.

Posteriormente Sheppard y Eberlin (4) depositaron caucho sobre una superficie conductora con una emulsión de caucho en benzol, empleando jabones, con la adición de keroseno, pigmentos y cargas, pasando una corriente continua de 110V durante 5 minutos. Estos experimentos dieron la posibilidad de recubrir piezas de forma intrincada tales como : cestas, telas metálicas y palas de ventilador.

Eberlin y Beal (5) electrodepositaron compuestos celulósicos de una emulsión de nitrocelulosa a la que se le añadieron pigmentos, plastificantes y disolventes solubles en agua.

También se mostró interés en electrodepositar resinas para aislamiento, principalmente resinas de fenolformaldehido y goma laca o combinaciones de ellas.

Hammond (6) dió detalles de un proceso para recubrir

"insitu" el interior de tuberías de agua con asfaltos. Fue hasta finales de la década de los 50's que se iniciaron investigaciones para usar la electrodeposición en los primarios, mejor conocidos como "primers" por su nombre en inglés, en los automóviles. Para 1963 ya estaban siendo pintadas las primeras carrocerías con primario anódico. Este primario o "primer" fué el primero que apareció debido a la tecnología de resinas existentes en aquella época. En el proceso anódico, la parte a recubrir es el ánodo. Recientemente, la electrodeposición catoforética ha asumido una mayor importancia comercial en las áreas industrial y automotriz. En este proceso la parte a recubrir es cátodo. Este tipo de pintura se introdujo a principios de 1970 en la Industria de Línea Blanca, pero no satisfacía aún los requisitos de la Industria Automotriz. Lo cual sucedió unos pocos años después cuando se confirmó en el laboratorio la excelente resistencia a la corrosión y buen poder de penetración de este primario.

La electrodeposición catódica o catoforesis conserva todas las ventajas de la electrodeposición anódica o anoforesis y provee un mayor nivel de protección anticorrosiva debido al desarrollo de polímeros que son más resistentes para este proceso, así como a la reducción de la disolución del metal y del pretratamiento durante la depositación de la película en el cátodo.

Dentro de las ventajas que tenemos con el empleo de la electrodeposición para recubrir objetos, se encuentran:

- 1.- El agua es el solvente, lo que reduce costos y peligro en el manejo del material.
- 2.- El desperdicio puede ser casi completamente eliminado, y con esto una drástica reducción de contaminantes.
- 3.- Mayor poder de penetración en piezas de formas intrincadas.
- 4.- Uniformidad en el recubrimiento.
- 5.- Bajos requerimientos de energía.
- 6.- Automatización.

Dentro de sus limitaciones tenemos:

- 1.- Costo de instalación alto
- 2.- Se limita principalmente a sistemas de una capa, debido a que el objeto, se aísla eléctricamente después de la

electrodeposición.

3.- Solo pueden ser usados sustratos conductores de electricidad.

4.- No se puede utilizar con formulaciones de secado al aire.

Como ya se dijo anteriormente la catoforesis tiene varias ventajas sobre la anoforesis y está siendo utilizada cada vez más ampliamente, incluso tanques para electrodeposición anódica están siendo convertidos y adaptados para que funcionen con primarios catódicos.

Debido a la tendencia cada vez mayor del empleo de la catoforesis, en este capítulo se le estudiará y solo esporádicamente o comparativamente nos referimos a la anoforesis.

### 2.3.2) FUNDAMENTOS

La electrodeposición en varios aspectos es similar al proceso de galvanizado. Las partes a recubrir actúan como uno de los electrodos y el tanque o algún otro componente especialmente

diseñado actúa como electrodo de carga contraria. Las piezas se alimentan al tanque por medio de un transportador. Las partículas de pintura cargadas son atraídas eléctricamente a la parte cargada opuestamente y allí depositadas. La pintura es en sí un electrolito coloidal y la aplicación de una corriente continua entraña el transporte de la misma, por la migración de iones y partículas eléctricamente cargadas. De tal manera que la electrodeposición continúa hasta que las partículas depositadas proveen un grosor de película suficiente para aislar eléctricamente el artículo procesado. El exceso de pintura - Drag out - adherido débilmente a la película depositada se enjuaga con agua y posteriormente el artículo es horneado.

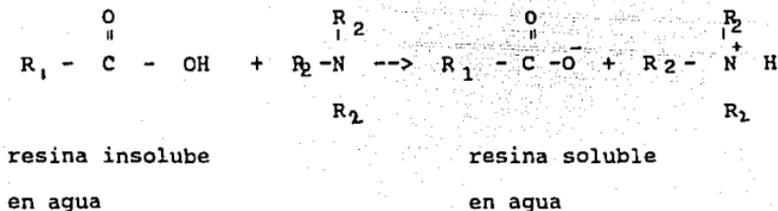
Para facilitar el estudio del proceso de electrodeposición le dividirá en 2 secciones básicamente:

#### 2.3.2.1) PINTURA

#### 2.3.2.2) PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

### 2.3.2.1) PINTURA

Han sido desarrollados dos tipos de electropinturas: anódica y catódica. Las pinturas anódicas fueron comercializadas primero debido a la tecnología de resinas existentes en aquella época. Estas resinas son del tipo alquidálico, acrílico o poliéster, y deben ser solubles al agua. Estas resinas contienen grupos ácidos que se pueden neutralizar y hacerlas solubles en agua.



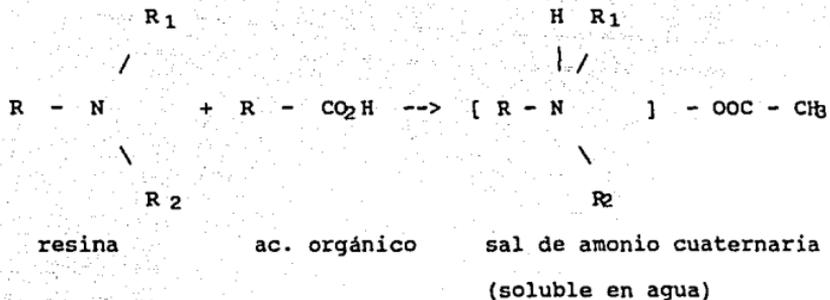
Al ser depositada la resina recobra su función ácida que permite el curado al hornear.

La idea de una resina catódica estuvo presente desde mucho antes del inicio de su uso comercial en 1975 en la producción de enseres de línea blanca. Los proveedores de pintura electroforética ya conocían en la teoría varias ventajas importantes del sistema catódico pues consideraban que estos

materiales podían presentar mejor resistencia a la corrosión que los anódicos por 2 razones principalmente:

- a) En el sistema anódico, los iones metálicos (Fe) tienden a disolverse y emigrar lejos de la parte a recubrir (ánodo) incluyéndose en la película de resina depositada y con esto propiciar la aparición de la corrosión.
- b) Las resinas catódicas al ser electrodepositadas son de naturaleza alcalina y por lo tanto tienden a ser inhibidoras de la corrosión. En la depositación de resinas aniónicas éstas son ácidas por naturaleza y no son inhibidoras de la corrosión.

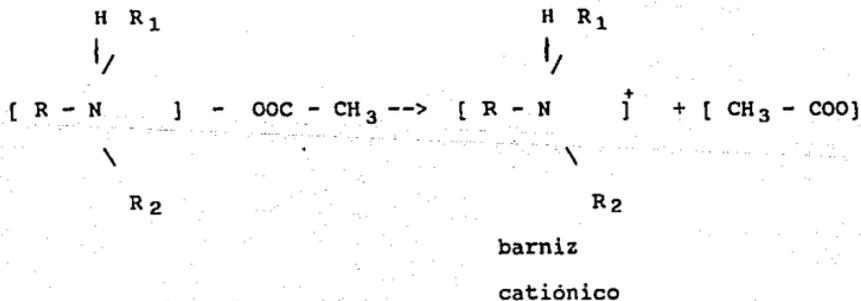
Existían muchos problemas técnicos para el desarrollo de la pintura catódica. La química tuvo que crear una resina de funcionalidad básica, depositable en el cátodo, esto se logró mediante la introducción de grupos nitrogenados, de azufre o fósforo en la molécula del polímero. La solubilidad de la resina se logra al añadir ácidos orgánicos débiles a la molécula nitrogenada básica



R - Radical epoxi

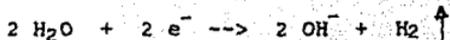
R<sub>1,2</sub> - Radical alquil

Ya en el proceso de catoforesis se lleva a cabo la disociación por el paso de corriente

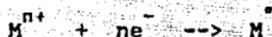


### Reacción en el cátodo

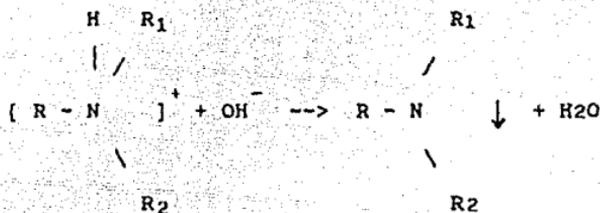
- Disociación del agua



- Reducción metálica



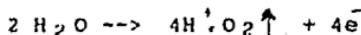
- Precipitación de la resina



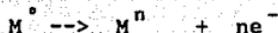
coagulación de la pintura  
en el cátodo

