



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

Campo 1

**“ESTUDIO DEL PROCESO DE FOSFATIZADO EN ACERO
EN LA INDUSTRIA DE AUTO PARTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL

P R E S E N T A:

MOISES HUERTA MENDOZA

ASESORES:

DRA. ALMA LUISA REVILLA VÁZQUEZ

MC. ROSA MARIA CORONA FLORES

CUAUTITLAN, IZCALLI

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

ÍNDICE

	Página
Introducción.	1
Objetivos.	2
1. Antecedentes.	3
1.1 Tipo de fosfatizante	4
1.2. Clasificación de los procesos de fosfatizado.	4
1.3. Etapas del fosfatizado.	6
1.4. Inmersión contra aspersion.	8
1.5. Formulación de los fosfatizantes.	8
1.6 Aplicación del fosfato de zinc.	12
1.7 Aplicación del fosfato de Zinc, Níquel y Manganese.	13
1.8 Preparación de la superficie.	18
1.9. Acondicionamiento.	19
1.10. Aplicación del sellado.	22
1.11. Química del Fosfatizado.	23
1.12. Efecto del sustrato.	28
1.13. Efecto de la Temperatura en el fosfatizado.	28
1.14. Influencia del Titanio como acondicionamiento Superficial en la formación del cristal Phosphopyllite.	29
2. Materiales y Métodos	
2.1 Proceso de fosfatizado a nivel laboratorio.	34
2.2. Preparación del proceso de fosfatizado por inmersión.	35
2.2.1. Etapa 1 y 2: Pre-desengrase y Desengrase (Tanque 1 y 2)	37
2.2.2. Etapa 3: Enjuague (Tanque 3).	37
2.2.3. Etapa No 4 Acondicionamiento (Tanque 4).	38
2.2.4. Etapa No 5 Fosfatizado (Tanque 5).	39
2.2.5. Etapa No 6 Enjuagué (Tanque 6).	42
2.2.6. Etapa No 7 Sellado (Tanque 7).	42
2.2.7. Etapa No 8 Enjuagué D.I (Tanque 8).	43

	Página
2.3 Preparación de los fosfatizantes tricationicos	44
2.4 Formulación de los fosfatizantes tricationicos	47
2.5 Caracterización de los fosfatizantes obtenidos	49
2.6 Caracterización de las placas fosfatizadas	52
2.7 Caracterización de las placas pintadas.	53
2.8 Parámetros de evaluación de las placas de acero Fosfatizadas y pintadas	54
3. Resultados y Discusiones.	
3.1. Proceso de fosfatizado por inmersión implementado a nivel laboratorio	55
3.2 Características de los fosfatizantes obtenidos	61
3.3 Aplicación de los fosfatizantes sintetizados a nivel laboratorio	63
3.3.1 Fosfatizante RNI (Nitratos de Ni, Zn y Mn)	64
3.3.2 Fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitratos de Mn)	71
3.3.3 Fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn)	76
3.3.4 Aplicación de Fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitratos de Mn) a nivel industrial.	80
4. Conclusiones.	84
5. Referencias.	86
Anexo I	88
Anexo II	93

TABLA	NOMBRE	PAGINA
1	Características de los procesos con diferentes concentraciones y composición en el baño de fosfatizado que aplican fosfato de Zn mas grande.	13
2	Características de las soluciones de fosfato aplicadas a las láminas de acero y acero galvanizado.	15
3	Propiedades de los cristales de fosfato de zinc formados sobre el lado galvanizado en cada solución de fosfatizado.	17
4	Propiedades de los cristales de fosfato de zinc formados sobre el acero en cada solución de fosfatizado.	17
5	Cantidad de hidrógeno neutralizado al emplear ciertos aceleradores	25
6	Condiciones de la solución de fosfato de zinc	29
7	Aspecto de los productos comerciales	35
8	Concentraciones para preparar un litro de solución en cada etapa	36
9	Registro general del proceso de fosfatizado por inmersión	44
10	Concentración de metales empleada	49
11	Iones y pentoxidos determinados	51
12	Control del proceso de fosfatizado con el fosfatizante comercial	56
13	Avance de corrosión de las placas de acero pintadas a nivel industrial.	61
14	Características de los fosfatizantes obtenidos a nivel laboratorio y el fosfatizante comercial	62
15	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI	66
16	Relación del par NO_3/NO_2 en el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador.	66
17	Tabla 17. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNI.	69
18	Tabla 18. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII	72
19	Tabla 19. Relación del par NO_3/NO_2 en el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador	73
20	Tabla 20. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNII.	75
21	Tabla 21. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII.	77
22	Tabla 22. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNIII.	79
23	Tabla 23. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII a nivel industrial	81
24	Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero al emplear el fosfatizante RNIII a nivel industrial	83

I.1.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI	88
I.2.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.	88
I.3.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.	89
I.4.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.	89
I.5.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI	90
I.6.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.	90
I.7.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.	91
I.8.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.	91
I.9.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII.	92
I.10.	Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII	92

FIGURA	NOMBRE	PAGINA
1	Micrografia de Cristal del fosfato de Zinc en acero..	10
2	Micrografía de cristal de fosfato de manganeso en acero	11
3	(izq) Relación del contenido de Fe + Ni + Mn obtenidos en el cristal formado en el acero galvanizado vs. el porcentaje de adherencia obtenido en las placas: □ solución de fosfato 1; ■ solución de fosfato 2; ○ solución de fosfato 3; ● solución de fosfato 4.	18
4	(der) Relación del contenido de Fe +Ni + Mn obtenidos en el cristal formado en acero vs porcentaje de adherencia obtenido en las soluciones: □ solución de fosfato 1; ■ solución de fosfato 2; ○ solución de fosfato 3; ● solución de fosfato 4.	18
5	Mecanismo de adsorción del titanio en la superficie del sustrato	20
6	Mecanismo de formación del cristal de fosfato de zinc	21
7	Efecto del titanio (activador) en la formación del cristal de fosfato de zinc	22
8	Diagrama del fosfatizado en acero.	27
9	Relación entre el tiempo de fosfatizado en que se aplica la solución de fosfatizado de zinc vs el peso de recubrimiento obtenido en el acero cold-rolled en las soluciones: ▲, solución de fosfatizado A; △, solución de fosfatizado B; ○, solución de fosfatizado C; ●, solución de fosfatizado D.	30
10	Número de etapas y productos empleados	34
11	Sacarometro	42
12	Evaluaciones realizadas a las placas de acero fosfatizadas y pintadas	54

13	Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio a las placas de acero: a) Placas grandes (10x15cm); b) Placas chicas (8x5cm).	55
14	Micrográfica 3500 X del cristal formado en el acero por la aplicación del proceso de fosfatizado por inmersión impuesto a nivel laboratorio.	57
15	Placas de acero grandes pintadas a nivel industrial por electrodeposición de pintura catiónica obteniendo un espesor de pintura de 20 micras.	59
16	Marca dejada por el lápiz en la prueba de dureza realizada a las placas de acero grandes pintadas a nivel industrial	58
17	Prueba de adherencia rayado y desprendimiento de la cinta adhesiva sin ningún cuadrado de pintura realizada a las placas de acero grandes pintadas a nivel industrial.	59
18	Prueba de cámara de niebla salina realizada a las placas de acero pintadas a nivel industrial en los tiempos de: a) 500 hr de cámara de sal; b) en 700 hr de cámara de sal, c) en 1000 hr de cámara de sal.	60
19	Aspecto físico de los fosfatizantes sintetizados a nivel laboratorio: a) RNI (Nitrato de Zn, Ni y Mn); b) RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn); c) RNIII (Oxido de Zn, Nitrato de Ni y Mn) y Comercial; d) R	62
20	Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNI (Nitratos de Ni, Zn y Mn) variando el acelerador en las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (10 X 15): a) 0.41 Puntos de acelerador; b) 0.62 Puntos de acelerador; c) 1.24 Puntos de acelerador; d) 3.30 Puntos de acelerador; e) 5.78 Puntos de acelerador; f) 9.92 puntos de acelerador	65
21	Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNI (Nitratos de Zn, Ni y Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.41 puntos; b) 0.62 puntos; c) 1.24 puntos; d) 3.30 puntos; e) 5.78 puntos; f) 9.92 puntos	68
22	Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando el acelerador en las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (10 X 15): a) 0.5 Puntos de acelerador; b) 1 Punto de acelerador; c) 1.5 Puntos de acelerador; d) 2 Puntos de acelerador.	71
23	Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.5 puntos; b) 1 puntos; c) 1.5 puntos; d) 2 puntos	74
24	Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitrato de Ni y Mn) a las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (5 X 8 cm.), con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.	76

25	Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.	78
26	Apariencia física del fosfatizado y pintado a nivel industrial empleando el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn), a los rines de acero.	80
27	Micrográfica a 3500x del fosfatizado aplicado a nivel industrial empleando el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) a rines de acero: a), b) y c) y placas de acero: c),d),e),f) y g) chicas (5 X 8 cm.)	82
II.1.	Figura II.1. Micrografía a 500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.41 puntos; b) 0.62 puntos; c) 1.24 puntos; d) 3.30 puntos; e) 5.72 puntos; f) 9.92 puntos.	93
II.2.	Figura II.2. Micrografía a 500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.5 puntos; b) 1 puntos; c) 1.5 puntos; d) 2 puntos.	94
II.3.	Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.	95

INTRODUCCIÓN

Con la finalidad de proteger las partes de acero del automóvil contra la corrosión, provocada por la humedad y el medio ambiente, se han desarrollado diversos productos químicos llamados fosfatizantes.

Estos fosfatizantes formulados con ácido fosfórico y sales diversas de: Fe, Zn, Ni, Mn, etc; permiten proteger la superficie del acero de la corrosión con un recubrimiento cristalino que además de darle características de maleabilidad a la pieza de acero, también es la base para obtener una mejor adherencia de la pintura a la superficie de la pieza la cual permite protegerla de la humedad y el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de tecnología (fosfatizantes) no existe en México, debido a que son pocas las industrias mexicanas que se dedican a invertir en el desarrollo de nuevas tecnologías ó simplemente en tratar de igualar las ya existentes en el mercado, también porque la información requerida para el desarrollo de esta tecnología (Fosfatizantes) no está al alcance con facilidad ya que se tiene que pagar por ella y es acaparada en su mayoría por industrias extranjeras.

El presente trabajo presenta el proceso de fosfatizado por inmersión a nivel laboratorio empleando productos de uso comercial en el fosfatizado del acero, utilizado en la industria de auto-partes, así como también la síntesis de diferentes tipos de fosfatizantes al emplear sales diversas y el desempeño que presenta cada uno de ellos al compararlos con el comercial.

Otro punto importante de este trabajo es que se realizó el escalamiento a nivel industrial de un fosfatizante prototipo.

OBJETIVOS

Objetivo General

Producir y evaluar el desempeño de diferentes fosfatizantes (Empleando sales de Zinc, Níquel y Manganeso) generados a nivel laboratorio en un proceso de fosfatizado por inmersión para láminas de acero utilizadas en la industria de auto-partes.

Objetivos Particulares.

- a) Diseñar e implementar a nivel laboratorio un proceso de fosfatizado por inmersión en láminas de acero utilizadas en la industria de auto partes.
- b) Obtener diferentes tipos de fosfatizantes de Zinc, Níquel y/o Manganeso utilizando distintos tipos de sales, concentraciones y ácidos en la síntesis de estos fosfatizantes.
- c) Evaluar los diferentes fosfatizantes obtenidos en laboratorio en el proceso de fosfatizado por inmersión, comparando con un fosfatizante comercial.
- d) Caracterizar las formas de los cristales obtenidos en las placas fosfatizadas y correlacionarlas con las variables estudiadas.

1. ANTECEDENTES

Historia

El proceso de fosfatizado comienza en el siglo pasado con la necesidad de evitar que las varillas metálicas de los corsets femeninos, debido a la transpiración, comenzaran a oxidarse y destruyeran la tela. Un inglés llamado Corset calentaba esas varillas hasta el rojo vivo y las introducía rápidamente en ácido fosfórico obteniendo así el primer proceso de fosfatizado. Desde el punto de vista industrial el proceso de fosfatizado se remonta al año 1934 donde surge una patente en Alemania, la cual detalla el proceso para el pre-tratamiento de algunos metales, que previo a su acabado final, por medios de procesos de deformación tales como rolado y estirado, es aplicada una película adherente con propiedades de lubricación, a base de fosfatos y un compuesto jabonoso [1].

Hoy en día muchas clases de hojas de acero, empleadas en la elaboración de las piezas del automóvil, son pre-tratadas superficialmente para protegerlas contra la corrosión, el procedimiento de fosfatizado es el encargado de proteger dichas piezas de la humedad, el medio ambiente y el oxígeno para así evitar su deterioro.

Este procedimiento además de evitar la corrosión es empleado para la aplicación de la pintura en acero, hierro, acero galvanizado, zinc, aleaciones de aluminio y en menor grado a piezas de cadmio, ya que aumenta la adherencia de está a la superficie del metal. También reduce la fricción y el subsecuente desgaste entre piezas metálicas móviles, además facilita el conformado o la extrusión en frío y el grabado de piezas [1-2].

El fosfatizado es un recubrimiento de conversión (**proceso que se lleva a cabo en una disolución adecuada, sin necesidad de aplicar una corriente eléctrica**) que se emplea, al igual que todos los procesos de tratamiento de superficie, para modificar las características de una superficie dada. Así, los sustratos que se fosfatizan son los que pueden reaccionar con el ácido fosfórico, como el acero al carbón, el acero galvanizado, y en condiciones especiales, el aluminio. En consecuencia, metales como el acero inoxidable, el plomo, el estaño y el níquel no pueden en principio fosfatizarse [1-3].

La aplicación del recubrimiento se realiza al sumergir o rociar la pieza de acero con la solución que aplica la capa de fosfato, después de haber limpiado cuidadosamente la superficie del metal. La pieza de acero al ser expuesta a un medio corrosivo, como la de un ácido, es disuelta formando productos insolubles. Estos bajo condiciones apropiadas se depositan en la superficie del metal en forma de una capa de fosfato. Además del ácido fosfórico, la solución puede contener las sales de otros metales, tales como el zinc, níquel, manganeso, calcio, etc. La capa obtenida será de la mezcla del fosfato de hierro con los fosfatos de estos metales. La mayoría de las superficies metálicas no forman buenas bases para la película de pintura, de ahí que la capa de fosfato proporciona puntos finos para la adherencia de la pintura, también convierte la superficie metálica en un conductor pobre y proporciona una barrera aisladora contra las corrientes de la corrosión [1]. Los fosfatizantes son en general productos químicos que contienen, además del ácido fosfórico, el catión metálico de interés como: Zn, Ni, Fe, Mn, Ca, etc., que reaccionan en la superficie metálica de la pieza que se desea proteger, produciendo una película continua y poco porosa, que inhibe el desarrollo de la corrosión. En general se denominan fosfatizantes varios tipos de productos, que pueden inclusive no contener ácido fosfórico, pero son utilizados como pre-tratamientos para la pintura [1-5].

1.1. Tipos de fosfatizantes

Los fosfatizantes manuales: Son desoxidantes y desengrasantes que se emplean en usos menores para dar un fosfatizado muy superficial en estructuras muy grandes o en producciones muy pequeñas. Los fosfatos de hierro alcalino o amorfos, son fosfato alcalino con aditivos tenso activos y catalizadores que brindan una capa de fosfato fina e ideal para pintar, y una buena resistencia a la corrosión. Los fosfatos de zinc ó ácidos, pueden incluir refinadores de grano, y otros metales, dando una capa de fosfatos cristalinos que van de fina a gruesa, con una resistencia a la corrosión de muy buena a excelente. También pueden utilizarse como base para jabones y aceites. Fosfatos de manganeso: No se usan para pintar sino como base para jabones y aceites. Fosfatos orgánicos: son solubles en solventes, y brindan protección de buena a muy buena [1].

1.2. Clasificación de los procesos de fosfatizado

Los procesos de fosfatizado pueden ser categorizados por los tipos de iones metálicos involucrados, por el peso, por área del recubrimiento, por el número de etapas usadas y por el uso final del recubrimiento, aunque estas características están interrelacionadas. Partiendo de una clasificación por el peso del recubrimiento se tienen 3 tipos de fosfatizados [6-7] que son:

Fosfatizado ligero.

Se caracteriza por un peso del recubrimiento entre 0.16 y 0.80g/m^2 (15 a 75 mg/ft^2). Están compuestos básicamente por fosfatos de hierro (vivianita), y se describen como recubrimientos de fosfato amorfos, aunque también se ha reportado que presentan una estructura microcristalina muy fina. No contienen prácticamente iones de la solución incorporados al fosfatizado y su proceso puede realizarse en sólo 3 etapas. Tiene bajo costo de reactivos, es fácil de controlar y requiere poco calentamiento. Es utilizado para aplicaciones en las que se necesita buena adherencia para pintado y poca protección a la corrosión. Este tipo de fosfatizado puede aplicarse tanto por aspersion como por inmersión.

Fosfatizado de peso medio.

Comprende el intervalo de peso de 1.4 a 4g/m^2 (130 a 372 mg/ft^2). Son básicamente fosfatos de zinc cristalinos que pueden contener iones metálicos divalentes de la solución y/o del sustrato. Su proceso se realiza por lo regular, en 5 o más etapas, por lo que es más costoso que el fosfatizado ligero. Sin embargo, provee una mayor protección a la corrosión que la del fosfato de hierro, y una muy buena adherencia a la pintura. Puede aplicarse por aspersion y por inmersión. Este es el tipo de fosfatizado, requerido para el presente proyecto.

Fosfatizado pesado.

El peso de recubrimiento se encuentra en el intervalo 7.5 y 30 g/m² (696 a 2785 mg/ft²). Son principalmente fosfatos de manganeso, aunque también existen fosfatos de zinc de este tipo. Se presentan en forma de macrocristales, obtenidos únicamente por inmersión, en 5 o más etapas. Presentan una excelente retención de jabones y lubricantes para procesos como el estirado en frío, y una buena absorción de aceites para prevención de la corrosión. En la bibliografía es muy común [8] que se mencione que estos recubrimientos pesados, dado su tamaño de grano mayor, tienen mejores propiedades anticorrosivas que los fosfatizados con tamaño de grano más pequeño. Esta afirmación es contradictoria a la idea intuitiva de que granos de mayor tamaño tienen mayor posibilidad de dejar huecos entre ellos. Una posible explicación es que en estos fosfatizados el sustrato tiene un tiempo de contacto mayor con la solución fosfatizante. En esta condición el sustrato tiene un mayor porcentaje de recubrimiento y está por lo tanto mejor protegido, pero no porque tenga granos de tamaño mayor.

1.3. Etapas del fosfatizado

Dependiendo del tipo de fosfatizado a obtener, el proceso puede constar de varias etapas [6-9]

Proceso en tres etapas:

- 1) Limpieza y fosfatizado en la misma etapa
- 2) Enjuague
- 3) Sello final o enjuague con agua desionizada.

La característica particular de este proceso es que la solución fosfatizante contiene surfactantes que efectúan la limpieza del sustrato simultáneamente con el fosfatizado. Normalmente, se utiliza para depósitos de fosfato de hierro, y requiere que las piezas a fosfatizar se encuentran relativamente limpias. Se necesita poca inversión de capital y poco espacio, pero el recubrimiento final no tiene una alta resistencia a la corrosión.

Proceso en cinco etapas:

- 1) Limpieza alcalina
- 2) Enjuague
- 3) Fosfatizado
- 4) Enjuague
- 5) Sello final o enjuague con agua des ionizada.

En este caso se separan la limpieza y el fosfatizado en dos etapas diferentes, incorporándose además el enjuague respectivo a ambas etapas. La ventaja obvia es la mejora de la limpieza, con un aumento en la vida del baño de limpieza y menor solución de desecho. Por otro lado, el baño fosfatizante usualmente no se desecha, y se obtiene una mayor calidad del fosfatizado que con el proceso en tres etapas.

Proceso en ocho etapas:

- 1) Limpieza alcalina
- 2) Limpieza alcalina
- 3) Enjuague
- 4) Acondicionamiento
- 5) Fosfatizado
- 6) Enjuague
- 7) Sello final
- 8) Enjuague con agua desionizada.

Este tipo de proceso se emplea cuando la pieza fosfatizada se va a someter a un pintado electroforético (e-coat) [10,11].

La doble etapa de limpieza permite un control efectivo de las impurezas en la superficie del sustrato, y la etapa de acondicionamiento, un refinamiento del tamaño de grano. La calidad del fosfatizado es aún mejor, pero los costos del proceso se elevan.

Ha sido reportado un proceso de fosfatizado en una sola etapa [3-9]. El componente innovador en este baño es un fosfato orgánico que permite por una parte limpiar el sustrato de grasas y aceites, y por otra parte, precipitar por completo en la superficie del sustrato.

1.4. Inmersión contra aspersion.

La información reportada [3] indica que un proceso de aspersion favorece la limpieza debido a la aplicación a presión de la solución limpiadora, y en general el fosfatizado se obtiene en un menor: tiempo, temperatura y concentración de reactivos que por inmersión. Sin embargo, el peso del recubrimiento, y por ende el tamaño de grano, también es menor. Se prefiere cuando se deben fosfatizar piezas muy grandes pero de geometría simple. Por otra parte, el proceso por inmersión requiere mayor espacio, temperatura, concentración de reactivos y tiempo de contacto que por aspersion, pero se obtiene un recubrimiento de mayor peso y tamaño de grano, y más uniforme. Se elige sobre todo cuando se requiere fosfatizar piezas con una geometría complicada y zonas no accesibles por el método de aspersion.

1.5. Formulación de los fosfatizantes

Una variedad de formulaciones que aplican la capa de fosfato en el acero, se han desarrollado con la finalidad de obtener mejores propiedades que ayuden a prevenir la corrosión y mejorar la adherencia a la pintura. Estas propiedades dependen de los componentes en la solución de fosfatizado, de las condiciones en que se aplica dicha solución y de las características del sustrato (tipo de acero, galvanizado, al carbón, aleación etc.). El tipo de formulación empleada depende de las características (peso de recubrimiento, forma y tamaño de cristal) que se desee obtener en la superficie del acero y de los procesos posteriores (rolado, estirado, troquelado, forjado, corte taladrado, etc.) que se aplican antes y después del fosfatizado y la pintura [12,13].

A continuación se presentan algunos ejemplos de formulaciones empleadas para la protección del acero y que en su composición contienen iones como: Zn^{2+} , Ni^{2+} , y Mn^{2+} .

Formulación 1.

Esta formulación está diseñada, para un acabado de metal, involucra la formación de recubrimientos de fosfato de Fe y Zn con un espesor de 70 a 200 mg/cm^2 , de morfología nodular y/o de columna sobre una superficie ferrosa. Se emplea como acelerador hidroxilamina o un derivado de ésta como: fosfato, nitrato o sulfato de hidroxilamina, siendo éste último empleado en concentraciones de 0.5% a 5% en peso. Se utiliza como

refinador Ti de 3 a 25 ppm. Esta formulación puede aplicarse también sobre superficies de zinc y aluminio [13].

Composición del baño de fosfato:

Zn.....de 0.02% a 0.2% en peso

P₂O₅.....de 0.3% a 2.5% en peso

Formulación 2.

Esta formulación está diseñada para aplicarse en superficies a base de hierro, aleación de hierro, base de zinc y base de aleación de zinc. En superficies grandes como carrocerías de automóviles puede aplicarse el fosfatizante primero en inmersión y después en aspersion [14].

El baño que aplica la capa de fosfato presenta en su composición:

Znde 0.5 g/l a 2.0 g/l.

P₂O₅.....de 5 g/l a 30 g/l.

Mn.....de 0.6 g/l a 3 g/l

Ni..... de 0.1 g/l a 4 g/l

Se emplean como aceleradores nitratos, cloratos y nitritos, así como también en combinación como: nitratos/cloratos, nitritos/nitratos y nitritos/cloratos, agregándolos al baño de fosfatizado en una concentración de: 0.01 g/l a 0.2 g/l para nitritos, de 0.05 a 1.9 g/l para cloratos y de 1- 10 g/l para nitratos. La temperatura de aplicación es de 40 a 70 °C entre 15 y 120 segundos. Para adicionar el ión zinc a la solución de fosfatizante pueden emplearse: óxidos, carbonatos y nitratos. Para adicionar el ión manganeso a la solución de fosfatizante puede emplearse: carbonatos, nitratos, cloruros y fosfatos. Para adicionar el acelerador nitrito al fosfatizante éste se adiciona en forma de: nitrito de sodio o nitrito de amonio. Para los nitratos, éstos pueden ser adicionados al fosfatizante en forma de nitrato de sodio, de amonio, de zinc, de níquel, de manganeso, etcétera. Para la adición del clorato se puede utilizar ácido clorhídrico, clorato de sodio, clorato de amonio, etc. [14].

Efecto del Zinc en el fosfatizado

El zinc es empleado para aumentar la durabilidad y la vida de servicio de las piezas pintadas del automóvil, donde esencialmente su funcionamiento máximo es como fosfato de zinc. Las capas de fosfato de zinc se han desarrollado actualmente para resolver las demandas que la industria requiere en la protección de sus piezas contra la corrosión, formando una relación cercana con la industria de pintura, para crear procesos más eficaces. El fosfato de zinc que se aplica antes de la pintura, ayuda a que la pieza tenga una vinculación de la película de pintura en la capa micro-porosa del fosfato de zinc. También se tiene una resistencia química y se crea una barrera de difusión contra el agua y el oxígeno los cuales ocasionan la corrosión [4,15].

El fosfato de Zinc comúnmente empleado en el acero (concentración alta de zinc en el baño de 2000-4000 ppm) el cual se presenta en la figura 1, se caracteriza por presentar cristales grandes, los cuales se encuentran orientados verticalmente a la cara del metal [16].

