

00522  
8



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

FOSFATADO EN ARMAMENTO

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

PRESENTA

**MARÍA DE LA LUZ GIRÓN ARTEAGA**



**EXÁMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA**

MÉXICO, D.F.

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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.

# PAGINACION DISCONTINUA

## JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	PROF. JUAN GENESCA LLONGUERAS
VOCAL	PROF. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA
SECRETARIO	PROF. CARLOS RODRÍGUEZ RIVERA
1er SUP:	PROF. MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES
2do SUP:	PROF. MIGUEL ANGEL HERNANDEZ GALLEGOS

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DIRECCIÓN GENERAL DE FABRICAS DE LA DEFENSA NACIONAL

**ASESOR. CIRO ELISEO MÁRQUEZ HERRERA**

FIRMA DEL ASESOR

PRESENTA:

**MARÍA DE LA LUZ GIRÓN ARTEAGA**

FIRMA DE LA SUSTENTANTE

## RECONOCIMIENTOS Y DEDICATORIAS

En memoria de:  
Mis PADRES, mi eterno respeto y  
admiración, que descansen en paz.

A mis HIJOS Abraham y Jonatan:  
Por todo el cariño y aliento que me han  
brindado.

A mis HERMANOS Y HERMANAS:  
Porque son parte de mi vida y los quiero  
mucho.

A todos mis FAMILIARES y amigos  
gracias.

Al Ingeniero Químico Metalúrgico,  
CIRO MARQUEZ HERRERA, por el  
apoyo profesional para el desarrollo de  
este trabajo.

A la FACULTAD DE QUÍMICA:  
Por proporcionarme las herramientas  
del conocimiento, y haberme inculcado  
el valor de enfrentarme a diferentes a  
retos en mi carrera.

A las FUERZAS ARMADAS:  
Por darme la oportunidad de desarrollarme  
leal y profesionalmente en todos los  
proyectos realizados para mi país.

A TODOS AQUELLOS QUE  
CREYERON EN MI: para ellos  
mi gratitud.

INTRODUCCIÓN	i
CAPITULO 1	
GENERALIDADES	1
1.1 Antecedentes históricos	1
1.2 Generalidades de la corrosión	3
1.3 El recubrimiento de conversión de fosfato	10
1.3.1 Métodos de aplicación	16
1.3.2 Fosfatación y pintura en frío	17
1.3.3 Mecanismos de formación del fosfato	18
1.3.4 Compuestos encontrados en los recubrimientos de fosfato	24
1.4 Tipos de recubrimiento de fosfato	25
1.4.1 Fosfato de hierro	25
1.4.2 Fosfato de zinc	26
1.4.3 Fosfato de manganeso	27
1.5 Limpiadores ultrasonicos	30
1.6 Operaciones de proceso del fosfato	32
1.6.1 Etapas del proceso	34
1.6.1.1 Limpieza	34
1.6.1.2 Aplicación del recubrimiento de fosfato	36
1.6.1.3 Sello final	36
1.7 Aceleradores	38
1.8 Fosfato de zinc	40
1.9 Fosfato de manganeso	44
1.9.1 Fosfato de manganeso utilizando ultrasonido en la limpieza	45
1.10 Equipo	49
1.10.1 Tanques	49
1.10.2 Tuberías	49
1.10.3 Intercambiadores de calor	50
1.10.4 Bombas	50
1.10.5 Instalación eléctrica	50
1.10.6 Mantenimiento general	51

<b>CAPITULO 2</b>	
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	52
2.1 Resistencia a la corrosión en la niebla salina .....	55
2.2 Peso del recubrimiento de fosfato .....	56
2.3 Resistencia al calor .....	57
2.4 Adherencia del barnizado .....	58
2.5 Resistencia al aceite .....	58
<b>CAPITULO 3</b>	
<b>ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	63
3.1 Figura de resistencia a la corrosión que presentaron las piezas fosfatadas en acero de bajo carbón .....	64
3.2 Figura de resistencia a la corrosión que presentaron las piezas fosfatadas en acero aleado .....	65
3.3 Figura peso de recubrimiento de piezas fosfatadas en acero debajo carbón .....	66
3.4 Figura peso de recubrimiento de piezas fosfatadas en acero aleado .....	67
<b>CAPITULO 4</b>	
<b>CONCLUSIONES</b> .....	69
<b>ANEXOS</b> .....	71
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	87

F

## INTRODUCCIÓN

La degradación de los metales ó corrosión se manifiesta de diferentes formas y en casi todos los sectores de la actividad humana el impacto económico de la corrosión es particularmente importante.

Estudios realizados en numerosos países indican que las pérdidas debidas a la corrosión oscilan entre 3.5 y 5 % del producto bruto nacional.

Se ha demostrado que el 40% de dichas pérdidas se pueden evitar aplicando la actual tecnología en beneficio de la disminución de la corrosión.

En la práctica es casi imposible eliminar la corrosión y la aplicación de la ingeniería en este campo radica más en su control que en su eliminación.

Lo expresado anteriormente motiva al estudio del fosfato de manganeso para contribuir eficazmente a la solución a los problemas provocados por la corrosión.

El desarrollo de este trabajo tiene como finalidad demostrar el uso del fosfato de manganeso por inmersión en piezas fabricadas en aceros bajo carbón y aceros aleados para piezas de armamento, proporcionando a la superficie del material características no metálicas, no conductoras, para la aplicación de un revestimiento protector, y poder actuar bajo las condiciones a las cuales se encuentran sometidos los materiales que forman las piezas de armamento.

El papel de la fosfatación es impedir la progresión de la oxidación. Por esto es importante evaluar las especificaciones técnicas y de calidad que se requieren, en base a las características operativas, y de vida útil en las cuales se encuentran sometidos los aceros utilizados en piezas de armamento.

En este trabajo se decidió adoptar la fosfatación al manganeso, el cual conviene por su estructura, que es lo suficientemente porosa tanto para recibir pintura como aceite, en piezas que están sujetas a movimiento y que no requieren ser pintadas.

En una pieza pintada no fosfatada, la oxidación aparece al cabo de cierto tiempo ya sea por introducir humedad a través de los lugares porosos de la capa de pintura, o bien a través de su uso y desgaste. Para lograr calidad, confiabilidad y seguridad en las piezas de armamento, se controlaron todos y cada uno de los factores que inciden en su fosfatación.

Como parte complementaria al proceso del fosfato al manganeso se utilizó ultrasonido en la etapa de preparación de superficie previa al fosfatado (Decapado y desengrase), obteniéndose ventajas como; limpieza efectiva, mayor peso de recubrimiento, menor consumo de materia prima, reducción en los tiempos de proceso y reducción en la generación de residuos tóxicos en las aguas residuales.

Finalmente se demuestra que el uso del fosfato de manganeso, retrasa el proceso natural de que los metales vuelven a su condición primitiva y que con ello al deterioro del mismo, produciendo corrosión.

---

**CAPITULO 1**  
**GENERALIDADES****1.1 ANTECEDENTES HISTÓRICOS.**

"Históricamente la aplicación del recubrimiento de fosfato tiene orígenes legendarios, se sabe de artículos de hierro fosfatado para protegerse de la oxidación y que este proceso fue conocido por los romanos en el siglo III antes de Cristo" (1).

Posteriormente, en 1889, se observó que el óxido presente en las partes metálicas de los corsets de las damas se retrasaba a través de realizar a estos artículos un tratamiento basado en ácido fosfórico.(1)

La primera aplicación comercial del recubrimiento lo consiguió Thomas W. Closett, a quien se le denomina el precursor del fosfato creando la patente en 1906 en Inglaterra. Colsett trató al hierro y parte de acero en una solución de ácido fosfórico y sulfato ferroso en proporciones determinadas, posteriormente sustituyendo el sulfato de hierro por el sulfato de zinc, más tarde en 1918 la compañía Parker mejoró el recubrimiento, con el uso de una solución a partir de fosfato de manganeso primario, el cual se conoció como Parkerizado adicionando dióxido de manganeso. Los tiempos para la aplicación de este recubrimiento eran muy largos, tardaban aproximadamente de tres a cuatro horas (1).

El recubrimiento Colsett o Colsetizado, fue utilizado en forma amplia en Inglaterra para partes de bicicletas y otros artículos pequeños, mientras que el recubrimiento original de Parkerizado fue aplicado para industrias cuyas necesidades de respuesta de aplicación de acabados contra la oxidación eran rápidas, sin embargo este recubrimiento fue mejorado en 1926 con la adición de fosfato dihidrogenado de manganeso, siendo posible una reducción en el tiempo de aplicación.(1)

En 1933 el recubrimiento de fosfato tuvo una gran importancia en el ámbito industrial, ya que en Estados Unidos su aplicación fue orientada en partes de automóviles, por la misma época el proceso Parker se aplicó en países como Inglaterra y Francia.(2)

En Alemania se sabe de la aplicación de este recubrimiento, se adaptó más tarde en forma lenta, aunque los procesos tradicionales basado en fosfato de hierro y de zinc los utilizaban desde la primera guerra mundial por Schneding en Colonia, este país continuó trabajando en forma más profunda sobre el fosfato, desarrollado justamente antes de la segunda guerra mundial, el uso de los recubrimientos pesados como películas de barrera contra la oxidación, así mismo en la aplicación de lubricantes, sobre esta película en el proceso de estirado en frío, más tarde este mismo país y después de la segunda guerra mundial continuo desarrollando la utilización de recubrimientos muy delgados, los cuales proporcionaban mejores características de adherencia en la aplicación de pinturas, lográndose valores de peso de 5 grs/m<sup>2</sup> (2).

Técnicamente al paso del tiempo los recubrimientos de fosfato fueron mejorando en cuanto a la calidad, a partir de la adición de agentes

activadores, incorporándosele agentes oxidantes como: peróxido de hidrógeno, nitratos, cloratos o nitritos, lo cual permitió un alcance notable sobre todo en los tiempos de aplicación, disminuyendo de una hora hasta cinco a quince minutos, permitiendo iniciar procesos aplicados por aspersión y de producciones en línea por inmersión (1),(2).

El uso frecuente de los recubrimientos de fosfato como base para pintura, fue conocido por el nombre "Bonderzing", Bonderizado resultante de la raíz de la palabra inglesa "bonder", que significa enlace, indicando la ventaja que presenta el uso del fosfato como medio de enlace entre el sustrato y la pintura adoptándose "bonder" como palabra común en el lenguaje del área de los acabados de fosfato (1).

### **1.2 Generalidades de la corrosión**

Se entiende por corrosión la interacción de un metal con el medio que lo rodea produciendo un consiguiente deterioro en su propiedades tanto físicas como químicas. Estudios realizados en numerosos países indican que la pérdidas debidas a la corrosión en cada país oscilan entre 3.5 y 5% del producto interno bruto nacional (18).

La característica fundamental de este fenómeno es que solo ocurre en presencia de un electrolito, ocasionando regiones plenamente identificadas llamadas anódicas y catódicas; una reacción de oxidación es una reacción anódica en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión y consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal). Aunque la corrosión es un método natural de reciclado o bien de

retomar un metal a su forma más baja de energía, este es un insidioso enemigo el cual destruye carros, edificios, puentes, maquinaria, equipos, etcétera (3).

Este fenómeno puede ser a menudo "predecible", como la corrosión uniforme en los barcos, tanques o bien; puede ser "no predecible" y catastrófica como en la forma en que se presenta la corrosión por esfuerzos o fragilizado por hidrógeno; en numerosas estructuras las cuales son críticas como por ejemplo en las válvulas de presión en el aeroespacio y también en las industrias de procesos químicos. La corrosión obedece a las leyes conocidas de la electroquímica y termodinámica.

Muchas de las variables que influyen en el comportamiento de un metal y su medio ambiente, puede resultar en corrosión acelerada, provocando falla en algún caso.

El aire atmosférico, es el más común de los ambientes en soluciones acuosas, este incluye, aguas naturales, humedad atmosférica y lluvia,

Son la mayor parte de los medios ambientes los que están frecuentemente asociados con la corrosión (4). Debido a que la conductividad iónica del medio ambiente genera la corrosión por reacciones electroquímicas y es fuertemente afectada por tales factores como: potencial de electrodo y la acidez y salinos de la solución.

La composición y la integridad física de un material sólido se alteran en un medio ambiente corrosivo. En la corrosión, el material es disuelto por un líquido corrosivo. En la corrosión electroquímica, los átomos metálicos son

eliminados del material sólido debido a que se origina un circuito eléctrico. Los metales y ciertos cerámicos reaccionan con un medio ambiente gaseoso, normalmente a temperaturas elevadas, y el material puede ser destruido por la formación de óxidos u otros compuestos. Los polímeros experimentan un entrelazamiento o degradación cuando se exponen al oxígeno a temperaturas altas. Los materiales metálicos pueden también modificarse cuando se exponen a la radiación e incluso a las bacterias. Finalmente una gran diversidad de mecanismos de desgaste y de corrosión altera la forma de los materiales metálicos. Se gastan enormes sumas de dinero cada año para reparar los daños ocasionados por la corrosión (4).