### Reacción en el ánodo

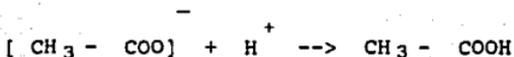
- Electrólisis del agua



- Oxidación del metal



- Neutralización del ácido producido en la disociación de la resina por el paso de corriente



La pintura catódica consta generalmente de 4 ingredientes :

+ **Resina**, también conocida como barniz, laca o ligante, que es un polímero soluble al agua, solubilizando con ácido como ya se vió. Debe presentar las propiedades típicas de dureza, flexibilidad, adhesión, resistencia al agua y química, adecuada humectación al pigmento así como ser termofija. Otras características que deben presentar son: la de depositarse en el electrodo y formar una película húmeda, suave, densa aislante y que contenga al pigmento. Cubrir por completo partes de forma intrincada. Resistir la redisolución al ser enjuagada. Después del horneado debe ser estable mecánica y químicamente de manera que la película pueda llenar los requerimientos de protección y decoración. Como ejemplos tenemos las siguientes resinas: Epoxi de cadena corta,

poliéster, poliuretano, acrílicas, fenólicas.

+ **Pigmentos.** Deben ser molidos finamente ya sea en un molino de bolas o cilindros con agua desmineralizada y estabilizarse con agentes humectantes. La humectación completa del pigmento por el medio acuoso es muy importante. Los pigmentos que contengan sales solubles en agua no son adecuados para las pinturas electroforéticas puesto que tienen una influencia negativa en el pH, así como en la conductividad del baño. De los pigmentos depende en mucho el cuerpo de la pintura, el color, la calidad física y anticorrosiva. Entre los pigmentos que cubren los requisitos para la formulación de la pintura se encuentran:

Oxido de titanio	Oxido rojo y amarillo de hierro
Blanco fijo	precipitado
Baritas microscópicas	Cromato de estroncio
Talco microscópico	Cromato silicato de plomo
Asbestina microscópica	Azul y verde de ftalocianina
Arcilla de China	Negro de humo

+ **Solventes coalescentes.** Se utilizan en pequeñísimas cantidades. Estos solventes favorecen aspectos como disolución, formación de película, nivelación, control de espesor. Entre los que se pueden utilizar se encuentran: etilglicol, butilglicol, hexilglicol, fenoxipropanol y

alcoholes primarios de bajo peso molecular.

+ Agua Desionizada. Actúa como medio inerte para la pintura, previene y elimina la contaminación del tanque con los minerales del agua corriente. Estos minerales afectan la apariencia y la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Además los minerales tienen carga eléctrica y por lo tanto migran y consumen corriente que pudiera ser utilizada para la depositación de la pintura. Las especificaciones de esta agua son :

Conductividad eléctrica a 20 °C	$10 \times 10^{-4}$ S/m
pH	6
Sólidos totales disueltos	15 ppm
Silice	10 ppm
Dióxido de carbono	180 ppm

### 2.3.2.2) PROCESOS ELECTROQUIMICOS.

La depositación de la pintura cataforética está basada en el principio de desplazamiento de partículas cargadas en un campo eléctrico, y ello depende de las propiedades de los sistemas dispersos y de su ionización en medios acuosos.

La pieza sumergida en el baño de pintura está conectada a una tensión eléctrica continua negativa, del orden de 100 - 400 volts, mientras que el electrodo positivo está conectado en la cuba, o chapas sumergidas situadas a lo largo de sus paredes.

El baño industrial es una mezcla acuosa con una suspensión catódica coloidal de barniz, que es una macromolécula de carácter básico, parcialmente neutralizada por adición de un ácido. Una carga superficial sobre los pigmentos, obtenida en el curso de su fabricación, asegura una unión del conjunto pigmento-barniz, siendo éste el origen del transporte del pigmento por el barniz, cuando éste se mueve en la solución del baño.

El baño de pintura electroferética está compuesto por los siguiente :

10 - 20 % de sólidos. Resinas y pigmentos.

3 - 5 % solventes

El resto es agua desionizada.

El pH es ligeramente ácido 6.0 - 6.4

Las partículas de pintura (barniz y pigmento) en suspensión en el baño, experimentan una ionización superficial por disociación electroquímica o absorción de iones, y se desplazan a lo largo de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

Las partículas positivas debido a la naturaleza iónica del barniz, se desplazan hacia el cátodo, que es la pieza a recubrir, y ahí se depositan.

El fenómeno de depositación se lleva a cabo en las proximidades de la pieza catódica, llegando a tener un espesor de capa de 20 micrómetros, en la que por el gradiente de potencial se dificulta la migración del barniz y se ve favorecida por el efecto de difusión. En alto espesor la capa puede ser de hasta 50 micras.

F. Beck (7,8) ha demostrado que la electrodepositación no empieza inmediatamente después de la aplicación del voltaje o flujo de corriente eléctrica. Se necesita un tiempo finito para establecer las condiciones necesarias en la capa adyacente al cátodo para que de inicio la deposición de la película polimérica, es decir, se requiere una concentración crítica del ión  $\text{OH}^-$  para formar el recubrimiento adherente en el cátodo.

El proceso de electrodepositación de pintura se efectuará por el curso de cuatro fenómenos:

- + Electrólisis
- + Electroforesis
- + Electrodeposición
- + Electroósmosis

las cuales se explicarán brevemente a continuación.

+ **Electrólisis.** Se define como la descomposición de un líquido conductor en sus iones por el paso de una corriente eléctrica. La electrólisis del agua en hidrógeno y oxígeno es quizá el ejemplo mejor conocido de este proceso.



La electrólisis en la electrodeposición debe ser mantenida dentro de ciertos límites para evitar el deterioro de la película en formación sobre la pieza, por desprendimiento gaseoso, que también limita el poder de penetración de la pintura. Por poder de penetración se entiende la capacidad para conseguir un espesor uniforme de película y cubrir áreas difíciles de alcanzar por los métodos tradicionales.

Algunas veces se incrementa el voltaje para lograr un mayor poder de penetración. Pero hay que tener cuidado con el voltaje de ruptura, que se da cuando se aplica una mayor densidad de corriente, puesto que se produce mayor cantidad de gases. El poder de penetración disminuye puesto que la corriente está siendo consumida en la producción de gas y no está libre para buscar áreas escondidas, difíciles de alcanzar. Durante la ruptura, las propiedades aislantes del recubrimiento se ven afectadas.

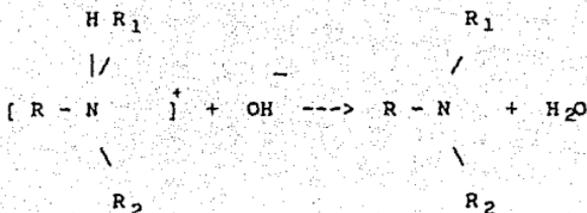
+ **Electroforesis.** Es la migración de partículas coloidales tales como pigmentos y resinas cargadas eléctricamente, en una solución conductora bajo la influencia de un potencial

eléctrico.

El barniz utilizado en catoforesis se vuelve soluble por la incorporación de grupos nitrogenados en las macromoléculas y neutralizado por ácidos débiles, lo que explica la carga positiva. Bajo la influencia de un potencial eléctrico estas partículas se moverán hacia el cátodo por el proceso de electroforesis.

+ **Electrodeposición.** Es la precipitación de partículas de pintura en un ánodo. En catoforesis la carga de la partícula es (+) y se desplaza hacia el cátodo, en anoforesis la carga es (-) y se desplaza hacia el ánodo.

La formación de gas hidrógeno y los iones hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) durante la electrólisis, hacen que se produzca una capa de difusión muy alcalina en el área al cátodo. La depositación de la película se da cuando los cationes (resina y pigmento) reaccionan con los iones hidroxilo y se hacen insolubles y precipitan. Esto no sucede sino hasta que la capa alcalina alcanza un pH crítico de entre 12 y 14.



+ **Electroosmosis** . Es el desplazamiento de la fase líquida a través de la película de pintura en formación., que es permeable. El efecto de esto es la deshidratación de la película. Las capas compactas, relativamente secas, producen una película aislante que al alcanzar cierto espesor ( en función del voltaje) hace que la electrodeposición cese.

