



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION Y EVALUACION DE UN
RECUBRIMIENTO DE FOSFATO : VIA MICROSCOPIA
ELECTRONICA DE BARRIDO CORROSION Y
PROPIEDADES FISICAS**

**TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N :
AGUSTIN PASTEN LOREDO
MANUEL BAÑUELOS NAVARRO**



MEXICO, D. F.

1994

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE **PROF. MARIA EUGENIA NOGUEZ AMAYA**
VOCAL **PROF. IGNACIO BELTRAN PIÑA**
SECRETARIO **PROF. CARLOS RODRIGUEZ RIVERA**
1er SUPLENTE **PROF. AURORA DE LOS ANGELES RAMOS MEJIA**
2do SUPLENTE **PROF. TEZOMOC PEREZ LOPEZ**



TEMA DESARROLLADO EN EL
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA METALURGICA. U.N.A.M.
SUSPENSIONES AUTOMOTRICES S. A.
CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA

ASESOR DEL TEMA

**I.Q.M. CARLOS RODRIGUEZ
RIVERA**

SUPERVISOR TECNICO

**M. en C. FEDERICO MANRIQUEZ
GUERRERO**

SUSTENTANTES

AGUSTIN PASTEN LOREDO

MANUEL BANUELOS NAVARRO

INDICE

	Pág.
1. Introducción.	1
1.1. Proceso de fabricación de resortes de suspensión. ..	2
2. Corrosión.	
2.1 Aspectos teóricos de la corrosión.	5
2.2 Tipos de corrosión.	6
2.3 Control de la corrosión.	8
3. Microscopía electrónica de barrido .	
3.1 Principios teóricos del microscopio electrónico. de barrido.	10
3.2 Comparación entre los microscopios: óptico, electrónico de transmisión y electrónico de barrido. .15	
4. Fosfatizado.	
4.1 Teoría del fosfatizado.	18
4.2 Mecanismo de formación de la capa de fosfato.	19
4.3 Tipos de recubrimiento de fosfato.	21
4.4 Aditivos complementarios al baño de fosfato.	23
4.4.1 Enjuague. .	23

4.4.2	Acondicionadores.	23
4.4.3	Acceleradores.	24
4.4.4	Sello crónico .	25
4.4.5	Enjuague final.	26
4.5	Controles en las soluciones.	26
4.6	Secuencia del proceso.	27
4.7	Morfología del recubrimiento.	27
4.8	Uso de los recubrimientos.	28
5.	Capas finales de protección	
5.1	Pinturas para servicios anticorrosivos.	29
5.2	Primarios.	30
5.3	Capas finales.	32
5.4	Componentes de la pintura.	33
5.5	Propiedades fisicoquímicas de las pinturas y de las películas.	35
6.	Desarrollo experimental	
6.1	Planeación de la experimentación.	37
6.2	En planta.	38
6.2.1	Secuencia y control en el proceso de fosfatizado. .	40
6.2.2	Secuencia y control en el proceso de pintado.	42
6.3	En laboratorio.	44
6.3.1	Procedimiento de análisis vía microscopía electrónica de barrido.	44
6.3.2	Prueba de viscosidad. Copa FORD.	46

6.3.3	Prueba de espesor de capa. Método electromagnético.	50
6.3.4	Prueba de adhesión. Con cinta.	50
6.3.5	Prueba de corrosión. Cámara de niebla salina.	53
6.3.6	Evaluación del grado de oxidación superficial en sistemas metal-película.	57
6.3.7	Prueba de microdureza Vickers.	59
7.	Resultados	
7.1	Lecturas obtenidas en el proceso de fosfatizado. ..	61
7.2	Características morfológicas y de distribución cristalina.	66
7.3	Espesor de capa por método electromagnético.	67
7.4	Prueba de corrosión y adhesión.	69
7.5	Prueba de microdureza Vickers.	74
8.	Análisis de resultados.	75
9.	Conclusiones.	78
10.	Bibliografía.	79
11.	Apendice.	82

INTRODUCCION

1. INTRODUCCION

El presente trabajo tiene como objetivo la caracterización y evaluación del recubrimiento de fosfato de zinc, aplicado a un acero SAE 5160, utilizado en la fabricación de resortes de suspensión de automóvil.

Se pretende relacionar las características morfológicas del recubrimiento y las características físicas de la película de pintura, con las propiedades de resistencia a la corrosión, grado de adhesión y dureza. De acuerdo a ello, establecer las especificaciones cristalinas de un buen recubrimiento de fosfato, así como definir sus propiedades.

Para la realización de este trabajo, se contó con muestras proporcionadas por la compañía Suspensiones Automotrices, S.A. (S.A.S.A). Fabricante de resortes de suspensión y barras estabilizadoras para automoviles: los cuales se someten a un proceso de fosfatizado por inmersión previo al de pintado. S.A.S.A. es el proveedor de VOLKSWAGEN DE MEXICO, NISSAN MEXICANA, FORD MOTOR COMPANY, CHRYSLER DE MEXICO Y GENERAL MOTORS COMPANY.

En la línea de fosfatizado, para el control químico de las soluciones, se lleva un registro continuo de cada uno de los parámetros a través de gráficas X-R (Rango-Promedio). El control que proporciona Química Parker para evaluar la morfología de los cristales de zinc obtenidos con sus productos, es un patrón de comparación con fotografías a 1000 aumentos como máximo.

Por su parte Suspensiones Automotrices evalúa, cuando se le solicita, el grado de corrosión, burbuja (ampollamiento de la película protectora) y migración (avance del desprendimiento de la misma).

1.1 PROCESO DE FABRICACION DE RESORTES DE SUSPENSION

El diagrama de flujo de la fabricación de resortes es el siguiente:

CORTAR-->RECTIFICAR-->PRECALENTAR-->ROLAR-->PIGTAILER*-->
TEMPLAR--> REVENIR--> PRECARGAR--> ANALISIS DE FALLAS--->
GRANALLADO-->FOSFATAR-->PINTAR-->INSPECCION FINAL.

A continuación se da una breve descripción de las etapas de proceso de interés para el objetivo de este trabajo:

PRECARGAR.

En esta etapa se verifica la calidad del resorte en la línea de producción. Aplicando una carga al resorte, de acuerdo a las condiciones, procedimientos y evaluaciones de prueba incluidos en las normas de calidad del cliente, esto es, determinar la dimensionalidad, la fuerza normal y la constante elástica del mismo.

* PIGTAILER. Cola de cerdo. En caliente se le hace al resorte, en uno o ambos extremos, un diámetro más pequeño respecto al diámetro del cuerpo del mismo.

ANALISIS DE FALLAS

El procedimiento de análisis de fallas, consiste en aplicar una corriente magnética a través del resorte, al mismo tiempo que se rocía con una mezcla líquida-sólida (producto llamado APÉLUX). Finalmente se somete a análisis bajo luz ultravioleta, para detectar grietas, picaduras o cualquier otro tipo de falla.

GRANALLADO

Los resortes se introducen en la unidad de granallado o bombardeo con balines de acero, con el objeto de eliminar los productos de corrosión, partículas sólidas y aceites o grasas adheridas al mismo.

FOSFATIZADO

Los resortes se someten a un proceso de fosfatizado por inmersión, con el objeto de formar un recubrimiento cristalino que servirá de fondo para capas de pintura (ver cap. 4 y 6 Para condiciones del proceso).

PINTADO

Todo el material fosfatado se introduce a la tina de pintura y posteriormente al horno de secado (ver cap. 5 y 6 Para condiciones del proceso).

INSPECCION FINAL

Se seleccionan aleatoriamente 5 resortes de muestra , por turno, para su evaluación y certificar que el material cumple con las normas de calidad en sus características y propiedades.

Algunas de las propiedades importantes que se evalúan, son:

- Longitud total del resorte
- Diámetros interno y externo del resorte
- Concentricidad
- Dureza Brinell
- Constante elástica
- Fuerza normal
- Resistencia a la corrosión
- Grado de adhesión
- Grado de burbuja
- Prueba de fatiga
- Apariencia

CORROSION

2. CORROSION

2.1 ASPECTOS TEORICOS DE LA CORROSION

La corrosión es una reacción química o electroquímica del metal con el medio en el que se encuentra. Los compuestos químicos que se forman, los cuales son llamados productos de corrosión; pueden ser sales u óxidos; la naturaleza de estos presenta siempre una influencia en el curso de la reacción y además determinan si una protección suplementaria es o no requerida.

Existen muy variadas definiciones de corrosión, pero desde el punto de vista ingenieril, se consideran las siguientes :

"La corrosión es la reacción de un material con su medio, con un consecuente deterioro en sus propiedades."

"La corrosión es el paso o transformación del metal a un estado químicamente combinado, con un deterioro en sus propiedades, cuando este se expone a la acción de un medio reactivo."

Prácticamente todos los medios son corrosivos en algún grado. Algunos ejemplos son: aire y humedad; aguas minerales, destiladas y saladas; atmósferas urbanas, marinas e industriales; vapor y gases tales como: cloruros, gases combustibles; ácidos minerales, ácidos orgánicos, aceites vegetales, petróleo y solventes, combinados con el agua. En general, los materiales inorgánicos son más corrosivos que los orgánicos.

La corrosión metálica representa un costo directo en: medidas preventivas, tales como el gasto en la compra de materiales inoxidables, aplicación de pinturas o recubrimientos; así como el reemplazo de equipo corroído. En adición, tenemos los cargos indirectos, como lo son: pérdidas en la producción debido a los paros por reparación o sustitución de equipo; contaminación de productos, daños a equipos secundarios, como tuberías de agua, gas, etc.

Es relevante observar que los detalles del mecanismo de corrosión debe involucrar las consideraciones relacionadas con la estructura atómica de los metales y aleaciones. Por ejemplo:

a) Heterogeneidad atómica y cristalina

- Defectos puntuales: Vacancias atómicas y huecos cristalinos.
- Átomos desordenados: Dislocaciones

b) Heterogeneidad macroscópica

- Pares galvánicos
- Discontinuidad en la película de recubrimiento.

c) Heterogeneidad microscópica

- Límites de grano
- Fases metálicas: soluciones sólidas, compuestos intermetálicos, impurezas, etc.

2.2 TIPOS DE CORROSION

Los principales tipos de corrosión se presentan en la tabla 1:

Tabla 1
Corrosión

Uniforme
Macroscópica:

- Galvánica
- Erosión
- Agrietado
- Picadura
- Exfoliación
- Ataque selectivo

Localizada
Microscópica:

- Intergranular
- Bajo tensión

A continuación se presenta una breve descripción de cada uno de los tipos de corrosión:

a) Corrosión uniforme macroscópica

a.1) Corrosión galvánica

Dos metales diferentes unidos significan la formación de un par galvánico o sistema electroquímico espontáneo. Por ejemplo, la unión de materiales de bronce y acero.

a.2) Corrosión por erosión

Tiene apariencia de picaduras poco profundas, debido a la circulación del agente corrosivo sobre la superficie de la pieza, aunado a la presencia de un material abrasivo (partículas sólidas).

a.3) Corrosión por agrietado

La aparición original de una grieta, permite que este defecto y un ambiente corrosivo, puedan desarrollar y provocar un avance de la corrosión al interior del metal.

a.4) Corrosión por picadura

En este caso se presenta un ataque altamente localizado, resultado de un caso particular de agrietado, cuya corrosión penetra al interior de la pieza y resultando en pequeñas picaduras.

a.5) Corrosión por ataque selectivo

Se da en aleaciones de metales electroquímicamente diferentes, que puestos en contacto crean grandes cantidades de pares galvánicos. Se utiliza para permitir la corrosión de un metal con la protección del otro.

b) Corrosión localizada microscópica

b.1) Corrosión intergranular

Los límites de grano, considerados como zonas activadas energéticamente, son atacados preferencialmente y se relaciona, también, con la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto dado.

b.2) Corrosión bajo tensión

Esta es debido a la combinación de esfuerzos mecánicos que producen la aparición de tensiones y, por lo tanto, sensibles a la corrosión.

2.3 CONTROL DE LA CORROSION

El control de la corrosión se basa en la prevención de la reacción entre una superficie metálica y su medio ambiente. La aproximación para lograr este objetivo se lleva a cabo a través del control del medio, de la naturaleza del metal y de la interfase entre ambos.

2.3.1 CONTROL DEL MEDIO

Cuando el control del medio es factible, es posible minimizar uno o varios de los factores de corrosión tales como: contenidos de oxígeno, polvos, ácidos, álcalis, aguas minerales, destiladas y saladas, etc.

2.3.2 DISEÑO

Regularmente el riesgo de la corrosión en equipos industriales puede reducirse con un diseño cuidadoso. Por ejemplo, evitando la formación de pares galvánicos, los cuales tienden a incrementar la velocidad de corrosión. Otras condiciones en el diseño es la selección del tipo de aleación que presente una mejor resistencia a la corrosión. En diseño, evitar los bordes y esquinas con ángulos agudos; así como puntos de unión con soldadura.

2.3.3 CAPAS PROTECTORAS

Los métodos adicionales buscan la interposición de una capa o películas protectoras entre el metal y su medio ambiente, formadas por la aplicación de pinturas, lacas o ceras, fosfatos, etc. (ver Cap. 5, tipos y características de capas protectoras-pinturas).

Los métodos de electrodeposición son aplicados normalmente con grandes beneficios tanto técnicos como económicos; entre ellos los más comunes están: el níquelado, cromado, estañado, electrozincado, etc. La pasividad que exhiben ciertos metales, por ejemplo: Cromo, Níquel y el acero inoxidable; es debido a una película protectora en su superficie por lo regular de espesores monomoleculares. Estas circunstancias se utilizan como un medio de control de la corrosión a través del uso de aleaciones que contengan constituyentes capaces de proporcionar pasividad entera a la superficie.

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

3.1 PRINCIPIOS TEORICOS DEL MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

Cuando un haz de electrones con energía apropiada se hace incidir sobre la superficie de la muestra, ocurren una serie de interacciones atómicas entre el electrón excitado (primario) y uno del material analizado, produciéndose una variedad de señales energeticas que nos permiten llevar a cabo un análisis químico o la formación de una imagen.