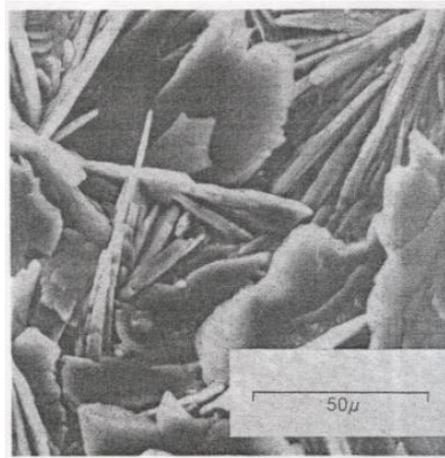


Figura 1. Micrografía de Cristal del fosfato de Zinc en acero.

Efecto del Manganeso en el fosfatizado.

El manganeso es empleado como agente nucleante en la refinación del cristal. Como fosfato de manganeso ayuda a cubrir piezas de acero que están en constante fricción tales como: anillos de pistón, árboles de leva, engranaje, etc., así como también protección contra el desgaste y agarre de las piezas durante períodos de adaptación.

Esta capa pesada proporciona una resistencia a la corrosión y una superficie apropiada, la cual actúa para prevenir el contacto del metal sobre el metal y como depósito para la película de aceite, también para darle maleabilidad a las piezas [4-16].

El fosfato de manganeso en acero, el cual se presenta en la figura 2, se caracteriza por un denso bloqueo y por el depósito de los cristales angulares embalados en una orientación al azar [16].

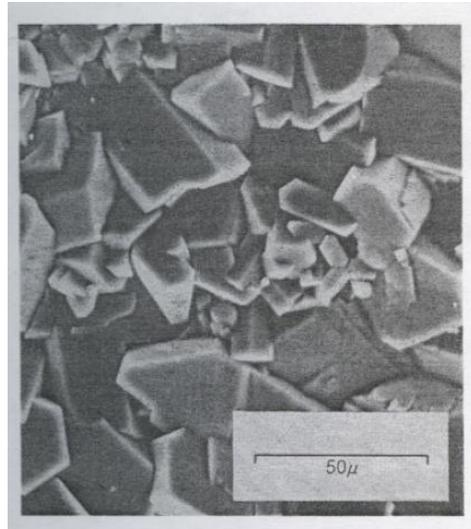


Figura 2. Micrografía de Cristal del fosfato de Manganeso en acero.

Efecto de Níquel en el fosfatizado.

El papel del níquel en el fosfatizado es muy importante, ya que ayuda en la adherencia y resistencia de la capa contra la corrosión, así también actúa como acelerador en la solución que aplica la capa de fosfato [2,17].

1.6 Aplicación del fosfato de zinc

La aplicación de la capa de fosfato de zinc se ha convertido en los últimos años en la forma de tratar las piezas para protegerlas contra la corrosión y ayudar a la adherencia de la pintura. El proceso de fosfato de zinc normal (concentración alta de zinc en el baño) ó proceso tradicional de zinc, empleado para la aplicación de la capa de fosfato en acero, presenta en su baño una concentración aproximada de 2000-4000 ppm de zinc y

pentóxidos (P_2O_5) de 5,000-10,000 ppm, pero esto ha ido cambiando con el tiempo[15]. Estos cambios se deben a la búsqueda de mejores y menos costosos procesos. Por ello la concentración de zinc se ha modificado en el baño por una más baja y se han agregado otro tipo de iones como el manganeso y el níquel, dando como resultado procesos modificados de baja concentración de zinc y de zinc-manganeso, los cuales contienen en su baño una concentración aproximada de 400-1700 ppm de zinc y pentóxidos (P_2O_5) de 12,000-16,000 ppm, siendo estos últimos los que proporcionan un mejor desempeño contra la corrosión.

La tecnología del fosfatizado de baja concentración de zinc-manganeso se ha desarrollado más al incorporar en su baño un tercer metal. Estos procesos se conocen como procesos de manganeso-modificado de baja concentración-zinc y son caracterizados por su funcionamiento excepcional. Una comparación de los diferentes procesos que aplican la capa de fosfato de zinc se presenta en la tabla 1. Los pesos de la capa de fosfato recomendados antes de la pintura dependerán del uso y del proceso siguiente a la pintura. En general, el peso de la capa está en intervalo de 100-500 mg/ft² [15].

Tabla 1. Características de los procesos con diferentes concentraciones y composición en el baño de fosfatizado que aplican fosfato de zinc más grande.

Propiedad	Normal Zinc	Bajo-Zinc	Bajo-Zinc Manganeso
Velocidad de fosfatizado modificado	Mayor	Bajo	Mayor
Peso de la Capa	Mayor/ Igual	Igual/ Bajo	Igual/ Bajo
Tamaño de cristal	Mayor/ Igual	Igual/ Bajo	Bajo
Consumo químico	Igual	Igual	Igual
Protección contra la corrosión al aplicar pintura E-coat por método catódico	Pobre	Bien	Excelente
Resistencia a la corrosión por desportilladuras	Pobre	Bien	Excelente
Adhesión de la pintura E-coat húmeda al aplicarla por el método catódico	Pobre	Bien	Excelente

Lo que se aprecia en la tabla anterior, son las propiedades obtenidas después de la aplicación de diferentes procesos de fosfatizado de zinc, en donde las mejores propiedades se obtuvieron en la aplicación del baño con concentración baja de Zn-Mn [15].

1.7 Aplicación del fosfato de Zinc, Níquel y Manganeso

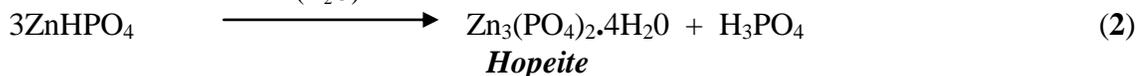
Hoy en día muchas clases de láminas de acero son pre-tratadas superficialmente para proteger las partes del automóvil contra la corrosión. El método de protección comúnmente utilizado, es el de la pintura catiónica por electrodeposición. Este método asegura la adherencia entre el acero y la película de pintura electrodepositada y la resistencia a la corrosión, un tratamiento de fosfato de zinc es aplicado antes que la pintura. La adherencia entre el acero y la película de pintura, la cual se lleva a cabo en interfase sólido-líquido, es regida por el pre-tratamiento de la superficie de la lámina de acero y la composición química de la solución de fosfato de zinc [2].

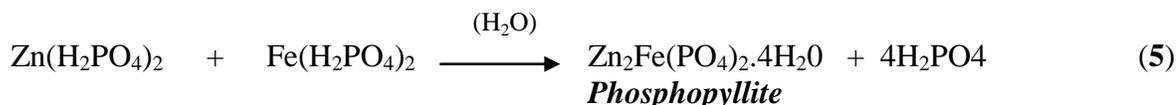
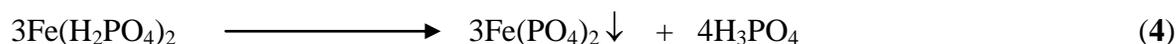
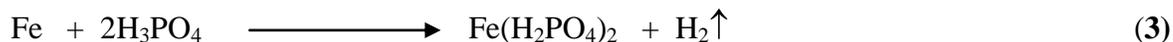
Con el fin de comprender la relación química entre el pre-tratamiento de la superficie y de la solución de fosfato de zinc que aplica la capa de fosfato, el autor realiza el fosfatizado a diversas láminas de acero galvanizado y aleación de acero, en donde a su vez investiga el efecto de los iones metálicos pesados Ni^{2+} y Mn^{2+} componentes de dicha solución.

En el acero galvanizado se forma un tipo de cristal llamado *hopeite* (fosfato de Zn) y en el acero al carbón se forma un cristal llamado *phosphopyllite* (fosfato de Zn, Fe), al introducir en la solución de fosfatizado los metales Ni^{2+} y Mn^{2+} ; el autor encuentra que estos están en cantidades de aproximadamente 5 % en peso en los 2 tipos de cristales mencionados anteriormente. También que la adherencia en la pintura que contiene estos 2 tipos de cristal es equivalente [2].

Las reacciones que se llevan a cabo durante la aplicación de la solución de fosfato de zinc son presentadas a continuación [2]:

Para el acero galvanizado



Para la aleación de acero

Las reacciones que se llevan a cabo para la formación del cristal *hopeite* (fosfato de Zn) son la (1) y la (2) y sólo se llevan a cabo en el acero galvanizado. El hierro que forma parte en la reacción (3) es generado debido al ataque del ácido fosfórico, por lo tanto si el material a fosfatizar es acero ó aleación de acero, la reacción (3) ocurre. En el acero galvanizado debido a que la superficie del material es de puro zinc y no contiene hierro, la reacción (3) no puede ocurrir, ni tampoco la reacción (4) y (5) y el cristal que se forme será únicamente *hopeite* (fosfato de Zn) [2].

La solución de fosfato de zinc aplicada a la lámina de acero y acero galvanizado la preparó el autor en cuatro diferentes condiciones (Tabla 2) [2].

Tabla 2. Características de las soluciones de fosfato aplicadas a las láminas de acero y acero galvanizado.

Solución	Ion(es) componentes (conc.)	Acelerador (conc.)	Temp. °C	Tiempo (s)
1	Zn ²⁺ (800 ppm)	ClO ₃ ⁻ (500 ppm)	53	120
2	Zn ²⁺ (800 ppm), Ni ²⁺ (800 ppm)	ClO ₃ ⁻ (500 ppm)	53	120
3	Zn ²⁺ (800 ppm), Ni ²⁺ (800 ppm) Mn ²⁺ (600 ppm)	ClO ₃ ⁻ (500 ppm)	53	120
4	Zn ²⁺ (800 ppm), Ni ²⁺ (800 ppm) Mn ²⁺ (600 ppm)	F ⁻ (500 ppm)	53	120

El análisis de los cristales que el autor plantea generalmente son:

- 1.- Para la forma del cristal utilizó la microscopia electrónica (SEM).
- 2.- El peso de recubrimiento es realizado por diferencia de peso (antes y después del recubrimiento).

- 3.- El contenido químico del cristal lo realiza por absorción atómica que emplea un instrumento de Hitachi después de disolver el cristal. También realizó un micro-análisis para observar la distribución del componente cristalino.
- 4.- $[P]/([P] + [H])$ la proporción de los cristales en donde [H] es para el Hopeite y el [P] para el *Phosphopyllite* fue medido por análisis de difracción de radiografía usando un instrumento de Rigaku Denki Ru-200.
- 5.- La identificación de los cristales *Phosphopyllite* y el *Hopeite* fue determinada por medio de un análisis térmico diferencial, con un instrumento Rigaku Denki TG-DTA [2].

Confirma que el cristal formado en el acero galvanizado es el hopeite (fosfato de Zn) y en el acero es el *Phosphopyllite* (fosfato de Zn, Fe). En ambos casos obtuvo cristales de diferente tamaño, de acuerdo a la composición de la solución de fosfato de zinc empleada. La proporción de los cristales formados $[P]/([P] + [H])$, la masa de cristal, el tamaño promedio de los cristales y el contenido de metales pesados en el cristal están dados en la tabla 3 y 4 [2].

Aunque la masa de la capa no depende de la composición de la solución de fosfatizado de zinc, ni del lado del acero galvanizado, ni en el acero, si está estrechamente relacionado con el contenido del metal pesado en el cristal y con el tamaño de los cristales. El peso de recubrimiento depende del tipo de cristal formado y el tamaño de cristal se ve afectado por la composición de metales en la solución de fosfatizante que también influye en la composición. La proporción en que se forma el cristal *hopeite* (fosfato de Zn) es mayor cuando no hay presencia de Fe^{2+} en la solución de fosfatizado. Si en cambio cuando hay presencia de Fe^{2+} la formación del cristal *phosphopyllite* (fosfato de Zn, Fe) se ve favorecido y la proporción en que se forma el cristal *hopeite* (fosfato de Zn) disminuye [2].

Aplicación de la pintura.

La aplicación de la pintura en el acero galvanizado y en la aleación de acero el autor la realizó por el método de electrodeposición catiónica. Posteriormente evalúa la aplicación de la pintura por el método de adherencia. Tomando como 100% de adherencia cuando la película de pintura se queda completamente en la superficie del acero y 0% de adherencia cuando la película de pintura se desprende completamente de la superficie del acero. En la figura 3 y 4 se muestra la relación entre el contenido de los metales Fierro-Níquel-Manganeso (por ciento en peso) obtenidos en los cristales formados en el acero galvanizado y acero debido a la aplicación de las soluciones de fosfato y el porcentaje de adherencia obtenido durante su evaluación [1].

TABLA 3. Propiedades de los cristales de fosfato de zinc formados sobre el lado galvanizado en cada solución de fosfatizado

SOLUCIÓN DE FOSFATIZADO			PROPIEDADES DE LOS CRISTALES DEL FOSFATO DE ZINC							
No.	Componente iónico	Acelerador	Cristal principal	$[P]/([P]+[H]) \times 100$ (%)	Capa masa (g m^{-2})	Tamaño de cristal (μm)	Contenido (%) metal pesado			
							Zn	Fe	Ni	Mn
1	Zn^{2+}	ClO_3^-	Hopeite	0	3.05	6.7	42.8	0	0	0
2	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	ClO_3^-	Hopeite	0	2.96	5.3	41.0	0	1.8	0
3	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	ClO_3^-	Hopeite	0	3.21	3.0	37.3	0	1.6	3.9
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	F^-	Hopeite	0	3.22	3.3	37.2	0	1.6	4.0

TABLA 4. Propiedades de los cristales de fosfato de zinc formados sobre el acero en cada solución de fosfatizado.

SOLUCIÓN DE FOSFATIZADO			PROPIEDADES DE LOS CRISTALES DEL FOSFATO DE ZINC							
No.	Componente iónico	Acelerador	Cristal principal	$[P]/([P]+[H]) \times 100$ (%)	Capa masa (g m^{-2})	Tamaño de cristal (μm)	Contenido (%) metal pesado			
							Zn	Fe	Ni	Mn
1	Zn^{2+} ,	ClO_3^-	Phosphopyllite	83.1	2.33	6.0	31.5	10.4	0	0
2	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$,	ClO_3^-	Phosphopyllite	90.0	2.48	5.3	28.8	11.3	1.8	0
3	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	ClO_3^-	Phosphopyllite	92.1	2.49	2.7	28.7	8.2	1.6	3.3
4	$\text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	F^-	Phosphopyllite	91.8	2.47	2.7	28.6	8.2	1.7	4.0

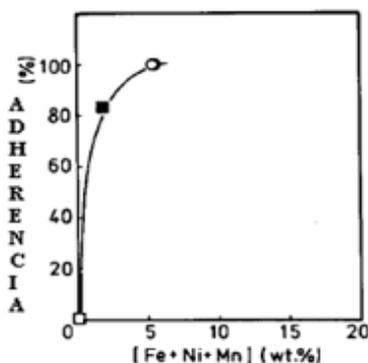


Figura 3. (izq) Relación del contenido de Fe + Ni + Mn obtenidos en el cristal formado en el acero galvanizado vs. el porcentaje de adherencia obtenido en las placas: □ solución de fosfato 1; ■ solución de fosfato 2; ○ solución de fosfato 3; ● solución de fosfato 4.

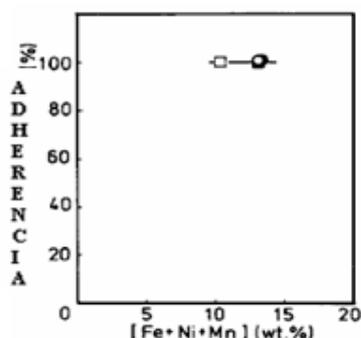


Figura 4. (der) Relación del contenido de Fe + Ni + Mn obtenidos en el cristal formado en acero vs porcentaje de adherencia obtenido en las soluciones: □ solución de fosfato 1; ■ solución de fosfato 2; ○ solución de fosfato 3; ● solución de fosfato 4.

En la figura 3 se aprecia que la adherencia de la pintura, aumenta notablemente con el aumento del contenido de los metales níquel-manganeso. Este aumento de los metales en el contenido del cristal *Hopeite* (fosfato de Zn) formado en el acero galvanizado se debe a que en la solución de fosfatizado no contiene Fe^{2+} . El mayor porcentaje de adherencia se obtiene cuando el contenido de los metales Níquel-manganeso es mayor al 5%.

En la figura 4 se aprecia que la adherencia de la pintura es excepcional que el contenido de los metales Fe-Níquel-Manganeso se mantiene constante. Esto se debe a que el cristal *Phosphopyllite* (fosfato de Zn, Fe) formado en el acero contiene en la solución de fosfatizado Fe^{2+} y favorece a la formación de este cristal [2].

1.8. Preparación de la superficie

La eficacia del proceso de desengrase depende de la eliminación de todo rastro de suciedad. Es vital esta eliminación si las piezas están destinadas a recibir un depósito electrolítico. La eliminación defectuosa de la suciedad de la capa superficial de la pieza a procesar, conduce a la formación de ampollas y depósitos poco adherentes que se desprenden o pelan.

El proceso de desengrase previo consiste en quitar la grasa y el aceite ya sea de las huellas dactilares, de los aceites anticorrosivos que se adicionan durante el troquelado (moldeado), de los lubricantes empleados para el corte de las piezas, del estampado, estirado, embutido o pulido de la superficie de la pieza.

Se puede realizar de diferentes maneras, manualmente se realiza ocupando un cepillo de uso común y cal de Viena. También se puede ocupar un cepillo de bronce y cepillar mojando la pieza en una solución jabonosa (tenso activa). Se suelen utilizar solventes para realizar la limpieza previa, pero resultan tóxicos y volátiles.

Por lo general, el proceso más difundido para el desengrase de las piezas es el “desengrase en caliente” o “desengrase alcalino”. Este método consiste en que la pieza a ser desengrasada es inmersa en un baño que contenga materiales alcalinos y está es calentada a una cierta temperatura. Especialmente, es aplicado el desengrase en la primera eliminación de gruesas capas de aceite mineral. Un claro ejemplo es la potasa cáustica (KOH) como desengrasante, la cual es muy frecuente trabajarla con temperatura, aumentando de esta forma su eficacia. Sus propiedades deterativas son excelentes pero debe emplearse con habilidad y cautela, ya que para algunos materiales puede ser muy agresiva. Debe tomarse en cuenta que cada metal se trabaja con distinta concentración y en distintas condiciones, y que los procesos que funcionan bien para ciertos metales no lo hacen con otros [9,18].

1.9. Acondicionamiento

La “activación” o “acondicionamiento” es la etapa posterior al enjuague del desengrase, se realiza antes del fosfatizado, (no obstante, se han propuesto procesos en donde el activador se adiciona durante el desengrase). Su fin es el “refinamiento” del tamaño de grano y promover la formación de los cristales de fosfato. Por “refinamiento” entendemos la disminución del tamaño de los cristales de fosfato formado durante el

fosfatizado. La etapa de activación se utiliza en aquellos procesos de fosfatizado donde se requiere un tamaño de cristal mediano de (5-20 μm) [18].

Por lo regular se utiliza para recubrimientos de fosfato de zinc y cuya aplicación final es como sustrato para pintado. El tratamiento con el baño de activación se realiza a menudo a temperatura ambiente durante un tiempo no mayor a un minuto y no requiere de un enjuague antes del fosfatizado.

El componente principal del activador en los procesos comerciales actuales son las sales de titanio, principalmente fosfatos de titanio o sales de Jernstedt, preparados de una manera particular. Se han propuesto en la literatura otros activadores diferentes a los fosfatos de titanio, como ácidos 1,1-difosfónicos y/o ácidos poli(aldehído-carboxílicos), pero no son comunes en los procesos comerciales[18].

El mecanismo de acción del activador de titanio se ha explicado con base a un modelo convencional de nucleación, en donde se propone la siguiente secuencia:

1. El titanio se adsorbe en el límite (superficie) del sustrato por fuerzas electrostáticas.
2. El titanio adsorbido forma sitios activos de nucleación (sitios catódicos localizados) para las sales insolubles de fosfato. El mecanismo de acción del titanio se presenta en la figura 5[18].

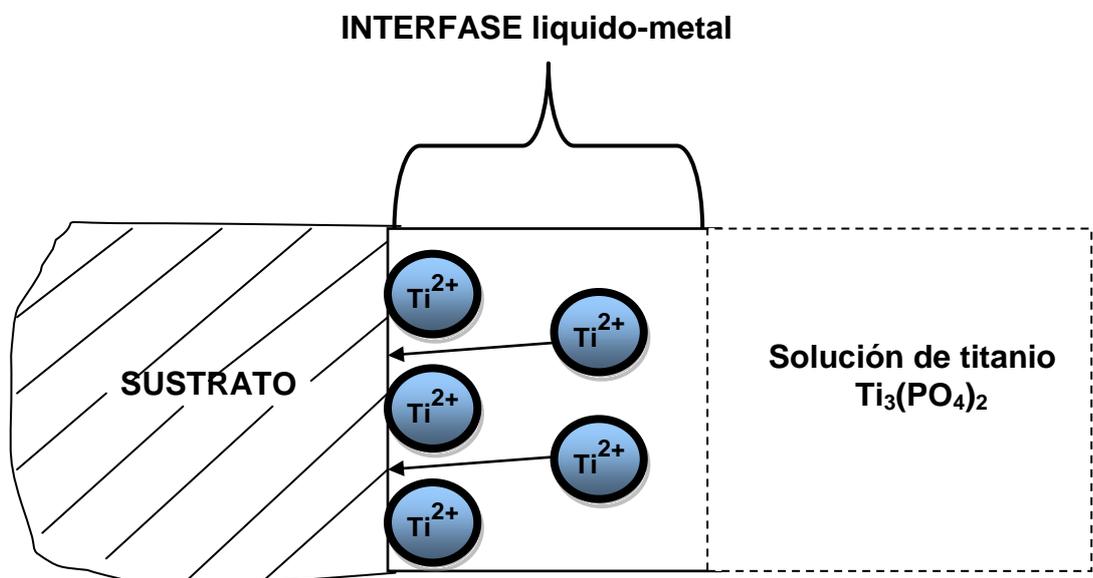


Figura 5. Mecanismo de adsorción del titanio en la superficie del sustrato

3. Las fuerzas electrostáticas ejercidas por estos sitios catódicos en el límite (superficie) del sustrato, así como las condiciones y características de la solución de fosfatado en la interfase liquido-metal generan que los cristales crezcan de manera bi- y tri- dimensional hasta cubrir toda la superficie disponible de la pieza. En la figura 6 se presenta el mecanismo de crecimiento del cristal de fosfato de Zinc empleando como refinador el Ti^{2+} [18, 19].

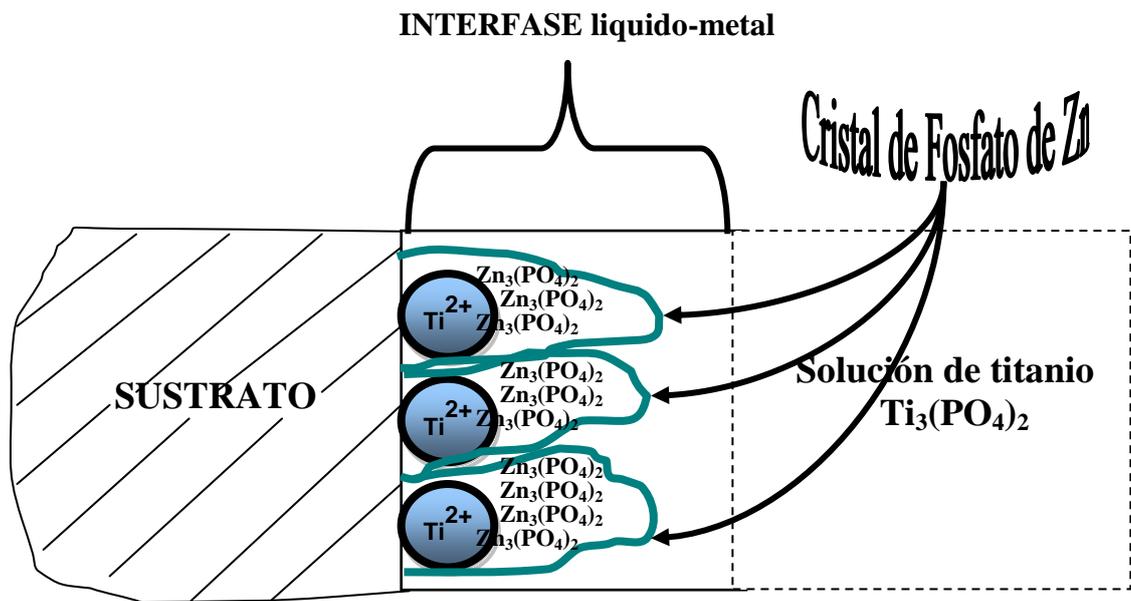


Figura 6. Mecanismo de formación del cristal de fosfato de zinc

La etapa de activación o acondicionamiento produce principalmente dos efectos durante el recubrimiento de fosfato:

- 1- Genera una distribución homogénea de sitios de nucleación (sitios catódicos localizados) para los cristales de fosfato.
- 2- Limita el crecimiento de los cristales de fosfato debido a una alta densidad en los sitios catódicos obteniendo cristales refinados (pequeños).

De esta manera, se prevé que a mayor concentración del activador empleando las sales de titanio será menor el tamaño del cristal obtenido en la superficie de la pieza. Este efecto de refinamiento al emplear dicho activador durante la formación del cristal de fosfato de zinc en la superficie del sustrato se aprecia en la figura 7 [18].