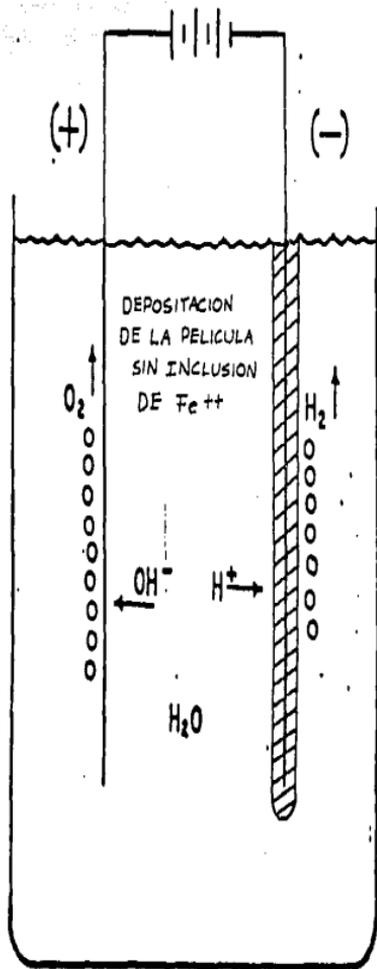
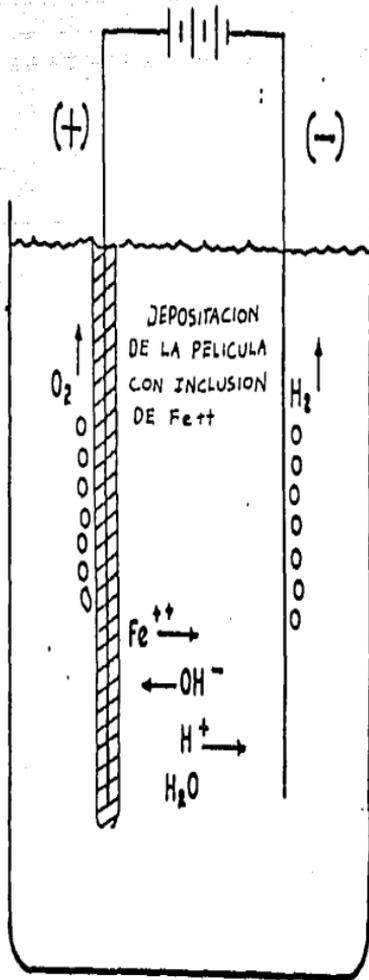
En resumen, la aplicación de un potencial eléctrico a dos electrodos en un baño conteniendo una solución conductora, produce la electrólisis de la solución y la electroforesis de las partículas cargadas. La precipitación o coagulación ocurre en el cátodo (en la electrodeposición catódica). Este proceso continúa hasta que una película continua y pareja recubre y aísla totalmente la superficie (cátodo).

La Fig (ED 1) muestra esquemáticamente el proceso de electrodeposición anódica y catódica.

# SISTEMA ANODICO

# SISTEMA CATODICO

FIG. NO. 1  
101



### 2.3.3) EQUIPO Y OPERACION DEL SISTEMA CATODICO FIG ED 2.

En cualquier proceso de pintura, la calidad final de la pieza depende en mucho de la limpieza y pretratamiento a la que es sometida.

Básicamente, para la obtención de una calidad satisfactoria en electrodeposición se tiene que preparar la superficie de la siguiente manera :

- 1.- Predesengrase.
- 2.- Desengrase por inmersión . Refinador de cristal.
- 3.- Fosfato de zinc por inmersión.
- 4.- Sello crómico.
- 5.- Enjuagues con agua desionizada.

El proceso anterior puede tener algunas variaciones, se puede encontrar mayor información en las secciones de Limpieza y Fosfatización del 2ndo. Capitulo de esta Tesis.

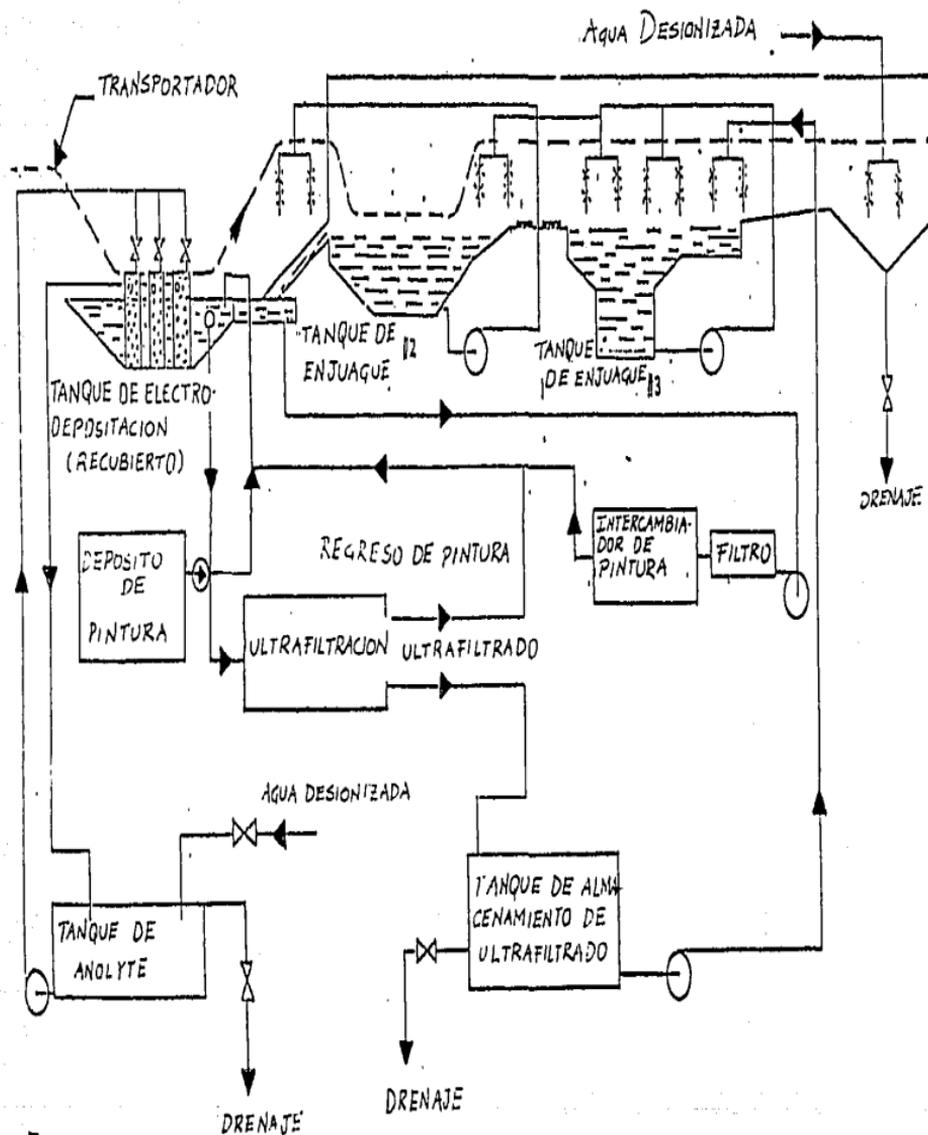


FIG RD 2

Es importante recordar la importancia de los enjuagues finales después del proceso de fosfatizado. Cualquier residuo en la superficie causará una electrodeposición no uniforme.

También es importante el secado en el horno o por lo menos con aire después del Fosfato.

Las piezas deben estar lo más cercano a temperatura ambiente, pues de otra manera se requerirían unidades más grandes de enfriamiento para el tanque de electrodeposición.

Para la mejor comprensión de este capítulo, se dividirá en 7 secciones donde se describirá de una manera somera el equipo y ciertas pautas para su utilización.

#### 2.3.3.1) TINA DE INMERSION.

Las consideraciones en cuanto al diseño de este tanque deberán tomar en cuenta el tamaño de las piezas a recubrir así como el área por pintar mensualmente.

Debe haber una distancia mínima entre electrodo y pieza de 50 cm y 30 cm entre la pieza y las tuberías del fondo, también

30 cm entre pieza y el espejo de superficie; el tanque está conectado a tierra.

Para evitar el contacto pintura-metal es necesario recubrir el tanque con una combinación de fibra de vidrio y resina epóxica para aislarlo eléctricamente. De esta manera se asegura mayor vida al equipo y un contaminante menos al baño.

La pintura en el baño contiene lo siguiente:

10 - 30 % Sólidos. Resina + Pigmento

3 - 5 % Solventes

El resto es agua desmineralizada.

Los parámetros que tienen que ser medidos y controlados diariamente son :

- a) Porcentaje de sólidos totales. Contenido de los no volátiles en el baño.
- b) pH
- c) MEQ/lit Miliequivalente de amina titulable por litro de pintura.

d) Conductividad

e) Temperatura

f) Voltaje

g) Espesor de recubrimiento

+ **Cabina de Aplicación.** Para la seguridad de los operarios del tanque y personas que tengan que trabajar con el baño, así como para asegurar la calidad del proceso, la tina debe ser aislada del exterior por medio de la cabina. Debe construirse con un material resistente al ambiente ácido.

Estas cabinas constan de alumbrado interior, ventanas de observación, para controlar de afuera la producción; ventilador de extracción para evitar acumulación de gases.