La corrosión de un metal es un proceso químico o electroquímico, en el cual los átomos de la superficie de un metal sólido reaccionan como una sustancia en contacto con la superficie expuesta, el medio de corrosión es generalmente un líquido pero puede ser gas o sólido. Es pues considerado como el desgaste superficial que se presenta cuando los metales son expuestos a un medio reactivo. En un metal es comúnmente identificada por su apariencia (5).

Todos los metales, bronce, latones, la mayoría de los aceros, inoxidable, fierros, zinc y aluminio puro se corroe lentamente en el medio ambiente en condiciones de servicio; a menos que estén protegidos de la corrosión.

En el acero se presenta un interés particular porque a la corrosión se le atribuyen pérdidas anuales estimadas de 8 billones de dólares en los E.U.A. (6).

Los compuestos químicos que se forman como productos de corrosión pueden ser óxidos o sales; la naturaleza de estos productos presentan siempre una influencia considerable en el curso de la reacción, y además determinan si una protección suplementaria es o no requerida.

Debido a esto, surge la necesidad de recurrir a los métodos de protección tales como protección anódica, catódica, recubrimientos orgánicos, recubrimientos inorgánicos, etcétera.

Es importante observar que los mecanismos de corrosión involucran una relación con la estructura atómica de los metales y aleaciones.

#### **Heterogeneidades asociadas a un metal**

A continuación se mencionan algunas heterogeneidades asociadas a un metal (3), (7):

##### **a) heterogeneidades atómicas:**

Defectos puntuales en capa superficial.

(vacancias, átomos absorbidos etcétera).

Sitios en orillas o capas parcialmente completas.

Átomos desordenados en los puntos de salida de dislocaciones en la superficie del metal.

##### **b) Heterogeneidades microscópicas:**

Bordes de grano.

Discontinuidad en la superficie metálica.

(Orillas recortadas, ralladuras, discontinuidad de películas de óxidos u otras películas químicas o en capas metálicas o no metálicas aplicadas).

Pares bimetalicos de metales no similares.

Factores geométricos.

(diseños generales, grietas, contacto con materiales no – metálicos, etcétera).

Además de los puntos mencionados anteriormente, debemos recordar que la composición, el estado físico y las condiciones de la superficie del metal, así como los componentes químicos del medio circulante (sus fases y concentración) determinan la naturaleza de la reacción de la corrosión. Otras variables importantes que determinan los procesos de corrosión son la temperatura, el movimiento del medio en contacto con la superficie y la naturaleza de los productos de corrosión.

La corrosión puede ser definida como el deterioro no deseable de un metal o aleación. O en su forma más simple como lo define la ciencia de corrosión; es la reacción de un sólido con su medio ambiente (3), (7).

Por lo tanto la corrosión se considera como una reacción química heterogénea, la cual ocurre en las interfaces metal – medio y que involucra al metal mismo como uno de lo reactantes. Así la corrosión puede ser expresada, como una reacción simple:



Donde **A** es el reactivo metálico y **B** el reactivo no metálico, y **C** y **D** los productos de la reacción. El reactante no metálico, es frecuentemente referido al medio, aunque podrá observarse que en un medio complejo el

constituyente de mayor proporción podría jugar un papel secundario en la reacción. Así en la corrosión atmosférica del acero, aunque el nitrógeno constituye aproximadamente el 78 % de la atmósfera, su efecto comparado con el de la mezcla ( oxígeno, dióxido de azufre, partículas sólidas etcétera) puede ser ignorado

Uno de los productos de la reacción, digamos C, es una forma oxidada del metal y D será una forma reducida del no - metal; en esta forma simple la reacción ( 1) se convierte en:



Consideramos a C como el producto de corrosión global, aunque el término D podría igualmente aplicarse.

Ejemplo:



Donde el producto de corrosión puede ser considerado como ambas formas, o sea, como una forma oxidada del metal o como la forma reducida del no-metal. Las reacciones de este tipo que no involucran agua o soluciones acuosas son conocidas como reacciones de corrosión seca.

La correspondiente reacción en solución acuosa es referida como una reacción de corrosión húmeda y la reacción global se puede representar así:



Por lo tanto, en todas las reacciones de corrosión uno (o más) de los productos de reacción serán una forma oxidada del metal; cationes acuosos por ejemplo:  $Fe^{2+}(Aq)$ ,  $Fe^{3+}(Aq)$ , aniones acuosos por ejemplo:  $HFeO_2-(Aq)$ ,  $FeO_2-(Aq)$ , o compuestos sólidos por ejemplo:  $Fe(OH)_2$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe(OH)_2 \cdot Fe_3O_4$ ,  $Fe_3O_4 \cdot H_2O$ ,  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ , mientras el otro producto de reacción (o productos) será la forma reducida del no-metal (5), (7).

La corrosión puede ser considerada, por lo tanto, como una reacción redox heterogénea en una interfase metal – no-metal en la cual el metal es oxidado y el no-metal es reducido (6).

Algunos ejemplos del comportamiento de metales reactivos y no reactivos en soluciones químicas simples, sirven para ilustrar el hecho de que la corrosión es dependiente de la naturaleza del medio.

El hierro se corroe extremadamente rápido en agua oxigenada, pero muy lentamente si todo el oxígeno es removido; sin embargo, el oxígeno es conducido rápida y simultáneamente a todas las partes de la superficie metálica, la velocidad llega a ser muy lenta, a causa de la formación de una película protectora de oxígeno.

El plomo se disuelve rápidamente en ácido nítrico, más lentamente en ácido clorhídrico y muy lentamente en ácido sulfúrico.

El cobre es relativamente resistente al ácido sulfúrico diluido pero se corroerá si el oxígeno o agentes oxidantes se encuentran presentes en el

ácido, mientras que los aceros inoxidable austeníticos son estables en este ácido siempre y cuando el oxígeno o algún otro elemento oxidante se encuentre presente.

Estos ejemplos muestran que el comportamiento de la corrosión no puede estar disociado de las condiciones del medio que prevalecen, las cuales determinarán la rapidez y forma del proceso de corrosión (6).

Se clasifica también de acuerdo a la apariencia del metal corroído, dentro de las más comunes podemos citar: corrosión uniforme, donde la corrosión química o electroquímica actúa uniformemente sobre toda la superficie del metal; corrosión galvánica, ocurre cuando metales diferentes se encuentran en contacto ambos metales poseen potenciales eléctricos diferentes lo cual favorece la aparición de un metal como ánodo y otro como cátodo; corrosión por picadura, se producen hoyos o agujeros por agentes químicos; corrosión intergranular, es la que se encuentra localizada en los límites de grano originando pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de grano; corrosión por esfuerzo, se refiere a las tensiones internas luego de una deformación en frío (4), (7).

### **1.3 El recubrimiento de conversión de fosfato**

Los recubrimientos de conversión de fosfato están formulados para producir recubrimientos no - metálicos absorbentes de aceite, pintura y sellos inorgánicos sobre superficies de acero, zinc, cadmio y aluminio.

Estos recubrimientos resistentes a la corrosión consisten principalmente en fosfatos de hierro, manganeso, zinc, y reducen el desgaste en piezas móviles (2), (8).

Las propiedades de este recubrimiento; su comportamiento, aplicaciones específicas, su composición, su modo de crecimiento, sobre el sustrato del metal, las características físicas, como el espesor, densidad, área del poro, rugosidad, dureza, aislamiento eléctrico, su reactividad química, la estructura del recubrimiento sobre los metales ha sido extensamente estudiado en años recientes, especialmente por Neuhaus y Gebhardt, los datos de su trabajo sobre los procesos de recubrimiento y sustratos, han ayudado a obtener resultados más satisfactorios (8).

Existen diferentes tipos de fosfato como son; el de manganeso, el de hierro o el de zinc. Su finalidad se resume en retardar la corrosión, cubre ralladuras ligeras producidas por las operaciones de maquinado, aumenta la lubricación de las superficies tratadas, debido a que el recubrimiento adsorbe aceite, permitiendo un frenado rápido de piezas móviles, evitando el contacto de las superficies de metal con metal (8).

Los recubrimientos se utilizan para aislar las regiones del cátodo y el ánodo. Los recubrimientos temporales, como la grasa o el aceite, proporcionan cierta protección, sin embargo estos se eliminan fácilmente. Los recubrimientos orgánicos, como la pintura, o los recubrimientos cerámicos como el esmalte o el vidrio, proporcionan una mayor protección, pero existe una zona donde se interrumpe el recubrimiento, se expone un pequeño lugar anódico que experimenta una corrosión rápida y localizada.

Los recubrimientos metálicos incluyen al acero galvanizado (con depósito de zinc) y/o la deposición de estaño. Cuando un recubrimiento presenta ralladuras exponiendo el acero subyacente, los dos recubrimientos se comportan de modo diferente. El zinc continúa siendo efectivo puesto

que es anódico respecto del acero. Ya que el área del cátodo de acero expuesto es pequeña, el recubrimiento de zinc se corroe lentamente y el acero permanece protegido. Sin embargo, el acero es anódico respecto al estaño, de modo que se crea un pequeño ánodo de acero cuando se raya el recubrimiento de estaño. Se presenta entonces una rápida corrosión del acero. Los materiales compuestos, como el Alclad, se utilizan para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones bifásicas del aluminio de alta resistencia.

Los recubrimientos de conversión química se producen por una reacción química con la superficie. Los líquidos como las soluciones de ortofosfato ácido de zinc forman una capa adherente de fosfato sobre la superficie del metal. Sin embargo, la capa de fosfato es más bien porosa y suele utilizarse para mejorar la adherencia de la pintura. Las capas de óxido no conductor, no poroso, adherente y estable se forman sobre la superficie de aluminio, del cromo y el acero inoxidable. Estos óxidos excluyen al electrolito y evitan la formación de celdas galvánicas (1), (8).

La fosfatación no está basada en la formación de un depósito de materia sino sobre la transformación de una superficie metálica por ataque químico formando una capa "antióxido"(11).

El recubrimiento de fosfato es un tratamiento que se le aplica básicamente al hierro y acero, a base de una solución diluida de ácido fosfórico y otros compuestos como son sales de fosfato de hierro, manganeso ó zinc, fosfatos de álcalis y tierras raras alcalinas además de una gran variedad de aceleradores, con los cuales la superficie del metal

reacciona químicamente y se convierte en una capa protectora de fosfato cristalino insoluble y de propiedades no conductoras.

La capa fosfatada presenta una estructura porosa con un poder de adsorción notable a los aceites y pinturas.

El peso, la estructura cristalina y la penetración del recubrimiento, del metal base, puede ser controlada por varios factores, por ejemplo, el método de limpieza previo al tratamiento, la modificación de la composición química de la solución de fosfato, etcétera (8).

En la fotografía No.1 se muestra un recubrimiento de fosfato de zinc en un MBE a 180 X, en el cual se observa la estructura microcristalina.



**FOTOGRAFÍA (1) RECUBRIMIENTO DE FOSFATO OBSERVADO EN MBE A 180X, MOSTRANDO MICROCRISTALES**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Industrialmente existen tres principales tipos de recubrimiento de fosfato de uso general, los cuales son: de zinc, hierro y manganeso (8).

Los recubrimientos pueden tener un amplio rango de espesor que va de 0.1 a 2 micras, pero el parámetro apropiado para medir el recubrimiento de fosfato es el peso, el cual es expresado en mg/m<sup>2</sup> del área recubierta.

El recubrimiento de fosfato es utilizado en la manufactura de productos metálicos básicamente por las siguientes razones:

precondiciona la superficie del metal para recibir y retener pintura  
protege de la corrosión.

prepara la superficie para enlazarse con recubrimientos plásticos.

precondiciona la superficie para las operaciones de conformado del metal.

mejora la resistencia a la corrosión proporcionando una buena base para la aplicación de ceras y aceites.

El recubrimiento de fosfato es el tratamiento aplicado a superficies metálicas de aleaciones base fierro, zinc, aluminio, cadmio, plomo y magnesio, proporcionando un recubrimiento basándose en cristales de fosfatos metálicos individuales, los cuales se encuentran fuertemente adheridos. Este recubrimiento ya formado sobre la superficie del metal base, se observa afectado desde su apariencia, dureza superficial y propiedades eléctricas, además de brindar cierta resistencia a la corrosión (8).

Este recubrimiento no es lo suficientemente protector como para ser utilizado en atmósferas corrosivas. Sin embargo posee buenas

características de adsorción y proporciona una excelente base para la impregnación de aceites, lacas, acabados de plástico y pinturas.

Las capas o recubrimientos de fosfato consisten de cristales de varias formas tamaños y orientaciones, las longitudes de los cristales individuales para el caso de los recubrimientos muy delgados alcanzan a medir hasta una micra de longitud, para capas de espesor más grueso miden de 80 a 100 micras. La rugosidad de los recubrimientos depende del metal base, de su pretratamiento, de la composición química de los baños y de las condiciones de operación del tratamiento (2), (8).