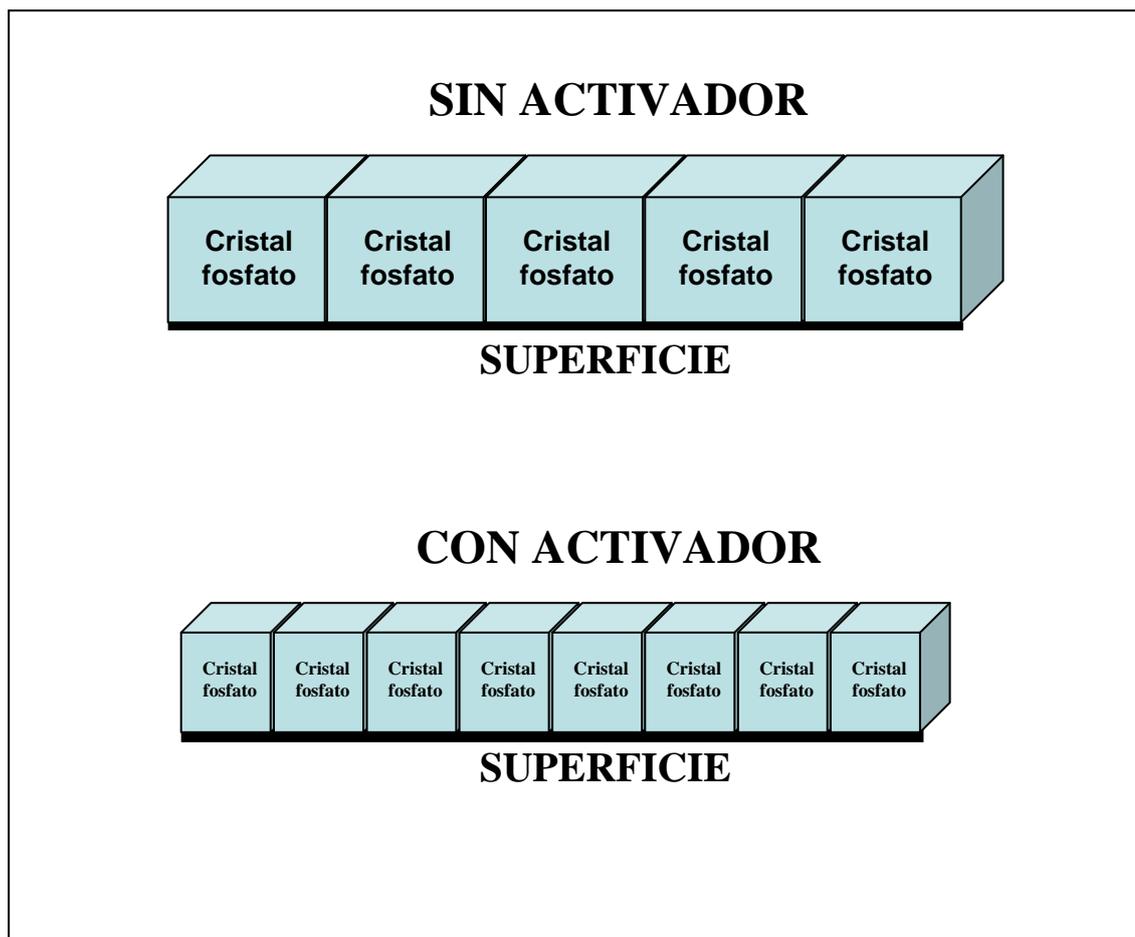


Figura 7. Efecto del titanio (activador) en la formación del cristal de fosfato de zinc.

1.10 Aplicación del sellado.

El sellado se aplica como un post-tratamiento del fosfatizado y mejora la resistencia a la corrosión y minimiza la tendencia al ampollamiento (levantamiento de la película de pintura cuando ésta se aplica) causada en gran parte por la neutralización del agua dura (concentración de Mg^{2+} y Ca^{2+} mayor a 400 ppm).

Por lo general, las soluciones de sellado presentan en su composición ácido crómico diluido. La aplicación del ácido crómico en los recubrimientos de fosfato tiene como efecto aumentar la pasivación (aumento de la resistencia eléctrica) y reduce el área de los poros por la formación de fosfato de cromo [18].

Los post-tratamientos basados en cromo VI debe seguir un secado, lo cual sirve para insolubilizar cualquier exceso de cromato. Pero cualquier enjuague posterior al sellado con cromo VI reduce sus efectos de protección.

Sin embargo se ha descubierto que después de tratamientos conteniendo cromo III el sellado era efectivo aun cuando se enjuagan. Aunque los desechos industriales que contienen cromo III son mas fáciles de tratar que los de cromo VI éstos aún representan problema para su manejo debido al poder contaminante.

Recientemente con el desarrollo tecnológico sobre tratamientos alternativos de sellado, algunos compuestos de Mo parecen acercarse a los resultados que se obtienen con el cromo VI, pero las reglamentaciones del agua imponen límites estrictos para los molibdatos, motivo por el cual no se han adoptado a nivel industrial.

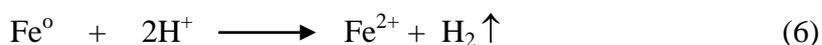
Algunos compuestos orgánicos se han propuestos como alternativas pero pocos, han logrado comportamiento exitoso. Algunos materiales basados en taninos (compuestos fenólicos solubles en agua, de peso molecular entre 500 y 3000 g/mol), han mostrado comportamientos benéficos, pero de poca duración [18].

1.11. Química del Fosfatizado

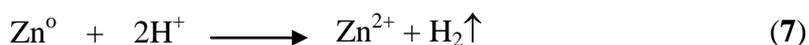
Cuando la solución de fosfatizado de zinc está en contacto con la pieza de acero, la **primera reacción** que ocurre es el decapado o ataque ácido, el cual disolverá la superficie del metal propiciando una limpieza química y rugosa, que mejora la adherencia del recubrimiento.

La velocidad a la que se lleva a cabo esta reacción de ataque, depende de la composición de la solución, de las condiciones del proceso y del tipo del metal (sustrato) que se está tratando [9,14].

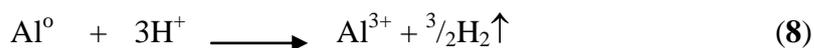
Para el caso del acero:



Para el caso del zinc:

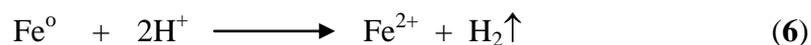


Para el aluminio:



El decapado determina las propiedades útiles del recubrimiento. El parámetro de mayor importancia en la solución que aplica la capa de fosfato es la **concentración del ácido libre**.

A mayor valor de ácido libre, mayor es el ataque a la pieza de acero. Sin embargo, también está relacionado con el peso de recubrimiento de fosfato que se deposita. Por lo general, el promedio de decapado empleado, está en el intervalo de 1-3 g/m² de la superficie del área tratada, pero este promedio puede ser mucho mayor cuando se desea obtener pesos de recubrimientos más grandes (capas más gruesas). Como se aprecia en la ecuación (1), la formación de hidrógeno es una reacción que se tiene como resultado del decapado [15,12]



Los baños de fosfatizado comunes contienen ciertas cantidades de oxidantes, incluyendo nitratos (NO₃⁻), nitritos (NO₂⁻), Cloratos (ClO₃⁻), peróxido de hidrógeno (H₂O₂), etc., así como compuestos orgánicos que contienen nitrógeno.

Los agentes oxidantes aceleran el proceso de decapado y evitan el bloqueo de la superficie por la formación de burbujas de hidrógeno y remplazan dicha formación por reacciones más rápidas y eficientes [14].

Aceleradores empleados en el fosfatizado del acero:



El tipo de acelerador empleado para neutralizar el hidrógeno que se genera durante el decapado del acero, depende de la cantidad de H⁺ que se consumen durante el ataque del ácido libre sobre la superficie metálica y de la cantidad de moles de Fe generados por dicho ataque. En la tabla 5 se muestran algunos ejemplos:

Tabla 5. Cantidad de hidrógeno neutralizado al emplear ciertos aceleradores

Oxidantes	Mol H ⁺ consumido/ Mol Fe generado igual a cantidad de hidrogeno neutralizado
H ⁺ , O ₂ , H ₂ O ₂ , NaClO ₃	2 moles
NaNO ₃	2.5 moles
NaNO ₂	2.66 moles

Lo que se aprecia en la tabla anterior es el efecto neutralizante del nitrito y el nitrato el cual es mayor que para el $H^+ > O_2 > H_2O_2 > NaClO_3$.

Los nitratos y nitritos son los aceleradores más utilizados durante el fosfatizado del acero, ya que pueden ser usados tanto solos, como combinados. Son empleados comúnmente para oxidar el hierro ferroso obtenido durante el decapado del metal al estado férrico formando así un fosfato insoluble (Lodo) en donde esta ultima reacción se vera más adelante.

Al emplear solamente nitritos en la solución de fosfatizado el hierro ferroso obtenido por el decapado del metal es oxidado gradualmente al estado férrico formando fosfatos insolubles (Lodos) que precipitan. Esta reducción del nitrito ocurre en la interfase líquido-metal provocando la evolución de este a amoniaco. Los nitritos no son agregados durante la preparación del baño de fosfatizado, puesto que ocurre una descomposición rápida del nitrito, de ahí que tengan que ser agregados después de ser preparada la solución y posteriormente, cada vez que sean necesarios, Además de su acción como acelerador el nitrito aumenta la solubilidad del ión férrico y por lo tanto la vida útil de la solución de fosfatizado reduciendo la formación de lodos [20].

La segunda reacción que ocurre cuando la solución de fosfatizado de zinc está en contacto con la pieza de acero es la formación de la capa de fosfato y esta se genera al consumir el ácido libre que se encuentra en la interfase líquido-metal, que a su vez está en equilibrio con la solución de fosfatizado.

El consumo del ácido libre se debe al ataque ó decapado de la superficie metálica lo cual genera que el pH de la interfase liquido-metal aumente y que los cationes Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} no puedan permanecer en solución y que éstos reaccionen con el

fosfato de la solución de fosfatizado y se depositen sobre la superficie del metal como fosfato de zinc cristalino[12].

Equilibrio de la solución

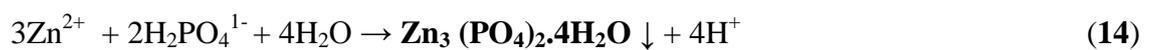
Los fosfatos cristalinos ó especies de fosfato se forman debido al ácido fosfórico que se encuentra en la solución de fosfatizado, ya que al tener tres átomos de hidrógeno reemplazables, tiene la posibilidad de formar tres tipos de sales ó especies de diferentes.

Para un metal divalente donde **ME= Fe, Zn, Ni, y Mn** las especies que forma son:

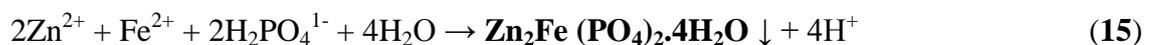
Primarias Me (H ₂ PO ₄) ₂	Secundarias Me ₂ HPO ₄	Terciarias Me ₃ (PO ₄) ₂
---	--	--

La formación de los fosfatos cristalinos sobre las superficies metálicas depende de la concentración, solubilidad, temperatura y pH de la solución de fosfatizado.

Por lo general, las especies primarias de fosfato de Hierro, Zinc, Níquel y Manganese son solubles en agua. Sin embargo, las especies secundarias de fosfato de estos metales son inestables o insolubles y con respecto a los fosfatos terciarios estos también son insolubles. De tal forma que dependiendo del proceso químico involucrado varias estructuras de fosfato cristalino son posibles como las que se muestran a continuación [12,15]:



Hopeite



Phosphopyllite



Phosphonicolita



Phosphomangalita

El diagrama del proceso de fosfatizado en el acero se ilustra en la figura 8.

EQUILIBRIO EN LA SOLUCIÓN TANQUE DE FOSFATIZADO

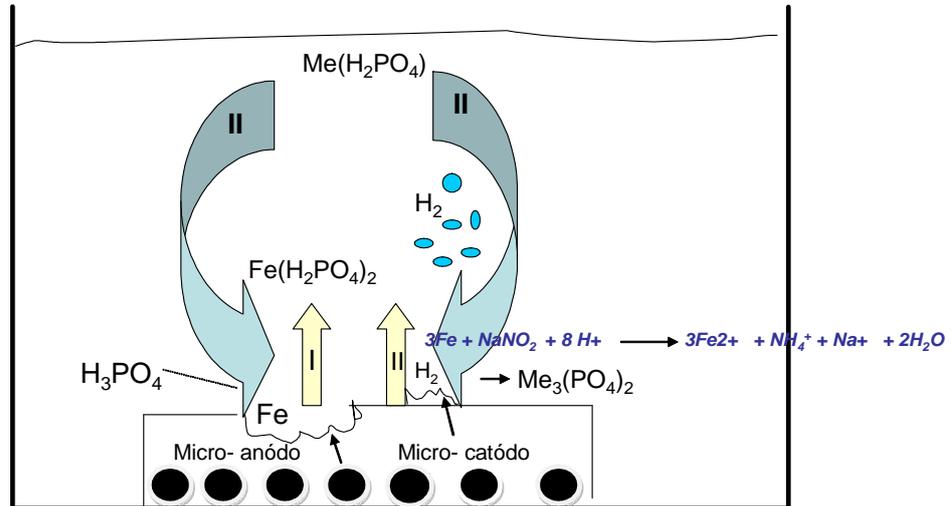


Figura 8. Diagrama del fosfatizado en acero

Lo que se aprecia en la figura anterior es el equilibrio del tanque de fosfatizado, así como las reacciones: de decapado, complejación y depósito que se llevan a cabo durante el fosfatizado del acero [15,12].

Formación del lodo

El ion Fe^{2+} que se disuelve a partir del decapado del metal es oxidado usando acelerador (Nitratos, Nitritos, Cloratos y Peróxidos) a Fe^{3+} y se precipita como lodo en la solución de fosfatizado. En el caso de los iones de Zn^{2+} estos son incorporados en la reacción de la capa y no forman lodo. En el caso de los iones de Al^{3+} por el uso de fluoruros reaccionan para formar un compuesto fluoroaluminato, este complejo es precipitado como creolita [15].



1.12. Efecto del sustrato

Los requisitos para que un metal se pueda fosfatizar se resume en dos aspectos:

- 1.-El metal debe corroerse lo suficientemente rápido, en el intervalo de pH del proceso (pH=1.8-3.7), para que se neutralice la interfase metal-solución.
- 2.-Los iones, producto del decapado no deben interferir con la nucleación y crecimiento de los cristales.

Desde el punto de vista industrial, los metales más fosfatizados son el acero, zinc, aluminio y cadmio. Como regla general, se puede decir que los aceros sin aleaer o con menos del 5% de aleantes (excluyendo al carbono), pueden ser fosfatizados.

De los principales elementos aleantes-Ni, Cr Mo, Mn- el contenido de cromo es el que determina la posibilidad de fosfatizar los aceros. El contenido límite de este metal es de 3.5 a 4%. El hecho de que una gran variedad de aceros se pueden fosfatizar no significa que sean adecuados para aplicaciones industriales [12].

1.13. Efecto de la Temperatura en el fosfatizado.

El empleo de la temperatura en la solución de fosfatizado es debido, a que ayuda a la precipitación de las especies insolubles que forman la capa de fosfato. Un claro ejemplo de esto, son los fosfatos de zinc y manganeso componentes de la solución de fosfatizado, los cuales al ser menos solubles mientras se eleva la temperatura provoca su depósito en la superficie del metal. La temperatura en la cual funciona el baño que aplica la capa de fosfato es importante, puesto que es deseable producir un tamaño de cristal pequeño.

Los cristales de tamaño de grano grande por ejemplo se forman cuando se baja la temperatura del baño, los cuales tienen resistencia pobre a la corrosión en las piezas de acero. Sin embargo, cuando se aumenta la temperatura en la solución de fosfatizado disminuye el tamaño de cristal y aumenta la resistencia a la corrosión en las piezas de acero [16].

1.14. Influencia del Titanio como acondicionamiento superficial en la formación del cristal *Phosphopyllite*

Con el fin de comprender el efecto que tiene el acondicionamiento superficial (nucleación con titanio) en la formación del cristal *Phosphopyllite* (Fosfato de Zn, Fe) en el acero laminado en frío (**cold-rolled**). El autor realizó una serie de experimentos en donde preparó la solución de fosfatizado en cuatro distintas condiciones, variando a su vez la temperatura, el tiempo de aplicación y el contenido de los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} los cuales también tienen un efecto nucleante [21].

Antes de la aplicación de la solución, de fosfato de zinc aplicó un desengrasante alcalino a una temperatura de 55 ° C durante 120 segundos. La solución de fosfatizado de zinc aplicada a la lámina de acero (**cold-rolled**) preparó en cuatro distintas condiciones las cuales se presentan en la tabla 6 [21].

Tabla 6. Condiciones de la solución de fosfato de zinc

	Solución			
	A	B	C	D
Condiciones de la solución (ppm)	8	nada	8	nada
Tiempo (s)	15	nada	15	nada
FOSFATO DE ZINC				
Concentración de Zn^{2+} (ppm)	900	900	950	950
Concentración de Ni^{2+} (ppm)	850	850	950	950
Concentración de Mn^{2+} (ppm)	0	0	600	650
Concentración de ClO^{3-} (ppm)	500	500	0	0
Concentración F^- (ppm)	0	0	500	500
Temperatura (°C)	53	53	43	43
Tiempo (s)	3-120	3-120	3-120	3-120

Para el análisis de los cristales realizó:

- 1.- Para el peso de recubrimiento realizó por diferencia de peso (antes y después del recubrimiento).

2.- La identificación de cada componente en el cristal de fosfato la realizó por Espectroscopia de fotoelectrón de rayos-X (XPS) y el microanálisis del ion (IMA). La confirmación de cada componente en el cristal de fosfato obtenido la realizó por espectroscopia de electrón (AES) [20].

La relación entre el tiempo de fosfatizado en el que se aplica la solución de fosfatizado y el peso de recubrimiento de la capa de fosfato en el acero laminado se presentan en la figura 9 [20].

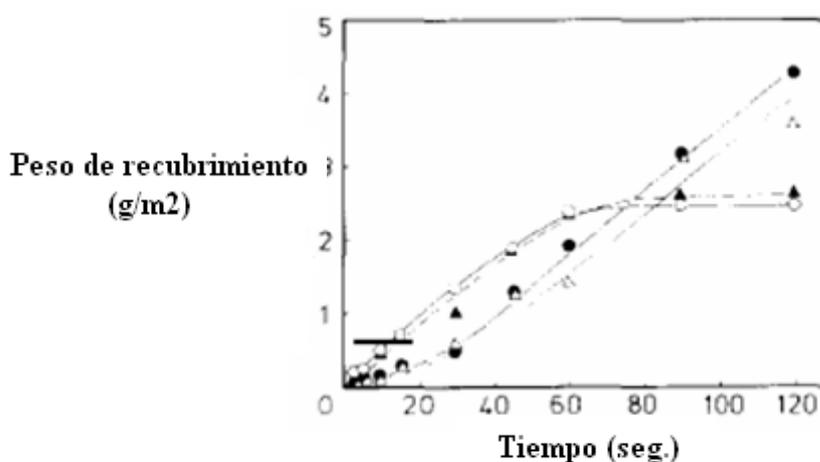


Figura 9. Relación entre el tiempo de fosfatizado en que se aplica la solución de fosfatizado de zinc vs el peso de recubrimiento obtenido en el acero cold-rolled en las soluciones: ▲, solución de fosfatizado A; △, solución de fosfatizado B; ○, solución de fosfatizado C; ●, solución de fosfatizado D.

Lo que se aprecia en la figura 9 es, que al emplear como acondicionamiento superficial ó pre-tratamiento con Titanio en el acero **cold-rolled** y aplicar las soluciones A y C que contienen los componentes Mn^{2+} y/o Ni^{2+} provoca que el peso de recubrimiento en la superficie del metal llegue a su máximo depósito en un tiempo de fosfatizado de 90 segundos y obtener un peso de recubrimiento como máximo de 2.5 g/m^2 . Sin embargo, en las soluciones B y C que contienen en su composición Mn^{2+} y/o Ni^{2+} al aplicar en el acero **cold-rolled** sin haberlas acondicionado superficialmente con el Titanio, generó que el peso de recubrimiento de la superficie del metal llegara a su máximo depósito en un tiempo de fosfatizado de 120 segundos y obtener un peso de recubrimiento como máximo de 4.5 g/m^2 . Es importante mencionar que el tiempo mínimo de contacto para que haya un depósito en la superficie del metal es de 5 segundos [20].

Por lo tanto las soluciones de fosfato que contienen los componentes Mn^{2+} y/o Ni^{2+} y se aplicaron en el acero sin el acondicionamiento superficial empleando titanio tendrán más tiempo de llegar a su máximo depósito del cristal, que las soluciones de fosfatizado con los mismos componentes Mn^{2+} y/o Ni^{2+} , las cuales se aplicaron en el acero con el acondicionamiento superficial titanio donde su máximo tiempo de depósito será de 90 segundos.

La razón principal de esto, es el peso de recubrimiento que se deposita en la superficie del metal al no haber acondicionamiento por el titanio llega hacer grande el tamaño de cristal, debido a su densidad cristalina ó en otras palabras a mayor densidad cristalina mayor tamaño de cristal y a menor densidad cristalina menor tamaño de cristal [20].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

PROCESO DE FOSFATIZADO POR INMERSIÓN A NIVEL LABORATORIO.

Para la implementación del proceso de fosfatizado se ocuparon los siguientes materiales y reactivos:

Material necesario para el proceso de fosfatizado.

- 8 Vasos de precipitado de 2000 mL.
- 6 vasos de precipitado de 600 mL.
- 9 Vasos de precipitado de 100 mL.
- 6 Vasos de precipitado de 50 mL.
- 5 pipetas volumétricas de 5 y 10 mL.
- 5 pipetas graduadas de 1, 5 y 10 mL.
- 4 probetas de 100, 250 y 500 mL
- 10 agitadores magnéticos.
- 5 Termómetros de 100°C.
- 2 pizetas.
- 8 parrillas con agitación y calentamiento.
- 4 espátulas de material inoxidable.
- Sacarómetro.
- 5 Kg. de placa de acero.

Equipo de precisión.

- 1 potenciómetro.
- Espectrofotómetro de emisión atómica con acoplamiento de plasma inductivo.

Reactivos necesarios para el proceso de fosfatizado.

- Fosfatizante **A** comercial Dicatiónico (Fosfatos de Zn, Ni).
- Fosfatizante **B** comercial Tricationico (Fosfatos de Zn, Ni y Mn).
- Desengrasante comercial.

- Agente Nucleante comercial (Sales de titanio).
- Sellador comercial (Acido fluorozirconio).
- Solución de sosa al 40%.
- Acelerador comercial (nitrito de sodio 40%).

Soluciones para el control del proceso de fosfatizado.

- Hidróxido de sodio al 0.1N.
- Acido sulfúrico al 0.1 N.
- Indicador Fenoftaleina.
- Indicador Azul de Bromo fenol.

Reactivos empleados en la síntesis del fosfatizante.

- Acido fosfórico puro, grado industrial y mezcla de ambos.
- Nitrato de zinc hexahidratado cristales, grado Reactivo, (J.T.BaKer).
- Nitrato de níquel hexahidratado cristales, grado Reactivo, (J.T.BaKer).
- Nitrato de manganeso solución 50-52 %, grado Reactivo, (J.T.BaKer).
- Oxido de zinc polvo, grado Reactivo, (Productos Químicos Monterrey).
- Oxido de níquel polvo, grado Reactivo, (Sigma-Aldrich).
- Oxido de zinc polvo, grado Industrial, (Oro).
- Nitrato de níquel solución 43 %, grado Industrial, (Galvanoquímica GM).
- Nitrato de manganeso solución 43 %, grado Industrial, (Quimigel).
- Hidróxido de sodio hojuelas, grado Industrial.
- Hidróxido de sodio perlas, grado Reactivo, (Meyer).

2.1 Proceso de fosfatizado a nivel laboratorio.

El proceso de fosfatizado por inmersión a nivel laboratorio, consta de 8 etapas como se muestra en la figura 10. Cada etapa corresponde a un vaso de precipitado ó tanque a nivel laboratorio. En cada etapa se indica el producto comercial empleado para su preparación.