Las puertas de la cabina poseen cerradura de seguridad, de manera que al abrirlas al momento de la electrodeposición, se desconecta la alimentación de corriente en la tina de inmersión.

+ **Recirculación.** El sistema de recirculación debe estar siempre

en funcionamiento, de otra manera las partículas se sedimentan. Además con la agitación se produce una mejor difusión de las moléculas de pintura.

La pintura debe fluir del rebosadero al sistema de filtración luego al sistema de enfriamiento y finalmente regresar al tanque principal.

La agitación de la pintura mantiene al pigmento en suspensión.

Cualquier área en el sistema de pintura que no sea agitada favorece la sedimentación. Las boquillas eductoras son el método preferido de agitación.

+ **Filtración.** Generalmente la zona de filtros se coloca inmediatamente después de las bombas de recirculación.

Es un proceso muy importante para cualquier pintura, pues la libera de basura como puede ser: polvo, insectos, papel, trapos etc. O también rebaba, tornillos, tuercas, fibras de filtro, grumos de la pintura.

La basura puede provocar desde mala apariencia en la pieza hasta daños al equipo.

Pueden utilizarse filtros de bolsa o de cartucho.

+ **Enfriamiento.** La función de este sistema es la de mantener la temperatura constante en el baño en el intervalo de  $26\text{ }^{\circ}\text{C} + 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

El incremento de temperatura trae como consecuencia una excesiva evaporación de solventes y envejecimiento de la resina.

Para esta operación se puede utilizar un cambiador de calor de placas, que se situará sobre la línea de recirculación de pintura después de filtros.

+ **Rebosadero o Tanque de Nivelación.** Se recomienda un rebosadero a la salida del tanque de inmersión para mantener su nivel así como para proporcionar un movimiento de flujo en la superficie de la pintura. Con esto se logra arrastrar con la pintura la espuma y basura de la superficie del tanque.

Es aconsejable que el flujo de recirculación del tanque de inmersión sea en dirección al movimiento de las unidades. De esta manera se logra acarrear cualquier contaminante y espuma.

Se requiere que el tanque sea cónico en la parte inferior y que tenga boquillas eductoras para la agitación.

#### 2.3.3.2) SISTEMA DE COMPENSACION DE PINTURA.

Es necesario que la pintura utilizada en las carrocerías, sea respuesta a la tina, incluyendo el ácido acético que sale en el sistema de Anolyte, que se verá más adelante.

Al tiempo necesario para que la pintura consumida en producción se renueve totalmente en el tanque, se le denomina Turn-Over.

Se recomienda que el Turn-Over sea de 1-3 meses, para evitar el envejecimiento de la pintura.

La relación resina-pasta es de 4:1, si se introducen por separado los 2 componentes. La mezcla de estos productos en el baño es sencilla debido a las características de dispersión de los componentes.

La pasta pigmentada puede ser cargada directamente a los cabezales de recirculación, y la resina se carga al rebosadero.

La ventaja del sistema de compensación de 2 componentes es la posibilidad de producir materiales de compensación especiales, variando la proporción de pigmento-resina, en función del tipo de superficies y la capa a depositar.

En los sistemas donde la compensación de pintura es de un solo componente se tienen 2 opciones:

- a) Por tanque mezclador, donde se utiliza un tanque con agitación y se realiza la mezcla de una parte de pintura nueva en 10 de pintura del baño. Cuando la mezcla está totalmente homogeneizada se lleva al rebosadero para que pase por los filtros antes que al tanque.

Para conocer la homogeneización se toma una muestra de 2 litros de pintura y se hace pasar por una malla de 50 micras, si el tiempo que tarda en pasar por el filtro es menor a 1 minuto y no quedan grumos quiere decir que ya puede dirigirse al tanque principal.

Es un proceso fácil de controlar, aunque se necesita un tiempo de mezclado de aproximadamente 2 - 3 hrs. y constante supervisión.

- b) Por mezcladores de línea , que aunque caros son muy utilizados por ser automáticos y muy eficientes.

En este caso se toma pintura del baño y se hacen pasar por 2 mezcladores de línea en serie; por medio de una bomba se inyecta la pintura nueva a los mezcladores que funcionan a muy altas revoluciones por minuto y homogeneizan la pintura. Esta pintura pasa por filtros y luego se devuelve al tanque de rebosadero para su uso. La relación recomendada pintura nueva/baño líquido debe ser 1/300 o mayor para asegurar una buena incorporación.

- + Tanques de almacenamiento. Sirven para el almacenamiento de pintura en caso de limpieza general, reparaciones en la tinta de inmersión y para remover partes o piezas que hayan caído en el tanque.

Es deseable que estos tanques estén recubiertos con pintura epóxica catalizada para evitar la corrosión en el interior debido a la fase vapor.

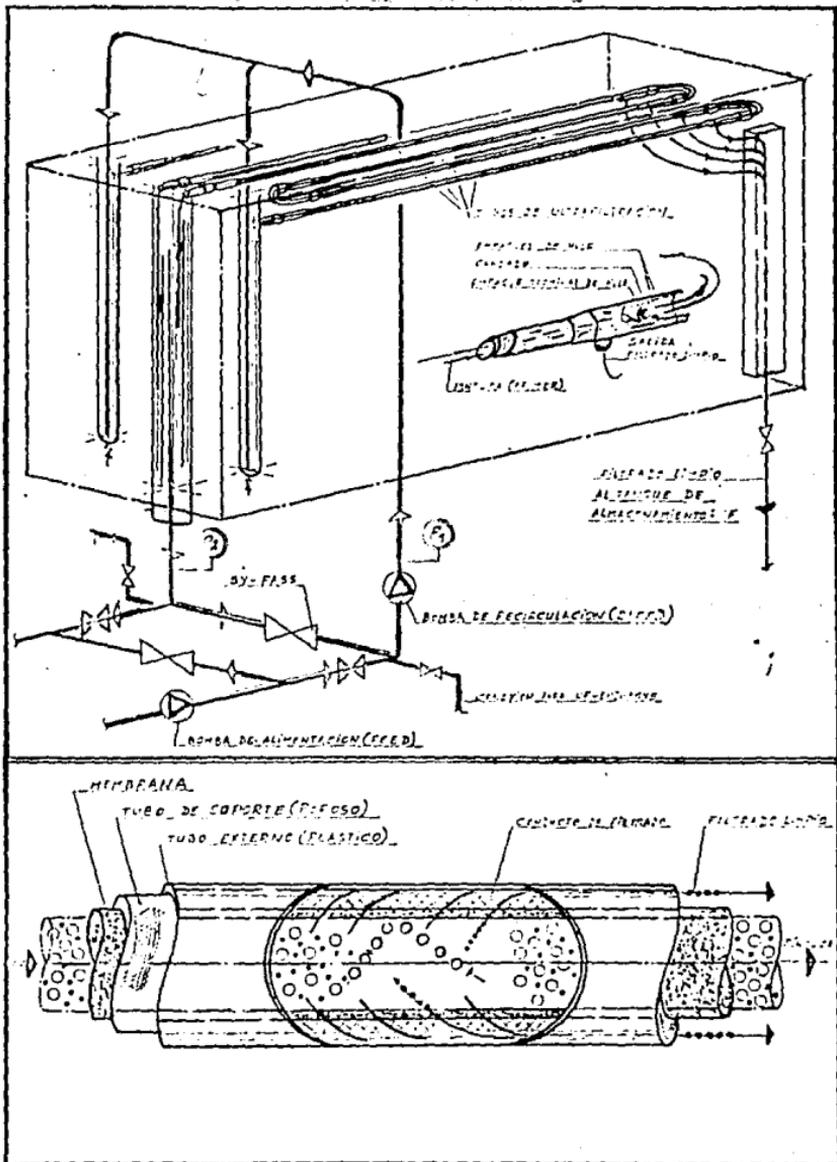
Deben tener suficiente agitación para que los pigmentos no se sedimenten . En general las mismas condiciones que en la tina de inmersión.

La finalidad de este sistema es la de mantener las características del baño, evitando las pérdidas de pintura por arrastre a los enjuagues, además de eliminar los contaminantes como sales solubles acarreadas del sistema de fosfatizado.

Este proceso que separa por medio de una membrana semipermeable la pintura en ultrafiltrado (permeato) y concentrado, trae un beneficio muy importante: El ultrafiltrado puede ser utilizado para enjuagar las piezas después de la depositación. Por medio de un sistema cerrado de enjuagues, se logran ahorros en el consumo de agua, así como un mayor control sobre la contaminación ambiental.

Existen actualmente 4 tipos de membranas: Fibras, Espiral, Placas y Tubos. La mas usada es la de Tubos, pues es menos sensible a cuerpos extraños.

La ultrafiltración ó UF se logra mediante el paso a presión de pintura a través de los tubos UF que contienen en su interior una membrana. Esta membrana trabaja bajo el principio de exclusión por tamaño.