El fenómeno que se lleva a cabo en la formación de cualquier recubrimiento de fosfato es la precipitación de un metal bivalente (estos se encuentran contenidos dentro de la composición del baño), y iones  $(PO_4)^{3-}$  sobre la superficie del metal. Las sales de metales bivalentes son solubles en soluciones ácidas e insolubles en soluciones básicas o neutras. Los baños de fosfato se acidifican suficientemente para tener los iones en solución. Cuando el metal a fosfatar es expuesto a la solución el ácido ataca su superficie realizándolo a través de ácido fosfórico libre iniciándose el mecanismo de recubrimiento (6).

### **1.3.1 Métodos de aplicación**

Existen básicamente dos métodos de aplicación industrial del recubrimiento: el método por aspersión y el de inmersión. Hay un tercer método, este es aplicado en frío se aplica más, en forma artesanal.

El método de aplicación esta determinado por el tamaño y forma de la pieza a ser recubierta, para los artículos pequeños por ejemplo: tornillos, pernos, éstos son recubiertos por medio de barriles giratorios o sistemas de inmersión, mientras que artículos de fabricación grande, tales como cilindros industriales de secado, los cuales son difíciles de sumergir, por ende se fosfatizan usando aspersión (8).

### **1.3.2 Fosfatación y aplicación de pintura en frío**

Este es un proceso que se aplica básicamente a piezas de armamento ejemplo, una arma cuya pintura negra ha sufrido alteraciones, tales como desgaste o desprendimiento, se debe reparar. El arma que no puede ser enviada a los lugares de mantenimiento, se repara en el terreno.

La fosfatación y pintura en frío permiten reparar el despegamiento de las pinturas sin necesitar equipos importantes y costosos ( x).

La aplicación es sencilla y permite una buena base de adherencia para la nueva pintura. La pintura aplicada es muy dura, no cuesta mucho y presenta una protección contra la corrosión (36 horas de resistencia a la niebla salina A.S.T.M. 117). La aplicación se puede ver en el anexo III.

La duración de los productos está limitada y necesita una aplicación inmediata. Hay una leve diferencia de brillo entre la pintura en frío y la aplicada con una pistola pulverizadora en los talleres.

Este procedimiento es utilizado industrialmente en numerosos sectores: como el automotriz, equipos eléctricos e hidráulicos, material agrícola, calentadores de agua depósitos, etc.

Además la fosfatación en frío obedece a las exigencias de las especificaciones; Inglesa BS 3189 clase B y también a la federal Estadounidense TT- C – 490 TIPO 11 y a la Mil – C – 490 grado 3 (12).

### 1.3.2 Mecanismo de formación de fosfato

Todos los procesos de recubrimiento de conversión de fosfato se basan en soluciones diluidas de ácido fosfórico con fosfatos primarios de hierro, manganeso y zinc, ya sea en forma separada o en combinación. El ácido fosfórico libre, en estas soluciones reacciona con la superficie del hierro (de la pieza) efectuándose, de la siguiente manera.



Se produce un fosfato de hierro primario soluble, liberando a la vez hidrógeno. El agotamiento local de ácido fosfórico se lleva a cabo en la interfase metal/solución, debido a que los fosfatos primarios de hierro, manganeso y zinc, se disocian rápidamente en soluciones acuosas llevándose, a cabo las siguientes reacciones:



La neutralización del ácido fosfórico liberado por la reacción No 1, altera la posición de equilibrio de las ecuaciones II, III y IV hacia la derecha y por lo tanto conduce hacia la deposición del fosfato secundario ligeramente soluble y de los fosfatos terciarios insolubles sobre la superficie del metal.

Debido a que la reacción No. 1 se lleva a cabo aún sin la solución de fosfato, contiene los fosfatos de zinc o manganeso, ya sea con poco hierro disuelto o sin este, y como se verá posteriormente, que el tratamiento de fosfato simple o sin aceleradores, producirá recubrimientos que siempre contendrán fosfato de hierro derivado de las partes de acero que están siendo procesadas.

Después de un uso prolongado, un baño de fosfato de manganeso comúnmente contendrá más hierro en solución que manganeso y produce recubrimientos con contenido de hierro de 2 a 4 veces más que el contenido de manganeso.

La reacción entre el contenido de ácido fosfórico libre y el contenido total de fosfato en un baño de proceso, ya sea de hierro, manganeso o zinc, es muy importante y se conocen generalmente como relación de ácido.

En exceso de ácido libre retardará la disolución de los fosfatos primarios y secundarios retardando la deposición del fosfato terciario, esto representa algunas veces pérdida excesiva del metal y el recubrimiento es "flojo" y en forma de polvo. Cuando el contenido de ácido libre es muy bajo se lleva a cabo la disolución de los fosfatos (ecuaciones II, III y IV) en la

solución y en la interfase *metal/solución* dando como resultado la precipitación de los fosfatos insolubles en la forma de lodo (10).

Las soluciones de fosfato de zinc, tienden a producir recubrimientos más rápidamente, que las de fosfato de hierro o manganeso, y la disociación del fosfato de zinc primario se lleva a cabo rápidamente de acuerdo a la reacción (II y III), o directamente hasta fosfato de zinc terciario, reacción No. IV aún así, (en un tiempo de proceso de 30 minutos estando la solución en ebullición (2), (8).

Otro factor en la iniciación de la reacción del recubrimiento de fosfato, es la presencia de fosfato terciario en la solución de proceso ya sea con suspensión coloidal o como partículas finas (2).

Estos efectos se presentan mas en las soluciones de fosfato de zinc, las cuales producen buenos recubrimientos, solo cuando está turbia esto es debido a que las partículas de fosfato de zinc terciario, se encuentra en gran cantidad en las soluciones de proceso y actúan como agentes nucleadores para el crecimiento de muchos cristales pequeños sobre la superficie del metal dando lugar a la formación de recubrimientos de apariencia más suave (2), (8).

De manera similar, el lodo de fosfato de hierro formado durante el proceso de fosfato con una solución de fosfato de zinc, puede jugar una parte muy importante en la formación del recubrimiento. La solubilidad del fosfato de hierro es mayor a temperatura ambiente que a temperaturas elevadas, y se incrementa con la presencia de catalizadores basándose en nitratos, para permitir la saturación a todas las temperaturas, es deseable

que siempre se retenga una cantidad de lodos en el baño de proceso. Los recubrimientos con buena resistencia a la corrosión se producen, cuando la temperatura del baño se aumenta causando una supersaturación del fosfato férrico (2), (8).

Con baños de *zinc\*/ hierro /fosfato/nitrato* el contenido de hierro proviene predominantemente de la solución de proceso y muy poco de la superficie metálica que está siendo tratada (8).

La disolución del hierro mostrada en la ecuación (1) se lleva a cabo en las zonas anódicas del acero que esta procesando, mientras que la descarga de los iones hidrógeno se desarrolla la forma simultanea con la disociación y deposición de fosfato metálico en las zonas catódicas. De esta manera los factores que favorecen el proceso catódico acelera la formación del recubrimiento y de manera los factores que favorecen la disolución del hierro retardan la reacción de formación de recubrimiento.

El tratamiento catódico en una solución de fosfato ejerce una acción aceleradora tan pronto como la reacción se ejerce sobre todas las áreas catódicas, estas se ven ayudadas y la formación de una capa de fosfato se lleva a cabo rápidamente. De manera inversa un tratamiento anódico favorece solo a la disolución del hierro en las zonas anodicas deteniendo la formación del recubrimiento del fosfato. Un agente oxidante actúa como catalizador debido a la despolarización de las zonas catódicas aumentando la densidad de corrientes locales de manera que tiene lugar una pasivación anódica rápida del hierro activo en los poros del material (2), (5).

Esta inactivación de las zonas anódicas favorece al desarrollo del proceso catódico.

Los agentes reductores tienen un efecto despolarizante catódico convirtiendo las regiones anódicas en catódicas incrementando la reacción de áreas catódicas anódicas.

Los compuestos orgánicos nitrogenados tales como toluidina, quinoleína, anilina etcétera, actúan como inhibidores de la reacción anódica entre el metal y el ácido y por lo tanto favorece la reacción catódica acelerando el proceso de fosfatado.

El recubrimiento de fosfato más simple que se forma de la solución que contenía solo fosfato ferroso y ácido fosfórico consiste de cristales gris - oscuros y negros de fosfato de hierro terciario,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , y fosfato ferroso secundario,  $\text{FeHPO}_4$ , con una pequeña proporción de fosfato férrico terciario  $\text{FePO}_4$ . Los fosfatos formados a partir de soluciones de manganeso consisten en fosfatos de manganeso terciario, y aquellas formadas a partir de soluciones de fosfato de zinc consisten de fosfato terciario de zinc. Tanto con recubrimientos tipo zinc y manganeso, los fosfatos secundarios y terciarios de hierros insolubles, derivados del hierro presentes en el baño, pueden estar presentes en solución sólida. El hierro de la superficie que se está tratando, puede estar presente también en el recubrimiento, particularmente en la interfase metal / fosfato. El contenido de  $\text{PO}_4(3-)$  en el recubrimiento varía entre 33 y 50%, mientras que el valor teórico del mismo compuesto es menor, a 41% en  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y mucho mayor, 63% en  $\text{FePO}_4$ .

Se ha sugerido que los recubrimientos de fosfato de zinc tienen la siguiente composición  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Zn(OH)_2$ , sin embargo de estudios con difracción de rayos X, se ha encontrado una buena correlación con  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  y los recubrimientos de fosfato de zinc sobre acero (8). El  $Zn_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , aparece en forma de cristales, alfa – hopetita (placas rómbicas), beta – hopetita (cristales rómbicos), y p – hopetita (cristales triclinicos), sus puntos de transición son 105, 140 y 163 °C respectivamente.

La composición de un recubrimiento de fosfato depende, tanto de la composición química de la superficie del metal base como de la composición del baño fosfatante, por ejemplo la composición superficial típica de un acero fosfatado en un baño de fosfato de zinc por inmersión estará compuesta de  $Zn_3(PO_4)_3 \cdot 4H_2O$  llamada esta composición hopeita  $Zn_2(FePO_4)_2 \cdot 4H_2O$  contendrá fosfopilita.

Existe una proporción relativa presente de fosfolita, para un recubrimiento de fosfato se llama P- radio y está dada por la siguiente reacción:

$$P \text{ radio} = \frac{\% \text{fosfopilita}}{\% \text{de fosfopilita} + \% \text{de Hopeita}}$$

El hierro es necesario en la formación del recubrimiento para formar la fosfolita.

Igualmente cuando no existe el zinc en el baño fosfatante el recubrimiento no formará fosfopilita sobre la superficie de un acero (2), (8).

**1.3.4 Compuestos encontrados en los recubrimientos de fosfato**

En la siguiente tabla (1) se indica los diferentes compuestos que se han encontrado en los recubrimientos por conversión de fosfato.

Los nombres de estos compuestos no tienen que ver con los nombres mineralógicos ya conocidos(2), (9).

Tabla: 1 Compuestos de fosfatos encontrados en los recubrimientos por conversión:

Nombre del compuesto	Fórmula química
Vivianita	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hurealita de hierro (a)	$\text{Fe}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Strengita	$\text{FePO}_4$
Hopeita	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fosfopilita(a)	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Scholzita	$\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfonicoilita (b)	$\text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fosfomangalita(a)	$\text{Zn}_3\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Hurealita - manganeso (a)	$\text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

- (a) La Fosfopilita es  $(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- (b) La Hurealita es de  $(\text{Mn}, \text{Fe}_5) \text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Se observó que los recubrimientos de fosfato de zinc calentados en ausencia de aire, pierden su resistencia a la corrosión entre los 200 y 218

°C. A estas temperaturas, entre 75 y 80% del agua de hidratación se pierde y se supone que da como resultado en una disminución del volumen del recubrimiento lo cual causa huecos y por lo tanto disminuye su resistencia a la corrosión.

Típicamente existen tres principales tipos de recubrimientos de fosfato de uso general, los cuales son de zinc, hierro y manganeso,

Recientemente se ha trabajado con el de plomo, el cual es operado a temperatura ambiente (2).

#### **1.4 Tipos de recubrimientos de fosfato**

En orden de incremento de peso (mg/dm<sup>2</sup>), los siguientes tipos de recubrimientos son los aplicados generalmente en la industria.

Fosfato de hierro

Fosfato de zinc.

Fosfato de manganeso

##### **1.4.1 El fosfato de hierro**

Fué el primer recubrimiento empleado comercialmente, su principal aplicación es actuar como base para pintura en aceros, piezas galvanizadas y en superficies de aluminio, debido a su excelente adherencia sobre el metal base.

Este recubrimiento con respecto al fosfato de zinc, ofrece mejor resistencia al rayado y rompimiento de la pintura por impacto o flexión, también proporciona buena resistencia a la corrosión.

Se aplica generalmente por aspersión, aunque también se puede aplicar por inmersión. Depósitos de calidad de este tipo, se han obtenido cuando se trabajan por aspersión, o por inmersión con temperaturas que van de 25 a 65 °C (80 a 150°F) (11).