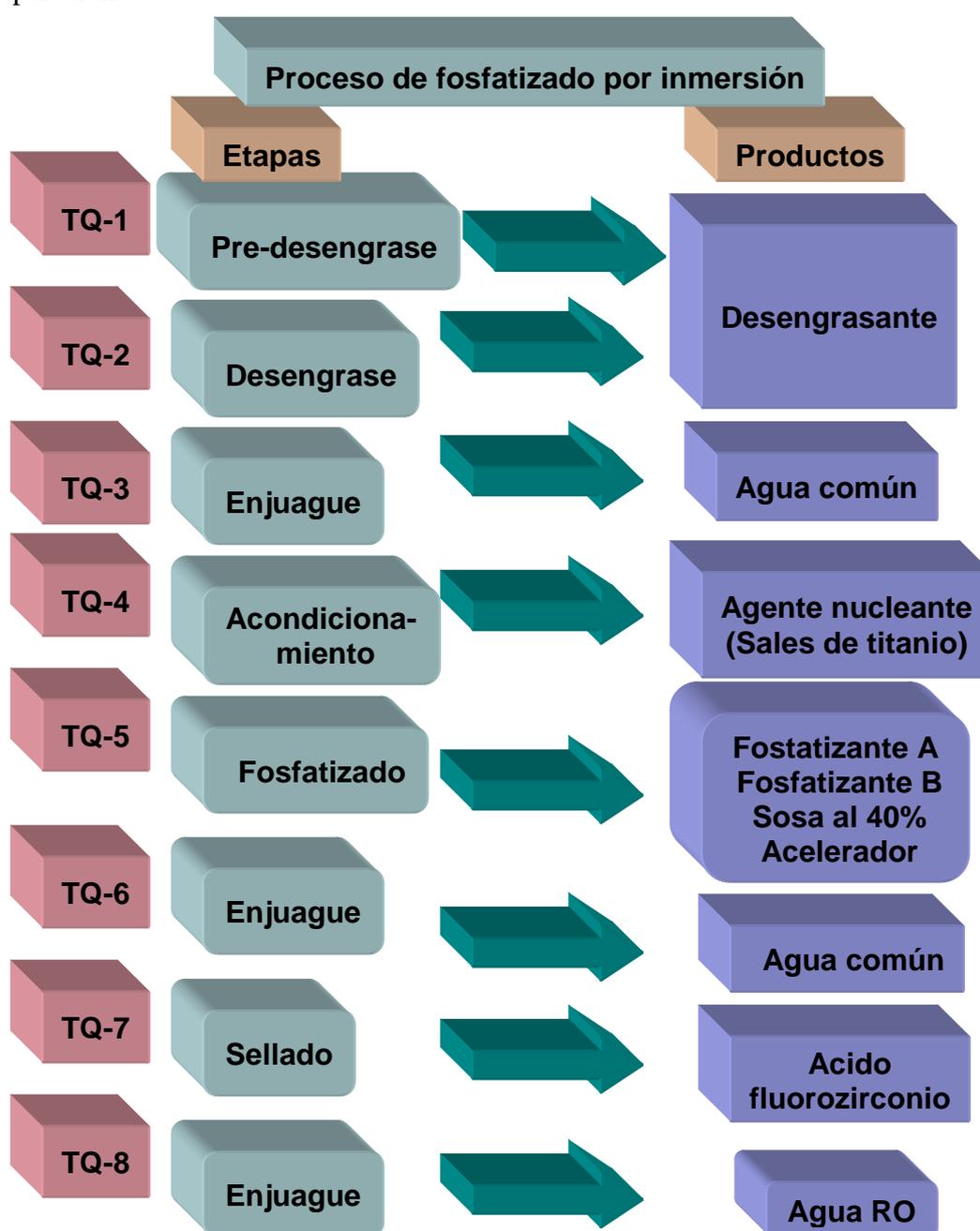


Figura 10. Número de etapas y productos empleados

Características de los productos comerciales.

Los aspectos físico-químicos de los productos comerciales empleados en el proceso de fosfatizado por inmersión se indican en la tabla 7.

Tabla 7. Aspecto de los productos comerciales.

PRODUCTO	ASPECTO	pH	δ g/mL	COLOR
Desengrasante	Polvo	----	----	Blanco
Agente nucleante	Polvo	----	----	Blanco
Fosfatizante A (Fosfatos de Zn, Ni).	Líquido	1.5	1.42	Verde-esmeralda
Fosfatizante B (Fosfatos de Zn, Ni y Mn)	Líquido	1.5	1.32	Verde-esmeralda
Sellador	Líquido	2.06	1.13	Incoloro
Sosa al 40 %	Líquido	13.21	1.20	Incoloro
Acelerador comercial	Líquido	7.17	1.04	Amarillo
Complejante (sol. 140) (Para determinar Ti)	Líquido	-0.92	1.48	Incoloro
Solución ácida C	Líquido	-0.58	1.65	Amarillo
Ácido sulfámico	Cristales	-----	-----	Blanco

2.2. Preparación del proceso de fosfatizado por inmersión.

Para preparar cada etapa del proceso de fosfatizado, es necesario emplear como disolvente agua. Las características del agua dependen de la etapa que se va a preparar. En las etapas 4 y 8 el agua es destilada, ya que es necesario que esté libre de metales pesados y así poder evitar interferencias. En las demás etapas se emplea agua de pozo. Las concentraciones requeridas de los productos comerciales para preparar un **litro de solución** se presenta en la tabla 8.

Tabla 8. Concentraciones para preparar un litro de solución en cada etapa.

PRODUCTO	CONCENTRACIÓN
Pre-desengrasante y Desengrasante	23 g/L
Agente nucleante	1.3 g/L
Fosfatizante A <i>(Fosfatos de Zn, Ni).</i> Fosfatizante B <i>(Fosfatos de Zn, N y Mni).</i>	7.5 mL/L 25 mL/L <hr/> 32.5 ml/L
Sellado	1.4 ml/L
Premier 40	<u>5.5 ml/100 H₂O</u> L
Acelerador Dilucion del acelerador 1:3 Antes de emplearse (1 parte acelerador 3 agua)	1.5 mL/L

A continuación se describe la manera en que se prepara cada tanque del proceso de fosfatizado por inmersión a nivel laboratorio. Los vasos de precipitado ó tanques utilizados en el proceso, son de 2 y 4 litros debido al tamaño de las placas de acero empleadas durante el fosfatizado.

Las placas pequeñas de 10x5 cm son utilizadas para evaluar el tamaño y forma de cristal del fosfatizado, por medio de la técnica de micrográfica electrónica de barrido (MEB).

Las placas grandes de 10x15 cm son empleadas para evaluar el peso de recubrimiento del fosfatizado, por medio de técnicas gravimétricas. Una vez obtenidos estos parámetros en el fosfatizado, las placas se pintan para evaluar la adherencia y la corrosión.

2.2.1. Etapa 1 y 2: Pre-desengrase y Desengrase (Tanque 1 y 2)

Preparación:

- 1.- En un vaso de precipitado de 2L se agrega, $\frac{3}{4}$ partes de agua de pozo. Después se coloca en una parrilla y se pone a agitar con velocidad moderada. Posteriormente, se adiciona el desengrasante y se agita por 10 minutos para su incorporación. Transcurrido este tiempo, se agrega agua de pozo hasta el volumen de aforo.
- 2.- Por último se calienta a una temperatura de 60°C.
- 3.- Se chequea el control de temperatura y alcalinidad libre.

Controles:

- 1.- **Control de temperatura.** Se mide la temperatura con un termómetro de mercurio el intervalo de trabajo es de **55-65°C**.
- 2.- **Control de alcalinidad libre.** Se toma una muestra de 10 ml del tanque, con una pipeta volumétrica, y se agrega a un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionan 3 gotas de la solución indicadora de fenolftaleína y se titula con la solución de ácido sulfúrico 0.1N el viraje es rosa-incoloro; el intervalo permitido de trabajo varía de **12 a 15 ml de ácido sulfúrico gastado ó un pH en el tanque de 12.3 a 12.83**.

Si los mililitros gastados están por **debajo** del intervalo permitido, adicionar 3 g/L del desengrasante al tanque, esperar 8 minutos hasta su incorporación, tomar nuevamente 10 mL de muestra, adicionar el indicador y titular con la solución de ácido sulfúrico.

Si los mililitros gastados están por **arriba** del intervalo permitido, sacar del tanque 100 mL/L de solución. Después adicionar 100 mL/L de agua de la llave para bajar un punto de ácido sulfúrico. Dejar agitar por 10 minutos para su incorporación, y repetir el procedimiento de alcalinidad libre.

2.2.2. Etapa 3: Enjuague (Tanque 3).

Preparación:

- 1.- En un vaso de precipitado de 2L se agrega agua de pozo hasta el llenado del vaso, y se coloca en una parrilla con agitación a velocidad moderada y se chequea la alcalinidad libre.

Controles:

- 1.- **Control de alcalinidad libre.** Se toma una muestra de 10 mL del tanque, con una pipeta volumétrica, y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionan 3

gotas de la solución indicadora de fenolftaleina y se titula con la solución de ácido sulfúrico 0.1N hasta un vire de rosa a incoloro; el intervalo permitido de trabajo varía de **0 a 1 ml de ácido sulfúrico gastado ó un pH en el tanque de 5.65 a 7.5.**

Si los mililitros gastados están por **arriba** del intervalo permitido es necesario cambiar el agua del tanque.

2.2.3. Etapa No 4 Acondicionamiento (Tanque 4).

Preparación:

- 1.- En un vaso de precipitado de 2L se agrega $\frac{1}{4}$ parte de agua destilada, Después se coloca en una parrilla y se pone a agitar a velocidad media. Enseguida se adiciona lentamente el agente nucleante (sales de titanio), y se deja agitar durante 30 minutos para alcanzar su máxima solubilidad. Transcurrido el tiempo de incorporación, se adiciona agua destilada hasta el volumen de aforo.
- 2.- Se hace el control de pH. Se deja agitar a velocidad moderada.
- 3.- A la hora de agitación se checa el control de titanio libre y total.

Controles:

- 1.- **Control de pH.** Se toma una muestra de 80 ml del tanque, con un recipiente, y se agrega a un vaso de precipitado de 100 ml. Después se le introduce el electrodo de pH a la muestra y con ayuda del potenciómetro se toma la lectura. El intervalo de trabajo permitido es de **8.5 a 9.5 de pH.**

Si la lectura tomada está por **debajo** del intervalo permitido adicionar unas gotas del reactivo premier 40 (sosa al 40 %), para subir el pH.

Si la lectura tomada está por **arriba** del intervalo permitido, es necesario adicionar unos mililitros de ácido sulfúrico 0.1 N para bajar el pH. Sin embargo, si la lectura tomada tiene un valor de pH= 10.0, es necesario preparar de nuevo el tanque, ya que este valor de pH afecta a la estabilidad del agente nucleante (titanio).

- 2.- **Control de titanio total.** Se toma una muestra de 25 ml del tanque, con una pipeta volumétrica y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionan 5 ml del agente complejante (solución 40) y se agita por 2 minutos. Usando el kit de titanio, adicionar la muestra en el tubo de prueba y colocarlo en el lugar cercano al centro. Llenar el otro tubo de prueba con agua destilada (blanco); es importante mencionar que el tubo de prueba se llena siempre, con el mismo tipo de agua con la cual se ha preparado la muestra.

Colocarlo en la otra parte del comparador (cerca del disco). Girar el disco de color.

Encontrar y señalar el color donde la muestra a medir y el tubo de prueba (blanco), se igualen. Registrar la lectura como titanio total. El intervalo permitido está entre **10 a 15 ppm de titanio total.**

Si las partes por millón de titanio total están por **debajo** del intervalo permitido, adicionar 0.1 g/L del agente nucleante al tanque, para subir un punto de titanio total. Agitar por 25 minutos y repetir el procedimiento para el control de titanio total. Si los mililitros gastados están por **arriba** del intervalo permitido, sacar del tanque 100 mL/L de la solución. Después adicionar 100 mL/L de agua destilada para bajar un punto de titanio total. Después se deja agitar por 10 minutos para su incorporación. Pasado el tiempo se repite el procedimiento de control de titanio total.

3.- **Control de titanio libre.** Se toma una muestra de 50 mL del tanque, con un recipiente, y se filtra en un vaso de precipitado de 100 mL, usando papel filtro Whatman No 42. Repetir el procedimiento para el control de titanio total. Registrar la lectura como titanio libre, el rango permitido de trabajo es de **5 a 10 ppm.**

2.2.4. Etapa No 5 Fosfatizado (Tanque 5).

Preparación:

1.- En un vaso de precipitado de 2L se agrega, ½ parte de agua de pozo. Después se coloca en una parrilla y se pone a agitar a velocidad media. Posteriormente, se adiciona el fosfatizante A (dicatiónico), y se deja agitar por 10 minutos para su incorporación. Transcurrido este tiempo se agrega lentamente el fosfatizante B (tricationico), y se deja agitar durante 20 minutos para su incorporación.

Transcurrido este tiempo se agrega agua de pozo hasta el volumen de aforo y se deja agitar durante 1 hora para una completa incorporación. Después, se pone a calentar a una temperatura de 42 °C. Alcanzada la temperatura se adiciona lentamente y en 4 partes la solución de sosa al 40%. Es necesario que por cada adición se deje agitar durante 5 minutos para su incorporación. Terminada la adición se deja agitar por una hora para la incorporación completa. Trascurrido el tiempo se aumenta la temperatura a 49°C. Lograda la temperatura se checan los controles de temperatura, acidez libre y total. Después, de checar los controles, se deja agitar durante 1 hora más, para una homogenización completa. Pasado este tiempo se agrega el acelerador

(Sol. nitrito de sodio al 40 %) y se deja agitar por 15 minutos para su incorporación. Transcurrido el tiempo se checa el control de acelerador.

Controles:

- 1.- **Control de temperatura.** Con un termómetro de mercurio se toma la lectura, el intervalo permitido es de **48-52°C**.
- 2.- **Control de acidez total.** Se toma una muestra de 10 ml del tanque, con una pipeta volumétrica, y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionan 3 gotas de la solución indicadora de fenolftaleina y se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.1N el vire es de rosa a incoloro; el intervalo de trabajo permitido es de **18 a 24 ml ó un pH de 2.5 a 3.29**.

Si los mililitros gastados de hidróxido de sodio están por **debajo** del intervalo permitido, adicionar al tanque 2.3 mL/L del fosfatizante B (tricatiónico), para subir un punto de hidróxido de sodio. Posteriormente, se deja agitar por 20 minutos para su incorporación. Pasado este tiempo se repite el procedimiento de control de acidez total. Si los mililitros gastados están por **arriba** del intervalo permitido, sacar del tanque 100 ml/L de solución. Después adicionar 100 mL/L de agua de la llave para bajar 1 punto de hidróxido de sodio. Después se deja agitar por 15 minutos para su incorporación. Pasado el tiempo se repite el procedimiento de control de acidez total.

- 3.- **Control de acidez libre.** Se toma una muestra de 10 mL del tanque, con una pipeta volumétrica, y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 3 gotas de la solución indicadora de azul de bromofenol y se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.1N, el vire es de amarillo verde a azul petróleo ó azul rojizo, el intervalo permitido va de **0.5 a 1 mL de hidróxido de sodio gastado ó un pH de 2.5 a 3.27**.

Si los mililitros gastados de hidróxido de sodio están por **debajo** del intervalo permitido, adicionar al tanque 0.2 mL/L del fosfatizante B (tricatiónico), para subir 0.1 punto de hidróxido de sodio. Posteriormente, se dejará agitar por 15 minutos para su incorporación, pasado este tiempo se repite el procedimiento de control de acidez total. Si los mililitros gastados están por **arriba** del intervalo permitido, adicionar al tanque solución de premier 40 (sosa al 40%), en una dilución de 2.75 mL/100 mL de agua de pozo **por litro** para bajar 0.1 punto de hidróxido de sodio. Después se deja agitar por 10 minutos para su incorporación, pasado este tiempo se repite el procedimiento de control de acidez total.

4.-**Control de acelerador.** Se toma una muestra de 150 mL del tanque, con un vaso de precipitado, y se agrega al sacarómetro volteándolo éste de cabeza. Eliminar las burbujas atrapadas incorporando el sacarómetro. Después adicionar 2 gramos (1/2 cucharita) de ácido sulfámico. Después se voltea de cabeza nuevamente y cuidando que no se derrame la muestra, llevar el ácido sulfámico hasta el extremo cerrado del sacarómetro. Regresar el sacarómetro a su posición original (incorporándolo) y esperar 1 minuto. Leer la concentración del volumen libre desplazado (N_2). El intervalo permitido va de **1.5 a 3.5 mL**.

Si los mililitros están por **debajo** del intervalo permitido, adicionar al tanque 0.25 mL/L del acelerador, (Sol. nitrito de sodio al 40 %) para subir 0.5 puntos en la concentración del acelerador. Posteriormente, se dejará agitar por 15 minutos para su incorporación, pasado este tiempo se repite el procedimiento de control de acelerador.

Si los mililitros de acelerador están por **arriba** del intervalo permitido, dejar que se agite por 1 hora para bajar 0.2 puntos en la concentración del acelerador, pasado este tiempo se repite el procedimiento de control de acelerador.

En la figura 11 se muestra una fotografía del sacarómetro, que es un instrumento de vidrio empleado para medir el desplazamiento de gas N_2 que se origina de la reacción de ácido sulfámico y nitrito de sodio, consta de 3 piezas. La primera, pieza en la parte superior del equipo, es un tubo cerrado que presenta una graduación. La segunda pieza, un tubo de hule empleado para unir la primera y tercera pieza. La tercera pieza en la parte inferior del equipo. Es un tubo en forma de L, con una base en forma hexagonal, donde uno de sus extremos presenta una inclinación de 45° , con una abertura de 3 cm. Donde después tiene una forma ovalada, y una marca empleada para indicar el volumen de la muestra empleada que aproximadamente es de 100 mL.



Figura 11. Sacarómetro

2.2.5. Etapa No 6 Enjuague (Tanque 6).

Preparación:

- 1.- En un vaso de precipitado de 2L se agrega agua de la llave hasta el volumen de aforo. Después se coloca en una parrilla y se pone a agitar a velocidad moderada. Se checa el control de acidez total.

Controles:

- 1.- **Control de acidez total.** Se toma una muestra de 10 mL del tanque, con una pipeta volumétrica, y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 3 gotas de la solución indicadora de fenolftaleína y se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.1N hasta un vire de incoloro a rosa; el intervalo permitido de trabajo varia de **0 a 1 ml de hidróxido de sodio ó un pH de 6 a 7.5.**

Si los mililitros gastados están por arriba del intervalo permitido es necesario cambiar el agua del tanque.

2.2.6. Etapa No. 7 Sellado (Tanque 7).

Preparación:

- 1.- En un vaso de precipitado de 2L se agregan $\frac{3}{4}$ partes de agua de la llave. Después se coloca en una parrilla y se pone a agitar a velocidad moderada.

Enseguida se adiciona el sellador (Acido fluorozircónico), y se deja agitar durante 25 minutos para su incorporación. Transcurrido el tiempo se adiciona agua de pozo, hasta el volumen de aforo. Se checa el control de acidez total y pH.

Controles:

1.- **Control de acidez total.** Se toma una muestra de 100 ml del tanque, con un recipiente, y se agrega en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Se adicionan 3 gotas de la solución indicadora de fenolftaleina y se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.1N hasta un vire de incoloro a rosa, el intervalo de trabajo es de **4 a 6 mL de hidróxido de sodio.**

Si los mililitros gastados están por debajo del intervalo permitido, adicionar 0.2mL/L del sellador (ácido fluorozirconio) al tanque, esperar 10 minutos hasta su incorporación. Repetir nuevamente el control de acidez total.

2.- **Control de pH.** Se toma una muestra de 80 ml del tanque, y con el potenciómetro se toma la lectura. El intervalo permitido va de **4 a 6 de pH.**

Si la lectura tomada está por arriba del intervalo permitido adicionar unas gotas de la solución ácida C al tanque para bajar el pH, esperar 10 minutos hasta su incorporación. Repetir nuevamente el control de pH.

2.2.7. Etapa No 8 Enjuagué D.I (Tanque 8).

Preparación:

1.- **Control de conductividad.** Se toma una muestra de 80 mL del tanque, agitarlo moderadamente y después con el conductímetro se toma la lectura, el intervalo debe ser **menor a 100 microMHOS.**

Control.

El registro de control general del proceso de fosfatizado por inmersión se presenta en la tabla 11. Se muestran, todos los parámetros que deben de controlarse durante el proceso de fosfatizado, así como los intervalos establecidos y las unidades de dicho proceso. También se incluye el tiempo de residencia que debe de cumplir la placa de acero en cada etapa.

Tabla 9. Registro general del proceso de fosfatizado por inmersión.

REGISTRO DE CONTROL DEL PROCESO DE FOSFATIZADO.						
Tanque	T (seg)	ETAPA	PARÁMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	FOSF.
1	30	PRE-DESENGRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	
			Temperatura	55—65	°C	
2	30	DESENGRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	
			Temperatura	55—65	°C	
3	40	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	
4	40	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10—15	ppm	
			Titanio efectivo	5 ---10	ppm	
			pH	8.5--- 9.5		
5	120	F O S F A T I Z A D O	Temperatura	48 --- 52	°C	
			Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	
			Acidez total	18 -- 24	puntos	
			Acelerador	2.5 - 3.5	puntos	
			Tamaño de cristal	20 max	micras	
			Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
			Contenido de metales.	Zn 1500 - 2000	ppm	
			Contenido de metales	Ni 400- 800	ppm	
			Contenido de metales	Mn 300- 600	ppm	
			pH			
6	40	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	40	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	
			pH	4 -- 6		
8	40	ENJUAGUE CON AGUA	Conductividad	100 max	microMHOS	

2.3 PREPARACIÓN DE LOS FOSFATIZANTES TRICATIONICOS.

Fosfatizante tricationico RNI (Acido fosfórico puro y sales de nitrato grado reactivo).

- 1.- Un recipiente de 1L se pesa y etiqueta como P1 se adiciona $\frac{1}{4}$ parte de agua destilada y se agita suavemente.
- 2.- Adicionar al recipiente de preparación el ácido fosfórico puro y agitarlo a velocidad moderada.
- 3.- Después de adicionar en una sola etapa el nitrato de zinc. Se agita a velocidad moderada durante 15 minutos, hasta que se incorpore la solución.
- 4.- A continuación, se agrega en una sola etapa el nitrato de níquel. Se agita a una velocidad moderada durante 20 minutos, hasta que se homogenice la solución.

- 5.- Posteriormente, se adiciona en una sola etapa el nitrato de manganeso. Se agita a velocidad moderada durante 10 minutos, hasta que se incorpore la solución.
- 6.- Se adiciona solución de sosa al 50% hasta obtener un pH de 1.4 – 1.6.
- 7.- Se deja enfriar el fosfatizante se pesa la solución con todo y el recipiente etiquetando como P2. Posteriormente por diferencia de pesos (P1-P2) se saca el peso neto de la solución y se ajusta a 1Kg con agua destilada se mide la densidad con un intervalo de 1.30 – 1.32 g/ml se mide el pH a temperatura ambiente. Se guarda en un frasco de plástico y se etiqueta.

Fosfatizante tricationico RNII (Acido fosfórico grado técnico, óxido de zinc y níquel grado reactivo y nitrato de manganeso grado industrial).

- 1.- Un recipiente de 1L se pesa y etiqueta como P1 se coloca agua de pozo para formar una lechada con el óxido de níquel. Este se adiciona y se agita aprox. 8 minutos. El agua para la lechada se utiliza en una proporción en peso de 3:1 con respecto al óxido de níquel.
- 2.- Al recipiente de preparación se le adiciona el ácido fosfórico grado TGA en una sola adición. En esta etapa la reacción es exotérmica y la temperatura aumenta hasta 55°C. Se agita a velocidad moderada. Posteriormente, se pone a calentar a 60°C, hasta que el óxido de níquel se disuelva y éste pase de una coloración negra a verde intenso en el ácido. El tiempo de disolución con agitación y temperatura dura aproximadamente 40 min.
- 3.- En otro tanque se coloca el agua, de pozo para formar una lechada con el óxido de zinc, éste se adiciona y se agita aprox. 8 minutos. El agua para la lechada se utiliza en una proporción en peso de 3:1 con respecto al óxido de zinc.
- 4.- Después se vierte lentamente la lechada del óxido de zinc a la mezcla ácido fosfórico/níquel en una sola adición. En esta etapa la reacción es exotérmica y la temperatura aumenta hasta 65°C. Se enjuaga el recipiente que contiene la lechada de óxido de zinc para evitar la pérdida de este material y se añade al tanque de la mezcla. Se agita hasta que el óxido de zinc se disuelva. El tiempo de disolución con agitación dura aproximadamente 25 min.
- 5.- Posteriormente, se adiciona la solución de nitrato de manganeso con agitación hasta que la homogeneización sea completa, aprox. 10 minutos, en esta etapa la temperatura es de 50°C. El nitrato de manganeso se tiene que sacar del bidón de

almacenamiento e inmediatamente incorporarlo a la formulación del fosfatizante ya que contiene óxido de hierro y éste se oxida al contacto con el aire. Es importante mencionar que esta condición se aplica cuando se emplea nitrato de manganeso grado industrial para la síntesis, ya que en grado reactivo no presenta esta condición.

El cambio de color debido a la reacción es de un rosa pálido, a un café marrón y al adicionarlo al fosfatizante con el hierro oxidado, se empieza a formar un precipitado color café que oscurece el color del fosfatizante de un verde esmeralda a un verde más intenso y se puede dar origen a la aparición de un ligero precipitado café; éste precipitado no afecta el proceso de fosfatizado

- 6.- Se incrementa la temperatura a ebullición aproximadamente a 97 °C durante 5 minutos, con agitación media y se deja enfriar el fosfatizante a temperatura ambiente.
- 7.- Después de transcurrido este tiempo en el enfriamiento del fosfatizante se pesa la solución con todo y el recipiente etiquetando como P2. Posteriormente por diferencia de pesos (P1-P2) se saca el peso neto de la solución y se ajusta a 1Kg con agua destilada se mide la densidad con un intervalo de 1.29 – 1.32 g/mL y se mide el pH a temperatura ambiente. El pH con estas composiciones debe de estar entre 0.6 – 1. Se guarda en un frasco de plástico y se etiqueta.

Fosfatizante tricatiónico RNIII (Acido fosfórico grado técnico, óxido de zinc, nitrato de níquel y manganeso grado industrial).

- 1.- Adicionar al recipiente de preparación el ácido fosfórico grado TGA y agitarlo suavemente.
- 2.- En otro tanque se coloca el agua, para formar una lechada con el óxido de zinc, éste se adiciona y agita aprox. 8 minutos. El agua para la lechada se utiliza en una proporción en peso de 3:1 con respecto al óxido de zinc.
- 3.- Después se vierte lentamente la lechada de óxido de zinc al ácido fosfórico en una sola adición. En esta etapa la reacción es exotérmica y la temperatura aumenta hasta 63°C. Se enjuaga el recipiente que contiene la lechada de óxido de zinc para evitar la pérdida de este material y se añade al tanque de ácido. Se agita hasta que el óxido de zinc se disuelva en el ácido. El tiempo de disolución con agitación dura aproximadamente 15 min.

- 4.- Después se adiciona en una sola etapa la solución de nitrato de níquel. Se agita a una velocidad moderada durante 10 min hasta que la homogeneización sea completa, en esta etapa la temperatura es de 50°C.
- 5.- Posteriormente, se adiciona la solución de nitrato de manganeso con agitación hasta que la homogeneización sea completa, aprox. 10 minutos en esta etapa la temperatura es de 45°C.