FIGED 3

Esta membrana permite el paso a ácidos orgánicos, agua, solventes y partículas moleculares minúsculas, tales como sales y resinas envejecidas de bajo peso molecular. Los componentes anteriores forman el ultrafiltrado que es conducido entre la membrana y el tubo exterior. El permeato es conducido a tanques para ser utilizado posteriormente en los enjuagues. El permeato tiene la misma conductividad que la pintura en la tina, lo cual es una ventaja al ser utilizado en la zona de enjuague, pues son compatibles y remueve la pintura arrastrada por la pieza y no se presenta el problema de coagulación o daño en la capa de pintura.

Es muy importante mantener la diferencial de presión  $P_1 - P_2$  en el intervalo señalado por el fabricante, de otra manera se tendrá como consecuencia la sedimentación de partículas en la capa interior de la membrana, provocándole daño. Además de que la producción de UF disminuiría.

Para evitar el problema anterior, la unidad deberá contar con un detector de presión, que registre la baja de la misma. Al suceder esto, el control mandará una señal eléctrica que parará las bombas de recirculación y la bomba de alimentación.

La temperatura es otro factor importante en este proceso. No debe exceder el intervalo señalado por el proveedor, generalmente entre 30 - 33 °C. Las altas temperaturas causan inestabilidad en la interfase de la membrana, así como taponeamientos difíciles de rectificar.

Para evitar esto se debe contar con un equipo detector de temperatura, que al registrar un alza de temperatura, pare las bombas de recirculación y alimentación.

Con este sistema se hace posible un ahorro económico de pintura de entre 5 - 15 gr/m<sup>2</sup> de superficie pintada, que sin UF se perderían.

En cuanto al ahorro de agua de enjuague en un sistema en cascada con UF recirculado es de 2 - 5 l/m<sup>2</sup> de superficie pintada. Utilizando correctamente esta unidad se alcanzan eficiencias de recuperación de pintura del orden del 95%.

Los contaminantes solubles en agua que se encuentran en la pintura deben ser removidos periódicamente para mantener las características de depositación así como las propiedades de la capa. Un buen indicador de la contaminación es la conductividad, que se eleva cuando hay iones y moléculas contaminantes.

La ultrafiltración hace posible purgar estas impurezas del baño al desalojar del sistema cantidades de permeato. El agua que se pierde al realizar esta operación se devuelve con agua desionizada de baja conductividad.

Cuando los poros de la membrana se tupen con componentes de la pintura o contaminantes se reduce la eficiencia de extracción de agua. Cuando se presenta esta situación las membranas deben limpiarse. Los proveedores de membranas UF tienen procedimientos especiales para sus unidades. La limpieza de estas membranas se recomienda cuando el flujo de salida se disminuye en aproximadamente 70 % de la capacidad de diseño.

Las membranas UF no deben permanecer sin circulación de

líquido por periodos prolongados de tiempo (max. 2 hrs), no deben descargarse y dejarse vacías pues al secarse pueden romperse. Si fuera necesario descargarlas hay que reemplazar el líquido con agua desionizada.

#### 2.3.3.4) SISTEMA DE ENJUAGUES. FIG. ED 4

La función de este sistema es la de eliminar la pintura de arrastre (crema de pintura o drag out) de las piezas pintadas y recuperarla; así se logra una buena apariencia en el acabado.

Las cantidades de arrastre varían entre un 10 - 50 % de la pintura depositada.

En un proceso normal, sin UF, se someten a diferentes lavados con agua las piezas pintadas. La pintura arrastrada está muy diluida y con el barniz desestabilizado, lo que la hace irrecuperable y representa una pérdida significativa.

Este problema se resuelve con la instalación de un sistema de ultrafiltración, con cuyo filtrado se lavan las piezas pintadas. Las piezas deben enjuagarse lo más pronto posible, 1 minuto máximo después de salir de la tina de inmersión.

# SISTEMA DE ENJUAGUE.

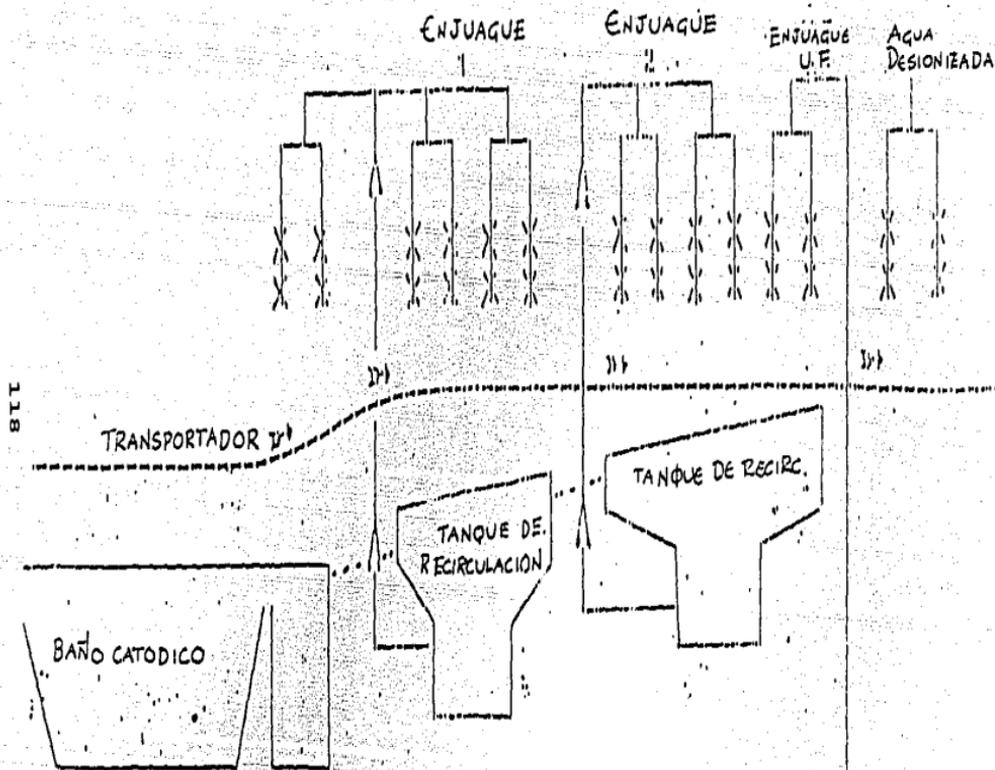


FIG ED 4

El ultrafiltrado contiene los mismos disolventes del baño de pintura, por lo que al lavar las piezas se recupera la pintura que está en los poros de la película y por lo tanto se puede recuperar y devolver al baño. De esta manera se recupera la pintura que está en los poros de la película y por lo tanto se puede recuperar y devolver al baño. De esta manera se recupera más del 90% de la pintura.

Para conseguir una mejor limpieza, el lavado final se efectúa con agua desmineralizada. Haciendo esto, cuando pasan las piezas al horno, los poros de la pintura solo contienen agua.

Puede utilizarse el proceso de enjuague por inmersión, aspersión o la combinación de ambos.

La elección del proceso será conforme al tamaño y forma de la pieza. En todos los casos se recomienda la aspersión pues el choque mecánico favorece el desprendimiento de la película débilmente adherida.

La inmersión se recomienda cuando la pieza tiene muchos lugares ocultos, donde es imposible hacer llegar la aspersión.

Se recomienda las boquillas planas para realizar esta operación, si es por aspersión.

### 2.3.3.5) SISTEMA ANOLYTE O DE ANOLITO. FIG ED 5

El baño de pintura por sí solo no recubrirá la superficie a pintar. Es por la aplicación de una corriente eléctrica que el proceso se inicia.

En catoforesis, la parte a recubrir es el cátodo (-) y el baño está positivamente cargado (+) .

La carga positiva es impartida a la pintura por medio de ánodos distribuídos a los lados de la tina de inmersión. Estos ánodos deben estar distribuídos a lo largo de las paredes verticales paralelas a la unidad a pintar, de tal forma que es tas paredes contengan un 40% de los ánodos como mínimo.

# SISTEMA ANOLYTE.

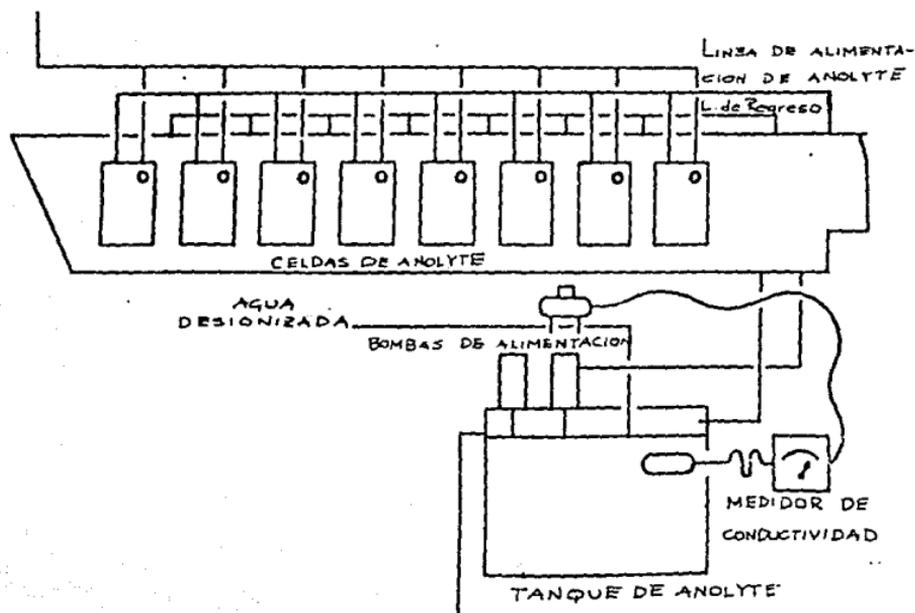


FIG ED 5

Los ánodos deben construirse de acero inoxidable, aunque de cualquier manera sufrirán disolución, pero ésta será más lenta. Tienen un promedio de vida de entre 5 - 10 años.