Específicamente, la formación de una imagen por barrido electrónico, se basa en el proceso que a continuación se describe:

1.- En una columna electrónica o llamado cañon electrónico, ubicado en la parte superior del microscopio, se contiene un filamento de tungsteno el cual es excitado electricamente. El haz de electrones primarios emitido es acelerado a través de un campo eléctrico (adquiriendo energía cinética) y, después, orientados por un conjunto de lentes magnéticos hacia la superficie de la muestra. Las interacciones atómicas que ocurren dan origen a la señal de electrones secundarios.

- Electrones secundarios. Son llamados así los electrones expulsados de un átomo de la muestra por su interacción con los electrones excitados o primarios. Se caracterizan por emerger con solo unos pocos de electrón-volts (e.v) de energía (ver fig. 1).

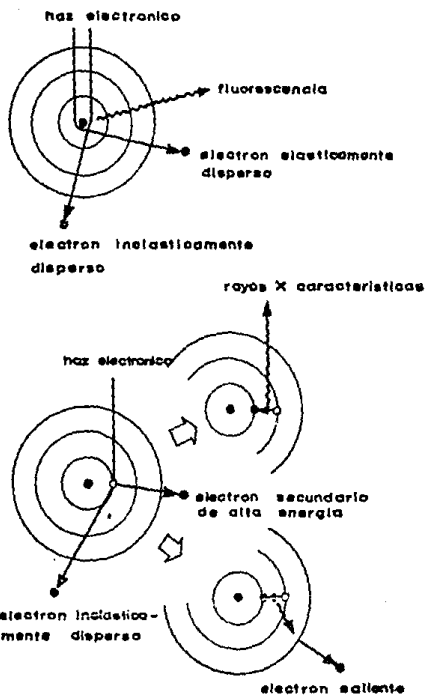
Estrictamente hablando, cualquier electrón expulsado es un electrón secundario cualquiera que sea su energía, sin embargo, se considera que poseen energías menores a 50 e.v.

Debido a la mínima energía que poseen, respecto a las otras señales (de electrones primarios, dispersos y rayos X), para ser detectados, deben ser creados cerca de la superficie. Por la misma razón, estos son sensibles a la topografía de la muestra, algunos pueden emerger y ser detectados, otros quedar atrapados y no ser detectados: reflejando a través de la señal zonas luminosas y oscuras, originando una imagen micrográfica tridimensional.

Debido a las interacciones electronicas, el microscopio posee un alto poder de resolución, lo cual se puede apreciar en la definición de las imagenes (El poder de resolución esta definido como la distancia más corta que hay entre dos puntos, los cuales se pueden identificar como imagenes diferentes. Esta determinado por el diámetro del haz electrónico y la cantidad de señales obtenidas como respuesta).

Hay otras señales energeticas importantes dentro del grupo de interacciones electrón - muestra, que nos permiten determinar a los elementos presentes en una muestra, su concentración y algunas de sus características. Estas son las señales de electrones dispersos y rayos X característicos.

- Electrones dispersos. Si el electrón primario interactúa con el núcleo de un átomo de la muestra, este puede desviarse en cualquier dirección con una pérdida mínima de energía; algunos pueden pasar a capas inferiores o ser rechazados. Estas señales altamente energéticas se usan para determinar el número atómico de los elementos (ver fig. 1).



ILUSTRACION ESQUEMATICA DE LOS RESULTADOS DE LA INTERACCION DE UN HAZ ELECTRONICO CON LA MUESTRA.

Fig. 1

- Rayos X característicos. Si el electrón primario expulsa un electrón de un nivel interno de energía de un átomo de la muestra, la vacancia resultante es ocupada por un electrón de un nivel superior. En el salto a un estado de menor energía, la diferencia o exceso de la misma se emite en forma de radiación electromagnética o rayos X (ver fig. 2a). Debido a los niveles de energía, una muestra puede emitir un patrón característico de rayos X, relacionados con el número y concentración de los elementos presentes.

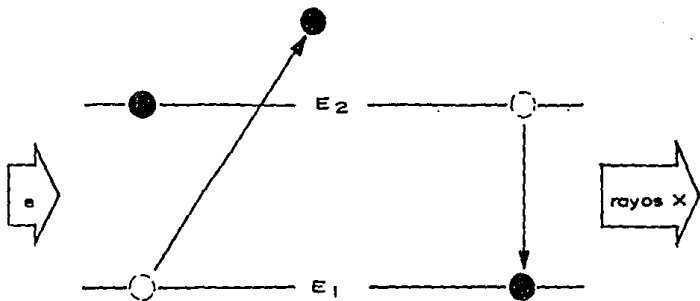
Otro tipo de interacciones, de tipo energético, son las de fotón - muestra que producen las señales de absorción y fluorescencia secundaria.

- Absorción. Cuando un rayo X pasa a través de la muestra, este puede ser absorbido, dando toda su energía a un electrón de un átomo cercano y expulsándolo de su órbita.

- Fluorescencia secundaria. Cuando un rayo X es absorbido por un átomo de la muestra, pasa a un estado excitado; durante el subsecuente relajamiento emite rayos X característicos.

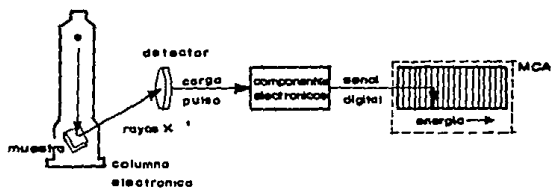
2. Convertir la señal de los electrones secundarios a datos analizables es el trabajo de una serie de componentes electrónicos, los cuales finalmente producen una imagen. La señal de electrones secundarios provoca un impulso en un detector semiconductor. el cual es entonces convertido en un impulso voltaico cuya amplitud refleja la energía detectada. Finalmente, este impulso voltaico es convertido a una imagen digital (ver fig. 2b).

Si se desea realizar un análisis químico cualitativo, empleando la señal de rayos X característicos se deben considerar los siguientes 5 pasos: 1) conteo de picos que enmascaren la información útil; 2) identificación de elementos que produzcan magnificación de un espectro; 3) remoción de sonido de fondo; 4) resolución de picos espectrales; y 5) determinación de la concentración por elemento.



PROCESO DE EMISION DE RAYOS-X.

Fig. 1a



SECUENCIA DEL PROCESO DE CONVERSION DE LA ENERGIA DISPERSIVA A DATOS ANALIZABLES.

Fig.2b

3.2 COMPARACION ENTRE LOS MICROSCOPIOS : OPTICO, ELECTRONICO DE TRANSMISION Y ELECTRONICO DE BARRIDO.

El microscopio óptico utiliza luz natural, incluyendo la región ultravioleta, aunque su empleo se restringe para a análisis a aumentos menores de 500X. Aunado a ello su limitada resolución de aproximadamente E-6 micras y en la profundidad de campo.

El microscopio electrónico de transmisión es empleado fundamentalmente en el estudio y el análisis de estructuras cristalinas, orientación de partículas, determinación de segundas fases, estructuras moléculares, etc. Esto debido a que se trabaja con muestras sumamente delgadas (aprox. 100 Amstrongs) que permitan la transmisión del haz electrónico.

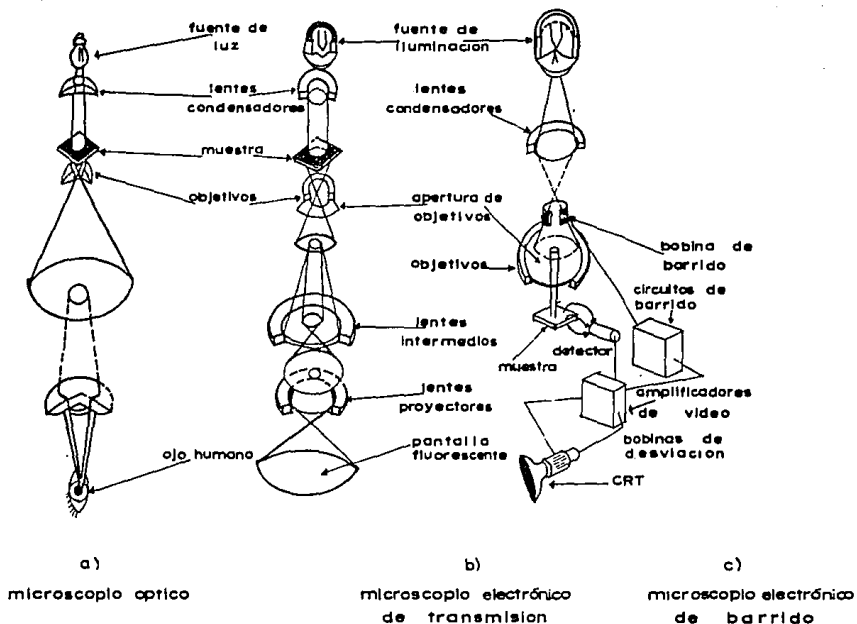
El microscopio electrónico de barrido es uno de los más versátiles para la investigación de microestructuras de materiales metálicos. Comparado con el microscopio óptico, este expande los rangos de resolución en un orden de magnitud aproximado de 10 nanómetros en los instrumentos; el análisis disponible en aumentos se extiende más allá de 10 000X , cerrando la brecha entre el microscopio óptico y el microscopio electrónico de transmisión, además la profundidad de foco se encuentra en el rango de 1 micra para 10 000X y 2 milímetros para 10X aumentos (ver fig. 3).

La fractografía y el análisis microestructural son probablemente los campos más populares de la microscopía electrónica de barrido, debido a su gran profundidad de foco, amplio rango de aumentos. la simple preparación de la muestra y la observación tridimensional.

En la figura 3, se muestran las características y fundamentos técnicos de la formación de imágenes comparativamente entre los microscopio óptico, electrónico de transmisión y electrónico de barrido.

TABLA 2

Característica	Electrónico de Transmisión	Electrónico de Barrido	Óptico
Illuminación	Haz electrónico	Haz electrónico	Haz de luz
Medio	Vacío	Vacío	Ambiente
Lentes	Electromagnéticas	Electromagnéticas	Ópticas
Resolución	Aprox. 1Å	Imag. electrones Secundarios 60 - 150 Å	Región Visible 2000 Å
Aumentos	Aprox. 900,000X	10 - 250,000X	10 - 2000X
Enfoque	Electrónico	Electrónico	Mecánico
Muestra	Espesor mayor a 1000 Å	10 mm diámetro 20 mm altura	-
Imagen	Pantalla Fluorescente	Pantalla CRT	Visual



ILUSTRACION ESQUEMATICA DE LA FORMACION DE IMAGENES EN LOS MICROSCOPIOS: a) OPTICO, b) ELECTRONICO DE TRANSMISION Y c) ELECTRONICO DE BARRIDO. (Ref. 4)

Fig. 3

FOSFATIZADO

4. FOSFATIZADO

4.1 TEORIA DEL FOSFATIZADO

Los recubrimientos metálicos, de tipo orgánico y los obtenidos por conversión química son una barrera aislante entre el metal y su medio ambiente, evitando la transformación de la superficie metálica en sus óxidos o productos de corrosión.

El proceso de conversión consiste en la modificación química o electroquímica de la superficie metálica, así que la capa formada es parte "integral" del metal base. En esta categoría se incluye el proceso de fosfatizado, cuyos recubrimientos se emplean como fondo para pintura, y por sí mismos se usan relativamente poco para la protección contra ambientes corrosivos.

El método más usado para dar protección temporal a bajo costo para el acero y otros materiales metálicos, utiliza una solución caliente de ácido fosfórico y bifosfato ferroso, $Fe (H_2PO_4)_2$. El desarrollo de las técnicas de fosfatizado incluye el uso de las soluciones de bifosfato de zinc, $Zn (H_2PO_4)_2$ (Cosletizado); bifosfato de manganeso, $Mn (H_2PO_4)_2$ (Parkerizado); para depositar cristales de zinc y manganeso respectivamente; y aceleradores de cobre o nitratos (Bonderizado).

Los metales para los cuales el tratamiento de conversión química superficial tiene marcado interés comercial son el hierro y el acero, además de aleaciones de aluminio, zinc y manganeso; en menor extensión cadmio, estaño, cobre, plata y acero inoxidable.

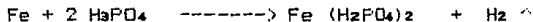
En otras aplicaciones solamente dependerá del color natural y de la eficiencia de protección de la capa. Por ejemplo, las películas relativamente delgadas y transparentes son usadas para preservar las propiedades ópticas del brillo de apariencia metálica.

4.2 MECANISMO DE FORMACION DE LA CAPA DE FOSFATO

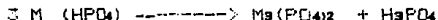
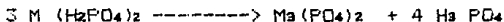
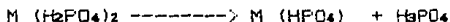
El fosfato comercial de productos es complejo y patentado, por lo tanto, es difícil precisar las reacciones que se llevan a cabo durante la deposición. Sin embargo, ecuaciones simplificadas son usadas para ilustrar la química básica del proceso.

El fosfato depende del hecho de que el hierro, zinc y manganeso divalentes forman fosfatos primarios, secundarios y terciarios, el primero de los cuales es soluble, el segundo parcialmente insoluble y el último insoluble.

Cuando el metal es expuesto a la solución fosfatante, el ácido fosfórico libre reacciona con la superficie del hierro, formándose el fosfato de hierro soluble y se libera hidrógeno.

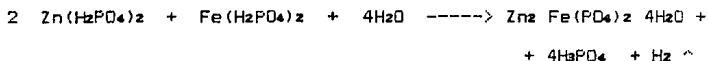


La reacción del ácido fosfórico ocurre en la interfase metal/solución. Como los fosfatos primarios de hierro, zinc y manganeso, provenientes de la solución de proceso, se disocian fácilmente en soluciones acuosas, aumenta el pH, produciéndose los fosfatos secundarios y terciarios, dadas las siguientes reacciones:

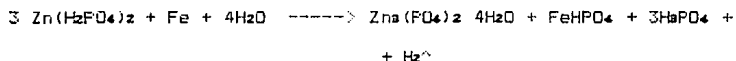


Donde M : Fe, Zn, Mn

Una reacción que representa la formación de una capa de fosfato de zinc sobre una superficie de hierro, puede expresarse como sigue:



6



La relación entre el contenido de ácido fosfórico libre y el contenido total de fosfato en el baño es muy importante. Esta es generalmente conocida como relación ácido. Un exceso de ácido libre retarda la disociación de los fosfatos primarios y secundarios y entorpece además, la depositación de la capa de fosfato terciario; presentándose pérdidas excesivas de metal y la capa obtenida es poco firme y no uniforme. Cuando el contenido de ácido libre es muy pequeño, la disociación de fosfato tiene lugar en la solución, al igual que en la interfase metal/solución y permite la precipitación de fosfatos insolubles y, por lo tanto, la formación de lodos.