Las características más importantes del fosfato de hierro son:

- Presenta una estructura delgada.
- Peso del recubrimiento de 20 a 80 mg/m<sup>2</sup> aplicado por inmersión.
- Excelente superficie para la adherencia de pintura.
- Color del recubrimiento, gris oscuro.
- Bajos requerimientos de temperatura.
- Bajo costo en equipo.
- Bajo costo en materia prima.
- Es fácil su control!

#### **1.4.2 Fosfato de zinc**

El fosfato de zinc maneja un amplio rango en peso de recubrimiento, controla desde películas delgadas microcristalinas, hasta macrocristalinas muy pesadas, el color varía desde gris claro a gris oscuro y al parecer este depende del contenido de hierro y carbón presente en un acero, así como de los iones metálicos contenidos en el baño fosfatante (11).

Este recubrimiento es posible aplicarse por aspersión o por inmersión o ambos en combinación (2), (11).

Los parámetros más importantes son los siguientes:

- Es relativamente pesado, con una estructura cristalina definida.
- Peso de recubrimiento de 10 a 100 mg/m<sup>2</sup>, aplicado por aspersión y de 150 a 4 000 mg/m<sup>2</sup>, por inmersión.
- Excelente superficie para la adherencia de pintura.
- La solución tiene mejor tiempo de vida comparando con el fosfato de hierro.
- Actúa como enlace de unión para lubricantes y compuestos para prevenir la oxidación.

La aplicación de este tipo de recubrimiento persigue varios propósitos dentro de los más importante son, la durabilidad de recubrimiento orgánico, buena adherencia hacia la superficie, el aumentar la resistencia a la humedad y retardar la presencia de corrosión que pudiese ocurrir (2), (11).

#### **1.4.3 Fosfato de manganeso**

Este tipo de recubrimiento es generalmente pesado y grueso, se caracteriza en poseer cualidades de lubricación, es decir su estructura permite adsorber aceites de variadas viscosidades.

Su color es negro y debido a la aplicación de aceite sobre la capa fosfatada éste lo intensifica, observándose negro en apariencia.

Normalmente se aplica por inmersión, utilizando tiempos que varían desde 5 hasta 30 minutos, según sean los requerimientos, hasta encontrar el espesor ideal.

Este recubrimiento requiere de altas temperaturas normalmente de 85 a 95 °C (2), (11).

Las características más importantes de este recubrimiento son:

- Estructura más pesada, gruesa y porosa, con respecto a los otros fosfatos.
- El peso del recubrimiento varía de 500 a 4 000 mg/m<sup>2</sup> (5.4 a 32.3mg/m<sup>2</sup>) por inmersión.
- Retiene un gran volumen de lubricante o aceite anticorrosivo.
- La solución presenta buen tiempo de vida, aunque produce una gran cantidad de lodos pesados.
- Temperatura de aplicación de 85 a 95 °C.
- Color del recubrimiento, gris oscuro a negro.

En la Tabla II se indican las aplicaciones más comunes empleando este tipo de recubrimiento, además de indicarse el tipo de material que se recubre, el tiempo de inmersión y el sello del recubrimiento, que generalmente es aceite (8).

Tabla: II *Piezas recubiertas por inmersión con fosfato de manganeso para resistencia al desgaste.*

<b>APLICACIONES</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>TIEMPO DE INMERSIÓN</b>	<b>SELLO DEL RECUBRIMIENTO</b>
Componentes de piezas pequeñas de armamento	Acero o hierro nodular	15 – 30 min.	Aceites y ceras
Sujetadores delgados	Aceros forjados de alta aleación	7 – 15 min.	Aceites de grafito coloidal o en barras.
Cojinetes	Aceros de alta aleación	7 – 15 min.	Aceites de grafito coloidal o en barras.
Pistones de anillo	Hierro forjado, hierro fundido	15 – 30 min.	Aceites
Engranajes	Hierro forjado, hierro fundido	7 – 15 min.	Aceites

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**1.5 Limpiadores ultrasónicos**

La limpieza ultrasónica es el uso de ondas de sonido más allá del rango de la audición humana para restregar una parte sucia, en un líquido de limpieza. La transmisión de estas ondas en el líquido causa la formación de millones de burbujas microscópicas las cuales se aplastan y liberan intensa energía para liberar las partículas de las superficies externas e internas del material que está siendo limpiado. Este fenómeno, conocido como "cavitación", es una forma segura, gentil y completa de limpiar la mayoría de los objetos metálicos y no metálicos.

Un sistema ultrasónico consiste de un "generador", el cual es un dispositivo electrónico que proporciona energía eléctrica a una frecuencia ultrasónica y un tanque "transductor" el cual contiene las partes y el líquido de limpieza, convierte la energía eléctrica en sonido y transmite la energía ultrasónica en el líquido de limpieza. Juntos, el tanque y el generador crean una acción restregante en un líquido, lo cual resulta una limpieza completa de las partes. El sistema es una consola de una sola pieza alojando a ambos, el generador y el tanque transductor en un gabinete.

Los sistemas generadores ultrasónicos de calor utilizados en estos sistemas son los más avanzados en la tecnología de estado sólido miniaturizado, ellos consisten de uno o más paquetes de potencia en tarjetas de circuitos impresos.

**Operación del limpiador:** La serie de limpiadores ultrasónicos están diseñados para usarse en forma simple y para ser operado sin una habilidad o entrenamiento especial:

Sin embargo las siguientes sugerencias deberán asegurarse para una eficiencia máxima.

1. Seleccionar la solución de limpieza deseada.
2. Llenar el tanque al nivel deseado con la solución. Ya que ninguna acción de limpieza tomará lugar en el aire o a través de burbujas adheridas a las superficies o atrapadas en bolsillos.
3. Nunca operar la unidad sin líquido en el tanque.
4. Los objetos para ser limpiados deberán estar suspendidos en el tanque, y no colocar objetos en el fondo del tanque.
5. El tiempo de limpieza dependerá de la cantidad, localización y tipo de suciedad a ser removida. Mientras que la mayoría de la suciedad superficial puede ser removida instantáneamente, la que es pesada y atascada en grietas, hendiduras o poros de la pieza pueden requerir varios minutos.
6. La selección de los químicos de limpieza apropiados y el equipo de contención es importante para obtener eficiencia en la limpieza.
7. La vida de la solución de limpieza varía en función al tipo de químico usado, cantidad de suciedad removida y frecuencia de uso.
8. No usar una solución química que ataque al acero inoxidable tipo 302 (12).

### **1.6 Operaciones de proceso de fosfatado**

Como ya se indicó, los procesos de fosfato son recubrimientos superficiales con propiedades útiles, técnicas y económicos, los más importantes son aquellos basados en soluciones acuosas que forman recubrimientos protectores sobre las superficies del metal, ya sea por vaciado, aspersión, inmersión u otros métodos (2),(8).

Los procesos de fosfato utilizan soluciones acuosas que contienen los principales constituyentes requeridos para la formación del recubrimiento, aniones de fosfato y algunos cationes. Durante el proceso de fosfato el metal está en contacto con un gran volumen de la solución permitiendo un rápido intercambio entre las especies que se encuentran cerca de la superficie de la capa líquida.

Los tiempos de proceso varían desde menos de 1 hasta 30 y 40 minutos, adaptándose al proceso más adecuado sobre la base de las necesidades económicas y con relación a las especificaciones de cada pieza a fosfatar (8).

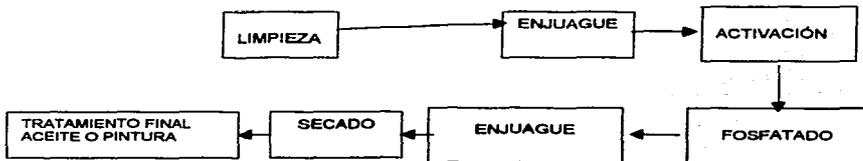
Para realizar el proceso de fosfatado, puede utilizarse una serie de pasos secuenciales, éstos dependen de diferentes factores los cuales se relacionan desde el punto de vista económico y pueden iniciar desde el más sencillo, hasta el más sofisticado; (donde se incluyen la limpieza por granallado o el empleo del ultrasonido); los criterios a tomar en cuenta para dar inicio a un proceso de fosfatado son: (10).

- a) naturaleza del metal a ser tratado.
- b) condición de superficie y forma de la pieza.
- c) número de piezas a fosfatar y la uniformidad del estado de la superficie.
- d) factores organizacionales, limitación sobre el número de líneas o etapas de proceso.
- e) requisitos del proceso, control y supervisión.
- f) costos.

En general la secuencia normal de un proceso de fosfato es la siguiente:(10).

- a) Limpieza.
  - b) Enjuague.
  - c) Activación.
  - d) Fosfatado.
  - e) Enjuague.
  - f) Secado.
  - g) Tratamiento final con aceite o pintura
- y se pueden observar en el siguiente diagrama de flujo:

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### **1.6.1 Etapas del proceso**

El proceso de fosfato ya sea aplicado por método de inmersión o aspersión consta básicamente de tres etapas primordiales, limpieza, o preparación de superficie, aplicación del recubrimiento y sello final.

La desoxidación puede ser omitida, debido a que algunas veces las piezas no lo requieren ya que no presentan huellas de oxidación en su superficie, debido a que son de reciente fabricación y con ello se reduce el tiempo en el proceso.

Evidentemente es necesario aplicar un enjuague entre cada etapa del proceso, con el objeto de eliminar compuestos activos que pudiesen contaminar durante el desarrollo del mismo proceso.

#### **1.6.1.1 Limpieza**

La limpieza es importante, desde el inicio se debe evaluar la cantidad de grasa presente en la pieza y sobre todo si se trabajarán superficies interiores para posteriormente fosfatar, ya que de esto depende el tipo de desengrase a utilizar y el éxito final en la aplicación de un recubrimiento de fosfato.

El tipo de grasa que presenta una pieza previa a fosfatar en un área metal-mecánica, es de tres tipos: grasas ligeras, medianas o pesadas y extrapesadas.

Las grasas ligeras. Se consideran el polvo, la tierra, el hollín, manoseo de guantes sucios, huellas digitales, aceites de estampado, mugre propia del taller, aceites solubles, protectores temporales contra óxidos.

Las grasas medianas o pesadas. Se consideran el aceite de maquinado y corte, grasas de troquelado, grasas de pulido o abrillantado, protectores contra la oxidación, aceites de laminado, rebabas, aceites de templado, etc.

Las grasas extrapesadas. Son grasas de troquelado profundo y extraprofundo, carbón, grasas muy oxidadas, algunos aceites pigmentados, gomas adhesivas, además de algún otro tipo de pinturas (13).

Se recomienda el uso de desengrasantes en caliente alcalinos en diferentes concentraciones para las grasas tipo A y B. Para grasas tipo C. el uso de un desengrase a base de una emulsión orgánica en frío o en caliente seguido de un desengrase alcalino en caliente.

Es posible usar el método de limpieza por chorro de arena o de granalla, en lugar de medios ácidos por inmersión, para eliminar la capa de óxido superficial en forma mecánica debiendo posteriormente terminar su limpieza con aire comprimido, exento de agua y aceite.

La arena recomendada es cuarzo, y para el caso de utilizar limpieza por medio de granalla, se sugiere tipo angular de fundición acerada grano 60 o alambre de acero al manganeso cortado. La presión de trabajo varía, entre 1 y 3 Kg/cm<sup>2</sup> (14 a 42 psi), según sea la intensidad de limpieza necesaria (10), (12).

La manipulación de las piezas limpiadas por éste o por cualquier otro método, deberá ser efectuada con el uso de guantes.

### **1.6.1.2 Aplicación del recubrimiento de fosfato**

La efectividad en la aplicación del recubrimiento de fosfato, se basa en que el material debe estar exento de grasa y óxidos, el peso, la estructura cristalina y profundidad de recubrimiento en el metal base, pueden ser determinadas por diversos factores los cuales son:

- método de limpieza empleado.
- uso de enjuagues activadores
- métodos de aplicación de la solución fosfatante.
- temperatura del baño.
- concentración del producto del fosfato.
- tiempo de inmersión.
- modificación en la composición química de la solución de fosfato.

En general los rangos de espesor en el recubrimiento, varían con valores menores de 3 micras hasta 50 micras (2),(11).

### **1.6.1.3 Sello final**

Una vez llevado a cabo el tratamiento por inmersión de fosfato. Las características físicas formadas en la superficie de la pieza, son de estructura más o menos porosa, con poder de adsorción notable de aceites y pinturas.

En la tabla: III se indican los parámetros de temperatura recomendables según el tipo de proceso de fosfato así como el metal a tratar y la finalidad del acabado (10).

Tabla: III Temperatura recomendada, tipo de proceso de fosfato, metal y acabado.