La función de los electrodos es la de cerrar el circuito eléctrico en el interior del tanque de pintura para poder llevar a cabo la depositación.

Todos los ánodos deben estar encerrados en cajas rebosables hechas de material no conductivo y usar membranas selectoras de iones.

El sistema de anolito debe fabricarse con acero inoxidable o plástico resistente a las soluciones de ácido orgánico de pH = 2.

Las membranas utilizadas en este sistema trabajan bajo el principio de la electrodiálisis. A diferencia de la Ultrafiltración, en este proceso no se necesita presión. La energía requerida se provee por medio de un campo eléctrico a través de la membrana.

Estas membranas tienen una densa concentración de cargas fijas.

Tiene poros finos y es selectivamente permeable a iones que tengan la carga correcta. El ácido tiene polaridad (-).

La membrana del sistema dejará pasar el ácido más no a la resina.

De esta manera se remueve el ácido y se mantiene el pH en el baño.

La función de estas celdas de anolito es la de controlar el pH de la pintura, mediante la remoción de ácido que queda después de los sólidos son depositados en el artículo.

El ácido acético penetra selectivamente a la celda a través de la membrana y se manda a un contenedor donde se le diluye con agua desionizada.

Se requiere una conductividad mínima de 250 - 300 micromhos para que la corriente sea conducida del ánodo a la pintura.

Mediante el circuito de anolito se controla el pH de la tina. La concentración del ácido acético en el anolito es proporcional a la conductividad. La regularización del ácido puede hacerse mediante una célula de registro de conductividad.

Si el pH es menor a 6 ( recordando que la pintura trabaja en el intervalo de 6.0 - 6.4 de pH), se abre una válvula magnética dosificadora de agua desmineralizada y se elimina por dilución y vertido el ácido acético del sistema.

Si el pH sube por encima de 6.4, se cierra la válvula de evacuación de agua residual que elimina el ácido.

Cuando se vacía el tanque las celdas de diálisis deben ser lavadas exteriormente con la ayuda de un chorro débil de agua desmineralizada. Es esencial que las celdas permanezcan llenas para evitar que se sequen y se rompan.

La composición de la membrana es tal que una vez mojada nunca se debe dejar secar.

Todas las celdas tienen que ser probadas antes del llenado del tanque, para saber si tienen fugas o no.

Para prevenir el rompimiento de las membranas, las celdas deben estar llenas de agua desionizadas al momento que se llena el tanque.

### 2.3.3.6) HORNOS DE SECADO.

Después de la zona de enjuagues es conveniente instalar una zona de soplado para que no haya arrastre al horno, de agua acumulada en la pieza.

El curado de la pintura se dá entre 15 - 30 min. a temperaturas desde 130 °C - 180 °C , dependiendo del tipo de pintura y de la pieza pintada.

Si el espesor de la lámina es muy alto, se requerirá de una mayor temperatura o mayor tiempo de horneo.

Los hornos pueden trabajar por convección o por radiación.

Por convección el aporte calorífico está realizado por el aire caliente, a través de un dispositivo de calefacción que puede ser alimentado por : Fluido térmico, fuel, gas natural.

Por radiación se lleva a cabo por medio de resistencias, lámparas eléctricas de incandescencia o tubos de cuarzo. Además se instalan dispositivos reflectores de aluminio ó acero inox., sobre las diferentes paredes de la estufa. Existe un

inconveniente, si las piezas no dan de frente directamente a los emisores reciben un flujo energético menor a las que sí lo hacen. Con esto se presenta heterogeneidad en la temperatura.

La calefacción por radiación es conveniente para series de piezas con caras sencillas y pocas partes huecas.

La calefacción por convección es más usada debido a que no presenta los problemas que se dan por radiación, y obtiene buenos rendimientos.

La inyección de aire en los hornos debe hacerse mediante filtros que eviten el paso de basura.

Hay necesidad de colocar chimeneas de extracción para el desalojo de humos y vapores. Los efluentes gaseosos desprendidos son un 34% del peso de la pintura húmeda depositada.

Para resolver el problema de desprendimiento de gases, hay tres técnicas para su depuración.

- Eliminación por condensación.

- Lavado de Humos.

## - Incineración

Con la incineración se puede destruir el 95% de los componentes orgánicos. Con las otras 2 técnicas la eficiencia no sobrepasa 60 - 65 %.

### 2.3.3.7) SISTEMA ELECTRICO. FIG (ED 6)

Se utiliza un rectificador de corriente para convertir la corriente alterna en directa, con un factor de rizo de 5% máximo al voltaje del trabajo.

Es conveniente utilizar una fuente de poder que pueda ser usada en variadas condiciones, de manera que pueda llenar requerimientos de voltaje y amperaje cuando se tengan nuevos productos de desarrollo.

La unidad de rectificación debe ser capaz de operar de 0 - 600 volts en pasos no mayores de 10 volts. El amperaje a emplear puede variar con el producto . Pruebas en el laboratorio indican un uso de 65 coulombs/gr de eficiencia eléctrica y sabiendo el espesor de capa depositado en determinados segundos, se puede calcular la intensidad media.

# SISTEMA ELECTRICO

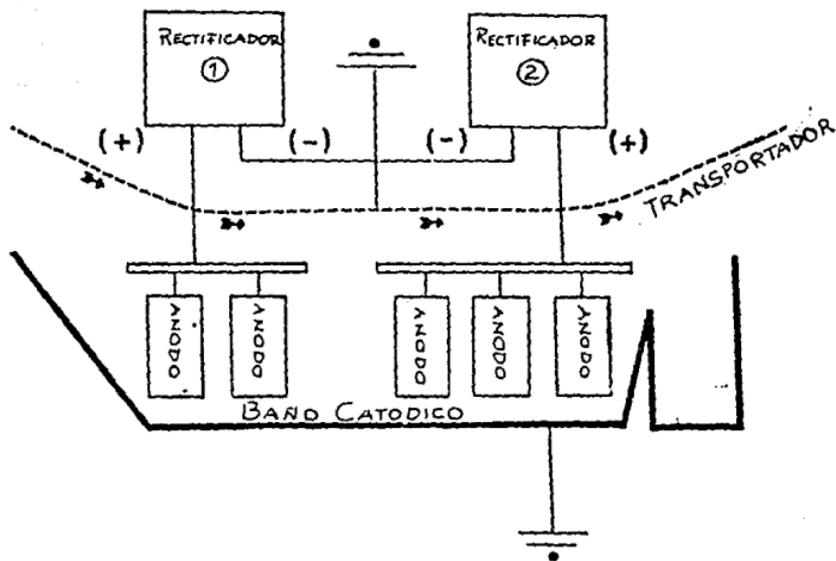


FIG ED 6

En general el consumo de corriente es de 6-8 Amperes por cada m<sup>2</sup> .

Las piezas a pintar se colocan en un colgador sostenido por una barra de cobre. El colgador del transportador cuenta con un contactor y una conexión que conduce la carga eléctrica negativa a la carrocería.

Entre el conector y el colgador existe un aislante eléctrico que evita que el transportador adquiera carga eléctrica. Después la corriente es transmitida a través de un cable. Donde este cable se conecta a la carrocería existe otro aislante que evita que la corriente pase al colgador, y solo electricice la carrocería.

Cada colgador tiene también un aislamiento dieléctrico en la parte que está en contacto con la pintura. El colgador pasa a la tina de inmersión sin carga eléctrica.

Es necesario que el tanque esté aislado dieléctricamente, pues por ningún motivo debe poseer características de ánodo.

La tina de inmersión cuenta adicionalmente por diodos entre la tierra de la tina y los rectificadores, pues es muy importante que se aisle, de otra manera iones del tanque pasarían a la pintura contaminándola y dañarían el tanque.

Se ha encontrado muy beneficioso el tener 2 ó más rectificadores para operar el tanque.