Otro factor que influye es la temperatura, la solubilidad del fosfato férrico es mayor a temperatura ambiente que a temperatura elevada y se incrementa por la presencia de aceleradores de nitrato. Para alcanzar la saturación a todas las temperaturas es conveniente retener siempre algo de lodos, los cuales se redisuelven en cierto grado.

Algunas características de tipos de fosfato importantes se presentan en la tabla 3:

Tabla 3

Tipo de fosfato	Acelerador	tiempo min.	Peso del cubrimiento mg/cm
Fe	-	30	1 - 3
Fe/Mn	-	30	1 - 3
Mn	Nitrato	15	0.8 - 3
Zn	Nitrato	15	0.3 - 3
Zn	Nitrato/ Nitrito.	3	0.1 - 0.6

Estudios sobre la cinética de formación de la película han distinguido hasta cuatro periodos de crecimiento: el alfa, fase de inducción (técnicamente se considera el acondicionamiento de la superficie e inicio de la nucleación); el beta, comienzo de crecimiento de la película; el gama, etapa de crecimiento exponencial, y el delta, etapa de crecimiento lineal (fig. 4)

De la figura 4 podemos considerar que los aceleradores en base cloratos tienden a ensanchar la etapa de crecimiento lineal, produciendo recubrimientos uniformes y ligeros. Los aceleradores en base nitratos ensanchan la etapa de crecimiento exponencial, produciendo recubrimientos pesados. Por lo tanto, se prefiere la combinación de dos o más tipos de aceleradores (ver inciso 4.4.3).

4.3 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO

Los tipos básicos de cubrimientos de fosfato son:

- 1) Fosfato de hierro
- 2) Fosfato de zinc
- 3) Fosfato de Manganeseo
- 4) Otros tipos de fosfato
 - + Níquel-Fosfato de zinc modificado
 - + Bajo zinc-Fosfato de zinc
 - + Calcio- Fosfato de zinc modificado
 - + Manganeseo- Fosfato de zinc modificado

Específicamente el tipo de recubrimiento a caracterizar y evaluar, es un fosfato de zinc ligero. El producto a emplear en la etapa experimental, para obtener el mismo, se conoce comercialmente como Bonderite 880R (ref. 6).

El tratamiento con Bonderite 880R produce en la superficie metálica una capa fina y uniforme de cristales de fosfato de zinc, los cuales inhiben la corrosión y mejoran la adhesión de la capa de pintura.

CINETICA DE FORMACION DE LOS RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO

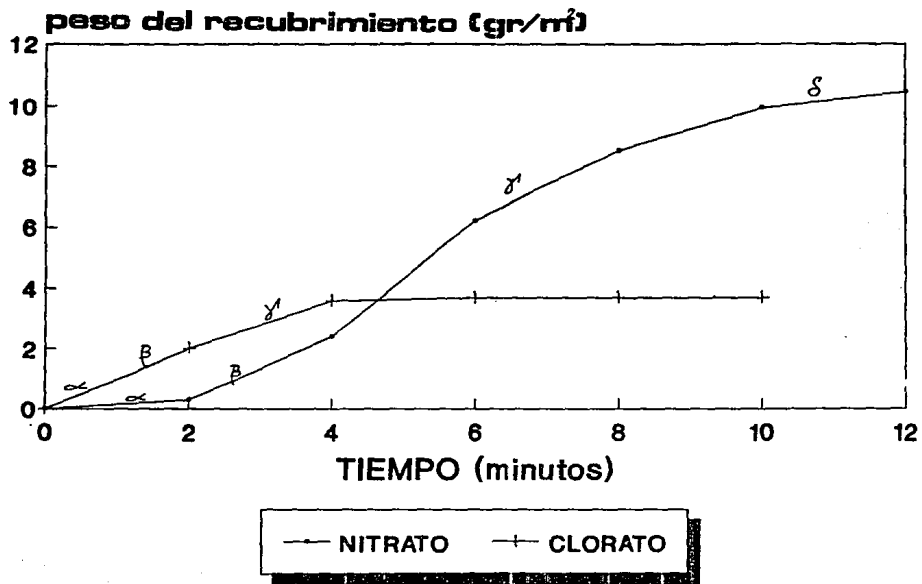


Fig.4

Temperatura de operación: 82-93 °C
Tiempo de inmersión : 90 segundos
Conc. de la carga inicial: 57.5 g/l

4.4 ADITIVOS COMPLEMENTARIOS AL BAÑO DE FOSFATO

4.4.1 ENJUAGUES.

El tratamiento tiene por objetivo eliminar toda clase de grasas o aceites adheridas al sustrato metálico. Debido a que se usan agentes fuertemente alcalinos, el enjuague se emplea en la preparación de superficies de materiales ferrosos o piezas galvanizadas que serán sometidas a un tratamiento de fosfatizado.

Los productos a emplear en el desarrollo experimental se conocen comercialmente como Parco cleaner 2330 A y 2330 C (ref. 6)

Temperatura de operación : 52-65° C
Tiempo de inmersión : 30 seg.-2 min.
Concentración de carga inicial: 3.4 puntos

4.4.2 ACONDICIONADORES

Basados en el estudio cinético de la formación de la película de recubrimiento, el periodo de inducción o acondicionamiento de la superficie, dependera de la humectación e inicio de la nucleación.

Las sales de Titanio son substancias comúnmente empleadas para acondicionamiento de la superficie metálica. No se sabe a ciencia cierta el porqué estas sales ayudan a la formación de los recubrimientos, pero el resultado es que producen cristales uniformemente distribuidos. Otros químicos que presentan el mismo efecto a las anteriores, son las sales de zinc, ácido oxálico, etc.

En el desarrollo experimental se usaran las sales de zinc como agentes acondicionadores. El producto se conoce comercialmente como Parcolene zinc (ref. 6).

El Parcolene zinc esta formulado para aplicarse en piezas de hierro, acero, zinc y aleaciones de zinc; que posteriormente serán fosfatizadas. Promueve la formación de una capa uniforme y fina de cristales de fosfato.

Temperatura de operación: Ambiente

Tiempo de inmersión: 10-60 segundos

pH:8-9.5

Concentración de la carga inicial: 1.20 g/l

4.4.3 ACELERADORES

Basado en el estudio cinético de la formación de la película de recubrimiento, el crecimiento de los cristales de zinc tiene lugar principalmente en la etapa delta, de crecimiento exponencial; donde los aceleradores tienen dos efectos:

- a) pueden reducir la etapa de alfa de Acondicionamiento
- b) ensanchar la etapa delta de crecimiento lineal.

Los aceleradores más comunes son nitritos y cloratos, y con menos frecuencia los nitratos, peróxidos y los componentes nitro-orgánicos (Nitrobenzeno y nitroguanidina). En la mayoría de los procesos se emplea la combinación de dos o más aceleradores, por ejemplo, nitrito/nitrato, nitrito/nitrato/clorato y clorato/nitrobenzeno.

4.4.4 SELLO CROMICO

El tratamiento tiene por objetivo cubrir todos aquellos huecos o poros existentes en el recubrimiento de fosfato, así como dar protección a toda la superficie. Los sellos de óxido de cromo permiten obtener la máxima resistencia a la corrosión.

Se han utilizado como selladores al cromo hexavalente (Cr^{6+}) y al cromo trivalente (Cr^{3+}) en el enjuague final. Este último es de uso más común, debido a que tiene las ventajas de formar compuestos insolubles, sellos más resistentes y no es dañino. El cromo hexavalente presenta las desventajas de :

- La alta solubilidad produce que las capas se disuelvan fácilmente, obteniéndose un sello incompleto. Por lo mismo, hay una pérdida considerable de producto que se va en las aguas de desagüe.
- Es un producto altamente corrosivo y peligroso para la salud.
- Antes de desecharse tiene que ser reducido, tratándose con una solución de $FeSO_4$.

El producto empleado en el desarrollo experimental se conoce comercialmente como Parcolene 60A. La solución esta formulada para ser aplicada en procesos por spray o inmersión sobre recubrimientos de fosfato de hierro y zinc.

Temperatura de operación: ambiente

Tiempo de inmersión: 15-45 seg

4.4.5 ENJUAGUE FINAL

El enjuague se realiza empleando agua desmineralizada, la cual no ataca o perjudica al sello crómico previo. La temperatura de operación fluctúa en el rango de 80 a 90' C, lo que permite que las piezas al ser extraídas del baño, evaporen rápidamente y puedan ser introducidas directamente a la tina de pintura.

4.5 CONTROLES EN LOS BAÑOS

Los controles químicos que se efectúan, se refieren a las determinaciones de alcalinidad libre, para la tina de desengrase y acidez total, para la tina de fosfatizado*, así como del pH en todas las soluciones.

a) Alcalinidad libre

Con una pipeta volumétrica de 10 mililitros, tomar una muestra y depositarla en un matraz erlenmeyer de 150 mililitros. Adicionar 5 gotas de indicador fenolftaleína y titular con solución valorada de ácido sulfúrico 0.1N. Esperar el vire a rosa, los mililitros gastados indican la concentración de alcalinidad libre.

b) Acidez total

Con una pipeta volumétrica de 10 mililitros, tomar una muestra y depositarla en un matraz erlenmeyer de 150 mililitros. Adicionar 5 gotas de indicador fenolftaleína y titular con solución valorada de hidróxido de sodio 0.1N. Esperar el vire a rosa fuerte, los mililitros gastados indican la concentración en puntos de ácidos total.

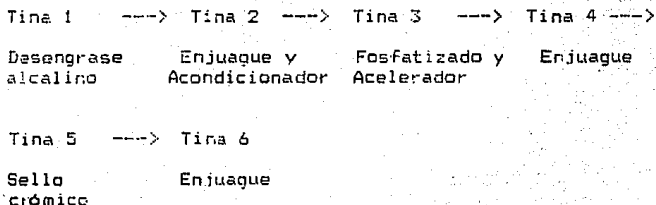
* Las pruebas van de acuerdo al producto químico empleado.

c) pH

El pH característico de una solución fosfatante estándar de zinc es ácido, esto se determina utilizando un potenciómetro o en su defecto papel indicador. La carga inicial de la solución debe presentar un valor de pH de 2-3 puntos.

4.6 SECUENCIA DEL PROCESO

A continuación se muestra la secuencia básica en el flujo del proceso de fosfatizado, cualquiera que sea el tipo de recubrimiento a obtener:



4.7 MORFOLOGIA DEL RECUBRIMIENTO

La primera consideración en la calidad de los recubrimientos de fosfato de zinc, es la forma cristalina. Generalmente, la morfología se determina empleando el microscopio óptico a 400 X y a 500 X aumentos. Los fosfatos de manganeso se pueden observar a menores aumentos respecto a los primeros por ser cristales cúbicos de mayor tamaño.

El fosfato de hierro, no es fácil de observar al microscopio óptico, por ello, el empleo del microscopio de barrido representa una técnica que permite lograr los mayores aumentos y grados de definición en imagen. Los estudios previos reportan, para el fosfato de zinc con cuatro moléculas de agua, tres formas cristalinas: a) Alfa-hopeite (láminas rómbicas), b) Beta-hopeite (cristales rómbicos) y c) P-hopeite (cristales cúbicos).

4.8 USO DE LOS RECUBRIMIENTOS

El uso de los recubrimientos de fosfato para la protección de acero y materiales metálicos, se conoce desde hace unos 80 años a la fecha, en que una gran parte de la producción de bicicletas, refrigeradores, lavadoras, muebles de oficina, etc., son tratados de esta manera. Por mucho, el mayor uso de las capas de fosfato es como base para pinturas, aunque otras importantes aplicaciones están en conjunción con aceite, grasa, ceras y tintes; para proveer una resistencia a la corrosión y reducir el desgaste por fricción.

Los fosfatos de hierro, zinc y zinc-calcio son muy comúnmente empleados como base para pintura. Los fosfatos de hierro ligeros son aplicados para estampados en muebles y gabinetes; los fosfatos de zinc pesados, son aplicados en accesorios para automóvil, refrigeradores y dispositivos mecánicos. Los recubrimientos también tienen aplicación en rodillos de empuje y partes de equipos en movimiento, para reducir la fricción y el desgaste.

CAPAS FINALES DE PROTECCION

5. CAPAS FINALES DE PROTECCION.

5.1 PINTURAS PARA SERVICIOS ANTICORROSIVOS

El empleo de las pinturas y de los recubrimientos industriales son la técnica más común para evitar el problema de la corrosión. La apropiada selección de cada una de estas capas puede influir directamente en los costos y tiempos de mantenimiento y sustitución de equipo dañado por corrosión.

Estos cubrimientos varían desde la aplicación de una simple pintura de aceite, hasta aquellas de tipo vinílico, epóxicas, con adhesivos clorados, uretanos, y más. Hay en el mercado diversas variaciones a estos tipos básicos, así como las mezclas de las mismas.

En las tablas 4 y 5 se presentan algunas de las características generales de las pinturas como de las películas obtenidas.

TABLA 4. PRINCIPALES PINTURAS DE APLICACION INDUSTRIAL Y DE USO COMUN.

Tipo	ácido	álcalis	sales	solventes	oxidación
base-aceite	1	1	6	2	4
adh.clorado	10	10	10	4	6
epóxica	8	10	10	9	6
vinílica	10	10	10	10	10
zinc.inorg.	1	1	5	5	10
base-silicón	4	3	6	6	4

* Un valor de 10 representa la mayor protección

TABLA 5. VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LAS PINTURAS DE APLICACION INDUSTRIAL Y USO COMUN.