El nitrato de manganeso se tiene que sacar del bidón de almacenamiento e inmediatamente incorporarlo a la formulación del fosfatizante ya que contiene óxido de hierro y éste se oxida al contacto con el aire. Es importante mencionar que esta condición se aplica, cuando se emplea nitrato de manganeso grado industrial para la síntesis, ya que en grado reactivo no presenta esta condición. El cambio de color debido a la reacción es de un rosa pálido, a un café marrón y al adicionarlo al fosfatizante con el hierro oxidado, se empieza a formar un precipitado color café que oscurece el color del fosfatizante de un verde esmeralda a un verde más intenso y se puede dar origen a la aparición de un ligero precipitado café; éste precipitado no afecta el proceso de fosfatizado.

- 6.- Después de transcurrido el tiempo de agitación de 5 minutos, se ajusta la densidad a (1.22 – 1.23 g/ml), la temperatura es aproximadamente de 39°C.
- 7.- Se incrementa la temperatura a ebullición aproximadamente a 98°C durante 1 hora, con agitación media y se deja enfriar el fosfatizante a temperatura ambiente.
- 8.- Después de transcurrido este tiempo en el enfriamiento del fosfatizante se pesa la solución con todo y el recipiente etiquetando como P2. Posteriormente por diferencia de pesos (P1-P2) se saca el peso neto de la solución y se ajusta a 1Kg con agua destilada se mide la densidad con un intervalo de 1.30 – 1.32 g/mL y se mide el pH a temperatura ambiente. El pH con estas composiciones debe de estar entre 0.9 – 1.1 Se guarda en un frasco de plástico y se etiqueta.

2.4 FORMULACIÓN DE LOS FOSFATIZANTES TRICATIONICOS.

Formulación del fosfatizante tricationico RNI. (Acido fosfórico puro, y sales de nitrato grado reactivo).

- Para 1 Kg de fosfatizante:

Ácido fosfórico grado industrial (PURO) al 55% de P_2O_5	309.8g
Nitrato de Zinc grado Reactivo(J.T.BAKER).....	98.28g
Nitrato de níquel grado Reactivo (J.T.BAKER).....	74.28g
Solución de nitrato de manganeso al 5052%(J.T.BAKER).....	89.49g
Sosa grado industrial al 50 %.....	140g
Agua para ajustar la densidad.....	298.15g
Total de fosfatizante.....	1000.00g

Formulación del fosfatizante tricationico RNII (Acido fosfórico grado técnico, óxidos de Ni y Zn grado reactivo y nitrato de Mn grado industrial).

- Para 1 Kg de fosfatizante:

Acido fosfórico grado técnico (TGA) al 62% de P_2O_5	274.16g
Oxido de Zinc grado reactivo (MEYER).....	49.8g
Oxido de Níquel grado reactivo (J.T.BAKER).....	22.8g
Solución nitrato de manganeso al 43%(QUIMIGEL).....	94.69g
Agua para ajustar la densidad.....	558.55g
Total de fosfatizante.....	1000.00g

Formulación del fosfatizante tricationico RNIII (Acido fosfórico grado técnico, oxido de Zn, nitrato de Mn y de Ni grado industrial).

- Para 1 Kg de fosfatizante;

Acido fosforico grado técnico (TGA) al 62% de P_2O_5	274.2g
Oxido de zinc grado industrial (ORO).....	49.8g
Nitrato de níquel grado industrial al 43% (GalvanoquimicaGM).....	1003.13g
Solución nitrato de manganeso al 43 %(QUIMIGEL).....	94.69g

Agua para ajustar la densidad.....478.18g
 Total de fosfatizante.....1000.00

Es importante mencionar que el contenido de agua para ajustar la densidad no considera el agua perdida por la evaporación.

Las formulaciones anteriores están calculadas en forma estequiométrica para dar las concentraciones de metales que se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Concentración de metales empleada.

	Fosfatizante RNI	Fosfatizante RNII	Fosfatizante RIII
% P ₂ O ₅	17	17	17
Mn ppm	14,000	12,500	15,000
Ni ppm	15,000	14,500	18,000
Zn ppm	21,600	40,000	40,000

2.5. CARACTERIZACIÓN DE LOS FOSFATIZANTES OBTENIDOS

Para caracterizar cada fosfatizante sintetizado es necesario, cuantificar **metales y pentóxidos**. La cuantificación se hace ya que se desea corroborar los resultados obtenidos con los estequiométricos y tener control de las concentraciones empleadas, así como interferencias que pueden afectar al fosfatizante en su preparación.

DETERMINACIÓN DE METALES POR ICP-AES.

La cuantificación de los **metales** es realizada por una curva de calibración por espectrofotometría de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES) y consiste en:

- 1.- Pesar aproximadamente 1g de muestra, en un matraz volumétrico de 250ml.
- 2.- Se adicionan 40 ml de solución digestora (2:1 de HCl/HNO₃) y se afora con agua destilada a un volumen de 250mL.
- 3.- Después con la solución estándar multielemental se preparan 3 diluciones de concentración conocida.
- 4.- Se mide la intensidad de cada una de las diluciones estándar preparadas, así como de la muestra con el espectrofotómetro de emisión atómica.

- 5.- Se realizan los cálculos correspondientes para determinar, la concentración de los metales en la muestra. Los resultados son reportados en ppm (mg/Kg).

DETERMINACIÓN DE P₂O₅.

La determinación de **pentóxidos** se realiza por técnicas gravimétricas y consiste en:

- 1.- Pesar una muestra de 0.70 a 1.0 g en un matraz volumétrico de 250 ml.
- 2.- Se agrega 25 ml de solución digestora (1:2 de HCl/HNO₃) colocar en una parrilla y calentar hasta que se desaparezcan los vapores de color naranja.
- 3.- Tomar una alícuota de 10 ml, con pipeta volumétrica y adicionar en un vaso de precipitado de 250 ml.
- 4.- Se adicionan 50 ml de agua destilada, tapar con un vidrio de reloj y se calienta, cuando empiece la ebullición se agregan 35 ml de reactivo Quimociac (solucion de molibdato), y continua el calentamiento durante 1.0 minuto, en la campana de extracción.
- 5.- Dejar enfriar a temperatura ambiente.
- 6.- Preparar un crisol Gooch con filtro de microfibra de vidrio y agregar agua destilada para que asiente en el fondo del crisol.
- 7.- Colocar en una mufla a 210°C durante 40 minutos. Pasar al desecador y cuando este frió se pesa y se registra la lectura como p1.
- 8.- Se filtra la muestra en el crisol y el filtrado se lava con agua destilada como mínimo 3 veces.
- 9.- Se transfiere el crisol a la mufla a 210 °C durante 20 minutos.
- 10.- Se enfría el crisol en el desecador, se pesa el crisol con la muestra y se registra como p2.

Se realizan los siguientes cálculos.

$$\%P_2O_5 = \frac{(P_1 - P_2) * 80.185}{W}$$

P1= Peso del crisol vació.

P2= Peso del crisol con muestra.

80.185= valor constante resultado de multiplicar 3.2073 por el volumen de afororo entre el volumen de la alícuota

W= Peso de muestra.

Por último, también se cuantifican iones y pentóxidos a cada tanque de fosfatizado (tanque-5) empleado durante el proceso, debido a que debe de cumplir la especificación de concentración de metales y iones en el baño. Las determinaciones son realizadas por las técnicas antes mencionadas.

En la tabla 11, se presenta el registro que debe de llenarse en cuanto al número de iones y pentóxidos determinados a cada fosfatizante sintetizado como (tanque-5) preparado.

Tabla 11. Iones y pentóxidos determinados

	Fosfatizante	Tanque-5
P ₂ O ₅		
Al		
As		
Ca		
Cd		
Cr		
Cu		
Fe		
Mn		
Ni		
Zn		
Pb		
V		

2.6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PLACAS FOSFATIZADAS

Para caracterizar las placas de acero fosfatizadas es necesario evaluar la **apariencia**. Después determinar el **tamaño de cristal, como la forma y el peso de recubrimiento**. Esto es debido al fosfatizado, ya que tiene que cumplir con ciertas especificaciones.

APARIENCIA.

La **apariencia** se determina. Por una inspección visual en ambas caras de la placa, donde se busca que el fosfatizado presente una homogeneidad y una coloración gris ó gris-azulosa. También que no tenga lugares sin fosfatizar (que se aprecie el sustrato). Además se busca que el fosfatizado no presente una oxidación y una tonalidad amarillenta.

TAMAÑO Y FORMA DE CRISTAL (MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, MEB)

La determinación del **tamaño de cristal, como la forma** se realiza con ayuda del microscopio electrónico de barrido JSM-5400 LV y consiste en:

- 1.- Limpiar la placa con agua destilada para posteriormente enjuagarla con acetona.
- 2.- Secar con aire caliente (secadora) y dejar enfriarla en el desecador.
- 3.- Encender el equipo. Abrir la columna de vacío. Introducir la muestra a analizar.
- 4.- Cerrar la columna de vacío. Hacer vacío dentro de la columna de vacío.
- 5.- Subir el voltaje del equipo a 15 KV. Subir el amperaje del equipo a 90 μ Amperes.
- 6.- Ajustar los picos de las señales obtenidas a sus valores máximos.
- 7.- Cambiar el modo de visualización de “señales” a “imágenes”
- 8.- Pasar la imagen del equipo a la pantalla de captura de imágenes.
- 9.- Identificación de la imagen obtenida.

PESO DE RECUBRIMIENTO

El **peso de recubrimiento** se realiza por técnicas gravimétricas y consiste en:

Limpiar la placa con agua destilada y luego enjuagarla con acetona. Secar con aire caliente (secadora) y dejar enfriarla en el desecador.

- 1.- Pesar la placa y anotar el dato como M1.
- 2.- Sumergir la placa en la disolución a probar para disolver el recubrimiento el tiempo que indique la técnica para cada solución:
 - A: 15 minutos.
 - B: 10 minutos (al término de la inmersión tallar rápidamente con un cepillo de cerdas duras).
 - C: 20 minutos.
 - D: 5 minutos.
- 3.- Enjuagar la placa con agua destilada, enjuagarla con acetona y enfriarla en el desecador.
- 4.- Pesar la placa y anotar el dato.
- 5.- Repetir los pasos 2 y 3 hasta obtener un peso constante. Anotarlo como M2.
- 6.- Medir largo y ancho de la placa tanto en las orillas como en el centro para posteriormente hacer un promedio para obtener el área de la placa (A).
- 7.- Hacer los cálculos siguientes para calcular la masa por unidad de área como sigue.

$$\text{Masa por unidad de \u00e1rea de placa fosfatada} = \frac{M1 - M2}{A}$$

Donde:

M1 = Peso inicial de la placa.

M2 = Peso final de la placa.

A = \u00c1rea de la placa.

Para caracterizar la pintura en la placa de acero fosfatizada, es necesario determinar, la dureza, la adherencia y la resistencia a la correcci\u00f3n. Esto se debe a que tiene que cumplir con ciertas normas la pintura.

2.7. CARACTERIZACIÓN DE LAS PLACAS PINTADAS

DUREZA.

La **dureza** se realiza con la ayuda de varios l\u00e1pices de varios grados de dureza y consiste: Tomar un l\u00e1piz en un \u00e1ngulo de 45\u00b0 del panel. Presionarlo y deslizarlo a una velocidad de 3mm/seg., una distancia de 2 cm. Se repite en cinco lugares de la lamina. Quitar la marca del l\u00e1piz con una goma y examinar las marcas. Se indica el grado de dureza del l\u00e1piz de menor dureza que pudo marcar o romper la pel\u00edcula.

ADHERENCIA.

La **adherencia** se realiza con un rayador, cinta adhesiva y consiste: En rayar con rayador once l\u00edneas verticales y cruzarlas con once horizontales, de tal forma que formen cien cuadritos de 1 mm por lado. Pegar sobre el rayado cinta adhesiva y luego despegarla. Medir la cantidad de cuadritos desprendidos por la cinta se indica el resultado como cuadros desprendidos /100.

RESISTENCIA A LA CORROSI\u00d3N.

La **resistencia a la corrosi\u00f3n** se realiza con un rayador, c\u00e1mara salina y consiste: En marcar con un rayador una cruz sobre el panel de prueba y colocarlo dentro de la c\u00e1mara salina a las siguientes condiciones:

Temperatura $35 \pm 1^\circ\text{C}$

Concentraci\u00f3n 5% peso de cloruro de sodio grado Q.P.

Angulo 15 – 30 de la vertical.

Despu\u00e9s de la prueba, checar el grado de oxidaci\u00f3n, ampollamiento etc., en la parte rayado y en partes no rayadas. La resistencia a la corrosi\u00f3n se indica por la presencia o ausencia de oxidaci\u00f3n y blister (levantamiento pintura) en la superficie no rayada y por la distancia de oxidaci\u00f3n y blister(levantamiento pintura) de la parte rayada.

2.8 PARÁMETROS DE EVALUACIÓN DE LAS PLACAS DE ACERO FOSFATIZADA Y PINTADAS

Los parámetros empleados para evaluar las placas de acero fosfatizadas y pintadas (figura 12) se determinaron de acuerdo al estándar y a las características que deben de cumplir las placas de acero fosfatizadas por inmersión empleando productos de uso comercial. Con respecto a los parámetros de pintura estos se determinaron de acuerdo a las características que deben de cumplir a nivel industrial.

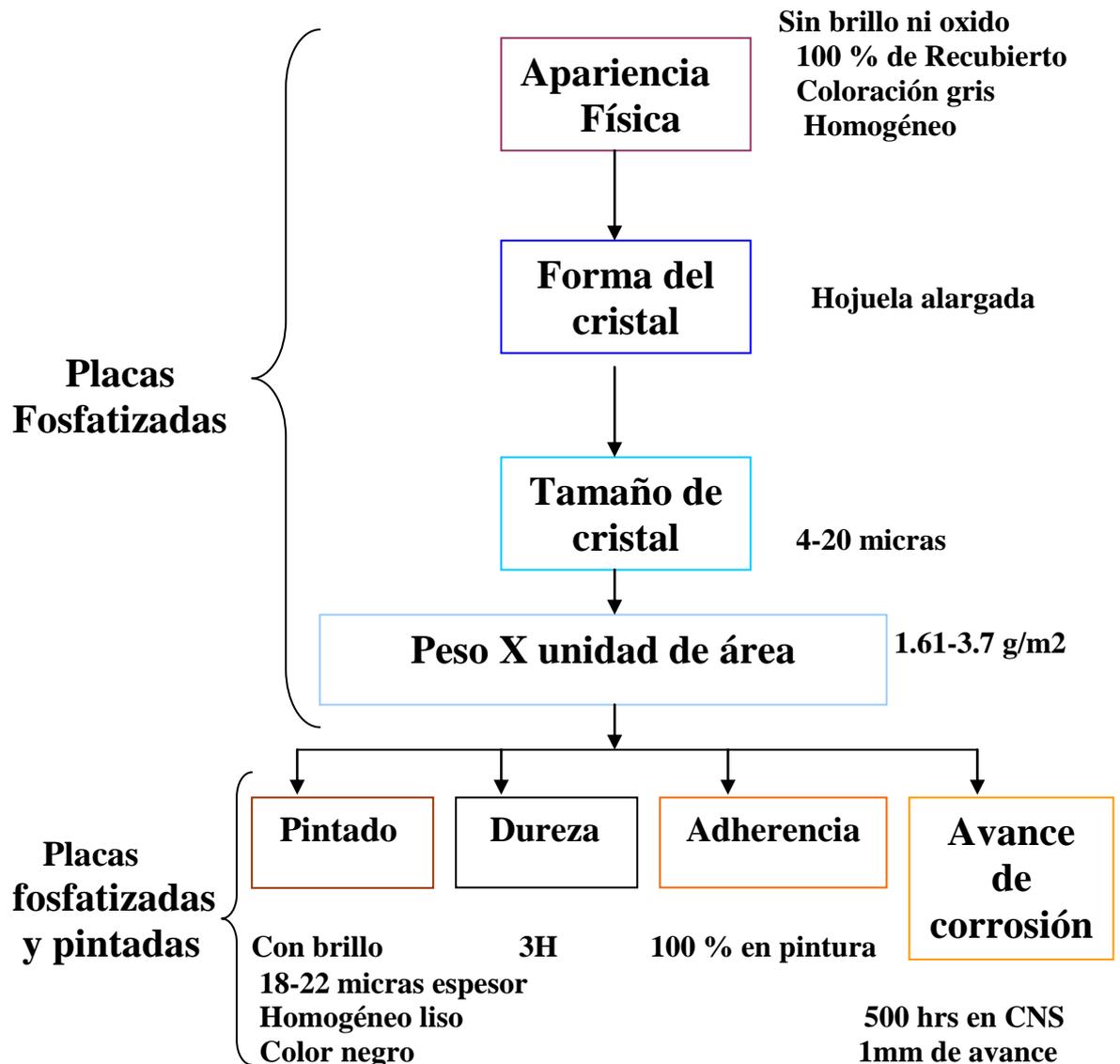


Figura 12. Evaluaciones realizadas a las placas de acero fosfatizadas y pintadas

3. Resultados y Discusión

3.1. Proceso de fosfatizado por inmersión implementado a nivel laboratorio.

Con base en el proceso de fosfatizado por inmersión implementado a nivel laboratorio, **empleando productos de uso comercial**, en las etapas de pre-desengrase, desengrase, acondicionamiento, fosfatizado y sellado, se fosfatizaron varias placas de acero de las cuales se escogieron las mejores para evaluar su apariencia física. Los resultados se presentan en la figura 13.

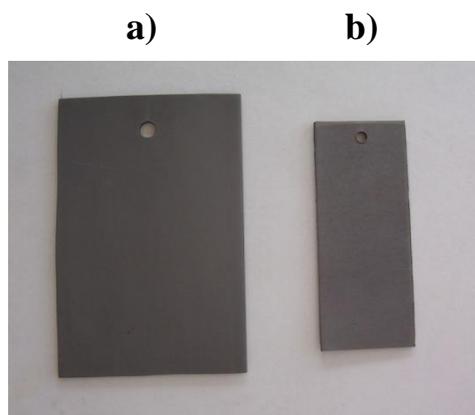


Figura 13. Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio a las placas de acero: a) Placas grandes (10x15cm); b) Placas chicas (8x5cm).

Lo que se aprecia en la figura anterior es que el fosfatizado aplicado a las placas de acero, es adecuado con base en las características establecidas en el capítulo 4, es decir, que presentan una coloración gris por ambas caras, un recubrimiento homogéneo, sin brillo y sin rastros de óxido.

Las condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas de acero, se presentan en la tabla 12. Las cuales están dentro de los parámetros establecidos de acuerdo a la información obtenida a nivel industrial.

Tabla 12. Control del proceso de fosfatizado con el fosfatizante comercial

REGISTRO DE CONTROL DEL PROCESO DE FOSFATIZADO.						
Tanque	T (seg)	ETAPA	PARÁMETRO	ESPECIFICACION.	UNIDAD	Comercial
1	30	PRE-DESENGRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	12.4
			Temperatura	55—65	°C	60
2	30	DESENGRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	12.4
			Temperatura	55—65	°C	61
3	40	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	40	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10—15	ppm	13
			Titanio efectivo	5 ---10	ppm	3
			pH	8.5--- 9.5		9.42
5	120	FOSFATAZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	49
			Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
			Acidez total	18 -- 24	puntos	19.4
			Acelerador	2.5 - 3.5	puntos	3
			Tamaño de cristal	20 max	micras	
			Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
			Contenido de metales.	Zn 1500 -2000	ppm	110
			Contenido de metales	Ni 400- 800	ppm	486
			Contenido de metales	Mn 300- 600	ppm	380
			pH			
6	40	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	0
7	40	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.28
			pH	4 -- 6		5.65
8	40	ENJUAGUE CON AGUA	Conductividad	100 max	MHhos	

Forma y Tamaño de cristal

De las placas fosfatizadas chicas, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 2 para caracterizar la forma y tamaño de cristal. Este análisis se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB). Las características físicas de la micrografía del cristal obtenida en las placas de acero por la aplicación del proceso de fosfatizado por inmersión realizado a nivel laboratorio se presenta en la figura 14.

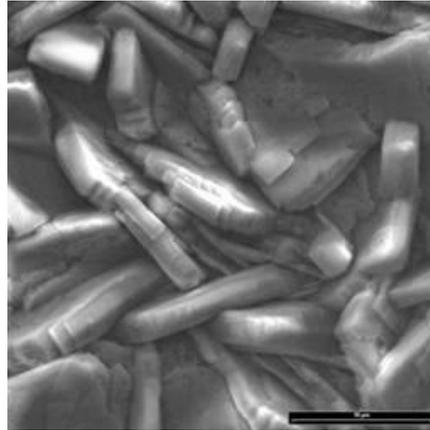


Figura 14. Micrografía 3500 X del cristal formado en el acero por la aplicación del proceso de fosfatizado por inmersión impuesto a nivel laboratorio.

Como se puede observar en la micrografía anterior, la forma de cristal es de hojuelas cortas las cuales, son las indicadas de acuerdo a las características establecidas en el capítulo 2.8, y el tamaño de cristal promedio se encuentra entre **8-15 micras**, también dentro del intervalo óptimo referido en el capítulo 2.8.

Peso de recubrimiento

De las placas fosfatizadas grandes, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 2 para determinar el peso de recubrimiento. El resultado promedio obtenido es de **2.86 g/m²**. Este peso de recubrimiento promedio obtenido en las placas de acero fosfatizada se encuentran dentro del intervalo referido en el capítulo 2.8.

Pintado de la placa.

De las placas grandes que presentaron un adecuado fosfatizado y una buena apariencia física, se escogieron las mejores para pintarlas a nivel industrial por electrodeposición de pintura catiónica, dicho método es citado en el capítulo 2.8, para evaluar después la pintura con las pruebas de dureza, adherencia, corrosión. Los resultados obtenidos de las placas pintadas se muestran en la figura 15.



Figura 15. Placas de acero grandes pintadas a nivel industrial por electrodeposición de pintura catiónica obteniendo un espesor de pintura de 20 micras.

Prueba de dureza y adherencia

De las placas pintadas a nivel industrial se tomaron 2 para evaluar la dureza y la adherencia (la figura 16y 17).



Figura 16. Marca dejada por el lápiz en la prueba de dureza realizada a las placas de acero grandes pintadas a nivel industrial.

En la **figura 16**, se observa la marca que dejó el lápiz 2H al acero, la cual la goma no pudo borrar. Este tipo de prueba se realizó con diferentes lápices. Los lápices empleados en esta prueba van de: 8B, 7B, 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, F, HB, H, 2H, 3H, 4H, 5H, 6H, 7H, 8H y 9H. Siendo el 8B el más suave y 9H el más duro. De acuerdo a la técnica establecida la dureza obtenida es de **3H la cual es la indicada** de acuerdo a lo referido en el capítulo 4. Es importante señalar que al momento de escoger el lápiz, éste debe dejar marca y no raya, ya que al indicar la dureza esta puede ser equivocada. Lo que se persigue con este tipo de prueba es medir la resistencia del rayado de la película, posteriormente, se mide la flexibilidad que presenta la pintura en la placa.

Una dureza muy alta representa, que la pintura sea quebradiza y poco duradera. Una dureza muy baja representa que la pintura sea suave y con mala apariencia.



Figura 17. Prueba de adherencia rayado y desprendimiento de la cinta adhesiva sin ningún cuadrado de pintura realizada a las placas de acero grandes pintadas a nivel industrial.

En la **figura 17**. Se observa el rayado realizado a la placa de acero en forma de enrejado y el despegue de la cinta adhesiva. Este tipo de rayado se realizó para obtener 100 cuadrillos de aproximadamente 1mm c/u y el tipo de cinta empleada es la Scotch-898 la cual es de uso específico para este tipo de prueba. Posteriormente, y de acuerdo a la técnica establecida, al observar que la cinta adhesiva no tiene desprendimiento de ningún cuadrillo de pintura se determina que la adherencia obtenida es de **100/100**. Al comparar los resultados obtenidos con las especificaciones, referidas en el capítulo 2.8, se determinó que la adherencia obtenida está dentro de las especificaciones establecidas. Lo que se persigue con este tipo de prueba es medir la adherencia que presenta la pintura en la pieza, ya que una buena adherencia ayuda a prevenir la corrosión, y una mala adherencia provoca que la pintura se desprenda y impidiendo una acción duradera contra la corrosión.

Prueba de cámara de niebla salina

De las placas pintadas a nivel industrial las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 3 para evaluar la corrosión en distintos tiempos con ayuda de la cámara de niebla salina. Los resultados se muestran en la **figura 18**.

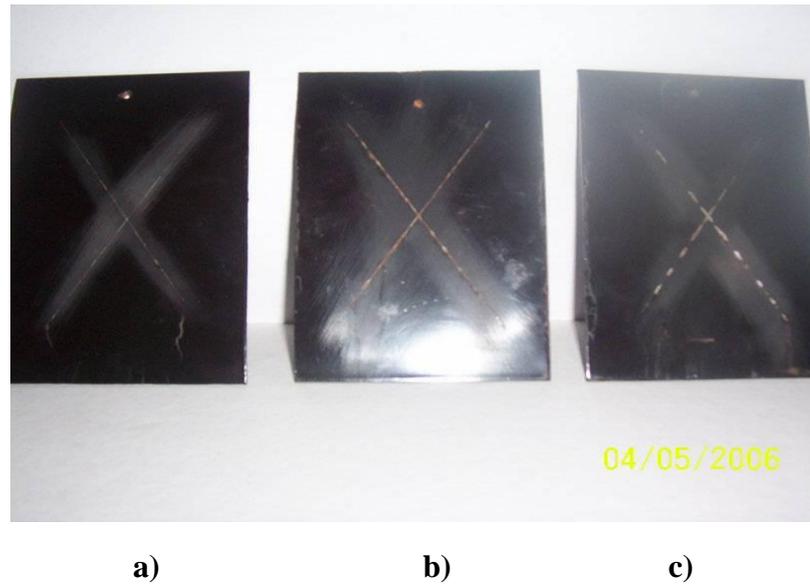


Figura 18. Prueba de cámara de niebla salina realizada a las placas de acero pintadas a nivel industrial en los tiempos de: a) 500 hr de cámara de sal; b) en 700 hr de cámara de sal, c) en 1000 hr de cámara de sal.