<b>Método por inmersión</b>	<b>Metal a tratar</b>	<b>Razón del tratamiento</b>	<b>Temperatura de operación en °C.</b>
<b>Hierro medio</b>	Acero	Aplicación de pintura	60 - 82
<b>Zinc pesado</b>	Acero	Resistencia a la corrosión	88 - 96
<b>Zinc medio</b>	Acero	Aplicación de pintura	32 - 82
<b>Zinc medio</b>	Acero con recubrimiento de Zn. o Cd.	Aplicación de pintura	60 - 82
<b>Manganeso</b>	acero	Resistencia al desgaste.	93 - 99

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**1.7 Aceleradores**

En las soluciones de fosfato se incluyen en su formación los aceleradores y agentes reactivos para prevenir el efecto de polarización del hidrógeno, ellos actúan en conjunto para acelerar el intervalo de formación del recubrimiento, además de reducir el tamaño del cristal.

Los aceleradores comúnmente usados son los nitritos, nitratos, cloratos, peróxidos o combinaciones de éstos: los más usados son los nitritos, debido a que los peróxidos son inestables y difíciles de controlar, los cloratos generan sedimentos muy finos que al acumularse se depositan rápidamente en el fondo de los tanques en forma de lodos.

Los nitratos desarrollan una estructura cristalina gruesa. Se ha observado así mismo que el calcio modifica drásticamente la naturaleza y estructura cristalina del recubrimiento, por ejemplo el tamaño del cristal es muy reducido y las zonas inter-cristalinas son también pequeñas, proporcionando un recubrimiento muy denso y de apariencia aterciopelada, este tipo de sustrato genera pesos precisos (2), (12).

En la tabla: IV se describen los aceleradores utilizados en los recubrimientos de fosfato, presentando sus ventajas así como sus desventajas:

Tabla: IV Aceleradores para el proceso de fosfato, presentando sus ventajas y sus desventajas:

<b>Acelerador</b> (catalizador)	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<b>Nitritos</b>	No es dañino, remueve el hierro es muy activo	Es inestable, se debe hacer adiciones constantes.
<b>Cloratos</b>	Es muy activo, remueve el hierro del baño	Es inestable, el producto es dañino.
<b>Nitratos</b>	No es dañino como producto,	Es inestable en el baño, baja actividad, no remueve el hierro
<b>Peróxido de hidrógeno</b>	Es muy activo, remueve el hierro del baño	Es inestable, es necesario hacer adiciones constantes, produce cantidades altas de lodos
<b>Nitroguanid ina</b>	Es muy activa	No se aprovecha cuando se adiciona como liquido concentrado, no remueve el hierro, además no es posible transportarla pura.
<b>Acido nitrobenzen sulfónico</b>	Es muy activo	No remueve el hierro

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**1.8 Fosfato de zinc**

El fosfato de zinc maneja un amplio rango en peso de recubrimiento, controla desde películas delgadas microcristalinas, hasta macrocristalinas muy pesadas, el color varía desde gris claro a gris oscuro y al parecer este depende del contenido de hierro y carbón presente en un acero, así como de los iones metálicos contenidos en el baño fosfatante (2), (11).

Este recubrimiento es posible aplicarse por aspersión o por inmersión o ambos en combinación.

Los parámetros más importantes son los siguientes:

- es relativamente pesado, con una estructura cristalina definida.
- peso de recubrimiento de 0.1 a 1 mg/dm<sup>2</sup>, aplicado por aspersión y de 1.5 a 40 mg/dm<sup>2</sup>, por inmersión.
- excelente superficie para la adherencia de pintura.
- la solución tiene mejor tiempo de vida comparando con el fosfato de hierro.
- actúa como enlace de unión para lubricantes y compuestos para prevenir la oxidación.

La aplicación de este tipo de recubrimiento persigue varios propósitos dentro de los más importante son, la durabilidad de recubrimiento orgánico mismo, la buena adherencia hacia la superficie, el aumentar la resistencia a la humedad y retardar la presencia de corrosión que pudiese ocurrir.

El peso del recubrimiento varía, existen los de peso medio y ligero, los rangos para los de mediano peso varían de 1 a 2.6 mg/dm<sup>2</sup>.

Los parámetros más importantes son:

- recubrimientos de estructura relativamente definida.
- proporciona una superficie apropiada para la aplicación de pinturas.
- la solución prolonga su tiempo de vida, con respecto a las soluciones de hierro.

El método de aplicación para recubrimientos de fosfato, lo determina tanto el tamaño como la forma de la pieza a fosfatar(2), (11).

El método por aspersión es más ventajoso para producción en masa. Por ejemplo: gabinetes de refrigeradores, cuerpos de automóviles, los cuales se manejan por medio de un sistema de continuo, el cual se hace pasar por un túnel de aspersión incorporando en desengrase, enjuague, fosfatación, enjuague y secado.

Las aplicaciones manuales con pistolas de aspersión se emplean donde relativamente se trabajara con un pequeño numero de piezas grandes (12).

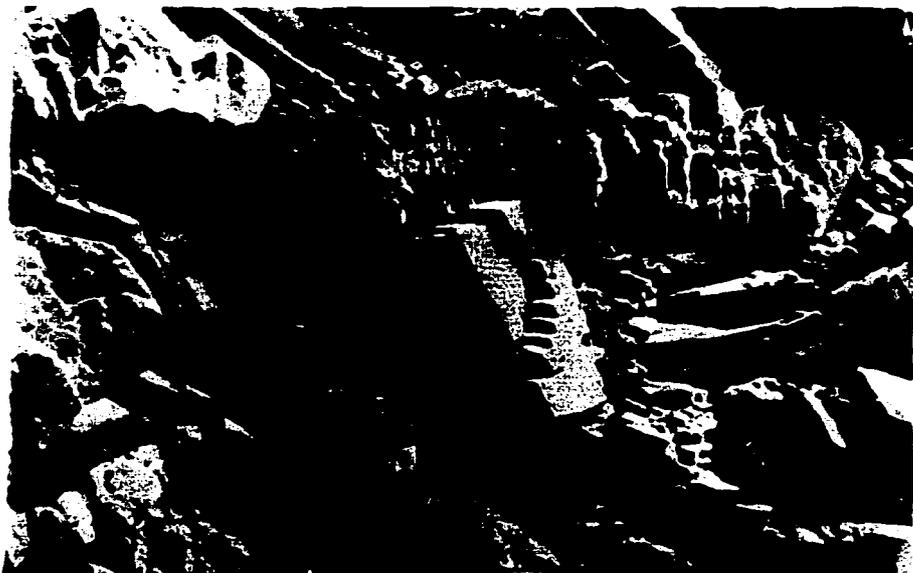
La acción por aspersión permite limpiar y fosfatar en menos tiempo que por métodos de inmersión y sus tiempos raramente exceden de 60 segundos dependiendo del recubrimiento deseado así mismo para producir recubrimientos finos y delgados, este método presenta como ventajas:

- capacidades altas de producción.
- mejora en la limpieza.
- disminuye los costos directos en mano de obra.
- permite llevar a cabo el trabajo continuo.

El método por inmersión es más usualmente empleando un número determinado de tanques, las soluciones de recubrimiento basándose en fosfatos de zinc y hierro son aplicados bajo este método, generalmente sus tiempos de inmersión duran entre 3 y 5 minutos, los tiempos de inmersión largos, permiten crecimientos de cristales largos y pesados.

El fosfatado por inmersión es un método económico en lo que refiere a equipo. Para piezas muy pequeñas por ejemplo, resortes, tornillos se emplean barriles sumergibles en las soluciones de fosfato al cual se le proporciona rotación lenta (2), (12).

Un ejemplo del recubrimiento de este tipo de fosfato se presenta en la siguiente microfotografía:



FOTOGRAFIA (2) FOSFATO DE ZINC OBSERVADO EN MBE A 439X MOSTRANDO MACRO CRISTALES.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**1.9 Fosfato de manganeso**

Para el caso que ocupa en el desarrollo de este trabajo, el recubrimiento de conversión de fosfato de manganeso resulta ser el más idóneo para ser empleado en armamento, la retención de gran cantidad de aceite para mejorar el deslizamiento de piezas móviles específicamente dentro de una arma, siendo ensambladas piezas móviles, para facilitar el uso del mecanismo de éstas evitándose el contacto entre metal y metal.

El recubrimiento generalmente se aplica en piezas de precisión las cuales son costosas, y se debe tomar atención en su limpieza y proceso para evitar rechazos. Al llevar a cabo el tratamiento, se deberá tener el equipo adecuado de limpieza y de proceso. Los artículos que se fabriquen con tolerancias bajo especificación, principalmente se deben procesar sobre una base experimental y enviarse para aprobación antes de proceder a su producción. Los mismos procedimientos de limpieza y proceso que se emplearon en la prueba experimental, se deben seguir en producción debido a la amplia variedad de piezas y de diversos tipos de aceros tratados con el proceso.

Estos recubrimientos resistentes a la corrosión consisten principalmente en fosfatos de hierro, manganeso y reducen el desgaste en piezas como pistones, tornillos, ejes, chumaceras, levas y superficies similares. Sus efectos benéficos se pueden sintetizar como sigue (8):

Permite un frenado rápido de piezas móviles sin desgaste, evitando el contacto de superficies de metal con metal.

Aumenta la lubricación de las superficies tratadas, debido a que el recubrimiento absorbe aceite.

Cubre ralladuras ligeras producidas por las operaciones de maquinado.

Retarda la corrosión.

Mayor adherencia a las pinturas.

### **1.9.1 Fosfato de manganeso utilizando ultrasonido en la limpieza.**

El proceso completo para el tratamiento generalmente consiste en las siguientes etapas:

Limpieza en forma convencional y/o ultrasonido).

Enjuague.

Activado.

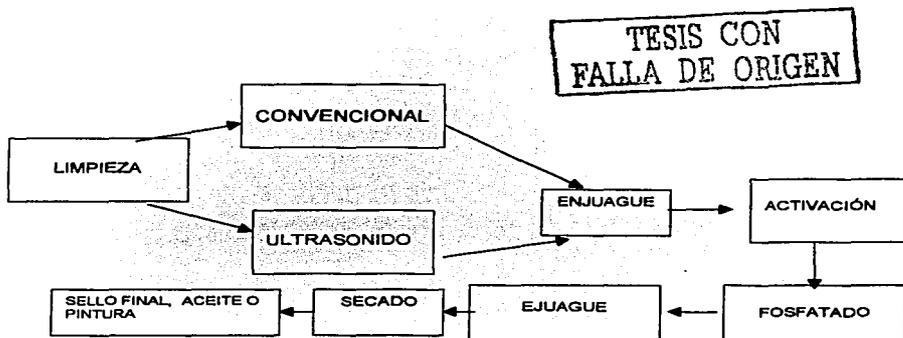
Fosfatado.

Enjuague

Secado

Sello final con aceite y pintura.

Estas operaciones se pueden observar en el siguiente diagrama de flujo:



La preparación de la superficie juega un papel decisivo en la calidad del proceso en si, por ello es muy importante hacer mención, la atención que se le preste a esta etapa del proceso evitara rechazos.

Al llevar a cabo el tratamiento, es necesario tener el equipo adecuado de seguridad.

En la limpieza por ultrasonido, se emplean soluciones a bajas concentraciones de alcalis y ácidos, tanto para el desengrase como para el decapado. Es importante indicar que algunas veces se omite la etapa de decapado ácido ya que la pieza no lo necesita, por ser de reciente fabricación.

La limpieza por ultrasonido promueve un ataque uniforme en la interfase metal/solución, cualquiera que sea la forma de la pieza.

En la operación de enjuague después de la limpieza, la pieza debe enjuagarse completamente por inmersión en agua fría. Se prefiere un enjuague de agua caliente por aspersion y es recomendable de igual manera para la mayoría de los otros métodos de limpieza. El enjuague debe derramarse continuamente de manera que se mantenga limpio y libre de cualquier contaminación.

En la operación de activado después de la limpieza, el metal debe enjuagarse y prepararse con un agente activador, se emplean generalmente de compuestos a base de titanio (10).

Posterior al activado y después de su enjuague correspondiente, la pieza es fosfatada, existen rangos de operación que se llevan entre 15 y 25 minutos, y temperaturas de 96 a 99 °C.

Para el fosfatado el tiempo de reacción, se indica por el cese de gasificación, el cual no debe ocurrir en menos de 15 minutos, también puede ocurrir un exceso de ataque en la superficie metálica.

Finalmente una vez aplicado el recubrimiento de fosfato de manganeso se enjuaga y aplica un sello final previamente secada la pieza, este puede consistir en un sello inorgánico a base de solución de cromo trivalente o bien la aplicación de aceite soluble , o pintura según sea el caso.

En la fotografía No. 3 se observa el recubrimiento de fosfato de manganeso obtenido en este trabajo, a 350 X en un MBE.



**FOTOGRAFÍA (3)** FOSFATO DE MANGANESO OBSERVADO EN MBE A 350X,  
MOSTRANDO MICROCRISTALES DE FOSFATO DE  
MANGANESO

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**1.10 Equipo****1.10.1 Tanques**

Los tanques de proceso y accesorios se pueden fabricar de placa de acero ASTM A-36 o igual. Las soleras y los ángulos serán de acero 1020 o similar. La soldadura será de acuerdo con las normas AWS y en especial de la sección del código ASME (9), sin embargo, la vida del equipo se aumentará mucho si se usan aleaciones de acero inoxidable, tales como la 304L o 316L. Se prefiere la 316L para una vida máxima del tanque. En todos los casos se deberán usar técnicas de soldadura aprobadas.