Tipo	Ventajas	Desventajas
base-aceite	+fácil aplicación +buena fluidez	+baja resistencia a la corrosión +secado lento
adh.clorado	+buena resistencia a la corrosión +fácil aplicación	+moderada resistencia a altas temperaturas
epóxicas	+fácil aplicación +buena resistencia a la corrosión, abrasión	+aplicación frecuente de una nueva capa
vinílicas	+buena resistencia a la corrosión	+baja resistencia a altas temperaturas
zinc.inorg.	+buena resistencia a altas temperaturas	+buena preparación de la superficie

5.2 PRIMARIO (PRIMER)

La mayoría de las especificaciones para el pintado consideran la aplicación de una capa ligera de un primario sobre la superficie del metal base:

metal ----> primario ----> capa final

El primario mejora la adhesión de la capa final de pintura al sustrato metálico, mejorando la resistencia a la corrosión. Los primers se pueden aplicar sobre superficies con o sin tratamiento de limpieza previo.

Los principales tipos de primarios existentes son:

- 1) Barrier protector
- 2) inhibidor
- 3) Zinc-rico

A continuación se da una breve descripción de cada uno de ellos:

1) Barrier Protector

Es una película protectora que reduce el flujo de agua, cloruros o sulfatos a la superficie del metal, impidiendo la corrosión por el aumento de la resistencia eléctrica del par metálico. Los compuestos que se escogen como protectores tienen alto peso molecular, generalmente son materiales termoplásticos; como el vinil o los adhesivos clorados; así como poliestilenos y sistemas epóxicos-fenólicos.

Son aplicados en tanques contenedores de agua y ácidos; y donde la temperatura promedio es de 149° C.

2) Inhibidor

Están comúnmente compuestos por sistemas base aceites, álquides y álquides-fenólicos; que contienen pequeñas cantidades de inhibidores químicos como cromatos, molibdatos, fosfatos, boratos, borosilcatos. Estos se disuelven en solución y se difunden a través de la película de pintura hasta la superficie metálica, retardando la reacción de corrosión en las áreas microscópicas anódicas, resultando en la disminución de la corriente de corrosión.

Estos inhibidores se emplean en medios donde prevalecen los electrolitos corrosivos, como los cloruros o sulfatos. Se recomienda aplicar este tipo de cubrimientos para ambientes donde la temperatura promedio es de 260° C.

3. Zinc - rico

Son compuestos ricos en zinc metálico, alrededor del 86% en peso. El zinc funciona como metal de sacrificio protegiendo al acero. Este tipo de primario debe presentar, además, buena resistencia a la abrasión.

Hay dos tipos de primario zinc-rico:

- a) Orgánicos
- b) Inorgánicos.

5.3 CAPAS FINALES

La función de las capas finales es:

- 1) Proteger al Primario
- 2) Proteger la superficie metálica contra la corrosión.
- 3) Mejorar la apariencia, así como aumentar la duración del color y brillo.

Cuando se aplica una capa final de pintura, se asegura cubrir los posibles poros, manchas, etc; no cubiertas por el primario. Por ello se recomienda la aplicación de más de una capa de pintura o las necesarias para obtener un espesor mínimo de 15-20 micras.

5.4 COMPONENTES DE UNA PINTURA

a) PIGMENTOS

Las pinturas están compuestas primariamente de pigmentos dispersos en un componente adhesivo, los cuales además están disueltos en un solvente o emulsificados en agua; para hacer de la pintura lo suficientemente fluida para ser aplicada por cualquier técnica de rolado, brush o spray. Después de la aplicación, el solvente o agua se evaporan y la capa remanente se seca o cura, siendo esta muy adherente y resistente. Si no se usara un pigmento, el cubrimiento sería transparente, por ejemplo, un barniz aplicado sobre una superficie de madera.

Los cubrimientos para uso industrial, utilizan pigmentos coloreados así como anticorrosivos, con el fin de proporcionar protección y apariencia.

A continuación se presenta una lista de los tipos de pigmentos más usados y las razones para aplicarlos:

a.1) Pigmentos opacos

Se añaden para permitir que la película de pintura oscurezca la superficie tratada. Estos materiales están disponibles en varios colores.

a.2) Pigmentos metálicos

Se añaden para obtener un acabado metálico. El aluminio y el zinc son, por mucho, los pigmentos más empleados.

a.3) Pigmentos extendedores

Estos no son opacos, son añadidos para producir un semi-brillo, así como aumentar las propiedades de adhesión, disminuir la viscosidad de la pintura y disminuir el costo de la misma.

a.4) Pigmentos anticorrosivos

Son usados en los primarios para prevenir o inhibir la corrosión.

b) ADHESIVOS

El adhesivo es el mayor componente en cantidad de la pintura y, por lo tanto, es el factor determinante de las características del cubrimiento. Es denominado como sistema base y por lo cual, el que define el tipo de pintura. El adhesivo es como un cemento que adhiere las partículas de pigmento y mejora la adhesión a la superficie tratada. Los más comunes son :

- Alquides
- Epóxicos
- Esteres epóxicos
- Lacas epóxicas
- Inorgánicos
- Aceites
- Silicones
- Vinílicas
- Clorados
- Fenólicos, etc.

c) SOLVENTES

El tercer mayor componente es el solvente. El adhesivo es polimerizado para acelerar el secado o cura y producir un cubrimiento lo más resistente posible. Cuando se añade el pigmento, la viscosidad de la mezcla aumenta hasta el punto en que el producto es imposible de aplicar. Por lo tanto, la función principal del solvente es la de disolver o dispersar, en el caso del latex, el pigmento y el adhesivo; y lograr una viscosidad lo suficientemente baja para permitir la aplicación conveniente de la pintura. Es necesario considerar el tiempo relativo de evaporación o velocidad de secado.

d) METODO DE CURA

Los componentes adhesivos de las pinturas varían en su método de secado o cura. A continuación se presentan los principales métodos de secado:

d.1) OXIDACION

La oxidación es el método de cura de las pinturas que se mezclan con solventes. La oxidación o absorción de oxígeno del aire seguido de una reacción de polimerización, es llamado secado al aire.

d.2) EVAPORACION DEL SOLVENTE

El adhesivo es disuelto en una mezcla de solventes. Cuando se aplica la pintura, el solvente se evapora, dejando una película seca que ya no sufre cambio alguno. Las capas que secan por la evaporación de un solvente son llamadas laqueadas. Debido a este método de cura, las pinturas pueden ser aplicadas a baja temperatura.

d.3) REACCION QUIMICA

Los adhesivos de tipo epóxico-poliamida, son típicos de este método. La capa formada por dos componentes, una base y un endurecedor, cuando se mezclan, ambos reaccionan químicamente.

d.4) COALESCENCIA

Los adhesivos de tipo latex son típicos de este método. Cuando se aplica el cubrimiento, las partículas de latex comienzan a presionarse unas con otras o coalescen; al mismo tiempo que el agua se evapora, produciendo una película uniforme y resistente.

5.5 PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DE LAS PINTURAS Y DE LAS PELICULAS.

Para obtener adecuadas características y propiedades de un recubrimiento de una pintura comercial, es necesario llevar un control de calidad de las propiedades físico-químicas.

A continuación se presentan algunas de las pruebas más comunes para evaluar la pintura, así como el cubrimiento obtenido:

- A) Viscosidad
Copa Brookfield
Copa FORD
- B) Dispersión
- C) Densidad
Hidrómetro
Copa peso/galón
- D) Características de aplicación
Propiedades del Spray, Brush o
inmersión.
Estabilidad en solución
Poder de cubrimiento
- E) Características de película
Brillo
Color
Espesor
- F) Propiedades físicas de película
Dureza - Lápiz
- Identación
- Durómetro

Resistencia a la abrasión
Adhesión
- G) Estabilidad en almacenamiento
- H) Composición
Contenido de elementos volátiles y
no- volátiles.
Contenido en pigmentos
- I) Resistencia
Humedad
Corrosión acelerada
Cámara de niebla salina

DESARROLLO EXPERIMENTAL

6 DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1. PLANEACION DE LA EXPERIMENTACION

El desarrollo experimental se planea realizar en dos etapas, una en la planta de producción y la otra en laboratorio.

El desarrollo en planta considera el someter un conjunto de muestras de piezas de resorte a los procesos de fosfatizado y pintado por inmersión y secado en horno; llevando los controles y registros de cada uno de los parámetros de proceso (ver incisos 6.2.1 y 6.2.2). El desarrollo en laboratorio considera la caracterización morfológica del recubrimiento de fosfato de zinc empleando el microscopio electrónico de barrido y las pruebas de corrosión en cámara de niebla salina, de adhesión con cinta y de microdureza (ver inciso 6.3.1 y posteriores).

El procedimiento consistirá en:

1.- Someter dos muestras (por duplicado) diariamente al proceso de fosfatizado, correspondientes al primer (mañana) y segundo (tarde) turnos de operación en planta.

- Analizar cada una de las muestras vía microscopía electrónica de barrido. Identificar formas y tamaños cristalinos y determinar la distribución para obtener un sustrato homogéneo.

- Medir el valor de microdureza de cada una de las muestras.

2. Del conjunto de muestras fosfatadas (duplicados), seleccionar las muestras en orden sucesivo (para abarcar la totalidad del número de muestras) y someterlas al proceso de pintado y secado. Modificando las condiciones de :

- Viscosidad de pintura (a valores cercanos a los límites inferior y superior de control) (ver inciso 6.2.2)

3.- Un tercer grupo de muestras no fosfatadas (en igual número al paso anterior) se someteran al proceso de pintado bajo las mismas condiciones de tratamiento.

4. Realizar pruebas de corrosión y adhesión a ambos conjuntos de muestras (fosfatadas - pintadas y no fosfatadas - pintadas).

5. Registrar y evaluar los grados de corrosión máxima y los grado de adhesión final para cada una de las muestras. Considerando los factores de:

- Características cristalinas del recubrimiento de fosfato (para el caso de las muestras fostatizadas).

- Espesor de la película de protección (pintura)

6.2 EN PLANTA

El desarrollo de la etapa experimental se llevó a cabo en las instalaciones asignadas a producción de la empresa Suspensiones Automotrices S.A, específicamente en el área donde se tienen implementados los procesos de fosfatizado y pintado por inmersión y horno de secado o cura.

DATOS DE LA MUESTRA

Nombre : Resorte . Automóvil NISSAN. Código : 40219/26/28
Resorte . Automóvil VW. Código : 10240

Material: Acero de aleación SAE 5160

Composición nominal:

C	Mn	Si	P	Cr	S
0.56-0.64	0.75-1	0.15-0.30	0.035 MÁX.	0.70	0.040

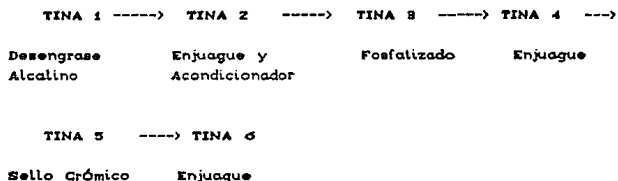
Fabricación: Barra austenizada. Temperatura 860°C
Rolado en caliente
Temple en aceite. Quenchtex tipo A.
Dureza de temple 240-250 H.Brinell..

Tratamiento: Revenido . Temperatura 220°C.
Dureza de revenido 275-285 H.Brinell
Granallado:
Granalla de acero 50 CrV4 de 0.8 mm de diám.
Fosfatizado. Inmersión zinc estándar.
Pintado. Inmersión pintura epóxica.

Propiedades: Cte.elástica 19.62 +/- 0.98 N/mm
Fza.normal 3090 +/- 50 N
Dureza 275-285 H.Brinell
Fatiga 2.2 E+5 ciclos

6.2.1 SECUENCIA Y CONTROL EN EL PROCESO DE FOSFATIZADO

A continuación se presenta la secuencia correspondiente al proceso de fosfatizado (ver fig. 5):



El equipo básico empleado en la línea de fosfato consiste en:

- 1) 6 Tanques de acero inoxidable de 200 l cada uno.
- 2) 1 Grúa transportadora de 1 Tonelada
- 3) Cada uno de los tanques que correspondían a las tinas 1, 3 y 6 en la secuencia de proceso, deberán estar acondicionados para admitir 6 resistencias eléctricas para el mantenimiento de la temperatura de operación*.

El control de cada una de las soluciones y de los parámetros de control, se logra siguiendo la hoja de instrucción de operación. La cual se muestra en la tabla 6:

* Se recomienda realizar una limpieza continua de las resistencias debido a la acumulación y formación de una capa dura de lodos.

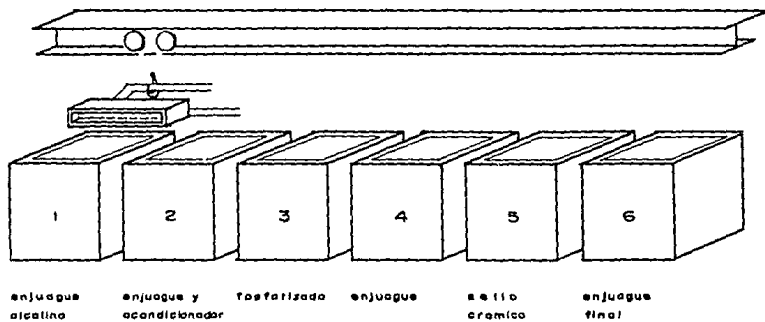


fig. 5

disposicion de tanques y secuencia del proceso en la línea de fosfatizado

TABLA 6. HOJA DE INSTRUCCION DE OPERACION DE LA LINEA DE FOSFATIZADO.