En la **figura 18**, se observa el rayado realizado en forma de X, en cada una de las placas, también se puede apreciar que el ancho del rayado y el avance de corrosión es distinto en cada una de ellas.

Este tipo de rayado se efectuó para romper la pintura y así poder inducir el ataque de la corrosión, al momento de entrar a la cámara de sal. Además, esta forma de rayado permite tener mayores puntos que permiten evaluar el avance de la corrosión en la placa. El tiempo que permanecieron en dicha cámara es de aproximadamente 500, 700 y 1000 hrs., debido a que se evaluó el avance de la corrosión a diferente tiempo. Después de transcurrido el tiempo, las placas se sacaron de la cámara de sal, consecutivamente, se lavaron con un poco de detergente empleando una fibra de uso común, a continuación se enjuagaron con agua de la llave y se secaron con una toalla de papel. Esto se realizó para quitar el exceso de óxido en forma de grumo y pintura desprendida que se genera durante la oxidación de la placa, ya que estas imperfecciones no determinan el avance de la corrosión de ahí que tengan que eliminarse. Para establecer el avance de la corrosión se realizó una inspección visual al rayado de la placa. En ella se buscaron sitios en donde el rayado se hace más ancho debido al ataque de la corrosión. Al encontrar estos puntos y con ayuda de una regla graduada se midieron. La medición se efectuó poniendo la regla a la mitad de dicho punto y en posición de 90° del rayado. Esto se considera como el inicio de la medición, posteriormente el final es tomado donde se aprecie de nuevo la pintura. Esta medición

se debe a que la corrosión inicia desde el rayado de la placa, al ir avanzando hacia dentro y por ambos lados del rallado genera que dicho rayado se haga más ancho, de ahí que tenga que medirse la mitad del rayado para determinar su avance.

Los resultados obtenidos de cada placa medida para determinar el avance de la corrosión se muestran en la **tabla 13**.

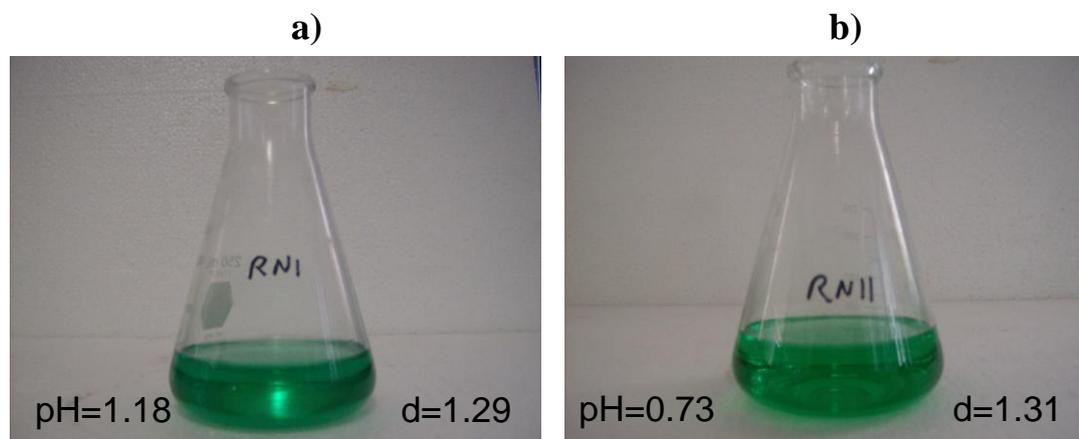
Tabla 13. Avance de corrosión de las placas de acero pintadas a nivel industrial.

PLACA	TIEMPO (hrs)	MEDIDA (mm)
a	500	0.25
b	700	0.50
c	1000	0.75

En la **tabla 13**, se puede apreciar, que la placa que permaneció 500 hr en la cámara de sal obtuvo el menor avance de corrosión siendo este de 0.25mm, y que la placa que permaneció **1000 hr** en la cámara de sal fue la que obtuvo un mayor avance de la corrosión siendo esta de 0.75mm. Al comparar los resultados obtenidos con las especificaciones, las cuales determinan que el **máximo** avance permitido de corrosión es de **1mm**, en un **mínimo** de **500 hr** en cámara de sal y un **máximo** de **1000 hr** en cámara de sal, puede decirse que el avance de la corrosión está dentro de las especificaciones referidas en el capítulo 2.8.

3.2 Características de los fosfatizantes obtenidos

El aspecto físico de los fosfatizantes **RNI** (nitrato de Zn, Ni y Mn), **RNII** (Óxido de Zn y Nitrato de Ni y Mn), **RNIII** (óxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn), sintetizados a nivel laboratorio y el fosfatizante comercial **R** se presentan en la figura 19.



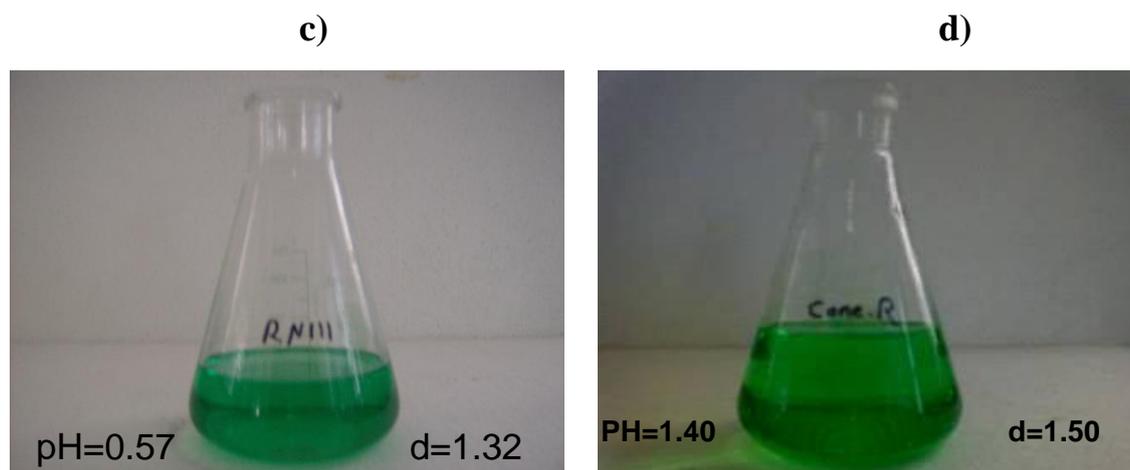


Figura 19. Aspecto físico de los fosfatizantes sintetizados a nivel laboratorio: a) RNI (Nitrato de Zn, Ni y Mn); b) RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn); c) RNIII (Oxido de Zn, Nitrato de Ni y Mn) y Comercial; d) R

Lo que se aprecia en la figura anterior es el aspecto físico que presentaron los fosfatizantes **RNI** (Nitrato de Zn, Ni y Mn), **RNII** (Oxido de Zn y de Nitrato de Ni y Mn), **RNIII** (Oxido de Zn, Ni y Nitrato de Mn), sintetizados a nivel laboratorio, los cuales muestran una coloración verde botella cristalino, que al compararlos con el fosfatizante comercial **R** (Fig19d) son parecidos, Sin embargo con respecto a su densidad y pH se muestra una diferencia.

La caracterización de los fosfatizantes antes mencionados se presenta en la tabla 14.

Tabla 14. Características de los fosfatizantes obtenidos a nivel laboratorio y el fosfatizante comercial.

	Comercial R	Lab.RNI	Lab.RNII	Lab.RNIII
% P ₂ O ₅	17.01	17	17.88	17.5
%SO ₄	0.08			
F ppm	176	172	172	175
Al ppm	21	10	10	10
As ppm	2	123	123	123
Ca ppm	179	99	99	99
Cd ppm	0.20	0	0	0
Cr ppm	1.00	1	1	1
Cu ppm	2	2	2	2
Fe ppm	896	0	0	0
Mg ppm	7	0	0	0
Mn ppm	10185	14,000	12,500	15,000
Ni ppm	8918	15,000	17,500	18,000
Pb ppm	4	6	8	6
V ppm	0	0	1	0
Zn ppm	52893	21,600	40,000	40,000
% NO ₃	1	10.16	2.8	7.1

De la tabla anterior, se aprecia que el % de P_2O_5 es similar en todas las soluciones de fosfatizado. Con respecto a la concentración de los metales Zn, Ni y Mn, estos son diferentes en los fosfatizantes, debido a la estequiometría en que se formulo cada uno. También se aprecia que el % de NO_3^- es desigual para cada solución de fosfatizado.

3.3 Aplicación de los fosfatizantes sintetizados a nivel laboratorio

Para la aplicación de los fosfatizantes sintetizados a nivel laboratorio, se utilizó el proceso de fosfatizado por inmersión implementado a nivel laboratorio, empleando productos de uso comercial en las etapas de pre-desengrase, desengrase, acondicionamiento y sellado. Con respecto a la etapa de fosfatizado esta se preparó y se vario con cada fosfatizante obtenido en el laboratorio. Para evaluar las placas de acero fosfatizadas por la aplicación de dichos fosfatizantes se tomo en cuenta lo siguiente:

1.- Apariencia física:

100 % de recubrimiento	}	OK
Coloración gris		
Homogéneo		
Sin brillo ni óxido		

2.- Forma de cristal:

Hojuela pequeña OK

3.- Tamaño de cristal:

4-20 micras OK

4.- Peso de recubrimiento:

1.61-3.7 g/m² OK ó 150 a 300 mg/ft² OK

5.- Placas fosfatizadas y pintadas:

Pintado	}	Con brillo	}	OK
		18-22 micras espesor		
		Homogéneo liso		

Avance Corrosión { 500 hrs en CNS
1mm de avance } OK

Es importante mencionar que dichas características se determinaron de acuerdo a las especificaciones citadas en el capítulo 2.8.

3.3.1 Fosfatizante RNI (Nitratos de Ni, Zn y Mn)

Para la aplicación del fosfatizante **RNI (Nitratos de Ni, Zn y Mn)** se fosfatizaron diversas placas de acero, las cuales se varió la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato. De las placas fosfatizadas se escogieron las mejores para evaluar su apariencia física. Los resultados se presentan en la **figura 20**.

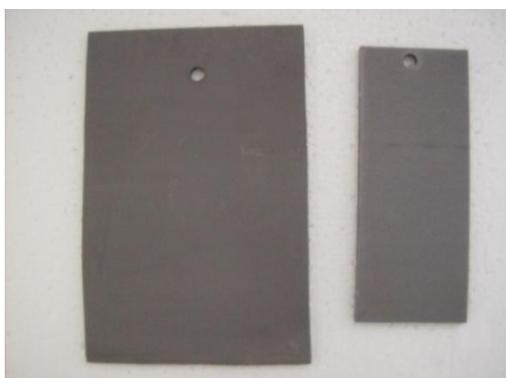
a)



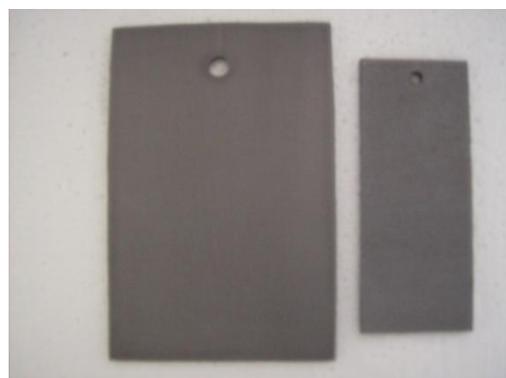
b)



c)



d)



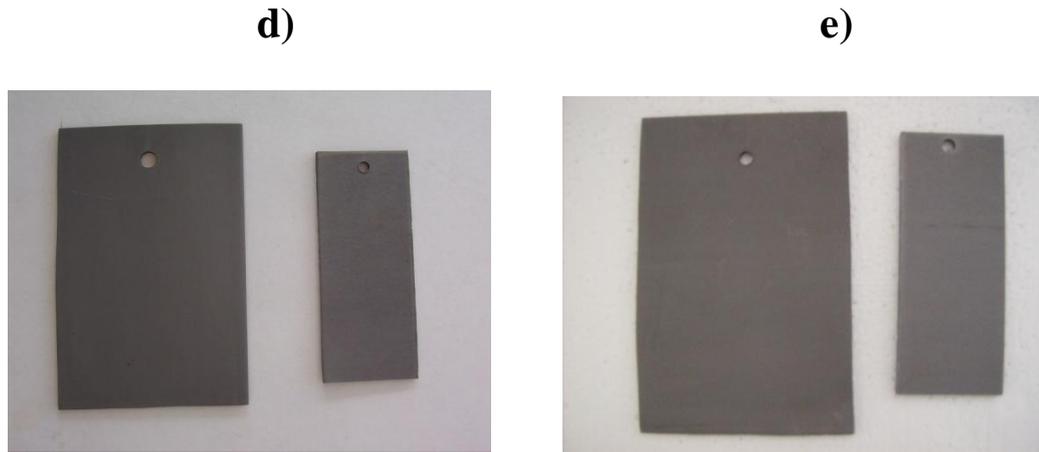


Figura 20. Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNI (Nitratos de Ni, Zn y Mn) variando el acelerador en las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (10 X 15): a) 0.41 Puntos de acelerado; b) 0.62 Puntos de acelerador; c) 1.24 Puntos de acelerador; d) 3.30 Puntos de acelerador; e) 5.78 Puntos de acelerador; f) 9.92 puntos de acelerador.

Lo que se aprecia en la figura anterior es el fosfatizado aplicado a las placas de acero variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfatizado el cual, es inadecuado para las placas de la Fig. 20a y 20b debido a que presenta una coloración azulosa por ambas caras, un recubrimiento ligero (poco espesor) y óxido de Fe en ciertas zonas de la placa. Sin embargo, esto es diferente para las placas fosfatizadas en la Fig. 20c, 20d, 20e y 20f debido a que el fosfatizado obtenido es adecuado, ya que presentan una coloración gris uniforme por ambas caras, un recubrimiento homogéneo, sin brillo ni óxido de Fe.

Las condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas de acero variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en 0.41 puntos de acelerador se muestran en la tabla 15. Las condiciones de trabajo variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en 0.62, 1.24, 3.30, 5.78 y 9.92 puntos de acelerador se muestran en el ANEXO I. Como puede observarse en la tabla 15 y en el anexo I las condiciones de trabajo se encuentran dentro de los parámetros establecidos.

Tabla 15. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNI
1	PREDESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	12.4
		Temperatura	55-- 65	°C	61
2	DESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13
		Temperatura	55-- 65	°C	63
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIO- NAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9.4
	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	19.4
5		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	0.41
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 500--2000	ppm	905
		Contenido de metales	Ni 400- 800	ppm	690
		Contenido de metales	Mn 300- 600	ppm	520
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.45
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	0
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.28
7		pH	4 -- 6		5.55
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	Mhhos	
8	CON AGUA DI				

La relación del par NO_3/NO_2 que presento el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador, durante el proceso de las placas de acero se muestra en la tabla 16.

Como se sabe los NO_3 y NO_2 son aceleradores y una adecuada relación entre ellos, dará los resultados esperados.

Tabla 16. Relación del par NO_3/NO_2 en el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador.

PLACAS	NO_3 g/L	NO_2 (Puntos)	Relación Molar NO_3/NO_2
a)	4.5	0.41	97.29
b)	4.8	0.62	70
c)	4.5	1.24	32.72
d)	4.4	3.30	11.66
e)	4.5	5.78	7.2
f)	4.4	9.92	3.88

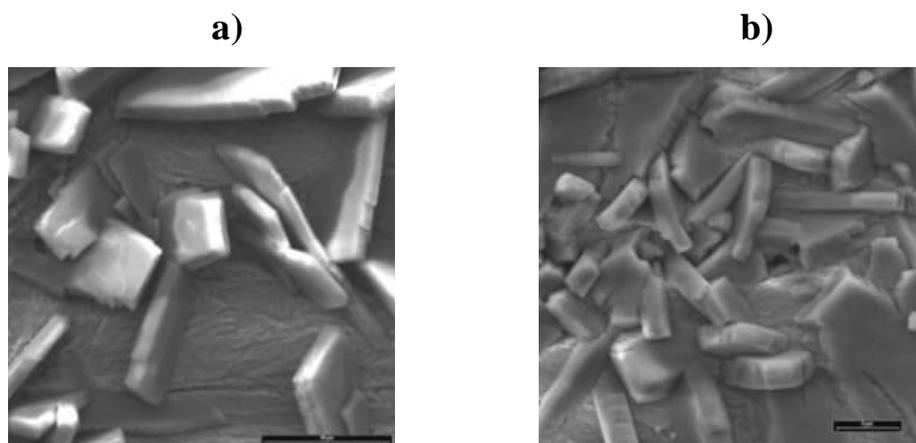
Lo que se aprecia en la tabla 16 es la relación molar que presentó el par NO_3/NO_2 en el tanque de fosfato al variar la cantidad de acelerador durante el fosfatizado de las placas de acero en donde las placas fosfatizadas **a)** presentaron la mayor relación molar de 97.29y las placas fosfáticas **f)** fueron las que presentaron menor relación molar de 3.88.

De las placas fosfatizadas chicas, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 2 para caracterizar la forma y tamaño de cristal. Este análisis se realizó por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Forma del cristal

La forma del cristal obtenida en las placas de acero por la aplicación del fosfatizante **RNI (Nitratos de Zn, Ni, y Mn)** variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: 0.41, 0.62, 1.24, 3.30, 5.78 y 9,92 puntos se presenta en la figura 21.

Lo que se aprecia en esta figura es la forma de cristal obtenida en el fosfatizado de las placas de acero la cual, varía de una forma de hojuela (Fig. 21a), a una forma amorfa (Fig. 21b, 21c y 21d) y después forma de hojuela alargada (Fig.21e y 21c), esta forma de cristal se apreciada en un aumento de 3500X, y 500X este último se presenta en el anexo II y se puede observar la cantidad de superficie recubierta por el cristal.



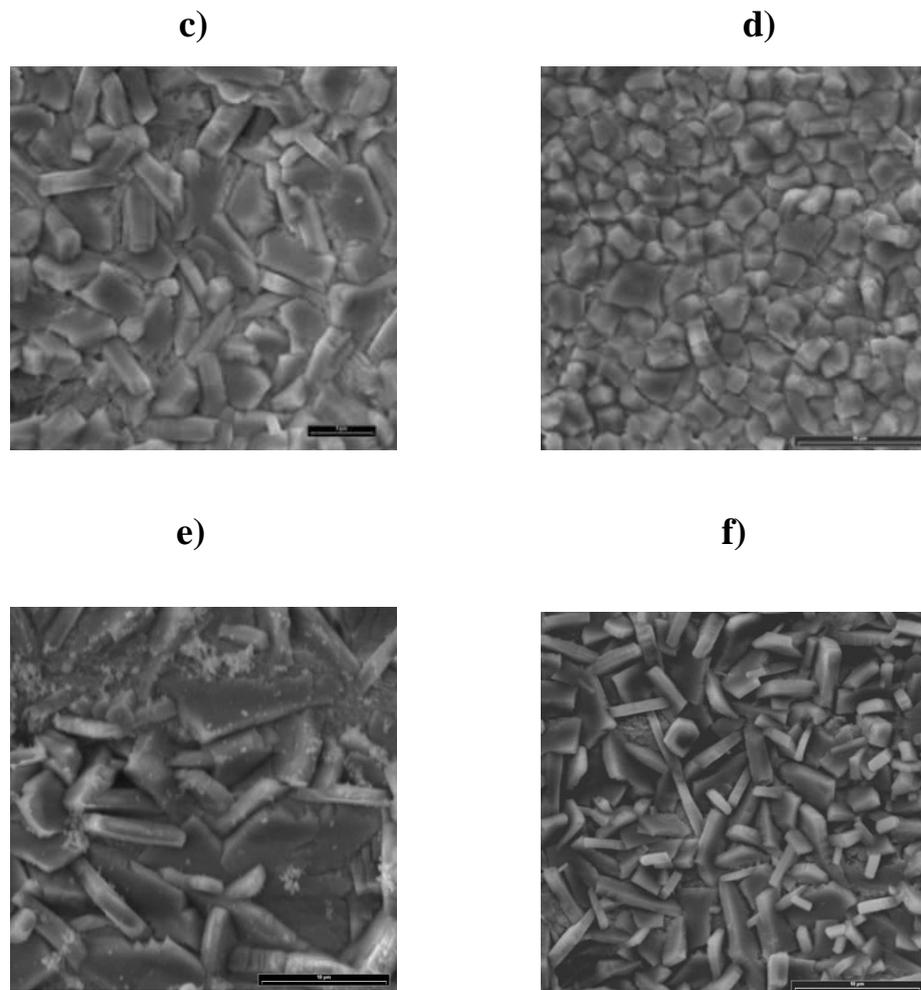


Figura 21. Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNI (Nitratos de Zn, Ni y Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.41 puntos; b) 0.62 puntos; c) 1.24 puntos; d) 3.30 puntos; e) 5.78 puntos; f) 9.92 puntos

Tamaño y peso de recubrimiento

El tamaño de cristal y el peso de recubrimiento obtenido en la aplicación del fosfatizante **RNI (Nitratos de Zn, Ni, y Mn)** variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: 0.41, 0.62, 1.24, 3.30, 5.78 y 9,92 puntos se presenta en la tabla 17. Lo que se aprecia en esta tabla es el tamaño y peso de recubrimiento de cristal que presentaron las placas de acero fosfatizadas el cual es adecuado para las placas e) y f) ya que se encuentran dentro de los parámetros de especificación.

Tabla 17. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNI.

PLACAS	Recubrimiento 1.61-3.7 g/m²	Tamaño de cristal 4-20 micras
a)	No determinado	6-18
b)	No determinado	5-15
c)	No determinado	No determinado
d)	No determinado	No determinado
e)	2.07	4.5-12
f)	2.20	4-10

Con el fosfatizante RNI se varió la cantidad de acelerador (nitritos) en el tanque de fosfatizado, esto con la finalidad de obtener en la superficie de la placa de acero una estructura de cristal en forma de hojuela y un peso de recubrimiento dentro de la especificación.

Al variar la cantidad de acelerador de 0.41 y 0.62 puntos como se muestra en la figura 21a y 21b se obtuvo el cristal en forma de hojuela. Sin embargo, el peso de recubrimiento queda por debajo de la especificación como se muestra en la tabla 17.

Al aumentar el acelerador de 1.24 a 3.30 puntos figura (c, d) el peso de recubrimiento aumenta pero la forma de cristal se vuelve amorfa lo que indica que la reacción del decapado no es completa, por lo que al aumentar el acelerador de 5.78 y 9.92 puntos figura 21e y 21f la forma de cristal es la adecuada, en forma de hojuela con un tamaño dentro de especificaciones y un peso de recubrimiento adecuado (tabla 17).

Este adecuado fosfatizado se debe a que la cantidad de acelerador adicionada al baño de fosfato fue suficiente para que el decapado se lleve a cabo homogéneamente en toda la superficie de la placa formando así varios sitios activos (cátodo) para el crecimiento del cristal. Los protones libres al ser consumidos causan que el pH de la interfase liquido-metal cambie a básico, provocando que todas las especies que forman la capa de fosfato (fosfatos terciarios de Zn y Fe) se vean favorecidos precipitando en cantidad suficiente para que el crecimiento del cristal cubra toda la superficie de la placa.

Sin embargo durante la reacción de fosfatizado hay dos factores que se deben de tomar en cuenta para el precipitado y crecimiento del cristal en la superficie de la placa de acero, si bien la forma de cristal depende de la composición del tanque de fosfato y de las características del sustrato (acero, galvanizado, aluminio, etc.), el crecimiento del cristal depende de la cinética (velocidad) en que se lleva a cabo el decapado de la superficie de la placa de acero ó consumo del protón y de la cantidad de sitios activos que se formen. Con respecto a su precipitación depende de la cinética (velocidad) en que se forma el cristal y la cantidad de éste.

Estos dos factores los cuales se forman simultáneamente al contacto del sustrato con el baño de fosfato y el acelerador (nitritos) deben de generarse de tal manera que permita que el cristal de fosfato se forme completamente y en cantidades suficientes para así precipitar y crecer homogéneamente en toda la superficie de la placa, y conservar la forma de cristal (hojuela) y lograr el peso de recubrimiento requerido de ahí que la cantidad de acelerador (nitritos) adicionada al baño de fosfato sea un factor que se debe tomar en cuenta a la hora de fosfatizar.

Por otra parte ,esta cantidad de acelerador (nitritos) empleada durante el fosfatizado de las placas de acero en presencia de otro acelerador como los nitratos, los cuales son agregados al baño en la formulación del fosfatizante, ocasionan, que la forma del cristal obtenida en la superficie de la placa de acero varíe, esto se debe a que durante la reacción de fosfatizado la relación de concentración y estequiometría que presentan el par NO_3/NO_2 en el baño de fosfato no permite que haya una adecuada cinética (velocidad) de decapado y formación de sitios activos en la superficie de la placa de acero, así como también no permite una adecuada cinética (velocidad) de formación y precipitación del cristal, de ahí que la relación del par NO_3/NO_2 empleada durante el fosfatizado de las placas de acero como acelerador deba de estar en una proporción adecuada que permita que se activen dichos factores.