Bajo estas condiciones la pieza puede ser recubierta inicialmente a un voltaje y después de aprox. un minuto el voltaje se incrementa conforme se va moviendo la pieza en el tanque. Con el incremento de voltaje se da un incremento del poder de penetración, que alcanza a recubrir partes más ocultas.

Este arreglo permite un uso más efectivo del amperaje y le da mayor flexibilidad al sistema.

## REFERENCIAS ELECTRODEPOSITACION

- 1.- E. J. Roehl, Metal finishing, 42, 313, (1944)
- 2.- W. Clayton, C.G: Sumrer, J. F. Morse y R.I. Johnson, U.S. Pat. 2 215 143; Brit pat 455 810.
- 3.- W. Clayton, R.I. Johnson y H. K. Dean US Pato 2 337 972.
- 4.- S.E. Sheppard y L.W. Eberlin U.S. Pat 1476374.
- 5.- L.W. Eberlin y C.L. Beal U.S. Pat 1589 330 y 1589 327.
- 6.- F.W. Hammond U.S. Pat 1805 215
- 7.- Beck, F., Farbe und Lack, 72, 218-224, (1966).
- 8.- Beck, F., Progress inorganic coatings 4, 1-60, (1976)

PARTE EXPERIMENTAL

Los procesos de limpieza, fosfatización y electrodeposición, así como las pruebas de control de calidad, realizados en los paneles de prueba, se llevaron a cabo en las líneas de producción y laboratorio de Control de Calidad de una Industria Automotriz.

Se utilizaron seis paneles de lámina negra de 14 cm X 10.5 cm, los cuales fueron sujetos por un dispositivo a la línea de producción, los cuales se hicieron pasar por los siguientes sistemas:

1) LIMPIEZA

- + Desengrase manual con solventes clorados.
- + Limpieza por aspersión, con un producto alcalino con las siguientes condiciones.

$$T = 52 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 5 \text{ s}$$

$$P = 1.2 \text{ Kg/cm}^2$$

- 2) Enjuague con agua potable y acondicionador de superficie por aspersión.

$$T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 40 \text{ s}$$

$$P = 1 \text{ Kg/cm}^2$$

Se retiró un panel, para su observación. Se le denominó panel A.

- 3) Fosfatizado con fosfato de zinc por aspersión.

$$T = 52 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$t = 86 \text{ s}$$

$$P = 1.5 \text{ Kg/cm}^2$$

- 4) Enjuague con agua potable por aspersión

$$T = \text{Ambiente}$$

$$t = 10 \text{ s}$$

$$P = 1 \text{ Kg/cm}^2$$

5) Sello crómico con una solución de Cr/Cr, por aspersión.

T = Ambiente

t = 30 s

P = 1 Kg/cm<sup>2</sup>

6) Enjuague con agua desionizada por aspersión.

T = Ambiente

t = 20 s

P = 1 Kg/cm<sup>2</sup>

Se retiro otro pánel, pánel B, para su observación.

7) Secado en horno de circulación de aire caliente.

T = 100  C

t = 40 s

8) Electrodeposición de pintura catofor tica gris, por inmersión

T = 26  C

t = 3' 12"

v = 390 v

vel. del transportador = 3.9 m/min

9) Enjuague con agua desionizada por aspersion.

T = Ambiente

t = 45 s

P = 2kg/cm<sup>2</sup>

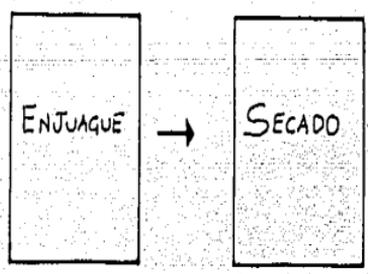
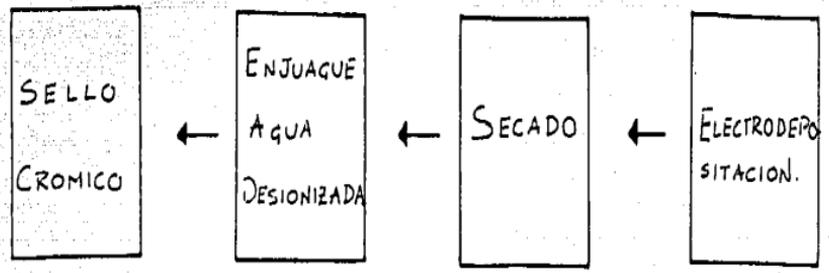
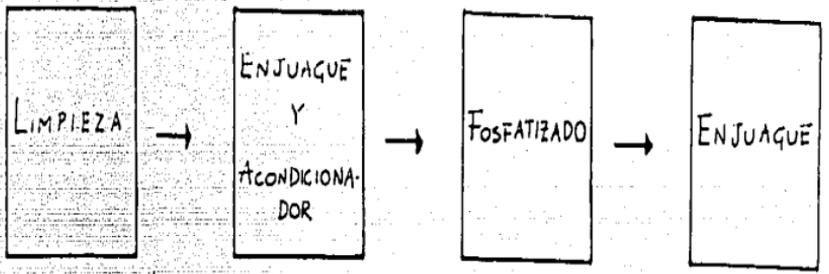
10) Secado en horno de circulación de aire caliente.

T = 180°C

t = 18 min.

Se retiraron los restantes paneles, denominados C.

VER EL SIGUIENTE DIAGRAMA DE BLOQUES



1.25

## COMPARACION DE PANELES

El pánel A, después de ser retirado presentó puntos de oxidación, debido a que no recibí ningún tratamiento pasivador de la superficie.

El pánel B, presentó un espesor promedio de capa de fosfato de 2.59 micras. Después de realizar la medición, se introdujo el pánel a la cámara de niebla salina (1), que es propiamente una cabina, donde una solución de NaCl es espreada sobre los p neles de prueba a una  $T = 36 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una  $P = 1 \text{ Kg/cm}^2$ . Esta es una prueba acelerada, que simula las condiciones básicas de un ambiente marino. A un  $t = 6 \text{ h}$ , se retiró el pánel B, de la cámara pues comenzó a mostrar indicios de corrosión.

Los p neles C, tuvieron un espesor promedio de capa de primario de 17.46 micras. Se realizaron sendas pruebas en los restantes p neles,

- + Cámara salina
- + Wechseltest
- + Flexión con mandril
- + Adherencia Peters.

Se introdujo a la cámara salina uno de los paneles C, con golpeteo de piedra (2) y rayado en cruz (3). El golpeteo de piedra se llevó a cabo en la parte inferior del panel, por medio de un gravelómetro, que se encuentra conectado a una línea de aire comprimido a una presión de  $2 \text{ Kg/cm}^2$ . Se coloca la superficie a dañar en el aparato a continuación se abre la llave del aire y se dejan caer 500 gr. de granalla de acero quebrada en el embudo del aparato en un tiempo aproximado de 3-5 segundos; la granalla es arrastrada por el aire a presión y choca sobre la superficie de prueba, causándole daño, que sirve para verificar posteriormente, la resistencia de la corrosión con relación a estas influencias mecánicas.

El rayado en cruz se hizo en la parte superior del panel con un instrumento filoso. Este rayado debe llegar a la superficie del metal. La longitud de los brazos de la cruz fue de 10 cm. c/u.

Después de permanecer en la cámara salina por 480 hrs. , la superficie no presentó burbujas, ni corrosión en el metal base.

Se enjuagó este panel con agua caliente corriente. Se limpió el óxido con una solución 1N de HCl. Para checar adherencia se pegó sobre el corte de la cruz, cinta adhesiva Tesa angosta, dejando un extremo sobrante sin pegar, para con él

arrancar la cinta adhesiva mediante un tirón brusco, con lo cual se desprenden partes de la pintura dañadas durante la prueba. Se analiza entonces la resistencia a la migración de la corrosión. La anchura de las partes de la superficie que quedaron desnudas al arrancar la cinta, se mide en diferentes puntos, hacia ambos lados de la cruz. En el pánel de prueba no hubo desprendimiento de pintura, con lo cual queda demostrado que no hubo migración de la corrosión, de la parte dañada, a las demás superficie protegida.

El valor máximo aceptado, en caso de desprendimiento es de 2.5 mm., el cual es considerando como el valor promedio de deterioro.

+ **Wechseltest.** Se ejecutó sobre el panel de prueba, golpeteo de piedra y rayado en cruz como fué indicado anteriormente. Entonces se introdujo el pánel a la cámara de niebla salina por un tiempo de 4 hrs. Después se retiró de la cámara y se le dejó reposar 4 hrs. a temperatura ambiente. Posteriormente se sometió por 16 hrs. cámara de humedad (3), que es un ensayo climático y consiste en la influencia del aire caliente saturado con vapor de agua. Sirve para verificar el comportamiento de materiales y recubrimientos de protección anticorrosiva.

Los tres pasos anteriores forman un ciclo, el pánel C fué sometido a 30 ciclos, resistiendo sin presentar corrosión.