TINA	USO	PRODUCTO	TEMPERATURA	T. I	ALCAL. LIBRE	AC. TOTAL
1	DESENGRASE ALCALINO	PC 2330A PC 2330C	52-55°C	5 MIN	4.8-5.2 PTOS.	
2	ENJUAGUE Y ACONDICIONADO	P(Zn)	AMBIENTE	30 Seg	-	-
3	FOSFATIZADO	B 880M4 B 880R	74-93°C	5 MIN	-	22-25 PTOS.
4	ENJUAGUE	AGUA CORRIENTE	AMBIENTE	30 Seg.	-	-
5	SELLO CROMICO	P(COA)	AMBIENTE	30 Seg.	-	-
6	ENJUAGUE	AGUA DESMIN.	80-90°C	30 Seg.	-	-

* Todos los parámetros se controlarán una vez por turno. Selección a 100% de las piezas producidas.

6.2.2 SECUENCIA Y CONTROL EN EL PROCESO DE PINTADO

Una vez fosfatizados los resortes son almacenados o introducidos directamente a la línea de pintura, de acuerdo a las necesidades de producción.

El diagrama de flujo en la línea de pintura es el siguiente:
 Pintado por inmersión ----> Retoque ----> Horno de secado---->
 Retoque final.

El equipo empleado es :

- 1) Tina de pintura líquida de 4.5 m. de longitud y 0.5 m. de altura
- 2) Cadena transportadora
- 3) Bomba de reflujo
- 4) Horno de secado de 6m. de longitud, 4 m. de ancho y 3 m. de altura.
- 5) 2 Quemadores de gas

Las características y propiedades de la pintura de prueba empleada en el proceso se muestran en el apéndice 3.

El control de los parámetros en la línea de pintado se logra siguiendo la hoja de instrucción de operación, la cual se muestra en la tabla 7:

TABLA 7. CONTROLES EN LA LINEA DE PINTADO

INSPECCION:	Viscosidad		Frecuencia: Una vez por turno		
	Espesor de capa				
Código	Temperatura Horno °C	Velocidad Cadena m/min	Viscosidad Copa DIN. 4	Espesor Capa, micras	
NISSAN					
4021D/26	170-175°C	1.0	40-60	Mayor a 30	
40228	165-170	1.0	40-60	Mayor a 30	
VW					
10240/41	160-165	1.0	40-60	Mayor a 30	

6.3 EN LABORATORIO

El desarrollo experimental se llevó a cabo en las instalaciones asignadas al laboratorio de aseguramiento de calidad de la empresa Suspensiones Automotrices S.A., para las pruebas de medida de espesor de capa, de corrosión en cámara de niebla salina y de adhesión.

La caracterización morfológica de los cristales vía microscopía electrónica de barrido, se realizó en el laboratorio de microscopía electrónica perteneciente al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica A.C.

La evaluación de la microdureza se realizó en el laboratorio de microscopía óptica perteneciente al Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica

6.3.1 PROCEDIMIENTO DE ANALISIS VIA MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

El procedimiento comprendió primeramente los trabajos de limpieza de la muestra, el encendido y operación del microscopio electrónico; posteriormente el análisis de la morfología y determinación de la distribución de los cristales de fosfato de zinc sobre el sustrato metálico, y finalmente la toma y revelado de las fotografías del mismo.

El sistema de microscopía electrónica consistió de los equipos:

1. Microscopio Electrónico de Barrido modelo JEOL JSM-5400 LV.
 - a) Voltaje de aceleración : 20 Kv.
 - b) Condiciones de operación : Temperatura 20°C
Humedad relativa 60%
2. Sistema Analizador Multicanal modelo KEVEX DELTA PLUS.

A. Preparación de la muestra.

- Las muestras se cortaron de acuerdo a siguientes dimensiones: 11.90 mm de diámetro por 16 mm de largo.
- Se limpiaron con alcohol.

B. Procedimiento de encendido y operación del microscopio

- Colocar y girar la llave de encendido a la posición "on".
- Arrancar los extractores de aire y alcanzar la condición de vacío dentro de la columna. Verificar en los indicadores.
- Introducir el portamuestras ya preparado a la columna.
- Con la palanquilla de visualización pasar de posición punto a línea.
- Llevar al máximo la brillantes en el indicador hasta que aparezca la línea indicadora.
- Encender el comando de " electrones secundarios ".
- Con el comando " Gun fillament " saturar el filamento hasta alcanzar los 100 microamperes.
- Una vez saturado el filamento pasar de modo línea a modo cuadro
- Alcanzar el voltaje de de aceleración deseado.
- Llevar al máximo la línea indicadora y seleccionar la posición de barrido con el comando " rápido 2 ".
- Enfocar a bajos aumentos mediante controles " grueso" y " fino ".
- Llevar a mayores aumentos y enfocar mediante control "fino".

C. Procedimiento de análisis.

- Realizar un barrido completo de la superficie de la muestra y determinar un área representativa y conveniente para realizar las determinaciones.
- Fijar el número de aumentos convenientes para determinar la forma y tamaño (dimensiones) de los cristales. Así como el número de cristales por unidad de área.

6.3.2 Método de prueba estándar para

VISCOSIDAD DE PINTURA POR COPA FORD

ASTM D-1200

Este método cubre la determinación de viscosidad de pinturas, barnices, lacas y materiales afines, empleando la copa FORD.

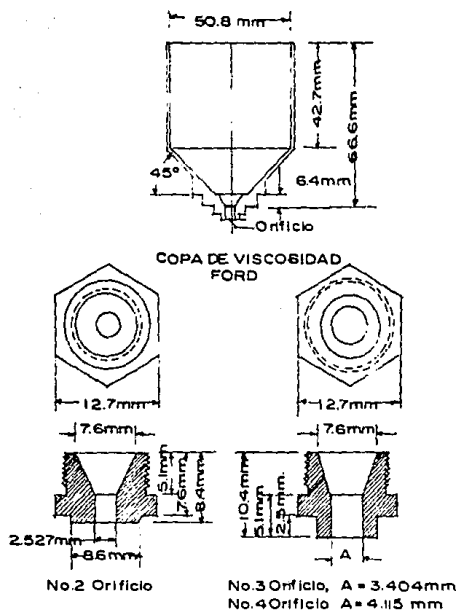
La combinación copa-orificio esta diseñada para permitir un flujo Newtoniano en rangos de tiempo de 20 a 60 segundos; ello, considerando las condiciones de Temperatura y agitación del sistema líquido (ver fig. 6).

1. Equipo

a) Copa FORD No.2, 3 y 4. La copa debe estar hecha de un material resistente a la corrosión y cumplir con las dimensiones en diseño especificadas por el fabricante. La calibración se realiza en base a los procedimientos especificados en esta misma norma inciso 6. (ver ref.8 y 15).

b) Termómetro. Graduado en 1° C.

c) Cronómetro. Graduado en 0.1 segundos.



COPA FORD DE VISCOSIDAD Y ORIFICIO.

Fig. 6

2. Condiciones de prueba

Todas las mediciones deben realizarse bajo las condiciones estándar del cuarto de prueba, esto es, pintura de 5-35° C de temperatura y 78-80 % de humedad.

3. Procedimiento

a) Seleccione el número de copa apropiado según:

- Para flujos de líquido de 20 a 100 segundos, copa No 3 o 4
- Para flujos de líquido de 40 a 100 segundos, copa No 2

b) Llene el instrumento al nivel máximo con el líquido de prueba; permita que este fluya libremente hacia fuera de este.

c) Reporte el tiempo de flujo, el número de copa, así como la temperatura del cuarto y otras condiciones, por ejemplo, agitación, etc.

TABLA 8. TABLA DE VISCOSIDAD PARA COPA FORD

Copa FORD # 4 seg.	Viscosidad Centipoises
30	100
35	120
40	140
45	155
50	170
55	195
60	210
65	235
70	250

La gráfica de la figura 7, muestra la relación entre ambos parámetros.

CURVAS APROXIMADAS DE VISCOSIDAD PARA COPAS FORD

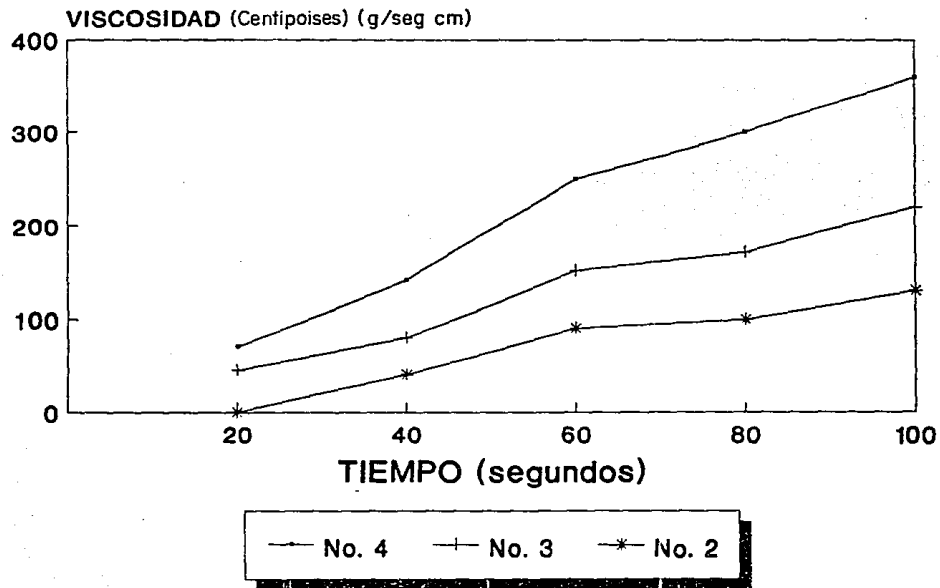


Fig. 7

6.3.3 Método estándar para

MEDICION DE ESPESOR DE CAPA POR METODOS ELECTROMAGNETICOS

ASTM E-376

Esta práctica cubre el uso de campos magnéticos y corrientes de EDDY en equipos para pruebas no- destructivas, en la medición de espesores de capas aplicadas sobre una base metálica.

Los campos magnéticos se emplean para medir el espesor de cubrimientos no-magnéticos aplicados sobre sustratos metálicos. Las corrientes de EDDY se usan si la conductividad del cubrimiento difiere significativamente de la del sustrato.

Previó a la medición, el equipo se debe calibrar empleando hojas metálicas o plásticas en diferentes espesores de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

1. Procedimiento de medición

- a) Obtener 4 mediciones del espesor de película en por lo menos 3 áreas diferentes de la pieza. Se recomienda revisar la calibración lo más frecuente posible.
- b) Registrar el valor medido, así como las posibles interferencias.

6.3.4 Método estándar para

PRUEBA DE ADHESION CON CINTA

ASTM D-3359

Este método de prueba evalúa la adhesión de capas de cubrimiento aplicados sobre sustratos metálicos por la aplicación bajo presión de una cinta adhesiva sobre ciertos cortes, hechos previamente sobre la base.

La norma considera dos métodos de prueba estándar:

- 1.- Método A: Cortes en X.
- 2.- Método B: Cortes cruzados o mallado

Se empleará el método B de cortes cruzados, debido a que permite evaluar cualitativa y cuantitativamente el desprendimiento total, parcial o nulo de la película de cubrimiento (el método A solo evalúa cualitativamente, ver ref. 9 y 17).

METODO B. Cortes cruzados

1) Equipo

Herramienta: Se usan 6 o 7 cuchillas de acero, capaces de producir un corte en el recubrimiento.

Cinta: Se emplea una cinta SCOTCH No 600 o cualquier otra con un grado de adhesión de 40 +/- 2.8 g/mm; semitransparente y de 25 mm de ancho.

2) Procedimiento

a) Seleccionar un área libre de impurezas y de imperfecciones de forma.

Para espesores de capa menores a 50 micras, se deben hacer 6 cortes paralelos y 6 cortes sobre los anteriores perpendicularmente, espaciados en 1 mm.

Para espesores de capa en el rango de 50-125 micras, se deben realizar 7 cortes iguales a los anteriores, espaciados en 2 mm.

Los cortes deben tener una longitud de 20 mm y se debe asegurar que estos penetren al recubrimiento.

b) Se adhiere la cinta aplicando una ligera presión y se remueve.

c) La prueba se evalúa cuantitativamente en una escala de OB a 5B, en concordancia al desprendimiento.

Clasificación de resultados de la prueba de adhesión

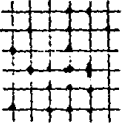



Clasificación	Superficie de cortes cruzados donde ocurre el desprendimiento (para seis cortes paralelos)
5	Nada
4	
3	
2	
1	
0	Mayor que 65%

Fig. 8

TABLA 9. TABLA DE CLASIFICACION PARA EVALUAR LOS
RESULTADOS DE LA FRUEBA DE ADHESION.

- 5B Las esquinas de la cuadrícula están completamente lisas. No hay remoción .
- 4B Pequeñas hojuelas de la película están sueltas en las intersecciones y a lo largo de los cortes. El área afectada representa menos del 5 % del total.
- 3B Pequeñas hojuelas de la película están sueltas en las intersecciones y a lo largo de los cortes. El área afectada representa del 5 al 15 % del total.
- 2B La película se remueve a lo largo de los cortes y el área afectada representa el 30 % del total.
- 1B La película se desprende casi en su totalidad y la presencia de hoyuelos. El área afectada es de 35 a 65 % del total.
- 0B Daños mayores respecto al grado 1B.

La figura 8, muestra más claramente como se observa y determina el grado de remoción de la película para evaluar el grado de adhesión.

6.3.5 Método estándar de

PRUEBA EN CAMARA DE NIEBLA SALINA

ASTM B-117

Es el método de prueba para cubrimientos tipo primario, capas orgánicas e inorgánicas aplicados sobre hierro o acero bajo condiciones simuladas de ambiente marino. La prueba consiste en someter la muestra problema durante un periodo de tiempo fijo, a una atmósfera de una solución atomizada de cloruro de sodio y a una temperatura promedio de 35° C.

1. Equipo

- a) Cámara de niebla
- b) Deposito de solución salina
- c) Compresor de aire
- d) Equipo de control de temperatura, presión de atomización, y tiempo de prueba.

La figura 9, muestra el diseño básico y partes principales de la cámara de niebla salina.