Por lo tanto se determinó que en la aplicación del fosftizante RNI, la relación del par NO_3/NO_2 empleado como acelerador en el fosfatizado de las placas de acero para obtener la forma y tamaño de cristal así como el peso de recubrimiento deseado para esta formulación es de 7.2 a 3.88.

3.3.2 Fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn)

Para la aplicación del fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) se fosfatizaron diversas placas de acero, de las cuales se varió la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato. De las placas fosfatizadas se escogieron las mejores para evaluar su apariencia física. Los resultados se presentan en la **figura 22**.

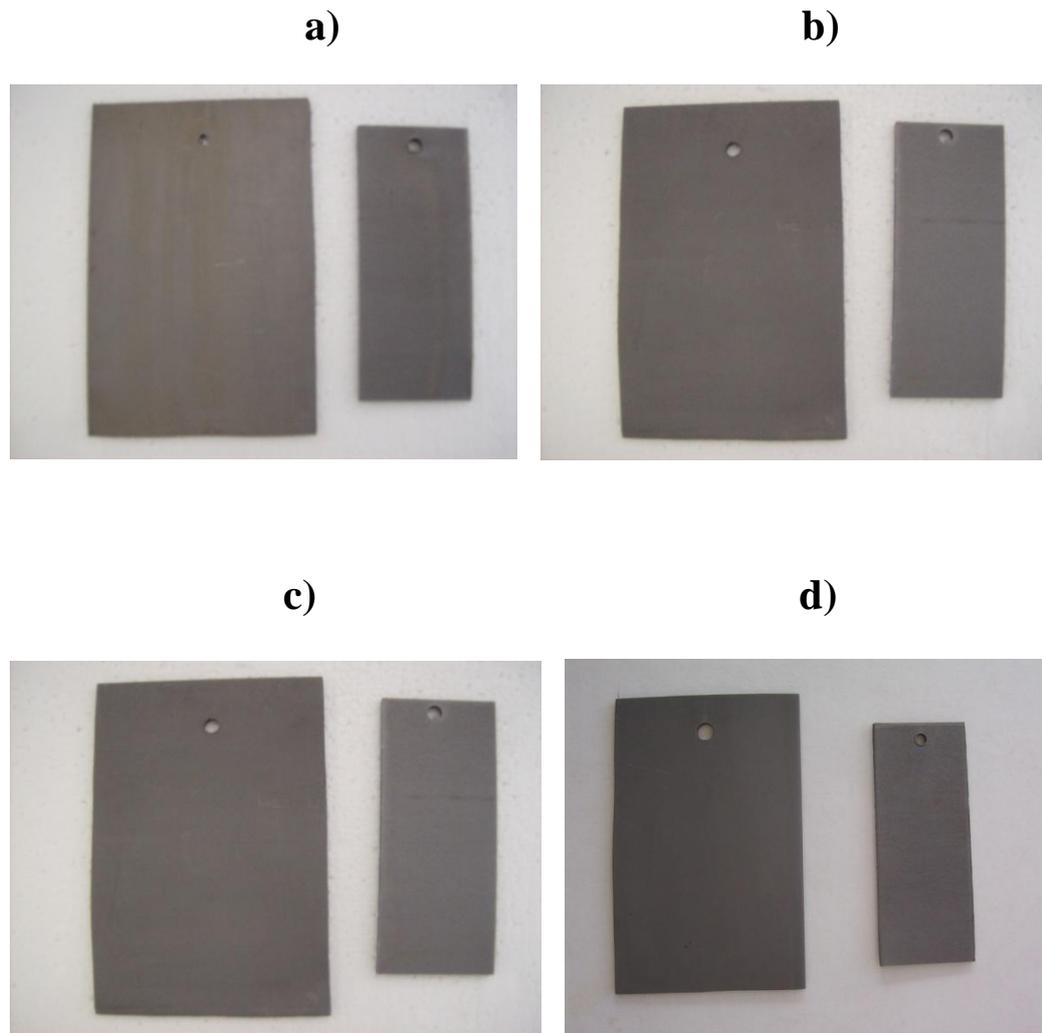


Figura 22. Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando el acelerador en las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (10 X 5): a) 0.5 Puntos de acelerador; b) 1 Punto de acelerador; c) 1.5 Puntos de acelerador; d) 2 Puntos de acelerador.

Lo que se aprecia en la figura anterior es el fosfatizado aplicado a las placas de acero variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfatizado el cual, es inadecuado para las placas de la Fig. 22a debido a que presenta una coloración azulosa por ambas caras, un recubrimiento ligero (poco espesor) y óxido de Fe en ciertas zonas de la placa,

lo que indica ataque por corrosión. Sin embargo, esto es diferente para las placas fosfatizadas en la Fig. 20b, 20c y 20d debido a que el fosfatizado obtenido es adecuado, ya que presentan una coloración gris uniforme por ambas caras, un recubrimiento homogéneo, sin brillo ni óxido de Fe.

Las condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas de acero variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en 0.5 puntos de acelerador se muestran en la tabla 18. Las condiciones de trabajo variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en 1, 1.5, y 2 puntos de acelerador se muestran en el ANEXO I. Como puede observarse en la tabla 18 y en el anexo I las condiciones de trabajo se encuentran dentro de los parámetros establecidos.

Tabla 18. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNII
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	12.1
		Temperatura	55-- 65	°C	62
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14
		Temperatura	55-- 65	°C	63
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9.1
	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	20.1
5		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	0.5
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 500--2000	ppm	918
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	531
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	700
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.15
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	0
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.28
7		pH	4 -- 6		5.55
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	MHhos	
8	CON AGUA DI				

La relación del par NO_3/NO_2 que presentó el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador, durante el proceso de las placas de acero se muestra en la tabla 19.

Como se ha mencionado los NO_3 y NO_2 son aceleradores y la adecuada relación entre ellos, dará los resultados esperados.

Tabla 19. Relación del par NO₃/NO₂ en el baño de fosfatizado al variar la cantidad de acelerador.

PLACAS	NO ₃ g/L	NO ₂ (Puntos)	Relación Molar NO ₃ /NO ₂
a)	1.5	0.5	26.37
b)	1.6	1	13.88
c)	1.5	1.5	8.88
d)	1.5	2	6.66

Lo que se aprecia en la tabla anterior es la relación molar que presentó el par NO₃/NO₂ en el tanque de fosfato al variar la cantidad de acelerador durante el fosfatizado de las placas de acero en donde las placas fosfatizadas **(a)** presentaron la mayor relación molar de 26.37 que las placas fosfatizadas **(d)** las cuales fueron las que presentaron menor relación molar de 6.66.

De las placas fosfatizadas chicas, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 2 para caracterizar la forma y tamaño de cristal. Este análisis se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Forma del cristal

La forma del cristal obtenida en las placas de acero por la aplicación del fosfatizante **RNII (Oxido de Zn y Ni, y Nitrato de Mn)** variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: 0.5, 1, 1.5, y 2 puntos se presenta en la figura 23.

Lo que se aprecia en esta figura es que forma de cristal obtenida en el fosfatizado de las placas de acero la cual, varía de una forma de hojuela (Fig. 23a, 23b y 23c) a una forma amorfa (Fig. 23d), esta forma de cristal se apreciada en un aumento de 3500X, y 500X este último se presenta en el anexo II y se puede observar la cantidad de superficie recubierta por el cristal.

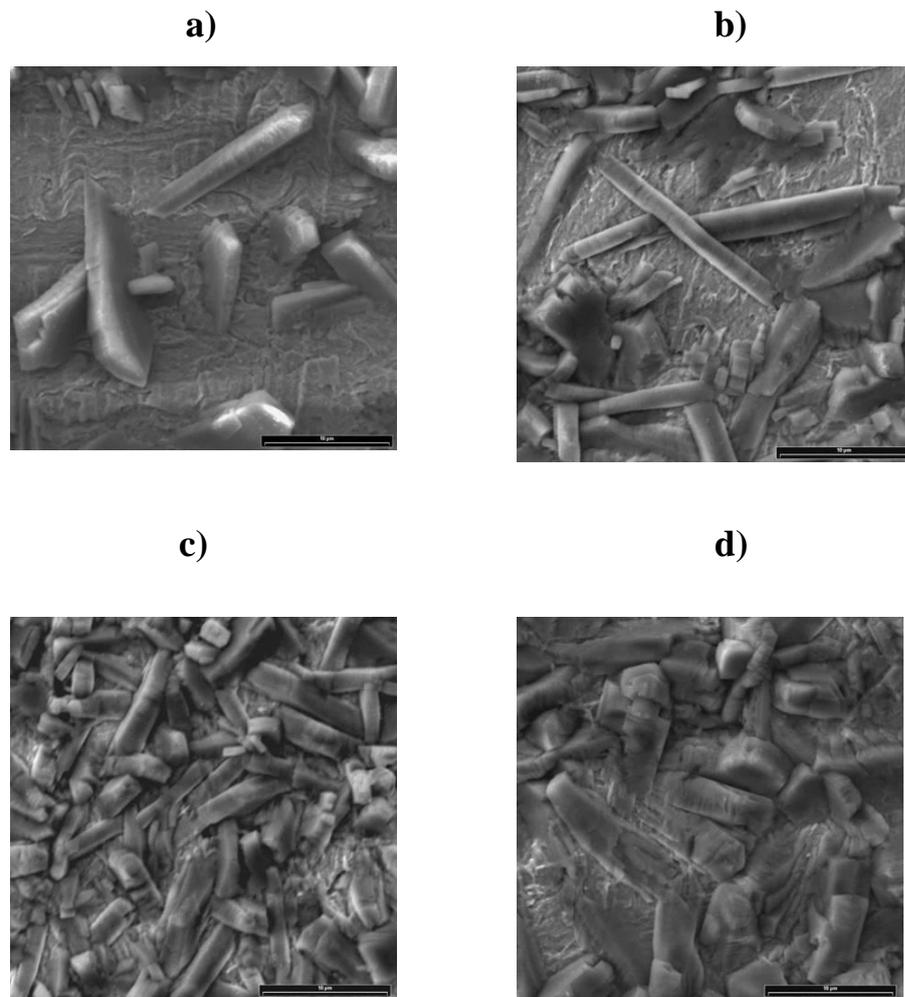


Figura 23. Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.5 puntos; b) 1 puntos; c) 1.5 puntos; d) 2 puntos.

Tamaño y peso de recubrimiento

El tamaño de cristal y el peso de recubrimiento obtenido en la aplicación del fosfatizante **RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn)** variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: 0.5, 1, 1.5, y 2 puntos se presenta en la tabla 20. Lo que se aprecia en esta tabla es que tamaño y peso de recubrimiento de cristal que presentaron las placas de acero fosfatizadas es el adecuado para las placas c) ya que se encuentran dentro de los parámetros de especificación.

Tabla 20. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNII.

PLACAS	Recubrimiento 1.61-3.7 g/m²	Tamaño de cristal 4-20 micras
a)	No determinado	5-17
b)	No determinado	6-22
c)	2.32	4-13
d)	No determinado	No determinado

Con el fosfatizante RNII se varió la cantidad de acelerador (nitritos) en el tanque de fosfatizado esto con la finalidad de obtener en la superficie de la placa de acero una estructura de cristal en forma de hojuela y un peso de recubrimiento dentro de la especificación.

Al variar la cantidad de acelerador de 0.5 y 1 puntos como se muestra en la figura 23a y 23b se obtuvo el cristal en forma de hojuela. Sin embargo, el peso de recubrimiento queda por debajo de la especificación como se muestra en la tabla 20.

Al aumentar el acelerador de 1.5 puntos figura 23c el peso de recubrimiento aumenta, y la forma de cristal es la adecuada, en forma de hojuela con un tamaño dentro de especificaciones y un peso de recubrimiento apropiado. Sin embargo, al aumentar el acelerador a 2 puntos la forma de cristal se vuelve amorfa lo que indica que la reacción del decapado no es completa esto se aprecia claramente en la tabla 20.

Este adecuado fosfatizado se debe a lo mencionado en la aplicación del fosfatizante RNI

Por lo tanto se determinó que en la aplicación del fosfatizante RNII al emplear el par NO_3/NO_2 como acelerador en el fosfatizado de las placas de acero con una relación molar de 8.88 se obtiene en la superficie de la placa de acero la forma y tamaño de cristal buscada así como también un adecuado peso de recubrimiento.

3.3.3 Fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn)

Para la aplicación del fosfatizante **RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn)** se fosfatizaron diversas placas de acero, de las cuales se escogieron las mejores para evaluar su apariencia física. Los resultados se presentan en la **figura 24**.

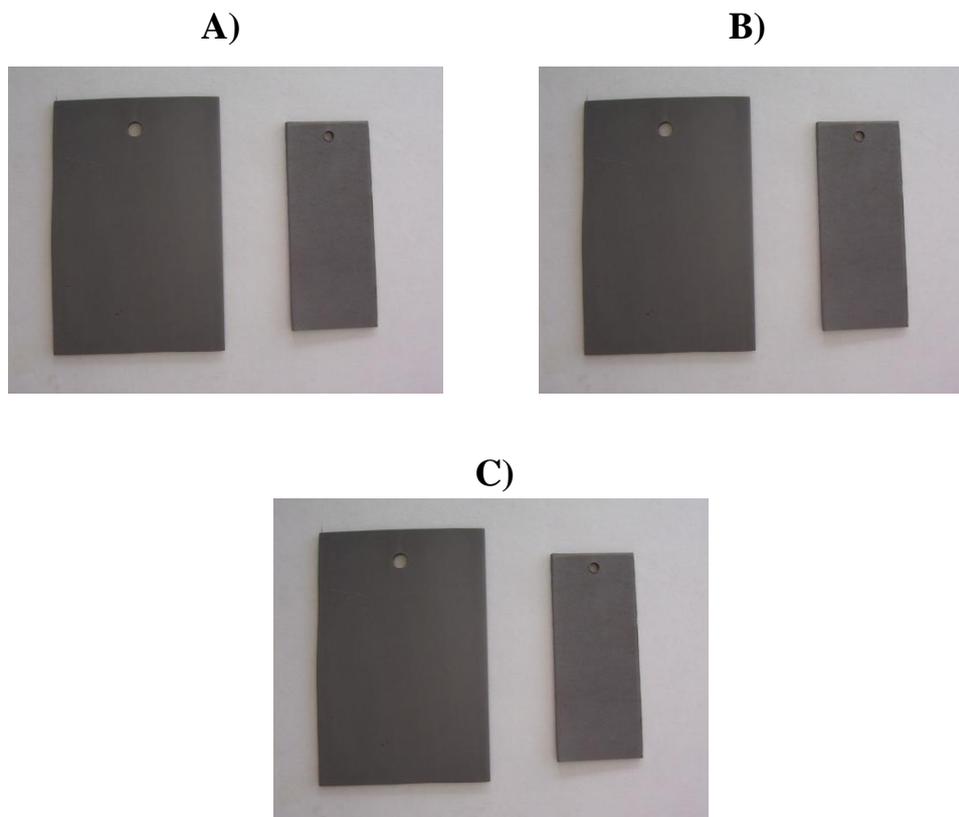


Figura 24. Apariencia física del fosfatizado aplicado a nivel laboratorio empleando el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitrato de Ni y Mn) a las placas de acero grandes (10 X 15 cm.) y chicas (5 X 8 cm.), con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.

Lo que se aprecia en la figura anterior es que el fosfatizado aplicado a las placas de acero es el adecuado ya que presentan una coloración gris por ambas caras, un recubrimiento homogéneo, sin brillo ni óxido.

Las condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas de acero figura. **24 A** agregando en el tanque de fosfato 3.1 puntos de acelerador se muestran en la tabla 21. Con respecto a las demás condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas de acero (figura **24B** y **24**) empleando en el tanque de fosfato 3.1 puntos de acelerador se muestran en el ANEXO I.

Como puede observarse en la tabla 21 y en el anexo I las condiciones de trabajo, la cantidad de metales en el baño de fosfato y el contenido de nitratos y la cantidad de acelerador (puntos) se encuentran dentro de los parámetros establecidos.

Tabla 21. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNIII
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13.1
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13.5
		Temperatura	55-- 65	°C	63
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	49
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	22
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	3.1
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.		mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 500 -- 2000	ppm	1700
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	772
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	520
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.27
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.95
7		pH	4 -- 6		5.65
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	MHhos	
8	CON AGUA DI				

La relación del par NO_3/NO_2 que presento el baño de fosfatizado al emplear 3.1 puntos de acelerador, durante el fosfatizado de las placas de acero es de 7.3 el cual es constante para todas las placas.

De las placas fosfatizadas chicas, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 2 para caracterizar la forma y tamaño de cristal. Este análisis se realizó por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Forma del cristal

La forma del cristal obtenida en las placas de acero por la aplicación del fosfatizante **RNIII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn)** empleando en el tanque de fosfatizado 3.1 puntos de acelerador se muestra en la figura 25.

Lo que se observa en la figura anterior es la forma de cristal obtenida la cual, es de una forma de hojuela esta forma de cristal es apreciada en un aumento de 3500X, y 500X este último se presenta en el anexo II y se puede observar la cantidad de superficie recubierta por el cristal.

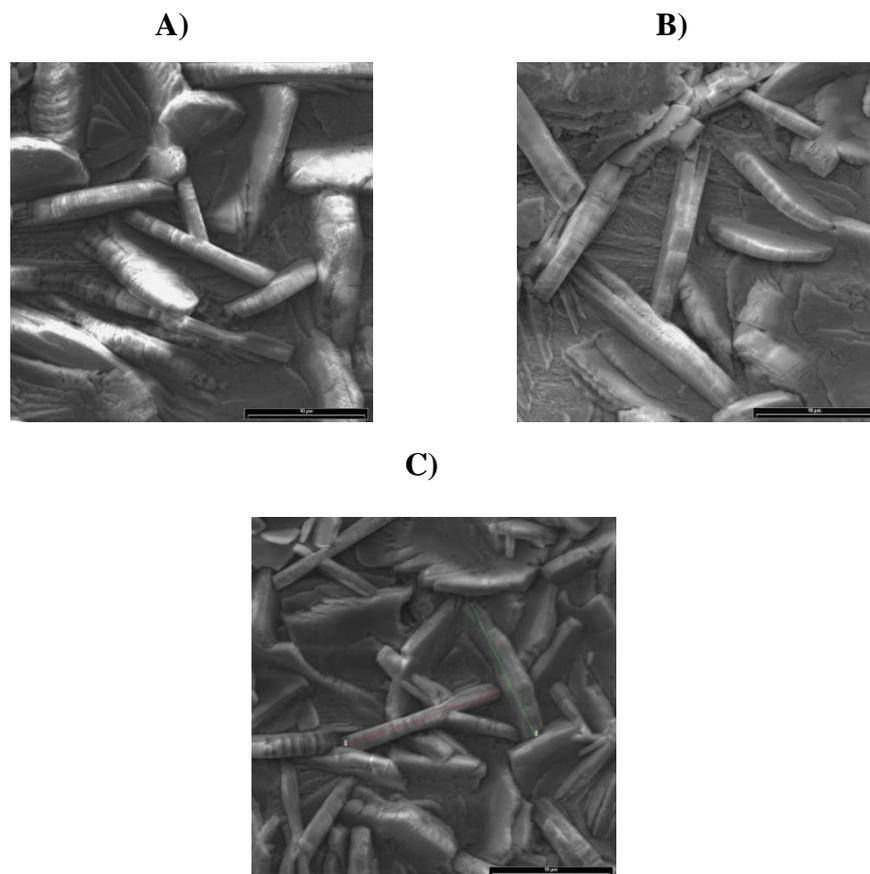


Figura 25. Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.

Tamaño y peso de recubrimiento

El tamaño de cristal y el peso de recubrimiento obtenido en la aplicación del fosfatizante **RNII (Oxido de Zn, Nitratos de Ni y Mn)** empleando **3.1 puntos** de acelerador en el tanque de fosfatizado se presenta en la tabla 22. Lo que se aprecia en esta tabla es el tamaño y peso de recubrimiento de cristal que presentó las placas de acero fosfatizadas el cual es adecuado para todas las placas.

Tabla 22. Tamaño de cristal y Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero empleando el fosfatizante RNIII.

PLACAS	Recubrimiento 1.61-3.7 g/m²	Tamaño de cristal 4-20 micras
A	2.34	8-15
B	3.51	6-18
C	2.74	8-14

En la aplicación de la formulación RNIII se fosfatizaron placas de acero empleando en el baño de fosfato 3.1 puntos de acelerado, esto con la finalidad de obtener en la superficie de la placa de acero una estructura de cristal en forma de hojuela y un peso de recubrimiento dentro de especificación.

Al emplear 3.1 puntos de acelerador como se muestra en la figura 25 la forma de cristal es correcta, en forma de hojuela con un tamaño dentro de especificaciones y un peso de recubrimiento adecuado, esto último se aprecia claramente en la tabla 22.

Este adecuado fosfatizado se debe a lo mencionado en la aplicación del fosfatizante RNI

Por lo tanto se determinó que en la aplicación del fosfatizante RNIII al emplear el par NO_3/NO_2 como acelerador en el fosfatizado de las placas de acero con una relación molar de 7.3 permite obtener en la superficie de la placa de acero la forma y tamaño de cristal buscada así como también un adecuado peso de recubrimiento.

3.3.4 Aplicación de Fosfatizante RNIII (Óxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) a nivel industrial.

Para la aplicación del fosfatizante **RNIII (Óxido de Zn y Ni y Nitratos de Mn)** se fosfatizaron diversas placas y rines de acero, utilizando el proceso de aspersion empleado por la industria de S&W, ocupando productos de uso comercial en las etapas de pre-desengrase, desengrase, acondicionamiento y sellado. Con respecto a la etapa de fosfatizado esta se preparo con el fosfatizante obtenido a nivel laboratorio. Los resultados se presentan en la figura 25

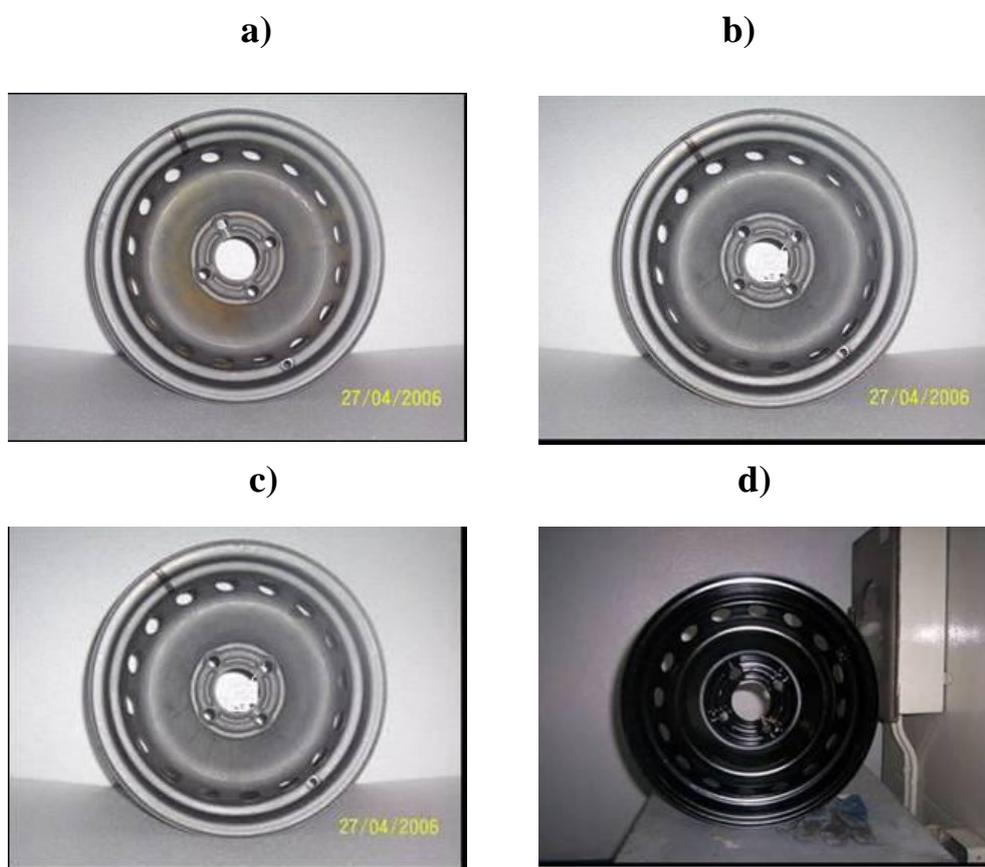


Figura 26. Apariencia física del fosfatizado y pintado a nivel industrial empleando el fosfatizante RNIII (Óxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn), a los rines de acero.

Lo que se aprecia en la figura anterior es el fosfatizado y pintado de rines de acero empleando el método de aspersion de la industria de auto partes S&W, el cual es inadecuado (Fig.25a), ya que presenta un mal recubrimiento y óxido en la superficie del rin, sin en cambio el fosfatizado es diferente (Fig.25b y 25c) ya que este es adecuado, debido a que presenta un buen recubrimiento, homogéneo, sin óxido y un color gris.

Con respecto a la pintura (Fig.25d) este es adecuado, ya que presenta, brillo, un aspecto liso, con un color negro y un espesor de pintura de 20 micras, esto nos indica que se encuentra dentro de los parámetros establecidos.

Las condiciones de trabajo empleadas en el fosfatizado de las placas y rines de acero se muestran en la tabla 23.

Como puede observarse en la tabla 23 las condiciones de trabajo empleadas durante el fosfatizado de las placas y rines de acero, la cantidad de metales en el baño y la cantidad de acelerador (puntos) se encuentran dentro de los parámetros establecidos.