**1.10.2 Tuberías.**

Las tuberías y las bombas del proceso deberán ser construidas con aleaciones de acero inoxidable 316L o 104L. Se puede usar tubería de plástico ( CPVC ) con soportes y espacios adecuados. Generalmente se recomienda tubería Cédula 80, el PVC tipo 1, esta limitado a una temperatura máxima de proceso de 60 °C, el CPVC y el PP se pueden usar a una temperatura máxima de 88 °C, el PVDF se puede usar casi para todas las temperaturas de operación y puede reducir la relación de formación de incrustaciones en las tuberías de proceso. La tubería hidráulica de PVC tipo 1 grado 1 bajo la especificación para PVC rígido ASTM – D – 1784. La tubería, válvulas y conexiones serán cédula 80 fabricadas bajo la especificación ASTM –D 2464 y ASTM –D – 2467 y cumple con la Norma Mexicana Nom –E –12 –1978.

**1.10.3 Intercambiadores de calor.**

En el intercambiador de calor las placas deberán ser de acero inoxidable 316L pulido. Si se usan tubos para quemador de gas, estos deberán ser de tubería de acero cédula 80, o equivalente. Todos los sellos de las bombas de proceso, asientos de las válvulas, sellos de las válvulas etc. Los cuales están en contacto directo con la solución de procesos y todo el equipo ocasional para, ácido deberán ser de vitón o de teflón.

**1.10.4 Bombas.**

Las bombas, partes de las bombas dosificadoras y otras elastómeros que entran en contacto directo con los productos químicos concentrados el mantenimiento deberán ser de EPDM. Hialon, vitón o teflón. Consultar con proveedores para los equipo de bombas dosificadoras, controladoras de nivel, bombas de transferencia, tanques de almacenamiento o de proceso, equipo automático etc.

**1.10.5 Instalación eléctrica.**

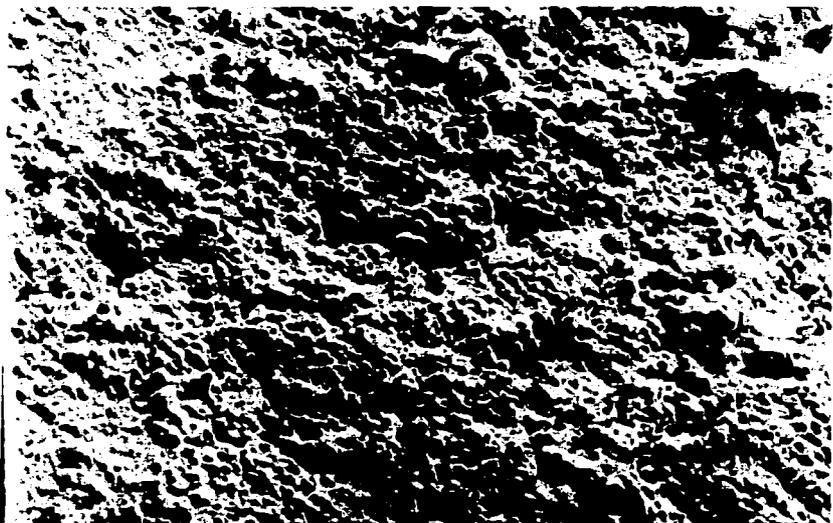
La instalación eléctrica la tubería conducción se sugiere de PVC tipo 1, grado 1 fabricado bajo la especificación para PVC rígido ASTM –D – 1784. La tubería y conexiones serán de pared gruesa, fabricados bajo la especificación ASTM –D –2464 y ASTM – D – 2467 y cumple con la Norma Mexicana NOM – E – 12 – 1978. El ensamble eléctrico y los componentes eléctricos, se ajustarán al código eléctrico (NEC) y a las especificaciones de la Asociación de Fabricantes Eléctricos (EMA).

La instalación neumática como tuberías, válvulas y conexiones para aire será en acero al carbón galvanizada cédula 40 roscada.

#### **1.10.6 Mantenimiento general.**

El mantenimiento general para la operación del proceso de fosfatado, se forma un poco de residuos insolubles como un subproducto de la reacción química. Este residuo se sedimenta en el fondo del tanque y deberá removerse antes de que su presencia cause recubrimientos polvorosos. Un método satisfactorio de remoción es transferir la solución al tanque de enjuague dejando la mayor cantidad posible en el fondo del tanque de proceso. Posteriormente el lodo se puede remover con los métodos más convenientes, se sugiere el uso de bombas de diafragma para lodo.

Cuando se ha calentado la solución durante algún tiempo, se forma una incrustación sobre la unidad de calentamiento y deberá removerse en periodos cortos, de tal forma que exista una transferencia de calor suficiente para mantener, secar la temperatura de proceso adecuada. Para remover la incrustación, secar la superficie de transferencia de calor ya sea removiéndola de la solución o bombeando la solución del tanque. Posteriormente la incrustación se puede remover por cualquier método conveniente, químico o mecánico.



FOTOGRAFÍA (4) RECUBRIMIENTO DE FOSFATO OBSERVADO EN MBE A 180X, MOSTRANDO MICROCRISTALES EN PLACA DE CONTROL

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

**CAPÍTULO 2**  
**DESARROLLO EXPERIMENTAL**

La experimentación consistió en la fosfatación de piezas de armamento, considerando el tipo de aleación y la preparación de superficie, limpieza a base de ultrasonido y la convencional.

En el desarrollo de este trabajo se utilizó fosfato de manganeso sobre 6 diferentes tipos de piezas usadas en la fabricación de armamento.

El total de piezas fue de 544 sometidas a las siguientes pruebas:

224	Cámara salina
128	Peso de recubrimiento
64	Resistencia al calor
64	Adherencia al barnizado
64	Resistencia al aceite

Se tomaron para muestra control, placas de 10 X 10 centímetros del mismo material a la pieza a fosfatar.

Para cada tipo de prueba, se ensayaron 16 piezas, de las cuales: En las primeras 8 la preparación de superficie fue utilizando ultrasonido (decapado ácido y desengrase alcalino), y en las 8 restantes se uso el método de limpieza convencional.

En virtud de que el presente trabajo se comparan dos tipos de limpieza; una es por ultrasonido y su efecto sobre el fosfato y la considerada convencional; a continuación ambos procesos se describen brevemente:

Proceso de ultrasonido y convencional:

1. Para ambos procesos se usó un tiempo de 4 minutos 1 minuto para decapado y 3 minutos para desengrase.
2. Se utilizó un decapado ácido a base de ácido sulfúrico al 3% en volumen a temperatura ambiente.
3. Se trabajó con un desengrasante alcalino comercial en una concentración de 30 g/L y temperatura de 60-70°C.

En la limpieza ultrasónica difiere de la convencional, ya que se utiliza un transductor que transmite ondas de sonido a través del líquido de limpieza, para eliminar las partículas superficiales tanto externas como internas de la pieza por compleja que esta sea, lo cual hace que aumente la eficiencia de limpieza en la superficie de la pieza, disminuyendo los tiempos de operación que tradicionalmente ocupan de 20 a 40 minutos.

En el caso convencional las piezas se sumergen por inmersión, a las condiciones de operación anteriormente descritas.

Se utilizó fosfato de manganeso debido a que se adapta más a las necesidades de operación de las piezas fabricadas para armamento, pueden lubricarse con aceite y también pintarse.

Como se indicó anteriormente las piezas fueron sometidas a las siguientes pruebas:

1. Resistencia a la corrosión medida por la niebla de cámara salina, 2. Peso del recubrimiento, 3. Resistencia al Calor, 4. Adherencia del barnizado y 5. Resistencia al aceite.

En la Tabla No 1 se muestra el nombre de la pieza a tratar, el tipo de acero así como su composición química.

Las piezas de armamento se sometieron a pruebas de control de calidad, de acuerdo a lo establecido en las normas DIN 50942 y 5021. (16).

De igual manera se realizaron pruebas de laboratorio para verificar, la calidad del recubrimiento, (anexo IV y V,) las siguientes pruebas se consideran las más comunes para este tipo de proceso:

## **2.1 Resistencia a la corrosión en niebla salina**

Las piezas se fosfataron con manganeso como se describe en el punto (1.9 ) y fueron sometidas a la cámara de niebla salina de acuerdo a la norma ASTM B 117 ( 20% NaCl a 35°C).

El total de piezas sometidas a prueba fue de 224. Se clasificaron 112 en aceros de bajo carbón y 112 para aceros aleados.

### **Aceros de bajo carbón sometidos a la prueba de corrosión:**

1. Cargadores aceitados y sin aceitar 2. pistones aceitados y sin aceitar, 3. rompe flamas aceitados y sin aceitar, 4. placas de 10 x 10 cm. como muestras control.

### **Aceros aleados sometidos a prueba de corrosión:**

1. Tubo cañón pintado y sin pintar 2. conjunto corredera aceitado y sin aceitar, 3. cajón de mecanismos aceitado y sin aceitar, 4. placas de 10 x 10 como muestras control.

El tiempo de exposición varió en función al acabado de la pieza (es decir, si se encuentran aceitadas o no, o si cuentan con un acabado de pintura).

Las piezas que no cuentan con un sello de aceite se expusieron por un tiempo de **90 minutos** en la cámara salina, y las piezas que cuentan con este sello, se expusieron un tiempo de **36 horas**.

Las piezas pintadas se sometieron a cámara salina un tiempo de **150 horas**.

**En cada caso, los parámetros de comparación son los siguientes:**

- No podrán presentar huellas de oxidación alguna.
- La capa fosfatada tendrá que conservar un color gris oscuro inicial.

**Para piezas pintadas:** después de la exposición

- No deben presentar ondulaciones.
- Decoloración
- Huellas de corrosión.

## **2.2 Peso de recubrimiento de fosfato**

El procedimiento para la medición de este parámetro se encuentra en el anexo V.

Para la siguiente prueba de peso de recubrimiento se tomaron 128 piezas.

Tomándose 64 piezas en aceros de bajo carbón y 64 piezas de aceros aleados, para 4 diferentes tipos de piezas de armamento utilizadas en esta prueba:

**Para aceros de bajo carbón:**

1. cargador, 2. pistón, 3. rompe flamas y 4. placas de 10 x 10 cm, como piezas de control.

**Para aceros aleados:**

1. tubo cañón, 2. conjunto corredera, 3. cajón de mecanismos y 4. placas 10 x 10 cm, como piezas de control.

El resultado del peso de recubrimiento se expresan mg/dm<sup>2</sup>.

### **2.3 Resistencia al calor**

Se expusieron a esta prueba 64 piezas, [32 piezas pintadas que corresponden a aceros de bajo carbón y 32 piezas de aceros aleados], las cuales se expusieron durante 2 horas a una temperatura de 250°C.

## **2.4 Adherencia del barnizado**

Para esta prueba a las piezas se les aplicó pintura fenólica negra mate, se realizó la prueba de adherencia al barnizado para comprobar si la capa de barniz está bien horneada.

Las piezas se prueban frotándolas diez veces con un paño blanco empapado con un solvente orgánico (acetato de etilo o metil etil cetona), si el cocido fue correcto, el paño quedará blanco.

La capa de barniz no debe presentar ninguna alteración.

## **2.5 Resistencia al aceite**

Se sumergieron un total de 64 las piezas pintadas en un aceite mineral SAE 10, a una temperatura de 100 °C durante una hora.

Para esta prueba las piezas no deben presentar ninguna alteración.

**Tabla V:** Muestra el nombre de la pieza a tratar, el tipo de acero y la composición química

No	Nombre de pieza	Tipo de acero	Composición química
1	Cargador	Bajo carbón	C 0.08%, Mn 0.40%, Si 0.10, P 0.025, S 0.025.
2	Tubo cañón	Aleado	C 0.35%, Mn 0.60%, Si 0.35, P 0.025, S 0.030, Cr 2.8-3.20, Mo 1.8-1.20, V 0.25-0.35.
3	Conjunto corredera	Aleado	C 0.14-0.19%, Mn 0.40-0.60%, Si 0.15-0.40, P 0.035, S 0.035, Cr 1.4-1.7, Al 0.02-
4	Cajón de mecanismos	Aleado	C 0.14-0.19%, Mn 0.40-0.60%, Si 0.15-0.40, P 0.035, S 0.035, Cr 1.4-1.7, Al 0.02-
5	Pistón	Bajo carbón	C 0.08%, Mn 0.40%, Si 0.10, P 0.025, S 0.025.
6	Rompe flamas	Bajo carbón	C 0.08%, Mn 0.40%, Si 0.10, P 0.025, S 0.025.
7	Placa	Bajo carbón	C 0.08%, Mn 0.40%, Si 0.10, P 0.025, S 0.025.