2. Operación

a) La solución salina es una disolución de 5 partes en peso de cloruro de sodio en 95 partes de agua destilada o en cualquier otro tipo de agua que contenga menos de 200 ppm. en sólidos. La sal empleada debe ser de cloruro de sodio libre de Níquel y Cobre, y conteniendo en base seca menos del 0.3% de impurezas.

b) El pH de la solución, después de atomizarse, debe estar en el rango de 6.5 a 7.2. La medición debe realizarse empleando un potenciómetro o en su defecto papel indicador.

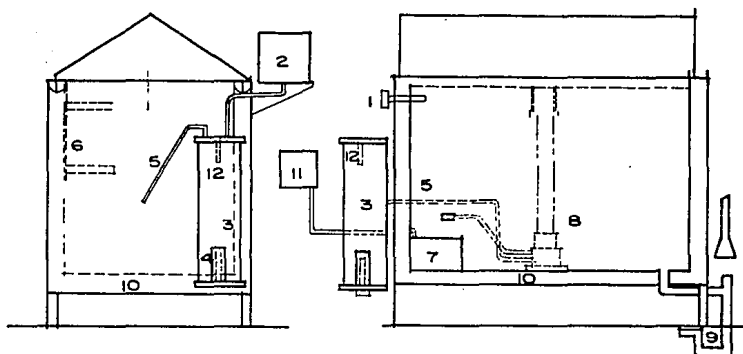
c) La presión en la boquilla de atomización debe mantenerse de 10 a 25 psi.

d) La temperatura de control en el interior de la cámara debe mantenerse en $35 \pm 1^\circ \text{C}$.

3. Procedimiento

a) La muestra a prueba debe estar limpia de impurezas, grasas, aceites, etc. Las áreas expuestas por corte, aquellas que contengan marcas de identificación o las que estén en contacto con los soportes deben ser protegidas con cera, cinta adhesiva o cualquier recubrimiento estable para las condiciones de prueba.

b) La muestra debe soportarse entre 15 a 30 grados de inclinación respecto de la vertical. No deben estar en contacto unas con otras o con cualquier parte de la cámara.



TIPICA CAMARA DE NIEBLA SALINA

- 1 Termómetro y termostato.
- 2 Tanque de suministro de agua
- 3 Torre humidificadora.
- 4 Calentador inmerso.
- 5 Tubo de aire a boquillas de spray
- 6 Brackets para soporte de muestras.
- 7 Recipiente interno para solución salina
- 8 Boquillas de spray ubicadas en la torre de dispersión.
- 9 Trampa para solución.
- 10 Chaqueta de enfriamiento.
- 11 Tanque de suministro para el recipiente interno.
- 12 Regulador automático de temperatura de la solución salina.

Fig. 9

c) El periodo de prueba se fija de acuerdo a las características propias del cubrimiento o por especificaciones del investigador o cliente. La operación de la cámara debe ser continua durante todo el periodo de prueba (ver tabla 10, para condiciones de prueba).

4. Evaluaciones

a) De acuerdo a los criterios de calidad especificados, se debe evaluar el grado de corrosión en base a la apariencia superficial.

A continuación se presentan algunas de las especificaciones de prueba en cámara de niebla salina para los resortes empleados en este trabajo.

TABLA 13. ESPECIFICACIONES PARA PRUEBA DE CORROSION EN CAMARA DE NIEBLA SALINA.

Codigo	Especificación de Pintura	Duración prueba Horas	Grado Oxidac. Máximo Permitido
NISSAN			
40218/19	Epóxica	480	10%
40226/27	Epóxica	480	10%
VW			
10238/39	Epóxica	240	0%
10240/41	Epóxica	240	0%
FORD			
70265	Epóxica	240	0.03%

6.3.6 Método estándar para prueba de

EVALUACION DEL GRADO DE CORROSION EN SUPERFICIES METALICAS CUBIERTAS ASTM D-610

1. Este método emplea fotografías de referencia estándar para evaluar el grado de oxidación que puede desarrollarse en los sistemas metal-película protectora, sujetos a condiciones que puedan originar la corrosión. La aplicación primaria de este método es sobre superficies metálicas y otras no porosas, siempre y cuando el grado de deterioro se pueda ubicar dentro del rango de esta referencia.

2. Referencias estándar

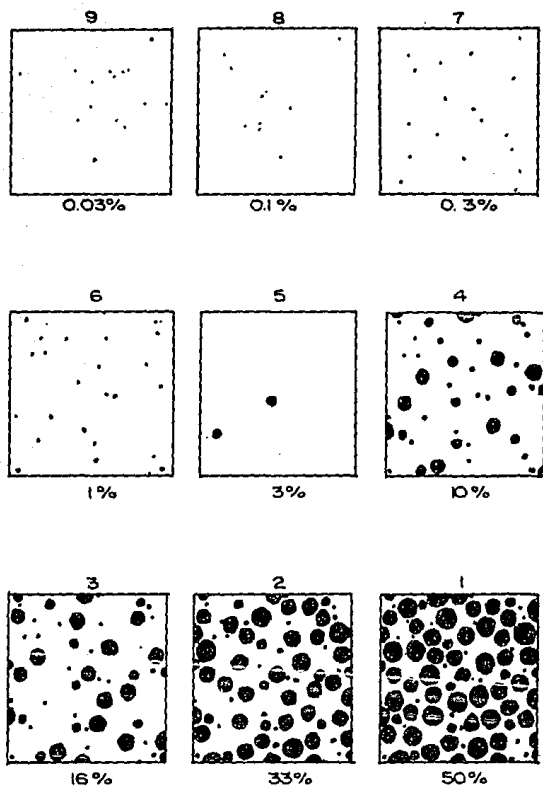
2.1 Las fotografías de referencia estándar se muestran en la figura 10 y representan el porcentaje de área dañada. Las fotografías muestran una distribución aleatoria sobre la totalidad de la superficie.

2.2 Para el reporte, las fotografías de referencia estándar no requieren para su uso de la escala grado de oxidación (por ejemplo: 1, 2, 3, 4, etc.), debido a que es más frecuente y más descriptivo reportar el porcentaje del área total oxidada (ver tabla 11).

3. Procedimiento

3.1 Introducir las muestras en la cámara de niebla salina. Evaluar continuamente el % de oxidación por comparación con las fotografías de referencia estándar.

* SSPC: Steel Structures Painting Council.



PORCENTAJE DE AREA OXIDADA

Fig. 10

TABLA 11. ESCALA Y DESCRIPCION DEL GRADO DE OXIDACION

Grado oxidación	Descripción	Fotografías estandar ASTM-SSPC*
10	no oxidación, menor al 0.01%	-
9	oxidación menor al 0.03%	No.9
8	oxidación menor al 0.1%	No.8
7	oxidación menor al 0.3%	-
6	partículas de oxido extendidas	No.6
5	oxidación se extiende al 3%	-
4	oxidación se extiende al 10%	No.4
3	oxid.aproximada 1/6 sup.total	-
2	oxid.aproximada 1/3 sup.total	-
1	oxid.aproximada 1/2 sup.total	-
0	oxid.aproximada 100% sup.total	-

4. Reporte

4.1 Reportar el % de oxidación correspondiente al tiempo transcurrido al momento de la lectura, así como las condiciones de prueba.

6.3.7 Método estándar para

PRUEBA DE MICRODUREZA VICKERS

ASTM D-1474

Este método consiste en la aplicación de una carga en el rango de 1 a 1000 gf sobre recubrimientos. Por medio de un indentador de forma piramidal y convirtiendo la medida de la impresión resultante permanente a un número de dureza.

* SSPC. Steel Structures Painting Council

1. Muestra

Para máxima seguridad el espesor mínimo de recubrimiento debe ser tal que la profundidad de indentación no exceda 3/4 del mismo, ello, para minimizar los efectos del sustrato.

2. Equipo

a) Microdurometro Leitz Wetzlar. Modelo 4801.

b) Identador de dureza en forma de diamante piramidal, con ángulos transversales de 136 grados.

c) La medición del tamaño de huella se realiza empleando el microscopio óptico con objetivos de 150, 300 y 600X.

3. Procedimiento

a) Colocar la muestra en la platina de observación, cuidando que esta permanezca rígida y en posición normal a la dirección de indentación.

b) Seleccionar un área de la muestra libre de impurezas e irregularidades y ajustar la iluminación en el microscopio para dar un máximo contraste. Calibrar la escala de medición con ayuda del tornillo micrométrico.

c) Aplicar la carga primaria de 250g en el identador y mantenerla durante 10 segundos, aplicar la carga completa y mantenerla durante 18 +/- 0.5 segundos y remover la pieza. Medir las longitudes transversales de indentación para calcular el valor de dureza.

d) Si la profundidad de indentación no permite observar con claridad la indentación, repetir la prueba aplicando una carga mayor a 500g o hasta 1000 g.

El valor de dureza se determina por:

$$\text{VHN} = (\text{VICKERS HARDNESS NUMBER}) = 1.8544 \text{ P/D}$$

Donde:

P. Carga aplicada en kgf.

D. Media de la diagonal de impresión en mm.

RESULTADOS

7. RESULTADOS

7.1 LECTURAS OBTENIDAS EN EL PROCESO DE FOSFATIZADO.

Cada uno de los parámetros especificados en la hoja de instrucción de operación de la línea de fosfato (cap 6.2.1, tabla 7) se controlaron y verificaron al 100%

A continuación se presentan las lecturas obtenidas de las condiciones de prueba para cada una de las 32 muestras fosfatadas:

Muestras No.1 y 2

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T
1	54 °C	5 min.	12	4.8 ptos.	
2	28	30 seg.	12		
3	66	5 min.	2.5		27.5 ptos.
4	33	30 seg.	4.5		
5	27	30 seg.	5		
6	81	30 seg.	8		

Muestras No.3 y 4

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L.	A.T.
1	54 °C	5 min.	12	4.9 ptos.	
2	27	30 seg.	11		
3	68	5 min.	2.5		25 ptos.
4	32	30 seg	5		
5	26	30 seg.	4		
6	81	30 seg.	8		

Muestras No. 5 y 6

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L	A.T
1	52 °C	5 min.	12	4.9 ptos.	
2	26	30 seg.	12		
3	67	5.5 min.	3		23.2 ptos.
4	28	30 seg.	4		
5	24	30 seg.	4		
6	74	30 seg.	8		

Muestras No. 7 y 8

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L	A.T
1	60 °C	5.4 min.	12	4.9 ptos.	
2	27	30 seg.	11		
3	52	5.1 min.	2		24 ptos.
4	24	30 seg.	4		
5	23	30 seg.	4.5		
6	64	30 seg.	8		

Muestras No. 9 y 10

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L	A.T
1	46 °C	5.1 min.	10	4.75 ptos.	
2	33	25 seg.	9		
3	70	5 min.	2		23.5 ptos
4	38	30 seg.	5.5		
5	30	35 seg.	5.5		
6	75	30 seg.	8		

Muestras No. 11 Y 12

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L	A.T
1	53 °C	5 min.	10	4.8 ptos.	
2	28	30 seg.	9		
3	72	5.4 min.	2.5		23.8 ptos.
4	30	30 seg.	6		
5	24	30 seg.	6		
6	73	30 seg.	8		

Muestras No. 13 y 14

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L	A.T
1	53 °C	5 min.	10.5	5 ptos.	
2	33	30 seg.	9		
3	63	5 min.	2		24 ptos.
4	35	30 seg.	5		
5	26	35 seg.	6		
6	70	30 seg.	8		

Muestras No.15 y 16

Tina	Temperatura	T.I	pH	A.L.	A.T
1	56 °C	5 min.	10	5 ptos.	
2	34	30 seg.	9		
3	74	5 min.	4		24.5 ptos.
4	37	30 seg.	5		
5	27	30 seg.	6		
6	79	30 seg.	8		

Muestras No. 17 y 18

Tinas	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T
1	53 °C	5 min.	10	5.1 ptos.	
2	34	30 seg.	9		
3	63	5 min.	4		24.5 ptos.
4	36	30 seg.	5		
5	31	30 seg.	6		
6	68	30 seg.	8		

Muestras No. 19 y 20

Tinas	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T
1	56 °C	5 min.	11.5	5 ptos.	
2	35	30 seg.	9		
3	76	5 min.	2		22.5 ptos.
4	38	30 seg.	5		
5	31	30 seg.	6		
6	82	30 seg.	8		

Muestras No. 21 y 22

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	58 °C	5 min.	10	4.8 ptos.	
2	27	30 seg.	9		
3	63	5 min.	2		28.5 ptos.
4	30	30 seg.	4.5		
5	24	30 seg.	6		
6	73	30 seg.	8		

Muestras No. 23 y 24

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	61 °C	5 min.	11	4.9 ptos.	
2	27	30 seg.	10		
3	75	5 min.	2.5		24.5 ptos.
4	27	30 seg.	5		
5	25	30 seg.	4		
6	79	30 seg.	9		

Muestras No. 25 y 26

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	55 °C	5 min.	12	4.8 ptos.	
2	28	30 seg.	11		
3	78	5 min.	3		25 ptos.
4	29	30 seg.	4		
5	26	30 seg.	4		
6	80	30 seg.	9		

Muestras No. 27 y 28

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	54 °C	5 min.	11	4.9 ptos.	
2	29	30 seg.	10		
3	73	5 min.	3		24.2 ptos.
4	30	30 seg.	5		
5	25	30 seg.	4		
6	75	30 seg.	8		

Muestras No. 29 y 30

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	57 °C	5 min.	10	5 ptos.	
2	34	30 seg.	9		
3	75	5 min.	3		23 ptos.
4	37	30 seg.	4.5		
5	27	30 seg.	6		
6	79	30 seg.	8.5		

Muestras No. 31 y 32

Tina	Temperatura	T.I.	pH	A.L.	A.T.
1	56 °C	5 min.	11	5 ptos.	
2	33	30 seg.	10		
3	75	5 min.	2.5		25 ptos.
4	34	30 seg.	4		
5	25	30 seg.	6		
6	78	30 seg.	9		

7.2 ESPECIFICACIONES DE TAMAÑO, MORFOLOGIA Y DISTRIBUCION DE CRISTALES.

Las características cristalinas del fosfato de zinc en el sustrato metálico, correspondiente a las 32 muestras fosfatadas (ver inciso 7.1) y analizadas por microscopía electrónica de barrido son:

1. Morfología cristalina. Análisis a 2000X.

Geometría cristalina: cúbica y rectangular (fot.A Apéndice 2)

Tamaño cristalino : cúbico 10 a 14 mic. por lado
rectangular 10 mic. por lado * 14 mic.
de largo.