Tabla 23. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII a nivel industrial.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	Condiciones	Tina de
					S&W	fosfatizado
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14	
		Temperatura	55-- 65	°C	51	
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	13.5	
		Temperatura	55-- 65	°C	60	
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0.3	
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14	
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	-	
		pH	8.5--- 9.5		8.9	
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.5	1.2
		Acidez total	18 -- 24	puntos	23	21
		Acelerador	2.5 - 3.5	puntos	2.6	3.1
		Tamaño de cristal	20 max	micras		
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2		
		Contenido de metales.	Zn 500 - 2000	ppm	1716	1648
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	686	886
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	570	637
		pH			2.6	
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	0.6	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.1	
		pH	4 -- 6		5.2	
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	Mhhos	90	

De las placas fosfatizadas chicas, las que presentaron mejor apariencia física, se escogieron 4 para caracterizar la forma y tamaño de cristal, con respecto a los rines se escogieron 2 de los mejores para cortarlos y poder determinar así dichas características. Este análisis se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Forma del cristal

La forma del cristal obtenida en las placas y rines de acero por la aplicación del fosfatizante **RNIII (Oxido de Zn y de Ni y Nitratos de Mn) a nivel industrial empleando el proceso de aspersion** se muestra en la figura 26.

Lo que se observa en la figura anterior es la forma de cristal obtenida en las placas de acero la cual es de una forma de hojuela corta, con respecto a los rine esta forma de cristal es apreciada en un aumento de 3500X

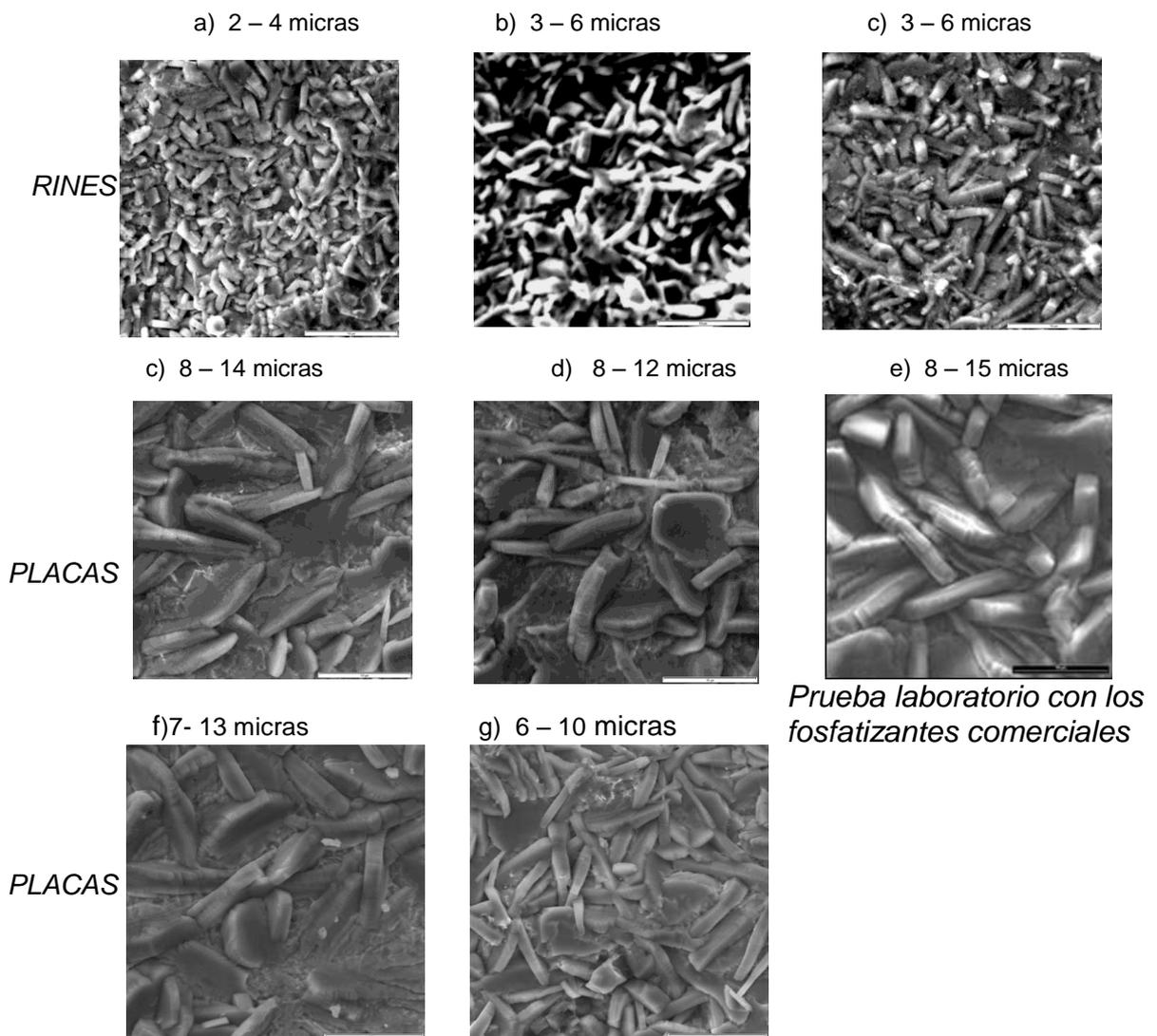


Figura 27.Micrográfica a 3500x del fosfatizado aplicado a nivel industrial empleando el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y de Ni y Nitrato de Mn) a rines de acero: a), b) y c) y placas de acero: c),d),e),f) y g) chicas (5 X 8 cm.)

Peso de recubrimiento

La forma del cristal obtenida en las placas y rines de acero por la aplicación del fosfatizante **RNIII (Oxido de Zn y Ni y Nitratos de Mn) a nivel industrial empleando el proceso de aspersion** se muestra en la figura 27.

Tabla. 24 Peso de recubrimiento obtenido en el fosfatizado de las placas de acero al emplear el fosfatizante RNIII a nivel industrial.

Identificación	Peso de recubrimiento g/m ²
Placas	
1 PT	2.75
2 PT	3.07
3 PT	2.78
4 PT	3.16
cortes de rin	
A	1.92
B	2.16
C	1.89

Lo que se aprecia en la tabla anterior es el peso de recubrimiento obtenido durante el fosfatizado de las placas de acero los cuales se encuentran dentro del parámetro establecidos. Con respecto al peso de los rines este es muy pequeño.

Debido a los resultados obtenidos se determinó que:

La forma, tamaño y peso de recubrimiento está dentro de la especificación de las 4 placas fosfatizadas, lo que reproduce los resultados a nivel laboratorio.

En el rin el tamaño resultó ser pequeño de 3- 6 micras vs. Variables deseables de 10 – 15 micras, lo que indica que al escalar el sistema se tienen que ajustar las condiciones de proceso para un sistema de tinas (150 L) y geometrías más complejas (rin). La agitación resultó ser un parámetro crítico dentro del proceso de fosfatizado, se tiene que tener una buena agitación en la tina del fosfatizado y del enjuague para lograr escalar las condiciones de proceso de laboratorio a tinas. El peso del recubrimiento en los cortes del rin analizado se encuentra dentro del límite inferior 1.6 g/m² debido al tamaño de cristal pequeño.

4. CONCLUSIONES

Se lograron producir varios fosfatizantes a nivel laboratorio empleándose diferentes tipos y cantidades de sales metálicas; se evaluaron posteriormente sus propiedades en comparación con un fosfatizante comercial tipo, obteniéndose finalmente un fosfatizante prototipo que posee un comportamiento similar al comercial.

Los resultados en apariencia, forma, tamaño y peso de recubrimiento de las placas fosfatizadas se encuentran (dentro de especificaciones) corroboran que logró reproducirse el proceso de fosfatizado a nivel laboratorio empleando los productos de uso comerciales.

Durante la síntesis de los fosfatizantes a nivel laboratorio estos fueron semejantes al comercial en apariencia pero diferentes en densidad y pH por las sales empleadas en su formulación.

Para cada formulación obtenida a nivel laboratorio la concentración de NO_3 es diferente debido a las sales empleadas, por lo que se tuvo que encontrar una relación NO_3/NO_2 adecuada para lograr el tamaño, peso de recubrimiento y forma de cristal deseado.

La apariencia, la forma, tamaño y peso de recubrimiento de las placas fosfatizadas con el fosfatizante RNIII al estar dentro de todas las especificaciones establecidas determina que se pudo obtener un fosfatizante que se comporta como el comercial.

En la aplicación del fosfatizante prototipo a nivel industrial, la forma de agitación de la solución de fosfatizado es un factor que se debe de tomar en cuenta para el escalamiento.

Al obtener la forma, el tamaño y peso de recubrimiento de las placas y rines fosfatizados por el método de aspersion a nivel industrial se pudo demostrar el funcionamiento que tiene el fosfatizante prototipo sintetizado a nivel laboratorio.

5. Referencias

- [1] Yunny Meas.V. Rene Antaño. L. Louredes. Montoya G. Jose Mojica G, Curso Básico de Electroquímica y de Fosfatizado de Metales, Cideteq **2004**
- [2] Noboru. Satoh, Effects of Heavy Metal Additions and Crystal Modification on the zinc Phosphating of Electrogalvanized Steel Sheet, Honda Motor Co. Ltd., **1986**.
- [3] British Surface Treatment Suppliers Association. Metal pretreatment. England, 12
- [4] Frederic.A. Lowenheim, Electroplating, Technical Reference Publication, Ltd **1995**.
- [5] K.Ravichandran, H. Sivanandh, S. Ganesh. Aceleration of the phosphating process the utility of galvanic coupling. Metal Finishing, **Septiembre**, 49 – 53(2000).
- [6] S. Carpenter and M.Carpenter. One-step,no-rinse cleaning and phosphating. Metal Finishing, **Abril**, 73 – 76(2002).
- [7] M. Hamacher. Ecologically safe pretreatments of metal surface. Henkel-referate, **30**(1994).
- [8] Hamacher. Ecologically safe pretreatments of metal surface. Henkel-referate, **30**(1994).
- [9] W. R. Cavanagh and R.R.Cavanagh. The role of pH in phosphatizing. Plating and Surface Finishing. **Octubre**, 40-44(1991).
- [10] Kuhn. Is it clean? Testing of clearliness of metal surfaces. Metal Finishing, **Septiembre**, 25 – 31(1993).
- [11] V. Hospandaruk, J. Huff, R. W. Zurilla and H. T. Greenwood. Paint failure, steel Surface quality and accelerated corrosion testing **780186**. SAE (technical paper), 755 – 761(1978).

-
- [12] Yunny. Meas.V. Rene. Antaño. L. Louredes. Montoya.G. Jose. Mojica.G, Curso Básico de Electroquímica y de Fosfatizado de Metales, Cideteq **2004**.
- [13] Patente Mx16223, 27/07/1992. “Procedimientos de revestimiento de fosfato de zinc.
- [14] Patente Mx172180, 11/01/1999 “Composición acuosa ácida para fosfatizar superficies metálicas.
- [15] John. Donofrio, Zinc Posfating. Oakite Products Inc., Berkeley Heights, N.J
- [16] Laurence. J. Duiney, Electroplating Engineering Handbook.4^a Ed, Reinol **1984**
- [17] Pedro. Claudia. Rodríguez, Galvanoplastia Aplicado Teoría y Práctica, 1^a, Ed. Alsina, **1998**
- [18] Rene. Antaño. L. Louredes .Montoya.G. Jose. Mojica.G, Curso Teórico-Práctico de pruebas de desempeño de Desengrase, Activación y sellado Cideteq **2006**
- [19] J.O.M, Bockris, A. K. N, Reody, Electroquímica moderna, Volumen 2, Reverte, 1980
- [20] H. Silman. G. Isserlis, Protective and Decorative coating for Metals.Finishny Publication, Ltd **1978**.
- [21] Noboru. Satoh, Relationship Between The Formation of Zinc Phosphate Crystalals and Their Electrochemical Properties, Honda Motor Co. Ltd., **1987**.

ANEXO I

Tabla I.1. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNI
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	12
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13
		Temperatura	55-- 65	°C	62
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		8.6
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	20
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	0.62
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300 -- 2000	ppm	990
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	790
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	600
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.48
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.8
7		pH	4 -- 6		5.2
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	microMHOS	
8	CON AGUA DI				

Tabla I.2. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNI
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13
		Temperatura	55-- 65	°C	61
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13.5
		Temperatura	55-- 65	°C	62
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	1
		Acidez total	18 -- 24	puntos	20
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	1.24
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300 -- 2000	ppm	920
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	710
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	579
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.45
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.69
7		pH	4 -- 6		5.35
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	microMHOS	
8	CON AGUA DI				

Tabla I.3. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNI
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	13.7
		Temperatura	55-- 65	°C	62
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	13.5
		Temperatura	55-- 65	°C	62
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		8.5
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	51
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	3.3
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300--2000	ppm	940
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	660
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	590
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.44
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.9
		pH	4 -- 6		4.85
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.4. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNI
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14.1
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14
		Temperatura	55-- 65	°C	60
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIONAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9.1
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	49
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	20
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	5.78
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300 -- 2000	ppm	915
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	725
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	565
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.45
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.2
		pH	4 -- 6		5.15
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.5. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNI.

No.	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba
1	PREDESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.2
		Temperatura	55-- 65	°C	61
2	DESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.4
		Temperatura	55-- 65	°C	62
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIO- NAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9.1
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	9.92
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300 -- 2000	ppm	980
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	615
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	580
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.44
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	5.4
		pH	4 -- 6		5.2
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.6. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.

No.	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba
1	PREDESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.5
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.7
		Temperatura	55-- 65	°C	61
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
4	ACONDICIO- NAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm	14
		Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	1
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300 -- 2000	ppm	1790
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	532
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	735
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.16
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.85
		pH	4 -- 6		4.9
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.7. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNII
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14.5
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14.7
		Temperatura	55-- 65	°C	61
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
		ACONDICIO-NAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm
4	ACONDICIO-NAMIENTO.	Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	1.5
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300-- 2000	ppm	1650
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	550
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	705
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.15
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.85
		pH	4 -- 6		4.9
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.8. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNII.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNII
1	PREDESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14.5
		Temperatura	55-- 65	°C	60
2	DESEN-GRASE	Alcalinidad libre	12---15	Puntos	14.7
		Temperatura	55-- 65	°C	61
3	ENJUAGUE	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
		ACONDICIO-NAMIENTO.	Titanio total	10-- 15	ppm
4	ACONDICIO-NAMIENTO.	Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	50
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	2
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales.	Zn 1300-- 2000	ppm	1800
		Contenido de metales.	Ni 400- 800	ppm	566
		Contenido de metales.	Mn 300- 600	ppm	692
		Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.15
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
7	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.85
		pH	4 -- 6		4.9
8	ENJUAGUE CON AGUA DI	Conductividad	50 max	microMHOS	

Tabla I.9. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII.

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNII
1	PREDESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13.5
		Temperatura	55-- 65	°C	62
2	DESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.7
		Temperatura	55-- 65	°C	61
3	ENJUAGUE ACONDICIO-	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
		Titanio total	10-- 15	ppm	14
4	NAMIENTO.	Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	52
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	22
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	3.1
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales. Zn	1300-- 2000	ppm	1810
		Contenido de metales. Ni	400- 800	ppm	720
		Contenido de metales. Mn	300- 600	ppm	600
Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.27		
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.85
7		pH	4 -- 6		5
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	microMHOS	
8	CON AGUA DI				

Tabla 10. Condiciones de proceso de los tanques de fosfatizado empleando el fosfatizante RNIII

No. Tanque	ETAPA	PARAMETRO	ESPECIF.	UNIDADES	No. Prueba RNII
1	PREDESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	13
		Temperatura	55-- 65	°C	61
2	DESEN- GRASE	Alcalinidad libre	12--15	Puntos	14.7
		Temperatura	55-- 65	°C	61
3	ENJUAGUE ACONDICIO-	Alcalinidad libre	1 max.	Puntos	0
		Titanio total	10-- 15	ppm	14
4	NAMIENTO.	Titanio efectivo	5 ---10	ppm	7
		pH	8.5--- 9.5		9
5	FOSFATIZADO	Temperatura	48 --- 52	°C	51
		Acidez libre	0.5 -- 1	puntos	0.9
		Acidez total	18 -- 24	puntos	21
		Acelerador	1.5 -- 3	puntos	3.1
		Tamaño de cristal	20 max	micras	
		Peso de metales depositados.	180 -- 250	mg/ft2	
		Contenido de metales. Zn	1300-- 2000	ppm	1690
		Contenido de metales. Ni	400- 800	ppm	790
		Contenido de metales. Mn	300- 600	ppm	590
Contenido de nitrato	NO3 --- 0.051 max	%	0.29		
6	ENJUAGUE	Acidez total	1 max.	puntos	
	SELLADO	Acidez total	4 -- 6	puntos	4.85
7		pH	4 -- 6		4.9
	ENJUAGUE	Conductividad	50 max	microMHOS	
8	CON AGUA DI				

ANEXO II

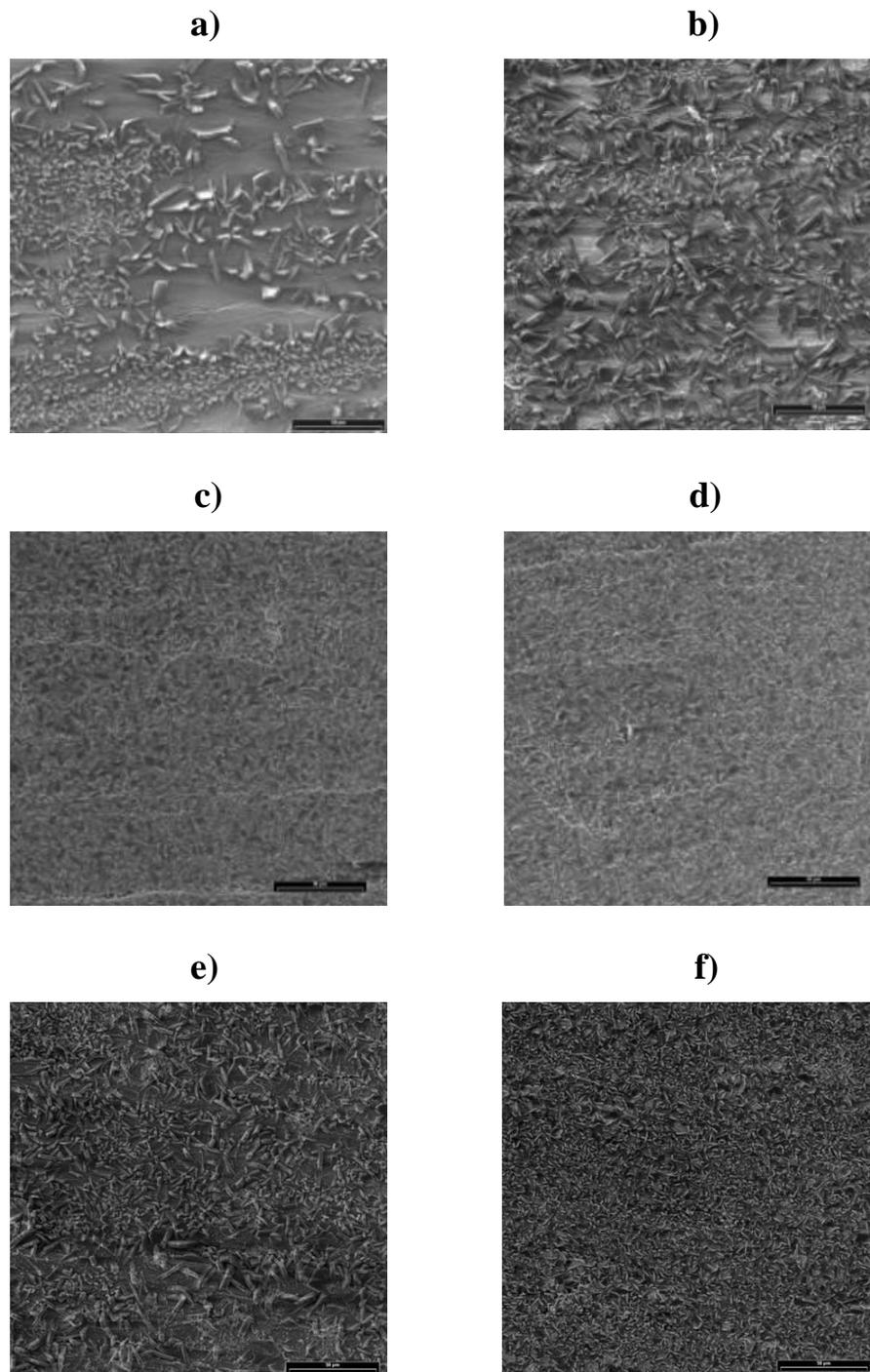


Figura II.1. Micrografía a 500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.41 puntos; b) 0.62 puntos; c) 1.24 puntos; d) 3.30 puntos; e) 5.72 puntos; f) 9.92 puntos.

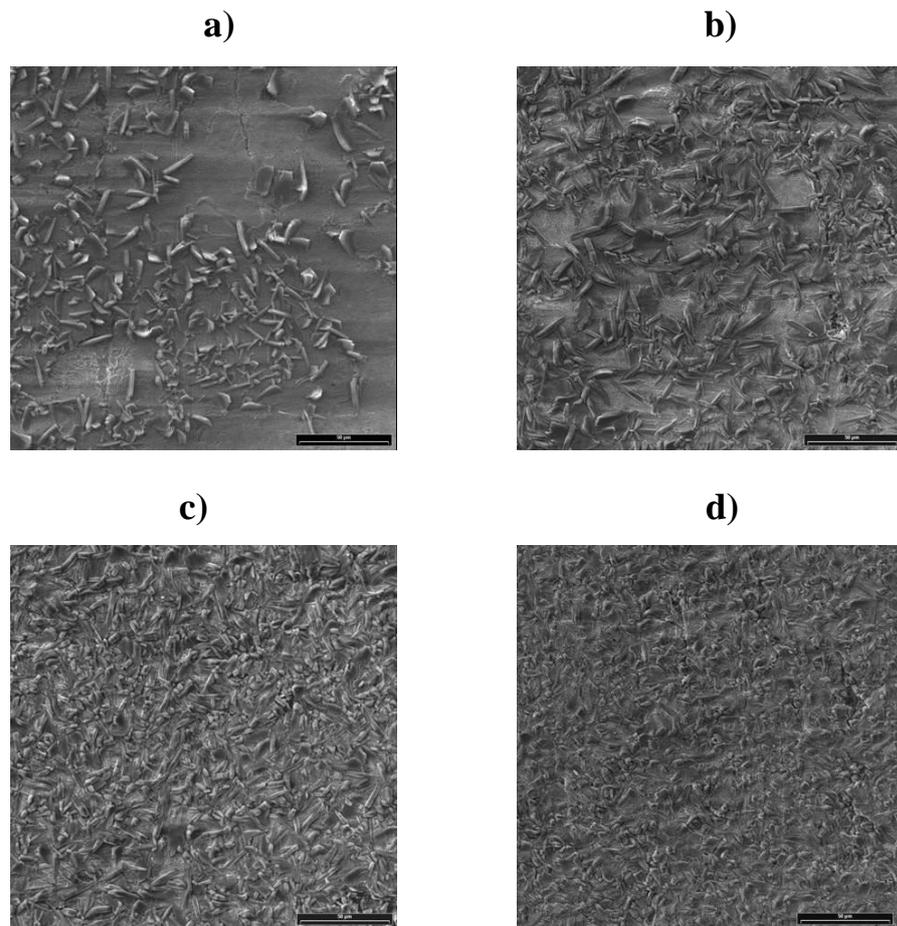
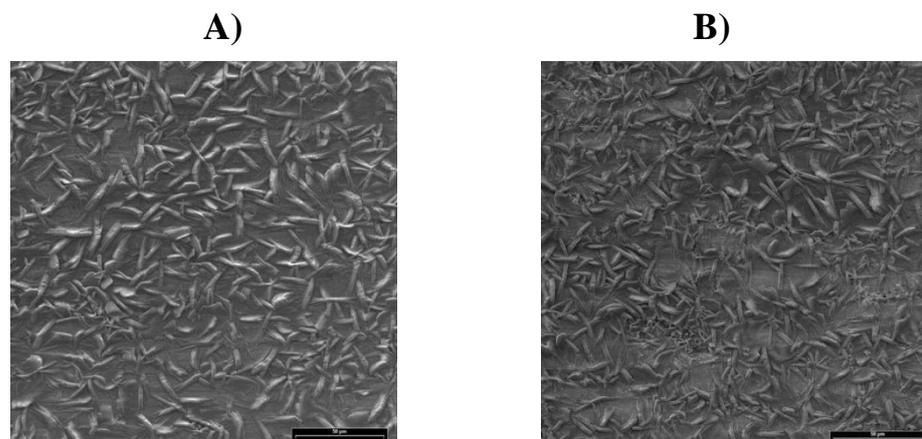


Figura II.2. Micrografía a 500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNII (Oxido de Zn y Ni y Nitrato de Mn) variando la cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: a) 0.5 puntos; b) 1 puntos; c) 1.5 puntos; d) 2 puntos.



C)

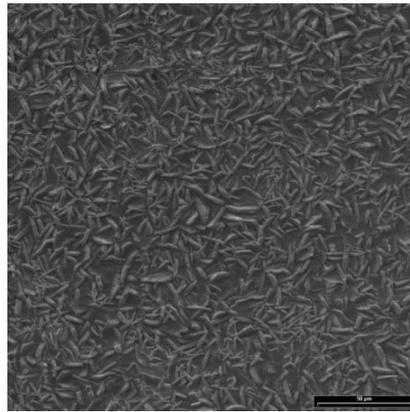


Figura II3. Micrografía a 3500x de las placas de acero chicas (10 x 15) fosfatizadas con el fosfatizante RNIII (Oxido de Zn y Nitratos de Ni y Mn) con una cantidad de acelerador en el tanque de fosfato en: A), B) y C) de 3.1 puntos.