+ **Flexión con mandril (4)**. Es una prueba que evalúa la flexibilidad y la fuerza de adherencia de la pintura al metal base, en el esfuerzo de flexión. Como instrumento de verificación se emplea un mandril de flexión de 25 mm. de diámetro. Se utilizó otro de los p neles C, para este control.

El resultado de esta prueba fué bueno, es decir, no se produjeron desprendimientos ni agrietamientos en la pintura.

+ **Adherencia Peters (5)**. Se tomó el panel restante C y se cuadricul  una superficie de 10 x 10 cm., con cuadros de 5 x 5 mm., utilizando un instrumento filoso. Se envejeció el panel por 24 horas en una estufa a 60  C. Después del envejecimiento, se adhirió a la superficie cuadriculada cinta adhesiva Tesa, la cual fue retirada por medio de un tirón brusco, para de esta manera checar la cantidad de pintura desprendida. Esta prueba se califica de la siguiente manera, según el porcentaje de desprendimiento de película:

$Gt_0 = 0 \%$

$Gt_1 = 5 \%$

$Gt_2 = 15 \%$

$Gt_3 = 35 \%$

$Gt_4 = 65 \%$

Nuestro panel de prueba tuvo un  $Gt_0$ , es decir, no hubo desprendimiento de la película de pintura.

De lo visto en las pruebas realizadas a los paneles, se desprende que una superficie metálica, a pesar de estar limpia, no se conserva por mucho tiempo libre de corrosión, como sucedió en el panel A, que siendo limpiada de toda suciedad no se mantuvo sin corrosión, por más de 2 minutos.

El panel B muestra incremento de resistencia contra la corrosión, y que aunado a la depositación catódica nos dan superficies bastante protegidas que es el caso del panel contra el socavamiento causado por la corrosión. Las piezas tratadas como el panel C, tienen una vida útil mayor y en mejores condiciones. Esto representa una economía sustancial, en el costo de reposición de piezas dañadas o totalmente destruidas, por la acción de la corrosión.

REFERENCIAS PARTE EXPERIMENTAL

N O R M A

- |                                |               |
|--------------------------------|---------------|
| 1.- CAMARA DE NIEBLA SALINA    | ASTM B 117-62 |
| 2.- GOLPETEO DE PIEDRA         | 3.17.A VW     |
| 3.- CAMARA DE HUMEDAD RELATIVA | DIN 50017     |
| 4.- PLEXION CON MANDRIL        | DIN 51152     |
| 5.- ADHERENCIA PETERS          | DIN 53151     |

ASTM : American Society for Testing Materials

DIN : Deutsche Industrie Normen

## CONCLUSIONES

Podemos concluir que el proceso de pintar una superficie no basta por sí solo para protegerla de la corrosión, sino que se necesitan una serie de operaciones destinadas a acondicionarla y prepararla. Dicha superficie, así como la pintura deben formar una unidad. Cualquier factor que afecte la habilidad del sustrato para recibir y retener el acabado, afectará decisivamente la durabilidad de todo el sistema.

Es obvio que el esfuerzo que se está desarrollando constantemente para producir nuevos tipos de pinturas, es casi inútil si no se toma en consideración la calidad de la superficie sobre la cual serán aplicadas.

De la parte experimental podemos ver que una superficie limpia no basta para aplicar un acabado, pues dicha superficie se oxida inmediatamente y de aplicar una pintura, la corrosión se extendería por todo el artículo.

Con la fosfatación el tiempo de protección contra la

corrosión se vé incrementado como se puede ver en las pruebas de cámara salina, aunque nunca a los niveles que alcanza una pieza fosfatada y electrodepositada catoforéticamente.

El costo aparentemente alto del pretratamiento de la superficie, es generalmente aceptado ya que se ha demostrado que con esto se obtiene una mayor duración del acabado y una mejor protección anticorrosiva.

Las ventajas que presenta la catoforesis, tales como:

Control preciso de la película electrodepositada, la apariencia, cobertura total de la pieza, automatización y la alta eficiencia del material son requerimientos que ahora necesita la industria para proveer un producto de calidad superior a un precio más económico al consumidor.

También se puede concluir que entre las ventajas, el proceso incluye un control contra la contaminación que cumple las disposiciones gubernamentales, en cuanto a la protección del medio ambiente; así como la conservación de energía y seguridad industrial que requiere la industria moderna.

Desde el punto de vista económico tenemos que, además de que el proceso es totalmente automático y por lo tanto sujeto a un estricto control, la utilización de la pintura es mas efi -

ciente con otros métodos convencionales, que a la vez son más --  
costosos de aplicar.

Por todo lo enumerado anteriormente tenemos que hoy en día la electrodeposición se utiliza con excelentes resultados en el acabado final de muchas piezas, que varían desde partes pequeñas y medianas hasta grandes piezas de ensamble, y se espera que el proceso de cataforesis desplace, si no en su totalidad si en gran escala, al de anoforesis en muy poco tiempo.

Podemos entonces esperar que el uso de la catoforesis se di funda aún más y que la mayoría de las tinas restantes de anoforesis sean convertidas a catoforéticas debido a todas las ventajas que presenta este último proceso

## B I B L I O G R A F I A

BENNINGHOFF H., "DESENGRASE DE LOS METALES", ED. CEDEL, BARCELONA, ESPAÑA. (1967).

METAL FINISHING SUPPLIERS ASSOCIATION, "APLICACION DE LAS NORMAS-ASTM-AES SOBRE ACABADO DE METALES A FIN DE OBTENER CALIDAD". ED. CEDEL, BARCELONA, ESPAÑA

PERRY, ROBERT; CHILTON CECIL. "MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO". ED. MAC GRAW-HILL. MEXICO. 1982

CANNEGIETER O. "INFLUENCIA DE LA PREPARACION DE LAS SUPERFICIES METALICAS EN LAS PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE PINTURA SOBRE ELLAS APLICADAS". BARCELONA, ESPAÑA. 1964

MAHER, M.F., "METAL FINISHING GUIDEBOOK". WESTWOOD, N.J. METALS AND PLASTICS PUBLICATIONS INC. 1965

WRANGLEN, GÖSTA. "AN INTRODUCTION TO CORROSION AND PROTECTION OF METALS". ED. CHAPMAN AND HALL. 1984

PREVENTION OF CORROSION OF MOTOR VEHICLE. BODY AND CHASSIS COMPONENTS SEA HSJ447 JUN. 1981

BACARDIT, R.; SCHROLL F. H.; VERA, A. "EL TRATAMIENTO DE ACERO PREVIO A LA DEPOSITACION CATODICA". PINTURAS Y ACABADOS INDUSTRIALES. BARCELONA, ESPAÑA

CHANDLER, E. HARRY. "SECOND GENERATION ZINC PHOSPHATE COATINGS". METAL PROGRESS. 1982.

DAVIES W. JAMES. "THE TREATMENT OF STEEL AND GALVANIZED STEEL FOR CATHODIC ELECTRODEPOSITION PAINT SYSTEMS". PAPER 820336 SAE INC. 1982

CASTELLOT FERNANDEZ, A. "LA FOSFATACION". ED. JOSE ORIOL AVILA MONTESO. BARCELONA, ESPAÑA. 1962

SHAW, DUNCAN. "INTRODUCCION A LA QUIMICA DE SUPERFICIES Y COLOIDES". ES. ALHAMBRA. MEXICO.

MAC INNES, D. A. "THE PRINCIPLES OF ELECTROCHEMISTRY". DOVER -- PUBLICATIONS INC. N. YORK.

HARZBECHER, MARTIN, "APLICACION DE PINTURAS POR ELECTROFORESIS". REVISTA DEL I.M.P. MEXICO. MAYO 1970

WISMER, M.; PIERCE, P.F.; BOSS, J.F.; CHRISTIANSON, R.M.; JERABECK R.D.; ZWACK, R.R.; "CATHODIC ELECTRODEPOSITION, WARE-BORNE - AND HIGH SOLIDS COATINGS SYMPOSIUM. NEW ORLEANS, LA. FEB. 17-19 1982

ENCYCLOPAEDIA OF POLYMER SCIENCE. 675-686pp. WILEY AND SONS N.Y. 1988.

BREWER, E.P. GEORGE. "ELECTROCOATS; EVALUATING THROWING POWER AND CORROSION RESISTENCE". MODERN PAINT AND COATINGS. 32-36. FEB. 1986

LOOP, M. FREDERICK. "HIGH FILM BUILD CATHODIC ELECTRODEPOSITED PROVIDES IMPROVED CORROSION PROTECTION". PAPER 831813. SAE, -- INC. DIC. 1983.

PIERCE, E. PERCY. "THE PHYSICAL CHEMISTRY OF THE CATHODIC ELECTRO DEPOSITION PROCESS". JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY. 53,672, 52-67 ENERO 1981.

YEATES, R.R. "PINTADO ELECTROLITICO". ED. RIVER S.A. MADRID. - 1968.

WYVILL, D. ROBERT. "THE IMPORTANCE OF SCAB CORROSION TESTING".  
METAL FINISHING. ENERO 1982.