Volúmen cristalino : cúbico 10 mic. por lado 1000 mic. cúbicas
rectangular 1400 mic. cúbicas

2. Distribución. Análisis a 500X.

Se selecciono un área de 100 X 100 micras debido a que se abarcaba una región representativa de la distribución. El número de cristales por unidad de área se cálculo basados en los tamaños cristalinos, de tal manera que estos formaran un recubrimiento compacto. Los resultados son:

100 Cristales para un tamaño de 10 micras (1 Cristal/100 mic.)

71 Cristales para un tamaño de 10 * 14 micras (1 Cristal/140 mic.)

7.3 MEDICION DE ESPESOR DE CAPA POR METODO ELECTROMAGNETICO.

A) Del conjunto de 32 muestras fosfatadas (ver inciso 7.1), se seleccionaron 16 muestras representativas y se sometieron al siguiente tratamiento: 8 muestras se pintaron a un valor de viscosidad cercano al límite inferior de control y las 8 restantes se pintaron a un valor cercano al límite superior de control . Los resultados de las mediciones son:

TABLA 12.

1. Con fosfato (Pieza codigo 40219)
 Viscosidad = 44 cp (x E-2 g/cm s)

No. muestra	Espesor (micras)
2	50.60
4	56.18
6	56.50
8	57.00
10	55.80
12	58.30
14	58.10
16	57.20
promedio general	56.21

TABLA 13

2. Con fosfato (Pieza codigo 10240)
 Viscosidad = 60 cp (x E-2 g/cm s)

No. muestra	Espesor (micras)
18	59.65
20	61.80
22	59.10
24	59.80
26	61.60
28	61.20
30	61.80
32	59.10
promedio general	60.50

B). Un segundo grupo de 16 muestras (No. 33 a 48) no fosfatadas, se sometieron al siguiente procedimiento: 8 se pintaron a un valor de viscosidad cercano al límite inferior de control y 8 se pintaron a un valor cercano al límite superior de control. Los resultados son:

TABLA 14

1. Sin fosfato (Pieza codigo 40226)

Viscosidad = 42 cp (x E-2 g/cm s)

No. muestra	Espesor (micras)
33	45.80
34	45.26
35	45.73
36	45.78
37	44.90
38	45.00
39	45.20
40	46.10
promedio general	45.48

TABLA 15

2. Sin fosfato (Pieza codigo 40228)

Viscosidad = 60 cp (x E-2 g/cm s)

No. muestra	Espesor (micras)
41	49.60
42	53.80
43	54.40
44	53.30
45	54.00
46	52.80
47	53.10
48	54.00
promedio general	53.12

7.4 PRUEBA DE CORROSION Y ADHESION

A). El conjunto de muestras fosfatadas y pintadas, empleadas en punto 7.3, inciso A, se sometieron a proceso en la cámara de niebla salina. Los resultados de las evaluaciones de oxidación y adhesión son:

TABLA 16

1. Con fosfato (Pieza código 4021?)
 Espesor = 56.21 micras

Horas acumuladas	Grado de Adhesión	Grado de oxidación (%)			
		Muestras No.			
		4	8	12	16
48	5	0	0	0	0
96	5	0	0	0	0
144	5	0	0	0	0
192	5	0	0	0	0
264	4.6	1	0	1	1
312	4.2	1	1	1	1.5
360	4.3	2.5	1.5	2	2
432	3.5	3	2	2	3
480	3.3	3.5	2.5	3	3.5

Grado de oxid.máx. = 3.5%
 Adhesión final = 3.3

TABLA 17

2. Con fosfato (código 10240)
 Espesor = 60.50 micras

Horas acumuladas	Grado de adhesión	Grado de oxidación (%)			
		Muestras No.			
		18	22	26	30
48	5	0	0	0	0
96	5	0	0	0	0
144	5	0	0	0	0
192	5	0	0	0	0
264	4.6	0	0	0	0
312	4.3	1	1	1.5	1.5
360	4	1	2	1.8	2
432	3.8	2	2	2.5	2.5
480	3.6	2.5	3	3	3

Grado de oxid. máx. = 3%
 Adhesión final = 3.6

La gráfica de los resultados, para ambas tablas se presentan en las figuras 11 y 12.

B). El conjunto de muestras no fosfatadas, empleadas en el punto 7.3, inciso B, se sometieron a proceso en la cámara de niebla salina. Los resultados de las evaluaciones de oxidación y adhesión son:

TABLA 18

1. Sin fosfato (Pieza código 40226)
Espesor = 45.48 micras

Horas acumuladas	Grado de adhesión	Grado de oxidación (%)			
		Muestras No.			
		35	37	39	40
48	5	0	0	0	0
96	5	0	0	0	0
144	4.8	1.5	1	1	1.5
192	4.6	2	1.5	2	2
264	4.2	5	3	4	4
312	3.8	8	5	8	7
360	3.2	10	8	12	9
432	2.5	15	10	15	14
480	2	15	15	15	15

Grado de oxid.máx.prom. = 15%

Adhesión final = 2

TABLA 19

2. Sin fosfato (Pieza código 40228)
Espesor = 53.13 micras

Horas acumuladas	Grado de adhesión	Grado de oxidación (%)			
		Muestras No.			
		41	43	45	47
48	5	0	0	0	0
96	5	0	0	0	0
144	4.8	0	1	1	1
192	4.6	1.5	2.5	2	2.5
264	4.4	2	4	3	4
312	4	5	6	6	6
360	3.5	8	9	8	9
432	3	10	11	10	10
480	2.5	13	13.5	13	13.5

Grado de oxid.máx. = 13.5%

Adhesión final = 2.5

La gráfica de los resultados se presentan en las figuras 11 y 12.

PRUEBA DE ADHESION

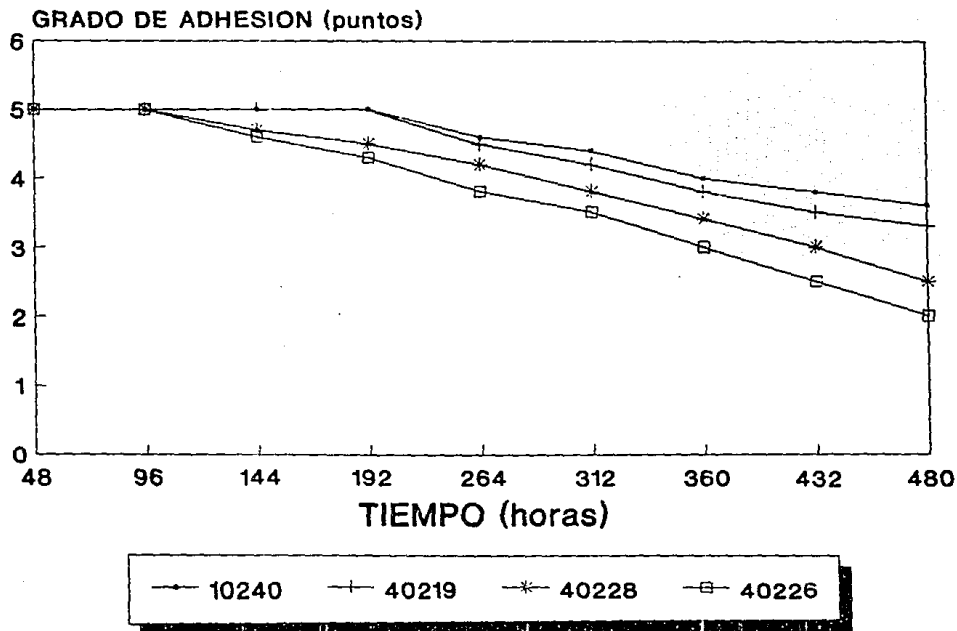


Fig. 11

PRUEBA EN CAMARA DE NIEBLA SALINA

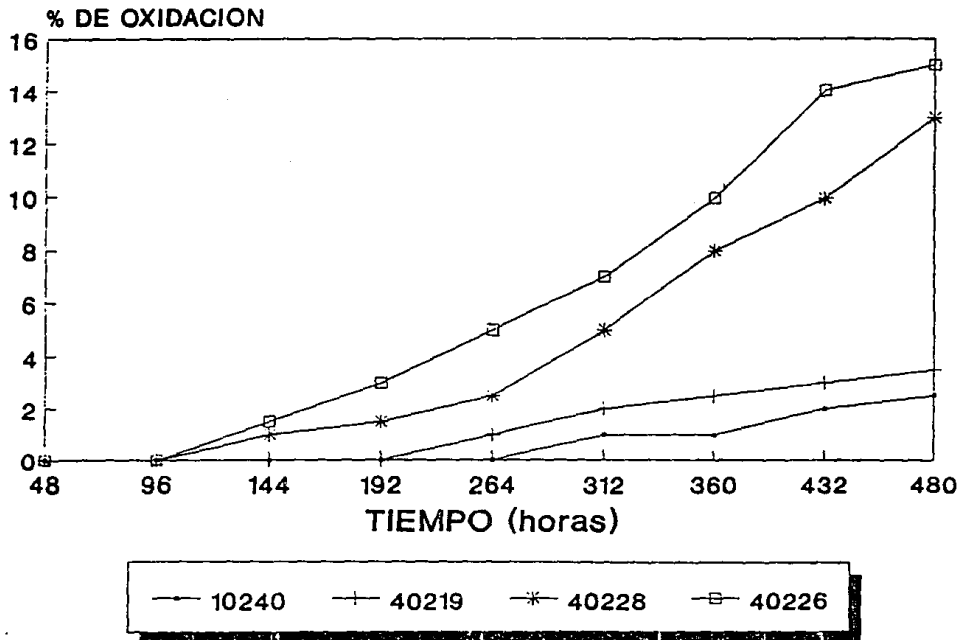


Fig. 12

7.5 PRUEBA DE MICRODUREZA

Del conjunto de muestras fosfatadas (ver inciso 7.1), se seleccionaron 13 muestras para evaluar el grado de microdureza Vickers. Los resultados de los valores calculados son:

TABLA 20

No. muestra	Diám. indentación micras	Dureza Vickers carga 1000 gf
1	78	277.0
3	75	299.6
5	75	299.6
7	78	277.0
10	78	277.0
13	77	284.3
15	78	284.3
18	75	299.0
21	78	284.3
24	75	299.6
27	78	299.6
30	77	277.0
32	78	284.3

Valor de dureza mínimo = 277.0

Valor de dureza máximo = 299.6

Valor de dureza promedio ponderado = 287.9

Número de dureza equivalente aproximados al número de dureza Vickers (diamante piramidal) de los valores medidos previamente:

TABLA 21

Vickers hardness No.	Brinell 3000 Kg carga standar ball	Rockwell			Knoop 500 g
		A 60 Kg	B 100 Kg	C 150 Kg	
300	284	65.2	-	29.8	309
299.6	283.6	65	-	29.5	307
287.9	273	64.3	-	28.1	298
284.3	269.3	64	-	27.6	290
277.0	262.5	63.6	-	26.7	288

ANALISIS DE RESULTADOS

8. ANALISIS DE RESULTADOS

El análisis considera la influencia de las características cristalinas del recubrimiento de fosfato sobre el comportamiento de la película de pintura durante las pruebas de adhesión y corrosión.

1.- Muestras fosfatadas. En las muestras con recubrimiento de fosfato (de morfología cúbica y rectangular de tamaños 10 a 14 micras por lado y con una distribución de 100 y 71 cristales en un área de 10, 000 micras cuadradas respectivamente), después de haber transcurrido más de la mitad de la prueba en la cámara de niebla salinas (mayor a 240 de horas acumuladas), no se registro pérdida de adhesión sobre la película de pintura, en ninguno de los grupos definidos por los espesores de 56.21 micras (capa delgada) y 60.50 micras (capa gruesa) (ver tablas 16 y 17).

A las 264 horas de transcurrida la prueba se registra, para ambos grupos, la pérdida de adhesión. Correspondiendo un valor de 4.6 puntos (equivalentes a un desprendimiento del 2%). Durante el lapso restante, el desprendimiento de la película de pintura fué más rápido y en mayor grado en el primer grupo respecto al segundo. El grado de adhesión final fué de 3.3 puntos (equivalentes a un desprendimiento menor al 12%) y de 3.6 puntos (equivalentes a un desprendimiento menor al 9%) respectivamente* (Ver tablas 16 y 17).

* Valores por debajo de las normas de calidad (requeridas por las compañías) para estas pruebas.

Las primeras características de oxidación se observaron en las muestras de película delgada (56.21 micras), registrando 1% de oxidación (a las 264 horas). Las muestras de película gruesa (60.50 micras) registraron el mismo valor pero un periodo de prueba después (a las 312 horas). Durante el lapso restante el avance del grado de corrosión, por las mismas características de espesor de las películas, fué mayor en el primer grupo respecto al segundo; registrando finalmente una oxidación máxima de 3.5% y de 3% respectivamente* (Ver tablas 16 y 17).

2.- Muestras no fosfatadas. Las muestras sin recubrimiento de fosfato previó y caracterizadas por los espesores de capa de 45.48 micras y 53.13 micras, registraron simultaneamente la pérdida de adhesión sobre la película de pintura en las primeras 144 horas de transcurrida la prueba; correspondiendo un valor inicial de 4.8 puntos (equivalentes a un desprendimiento menor al 2%). Durante el lapso restante, el desprendimiento de la película, en ambos grupos, fué extremadamente rápido y en alto grado (abarcando la totalidad de la superficie de la pieza). Registrando un valor final de 2 a 2.5 puntos (equivalentes a un desprendimiento del 25 al 35%) * (Ver tablas 18 y 19).