### **Resultado de la prueba de resistencia a la corrosión, en aceros de bajo carbón .**

Se pudo observar que en las piezas tratadas con ultrasonido no existió evidencia de corrosión, para ninguna pieza; por lo tanto no se indicó su tabla de resultados.

En las piezas tratadas en forma convencional, en 18 piezas hubo presencia de corrosión en un porcentaje aproximado entre un 2 y 5 % máximo como se muestra en la siguiente tabla.

### **Resultado de la prueba de resistencia a la corrosión, en aceros aleados.**

De igual manera se observó que las piezas tratadas con ultrasonido, para este tipo de aceros, no existió evidencia de

corrosión, para ninguna pieza; por lo tanto no se indicó su tabla de resultados.

En las piezas tratadas en forma convencional, hubo presencia de corrosión en 14 piezas con un porcentaje aproximado entre un 2 y 5 % máximo como se muestra en la siguiente tabla.

Es de observarse que estos valores a nivel producción, son altos; en virtud de que no debe existir evidencia de corrosión.

Tabla VI: Resultado de peso de recubrimiento en  $\text{mg}/\text{dm}^2$  en acero de bajo carbón

Limpieza con ultrasonido

Pieza No	cargador.	Pistón.	Rompe Flamas	placa de 10 x 10 cm
1	143	143	144	143
2	143	143	144	144
3	145	145	143	144
4	145	144	144	144
5	144	143	144	143
6	143	144	143	143
7	144	143	145	143
8	144	145	146	144
Limpieza en forma convencional				
9	140	140	144	142
10	142	142	141	143
11	142	142	141	142
12	141	141	141	142
13	140	140	142	141

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

14	141	141	143	140
15	141	142	140	141
16	140	140	141	140

En la tabla VI. Se ilustran los resultados obtenidos de peso de recubrimiento de fosfato observando:

**Piezas tratadas con ultrasonido:**

Promedio del peso: 143.8 mg/dm<sup>2</sup>

Valor mínimo: 143mg/dm<sup>2</sup>

Valor máximo: 146 mg/dm<sup>2</sup>

**Piezas tratadas en forma convencional:**

Promedio del peso: 141.2 mg/dm<sup>2</sup>

Valor mínimo: 140mg/dm<sup>2</sup>

Valor máximo: 144 mg/dm<sup>2</sup>

Tabla VII Resultado de peso de recubrimiento en mg/dm<sup>2</sup> Acero aleado

Limpieza con ultrasonido				
Pieza No.	Tubo Cañón	conjunto Corredera.	Cajón de Mecanismos.	placa de 10 x 10 cm
1	144	143	144	143
2	143	142	143	144
3	144	143	143	143
4	143	142	144	144
5	143	144	143	143
6	142	142	143	143
7	142	143	144	144
8	145	143	144	144
Limpieza en forma convencional				
9	138	139	142	143
10	130	135	142	143
11	135	141	141	142
12	134	140	141	142
13	130	141	141	141
14	129	141	140	140
15	131	142	141	141
16	130	141	142	142

En la tabla VII Se ilustran los resultados obtenidos de peso de recubrimiento de fosfato observando lo siguiente:

**Piezas tratadas con ultrasonido:**

Promedio del peso: 143.2mg/dm<sup>2</sup>.

Valor mínimo: 142mg/dm<sup>2</sup>.

Valor máximo: 145 mg/dm<sup>2</sup>.

**Piezas tratadas en forma convencional:**

Promedio del peso: 138.7 mg/dm<sup>2</sup>.

Valor mínimo: 129mg/dm<sup>2</sup>.

Valor máximo: 143 mg/dm<sup>2</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**CAPITULO 3****ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

En las siguientes figuras se presentan los resultados obtenidos para cada una de las pruebas, siendo comparados el proceso convencional de limpieza vs. el de ultrasonido, en la etapa de preparación de superficie.

Las piezas tratadas con ultrasonido empleando un tiempo de 4 minutos no presentaron corrosión, mientras que las piezas tratadas con el proceso convencional y un tiempo de 4 minutos presentaron corrosión.

**Prueba de cámara salina,** - En la figura 1 se representa el porcentaje de corrosión de los materiales fosfatados de aceros de bajo carbón, sometidos a la prueba de cámara de niebla salina.

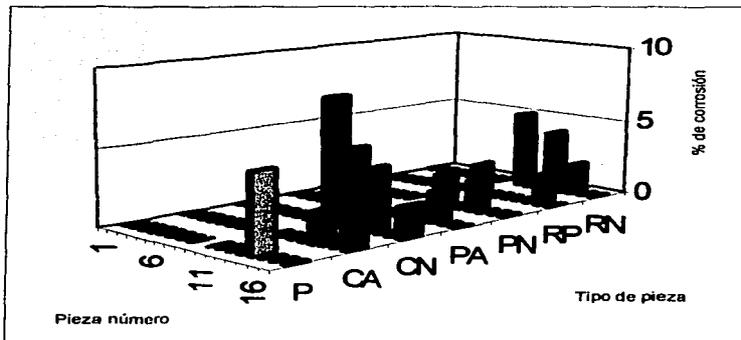
El porcentaje de corrosión fue evaluado en forma visual, una vez terminada la prueba y extraída de la cámara salina.

Los símbolos empleados para tipificar las diferentes piezas fueron los siguientes:

**Aceros de bajo carbón:**

P	Placa	PA	Pistón aceitado	RN	Rompe flamas no aceitado
CA	Cargador aceitado	PN	Pistón no aceitado		
CN	Cargador no aceitado	RP	Rompe flamas pintado		

Figura 1: Resistencia a la corrosión que presentaron piezas fosfatadas en acero de bain carbón.



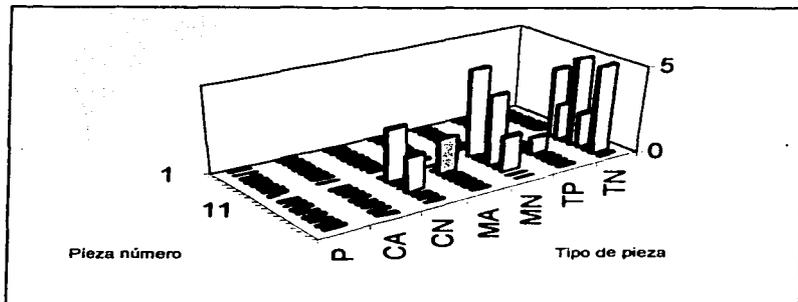
En la figura 2 se representa el porcentaje de corrosión de las piezas fosfatadas sometidas a la prueba de cámara de niebla salina, encontrando indicios corrosión en ambas figuras en las piezas que no fueron tratadas con ultrasonido.

Los símbolos empleados para tipificar las piezas en esta prueba fueron:

Aceros aleados:					
P	Placa	MA	Cajón de mecanismos aceitado	TN	Tubo no pintado
CA	Conjunto corredera aceitado	MN	Cajón de mecanismos no aceitado		
CN	Conjunto corredera no aceitado	TP	Tubo pintado		

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2: Resistencia a la corrosión en por ciento que presentaron las piezas fosfatadas en acero aleado.



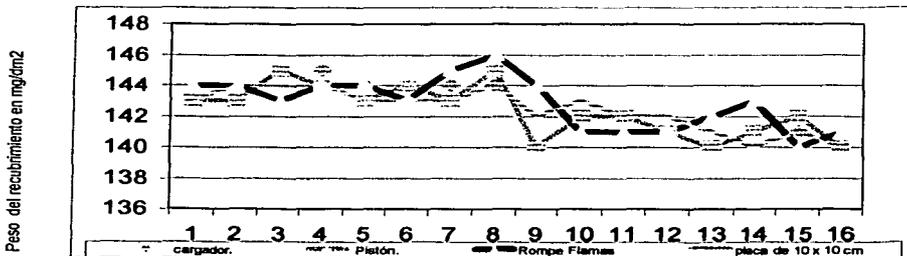
**Prueba de peso de recubrimiento.**- En la figura 3 se ilustra el peso del recubrimiento en mg/dm<sup>2</sup>, de las diferentes piezas fosfatadas en acero de bajo carbón.

Los símbolos empleados tipificados para las piezas en esta prueba fueron las siguientes:

Aceros de bajo carbón:

Cargador
Pistón
Rompe flamas
Placa

Figura 3 Peso de recubrimiento de piezas fosfatadas en acero de bajo carbón



Pieza número

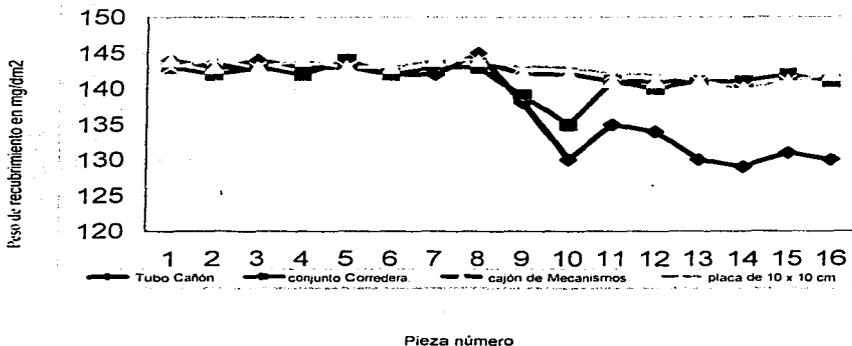
Los resultados observados en la figura 4, corresponden los resultados de aceros aleados, de los cuales los 8 primeros fueron tratados con ultrasonido y los restantes no. Observándose un peso de recubrimiento y una apariencia mas uniforme en las piezas tratadas con ultrasonido.

Aceros aleados:

Tubo cañón
Conjunto Corredera
Cajón de Mecanismos
Placa

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4 Peso de recubrimiento de piezas fosfatadas en aceros aleados



**Prueba de resistencia al calor.-** Las piezas sometidas a esta prueba fueron en total 64. Observándose que las piezas que han sido tratadas por limpieza en forma convencional presentaron alteración, mientras que las tratadas con limpieza por ultrasonido no la hubo, por lo anterior no fue necesario su gráfico.

**Prueba de adherencia al barnizado.-** En este ensayo de adherencia del barnizado se pintaron 64 piezas con pintura fenólica, la mitad de ellas 32 se ensayaron en acero de bajo carbón y la otra parte en acero aleado, sólo se encontró alteración en 2 piezas que fueron tratadas en forma convencional, la laca no presentó alteración, por lo anterior no se consideró importante la realización de su gráfico.

**Prueba de resistencia al aceite.**- Los resultados de las pruebas de resistencia al aceite así mismo fueron 64 piezas empleándose el mismo tipo de aceros. No se encontró alteración en las piezas sometidas a esta prueba. En todos los casos se siguió el cuidado en la aplicación y preparación de la pintura cuidando principalmente el horneado.

---

CAPITULO 4  
CONCLUSIONES

A partir de la experiencia realizada, se concluye que:

- 1) Se considera como una mejora el procedimiento de limpieza con la aplicación de ultrasonido, debido a que se obtiene un mayor peso del recubrimiento y uniformidad en el recubrimiento de fosfato con respecto al método convencional.
- 2) Es posible hacer fosfataciones de piezas de armamento que estén sometidas a desgaste, fabricadas con aceros de bajo carbón y aleados, observándose mayor resistencia a la corrosión en ambos casos lo que redundará en un uso más prolongado de las piezas.
- 3) Las capas de fosfato incrementaron ampliamente la adhesión de la capa orgánica.
- 4) El papel de la fosfatación es impedir la progresión de la oxidación; con un buen desempeño, ya sea anclada en una parte del metal base y de otra impregnada con aceite o pintura, ambas constituyen un obstáculo eficaz a la corrosión.

- 5) Las fosfataciones de manganeso, no solo mantendrán el aceite, sino evitarán el contacto metal-metal, el cual es la causa de formación de escamas y atascamientos cuando se hacen trabajar dos superficies metálicas.
  
- 6) En el trabajo se confirma que la lucha y control de la corrosión es un arte dentro del mantenimiento y de los procesos de fabricación en el acabado final de cada pieza. Esta área es muy amplia dado el sin número de condiciones a los cuales se encuentran sometidos los metales que conforman equipos y herramientas.

**INFORMACIÓN DE SEGURIDAD**

**ADVERTENCIA:**

La seguridad e higiene OSHA exige que las barandillas y las plataformas cumplirán con los estándares OSHA.

La solución de operación de fosfato de manganeso es ácida y puede causar irritación en la piel y ojos.

**PELIGRO:**

La solución de operación de fosfato de manganeso es ácida y pueden causar irritación en la piel ojos. Su inhalación puede causar una irritación severa al aparato respiratorio. Su ingestión puede causar severas irritaciones y quemaduras al sistema gastro – intestinal. No lo acerque a los ojos y piel. No lo inhales ni tampoco lo ingiera.