El inicio de la oxidación se observo simultaneamente, en ambos grupos, con la pérdida de la adhesión. Durante el lapso restante, el avance del grado de oxidación, por las mismas características de espesor de las películas, fué mayor en el primer grupo respecto al segundo. Registrando finalmente una oxidación máxima de 13.5% y 15% respectivamente * (Ver tablas 18 y 19).

* Valores que sobrepasaron las normas de calidad (requeridas por las compañías) para estas pruebas.

Se hace notar, para ambos grupos de muestras fosfatadas y no fosfatadas, que los resultados obtenidos en las pruebas de adhesión y corrosión revelaron que la película de pintura mostro un comportamiento invariable. Esto es, que la rapidez de desprendimiento se mantuvo uniforme o constante durante el transcurso de las pruebas. Lo cual indica que el factor determinante fué el recubrimiento de fosfato.

3. Para la dureza de la capa de fosfato, si consideramos el valor promedio de 287.9 HV (equivalente a 273 HB) y el valor máximo de 299.6 HV (equivalente a 283.6 HB) y los referimos a los valores límites de dureza para un resorte estándar (sin tratamiento superficial alguno) de 275 - 285 HB, determinamos que:

a) Es correcto que el valor de dureza promedio sea cercano al límite inferior requerido, esto se explica a que la transformación de la superficie metálica por reacción química da origen a la capa de fosfatos de hierro y zinc (ligeros) y de manganeso (pesado); y por lo tanto, forman parte "integral" del metal base.

b) Si consideramos el valor de dureza máximo, este se encuentra cercano al valor medio de los límites, por lo tanto, podemos asumir un error experimental, que debido al color gris oscuro de la capa de fosfato, obligo a aplicar una carga mayor sobre el penetrador con el fin de poder observar y registrar la huella de impresión. Registrando con ello, la dureza del metal base.

CONCLUSIONES

9. CONCLUSIONES

La calidad total, en sus características y propiedades, del recubrimiento de fosfato depende exclusivamente del control que se lleve sobre las variables de proceso en el fosfatizado. Principalmente de la temperatura de cada una de las soluciones, tiempos de inmersión y de la concentración de las soluciones fosfatante y sello crómico.

Los mejores resultados en las propiedades de adhesión, resistencia a la corrosión y dureza, se obtienen en piezas con recubrimientos de fosfato previos y la aplicación adicional de una o varias capas de protección (pinturas). Para el caso de piezas con recubrimientos de fosfato incompletos o con la ausencia de este, las capas de protección, aún y cuando sean de calidad (preparadas y aplicadas correctamente y de buena apariencia), disminuirán su efecto protector al desprenderse fácil y rápidamente.

Un óptimo recubrimiento de fosfato de zinc ligero esta caracterizado por cristales cúbicos y rectangulares de tamaños 10 a 14 micras (máximos de 16 micras) por lado y con una distribución de 100 y 71 cristales en un área de 10, 000 micras cuadradas respectivamente. Estas características se consideran las más adecuadas para que este se utilice como "anclaje " de capas posteriores de pintura. Se recomienda aplicar varias capas de protección (un primario y posteriormente una pintura estándar) mayor a 30 micras de espesor; que no solo daran una mejor apariencia, si no que permitirá obtener una mejor protección.

BIBLIOGRAFIA

10. BIBLIOGRAFIA

1. Heatley, W. Energy dispersive X-ray microanalysis an introduction . Kevex Corporation, San Carlos Cal. U.S.A
2. Instrucciones de operación. Microscopio electrónico JSM-5400 LV. parte 1, P.P. 1-7
3. López López Salvador. El fosfato como protección anticorrosiva en materiales metálicos (Tesis). Facultad de Química, U.N.A.M. México 1989
4. Díaz Pardavé Gabriel. Caracterización de fosfatizado en piezas automotrices utilizando microscopía electrónica (Tesis). Facultad de Química, U.N.A.M. México 1991
5. Gabe, D.R. Fundamentos del tratamiento de protección de superficies metálicas. Editorial Alhambra, España 1975. P.P. 147-153, 166-167.
6. Manual de control de soluciones de desengrase alcalino, fosfatizado zinc estándar y sello cromo. Química Parker S.A de C.V.
7. Manual de métodos de prueba estándar para pinturas automotrices. Prueba de corrosión en camara de niebla salina, Nissan Mexicana. P.P 39-40
8. Manual de métodos de prueba estandar para pinturas automotrices. Prueba de viscosidad de pintura, Nissan Mexicana P.P. 8-10
9. Manual de métodos de prueba estándar para pinturas automotrices . Prueba de adhesión con cinta, Nissan Mexicana. P.P. 31-32

10. Manual de métodos de prueba estándar para pinturas automotrices. Prueba de dureza, Nissan Mexicana.
P.P. 20
11. Wiederholt W. The chemical surface treatment of metals
P.P. 81-84
12. Murphy, James Anthony. Surface preparation and finishes for metal. Edited by Society of Manufacturing Engineers
1921. P.P. 128-140
13. Chemical and process technology enciclopedy
Cap. 4 P.P. 312
14. Annual book of ASTM standards. Standar method of salt spray (fog) testing (B-117), Parte 27, P.P. 1-8
15. Annual book of ASTM standards. Standar test method for viscosity of paints (D- 1200). PARTE 27. P.P. 205-208
16. Annual book of ASTM standard . Standard recomendad practice for measuring coating thickness by magnetic field or Eddy current (electromagnetic) test methods (E-376). Parte 27, P.P. 869-872
17. Annual book of ASTM standards. Standard method for measuring adhesion by tape. (D-3359). Parte 27
P.P. 703-707
18. Annual book of ASTM standards. Standard test method for indentation hardness of inorganic coating. Parte 27.
19. Chemical Engineering. Paints and coatings for CFI plants and equipment. Vol. 38, Abril 1981 P.P. 130
20. Chemical Engineering. What you need to know about maintenance paints-part 1. Vol. 89, Junio 1982. P.P. 75

21. Chemical Engineering. What you need to know about maintenance paints-part 2. Vol. 89, Agosto 1982. P.P. 113
22. Industrial and engineering chemistry. Heat-resistant coatings base on zinc, oxide and organic phosphorus compounds. Vol.4, 1965 P.P. 145
23. Steel structures painting manual. Good painting practice. Vol. 1, 2, 3.
24. Burns, R.M. Bradley. Protective coating for metals. American Chemical Society, 1967
25. Corrosion prevention and control. Vol. 33, Febrero 1986
26. Corrosion prevention and control. Vol. 33, Octubre 1986
27. V. Ashworth. corrosion industrial problems, treatment and control techniques. Vol.2, Pergamon press 1984
28. J.C. Scully. The fundamentals of corrosion. Primera edición 1966, Pergamon press. P.P. 1-8

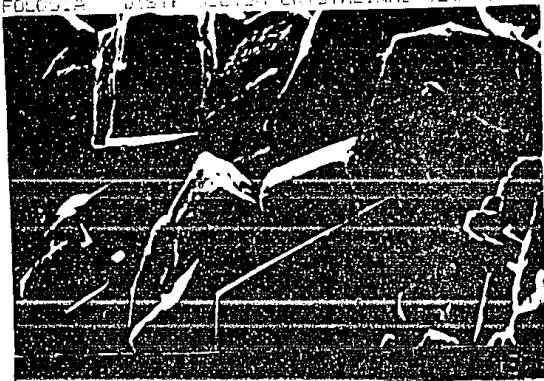
APENDICE

AFENDICE 1

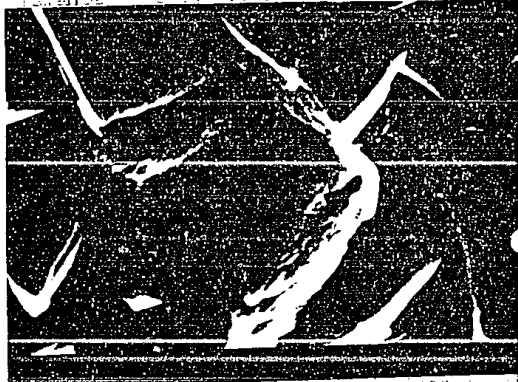
TABLA 1. CODIGOS Y ESPECIFICACIONES PARA RESORTES

CODIGO	DIAMETRO	MARCA	TIPO DE PINTURA
10234	12.10 +/- .05	VW	TLW-261
10236	12.60 +/- .05	VW	TLW-261
10238/9	12.60 +/- .05	VW	TLW-261
10241	10.00 +/- .05	VW	TLW-261
10242	10.00 +/- .05	VW	TLW-261
40218/9	11.90 +/- .05	NISSAN	NES-MQ140
40220	12.10 +/- .05	NISSAN	NES-MQ140
40226	11.84 +/- .05	NISSAN	NES-MQ140
40227	11.84 +/- .05	NISSAN	NES-MQ140
40228	11.85 +/- .05	NISSAN	NES-MQ140
70265	15.70 +/- -	FORD	ESB-M2P8 B
70275	15.21 +/- -	FORD	ESA-M2P13 A

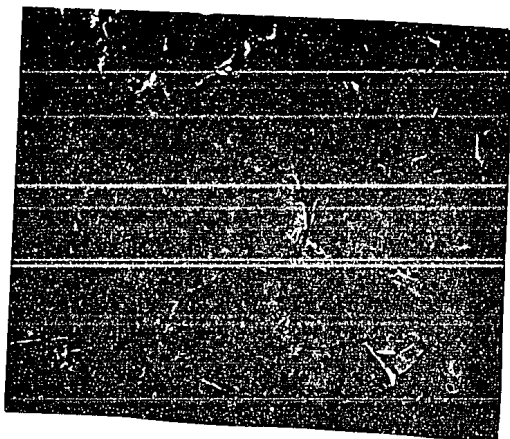
MORFOLOGIA DISTRIBUCION CRISTALINA DEL FOSFATO DE ZINC



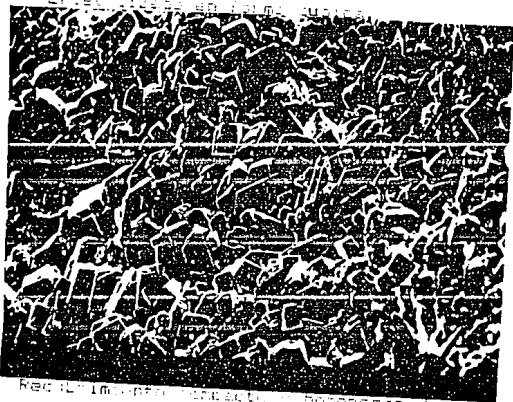
Fot. A Adinmeración de cristales subicados y de tangulares.
 laterales de la fosforita de los yacimientos.



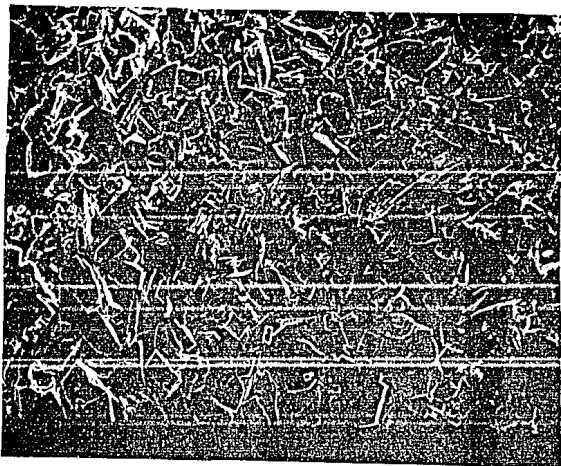
Fot. B Tipicos cristales subicados de fosforita de los yacimientos
 de la zona de...



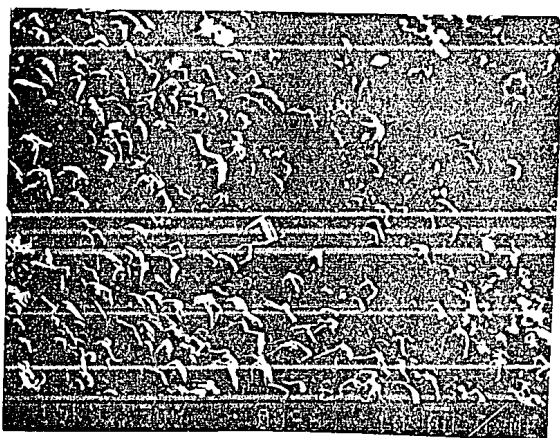
Fot. C Recubrimiento de los ejes de aluminio amorfo y zinc cristalinos en forma de polvo.



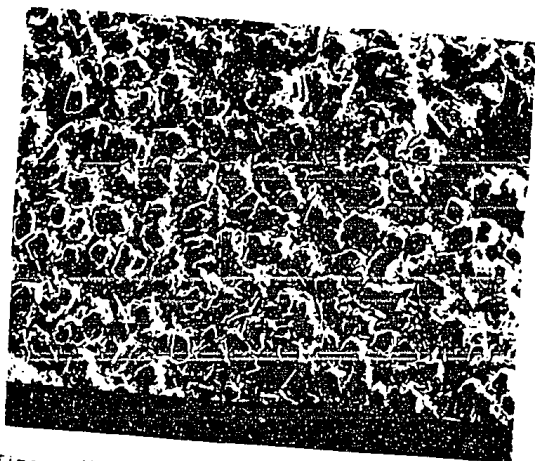
Fot. D Recubrimiento compacto y homogéneo de los ejes de zinc y manganeso. Tamaño: 17 a 14 micras.



Fot. E Cristales de zinc y manganeso rodeados de hierro amorfo.



Fot. F Distribución homogénea de cristales de zinc y presencia de un hueco producido por la ausencia de fosfatos terciarios de hierro.



Fot.6 Tipica distribución de un fosfato de zinc y manganeso.

APENDICE 3

ESPECIFICACIONES DE LA PINTURA DE PRUEBA

Tipo : Negro epóxico primario

Clase: 60F - 3160

Prueba	Especificación	Resultado
% Sólidos	49 +/- 2%	51.8
Viscosidad	35 +/- 5 seg Copa DIN # 4	31 seg
Espesor Pel.	40 +/- 5 Micras	34 micras
Adhesión	5A	5A
Brillo	Medio	Medio
Dureza	-	157 Knoop