**PRIMEROS AUXILIOS:**

En caso de haber contacto con el fosfato de manganeso o la solución de operación, en los ojos o piel, lavarse con agua limpia y fresca por lo menos durante 15 minutos, sí, se desarrollara una irritación en los ojos, requiera atención médica inmediata. Remueva y lave la ropa y zapatos.

**INFORMACIÓN DE MANEJO:**

Cuando prepare ó adicione fosfato de manganeso a las soluciones de operación, use ropa de protección adecuada, lentes de seguridad, mascarilla, careta de protección y guantes de hule. Se recomienda buena ventilación para remover el polvo o los vapores que se pueden

generar en la preparación u operación. Cuando se prepare o adicione fosfato de manganeso a la solución, permita que se enfríe la solución a 60° C o más baja después revise, la solución para asegurar una buena disolución. Si se va a adicionar una gran cantidad de fosfato a la solución caliente, existe el peligro de una erupción debido al calor latente del fosfato, siempre adicione lentamente y con cuidado. Evite respirar los vapores. No acerque los ojos, piel o ropa, ni tampoco lo ingiera. Evite contaminarlo con ácidos o cualquier material extraño. Lávese completamente después de haberlo usado.

#### **INFORMACIÓN DE CONTENEDORES**

Mantenga los contenedores cerrados herméticamente, almacénelos dentro de un área fresca y seca, procure abrirlos con mucho cuidado. Si los productos se congelan después de un almacenamiento prolongado a baja temperatura, descongélelos en un lugar caliente y agítelos completamente antes de usarlos. No vuelva a usar los contenedores, lávelos antes de desecharlos. El desecho impropio o rechazo de este contenedor puede ser ilegal y peligroso.

**OPERACIONES BÁSICAS DEL PROCESO**

A continuación se describirán las operaciones del proceso por inmersión de fosfato, aplicado para aceros al carbón y fundiciones, con base para pintura o sin aplicación de ésta, es decir, de un sello final con aceite.

1. Desengrase.
2. Enjuague.
3. Decapado y/o activado.
4. Fosfatado.
5. Sello de aceite.
6. Secado.

**DESENGRASE.**

La aplicación del tipo de desengrase a usar, como se ha mencionado, depende de la cantidad de grasa contenida en la superficie de la pieza a fosfatar.

Para el caso, por ejemplo de un contenido de grasa medianas o pesadas se utilizan desengrasantes alcalinos en caliente, para trabajo pesado se recomienda el uso de emulsiones orgánicas ó ultrasonido. Los parámetros de temperatura concentración y tiempo, deberán ser recomendados por el proveedor, en general los parámetros comúnmente empleados son los siguientes:

- Tiempo de inmersión: 10 a 15 minutos.
- Temperatura: 60 – 80°C.
- Concentración: 60 – 80 gr./L (si es sólida).

El enjuague puede aplicarse en frío, en agua corriente, tiene como finalidad eliminar los residuos contaminantes grasos, los cuales pueden quedar atrapados por la forma o tamaño de la pieza, si la recirculación del agua es eficiente, el tiempo no deberá exceder a 30 segundos, recomendándose agitación por aire. El tiempo recomendado en la inmersión será de 15 a 30 segundos.

El decapado se aplica en frío, basándose en soluciones ácidas, existentes en el mercado diferentes productos que se adaptan a las necesidades de la pieza para la eliminación del óxido. El decapado y/o activado presenta dos funciones importantes.

- La primera consiste en eliminar el óxido
- La segunda sensibilizar la superficie del acero, para el tratamiento posterior de conversión en la solución del baño del fosfato.

Tiempo de inmersión es de 5 a 15 minutos, la concentración es de 5 a 20 % en volumen es importante mencionar que el tiempo y la concentración varían, dependiendo el grado de oxidación.

### **ENJUAGUE.**

Igualmente que en el enjuague anterior deberá llevarse a cabo en agua corriente fría, y si éste presenta eficiente recirculación, su tiempo no deberá exceder de 30 segundos.

## **FOSFATADO.**

Para la aplicación del recubrimiento por conversión de fosfato sobre la superficie, se utilizan soluciones comerciales de ácido fosfórico, además de otros aditivos, existiendo en el mercado una variedad de éstos productos. La temperatura requerida es de 60 a 90 °C., el tiempo de inmersión puede ser entre 5 y 30 minutos, dependiendo del tamaño de la pieza, la concentración de la solución es de un 2 a 6% en volumen.

## **ENJUAGUE:**

Este enjuague se aplica en agua corriente fría, es importante la recirculación constante para remover sales solubles o compuestos activos procedentes del baño de fosfatado las cuales de no eliminarse tienden a provocar imperfecciones como áreas. Afectadas por la corrosión y posteriormente tienden a formar ampollamientos en la aplicación de pintura (2). Existen tres factores a considerar para los enjuagues.

- No debe exceder de 70 mg/L de cloruros totales y sulfatos (calculados como Cl- +SO4=).
- La alcalinidad total no será mayor a 225 mg/L, un rango máximo aceptable será de 200 mg/L (1) (2).
- Parámetros de control el tiempo recomendable oscilarán entre los 15 – 30 segundos, además de proporcionarle agitación por cualquier método.

## **SELLO CON ACEITE.**

Paralelamente a la pintura, el aceitado es otro tipo de acabado aplicado a las capas fosfatadas. Retenido por los poros de dichas capas, el aceite facilita el movimiento de las piezas en contacto mientras les da una excelente resistencia a la oxidación

Se aplica para piezas que no requieren pintarse, es un recubrimiento suplementario e incrementa la resistencia a la corrosión e inclusive neutraliza cualquier residuo ácido remanente de la solución del fosfato, generalmente se utilizan aceites solubles, los cuales ofrecen la ventaja de introducirse en áreas de difícil acceso. Además, este acabado quita la humedad que pueda subsistir en las capas de fosfatos y, si uno lo desea, quita también las huellas dactilares.

El único control consiste en comprobar si el aceite no contiene agua, para remediar este inconveniente, hay que prever en la parte inferior de la tina un grifo que permita evacuar el exceso de agua. El proveedor de aceite normalmente da los porcentajes para conseguir la fluidez perfecta.

Parámetros de control: se recomienda tiempos cortos de inmersión desde 10 a 30 segundos máximo, se trabajan alrededor de 0.5 % éstas varían dependiendo las características del producto.

Las características de una fosfatación se relacionan directamente con los parámetros que rigen la buena marcha del baño, y sobre todo con las preparaciones de superficie antes del tratamiento.

Se insiste mucho sobre este punto, ya que demasiado a menudo, los responsables de talleres de acabados de superficie tienen tendencia

a cuidar especialmente los acabados en detrimento de las preparaciones, pues el acabado no tendrá valor sino a la condición terminante de que se efectúe sobre capas bien preparadas.

## **EL BARNIZADO**

El barnizado después de la fosfatación tiene sobre todo como propósito el aumentar la resistencia a la corrosión del conjunto tratado.

En efecto, desde el punto de vista resistencia a los frotamientos, los fosfatos de manganeso (más aceite) convienen perfectamente sin hacer necesaria la aplicación de barniz.

En cuanto al aspecto, la fosfatación queda gris, aun gastada localmente, mientras que una pintura (negro por ejemplo), alterada localmente, presenta contrastes de color gris – negro poco agradables a la vista.

En estas condiciones, la resistencia a la corrosión de una pieza fosfatada y pintada (pintura fenólica) aumenta considerablemente en relación con otra únicamente fosfatada, por ende una pieza solo fosfatada se someterá a una hora y media a pruebas a la niebla salina BS-117 de ASTM. Y treinta seis horas para piezas pintadas.

Pues, para los países cálidos y húmedos (clima tropical), la aplicación de pintura se justifica de lleno.

Las pinturas, que endurecen al calor, son cocidas al horno y presentan la máxima resistencia a los agentes atmosféricos, a los disolventes y a los productos de mantenimiento de las armas.

**PROCEDIMIENTO DE FOSFATACIÓN EN FRIO.**

En el estuche de reparación contienen distintos productos están envasados en frascos numerados del 1 al 4.

Si la parte dañada tiene grasa u oxidación, hay que limpiarla con papel de esmeril, grano 240. Después. De desengrasar con un trapo empapado en disolvente (frasco 1). Dejar secar 3 a 4 minutos.

1. Agotar el frasco No 2 Tomar 10 partes de barniz negro y verterlos en el recipiente granulado.
2. Tomar 3 partes de endurecedor (frasco No. 3 ) y verterlas en el recipiente granulado.
3. Agregar unas gotas del disolvente contenido en el frasco No 1 a la mezcla ya preparada. Se determinará la cantidad de disolvente en función de la viscosidad deseada para la aplicación. Una capa espesa de barniz necesita poco disolvente, una capa fina necesita más. De todas formas, este disolvente se evapora y solo las materias secas quedan sobre la pieza ( barniz y endurecedor)
4. El tiempo de secado se relaciona con la cantidad de disolvente utilizado en la mezcla.
5. Dejar reaccionar la mezcla 30 minutos antes de aplicarla.

6. Con una brocha, aplicar el producto de fosfatación ( frasco No 4) en la superficie para preparar. Dejar reaccionar durante 5 minutos.
7. Repetir esta operación 3 ó 4 veces.
8. Enjuagar con agua fría la superficie fosfatada y los alrededores inmediatos de la superficie reparada. Se debe absolutamente eliminar residuos químicos antes de pintar.
9. Secar con trapos o aire comprimido.
10. Con una segunda brocha, aplicar en la superficie fosfatada barniz poliuretano. Según la protección deseada, se aplicará una a dos capas ( dejar secar unos 10 minutos entre las aplicaciones).
11. Dejar secar durante 24 horas.
12. Con un papel de esmeril, grano 320, frotar levemente la superficie preparada para quitar el brillo del barniz.
13. Aceitar la pieza de nuevo.

#### **PRECAUCIONES.**

Desengrasada la superficie para reparar, no tocarla con las manos.

Después de cada utilización, limpiar perfectamente el gollete y el tapón

Del frasco No. 3 con solvente del frasco No. 1. Tapar los frascos No 1 y 4 después de utilizarlos.

Tirar la mezcla de barniz a las 5 horas de su preparación ya que el momento de la polimerización habrá terminado.

Según la temperatura de la atmósfera, ajustar la viscosidad de la mezcla agregando solvente ( frasco No. 1). Nunca dejar los frascos No. 2 y 3 abiertos.

Para limpiar los accesorios ( brochas, aceitadoras, etc. ), utilizar el solvente contenido en el frasco No. 1. No olvidar que agua y humedad es enemiga del barniz poliuretano.

#### **DATOS TÉCNICOS:**

Frasco No. 1. Diluyente para pintura: Acetato de etilo.

Frasco No. 2. Barniz negro mate poliuretano.

Frasco No. 3. Endurecedor.

Frasco No. 4. Fosfatación basándose en zinc y disolventes.

**CONTROL ANALÍTICO**

Los procedimientos analíticos se recomiendan para el uso del personal que ha sido entrenado para laborar en el laboratorio, los cuáles deberán tener los conocimientos básicos de seguridad en la industria Química. Los procedimientos incluyen el uso de equipo de protección adecuado al personal; el uso de equipo de Laboratorio adecuado; el uso de métodos para el manejo de productos químicos; y el uso general de procedimientos de seguridad del laboratorio.

Lista de reactivos y equipos de laboratorio necesarios para el control del proceso:

**EQUIPO DE LABORATORIO.**

CANTIDAD	DESCRIPCIÓN
4	Matraz erlenmeyer de 150mL.
1	Probeta de plástico de 100mL.
1	Bureta automática de 25mL.
4	Pipetas volumétricas de 10mL.
4	Pipetas volumétricas de 5mL.
4	Pipetas volumétricas de 2mL.
1	Perilla de aspiración.
2	Frascos goteros para indicador.
1	Frasco gotero para ácido.
1	Frasco despachador color ámbar.
1	Probeta de 1 000 mL.
1	Balanza de 10 K
1	Termómetro de 0 a 110 °C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **REACTIVOS ANALÍTICOS:**

Los reactivos utilizados deben de acuerdo con un procedimiento certificado y en caso de no contar con dicho método se recomienda comprarse ya preparado, todos los reactivos deberán ser grado analítico.

1. Indicador de fenolftaleína.
2. Indicador de anaranjado de metilo – cianol – xileno.
3. Papel indicador para fierro.
4. Solución de ácido sulfúrico al 50% Vol.
5. Solución estandarizada de hidróxido de sodio 0.1N.
6. Solución estandarizada de permanganato de potasio 0. 1N.

## **CONTROL DE CALIDAD**

Un sistema de la calidad se suele materializar a través de un manual de calidad unos procedimientos de actuación o instrucciones de trabajo que detallan quién tiene que hacer, que, cuando y como a sí mismo, se debe planificar la puesta en marcha de casa tipo de servicio que detalle los controles y supervisión de todos los aspectos logísticos y recursos materiales necesario para asegurar el buen fin de la calidad. Los siguientes controles se consideran los más habituales para este tipo de proceso.

## **DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ TOTAL.**

Para la determinación de la acidez total pipetear 2 mililitros de muestra de la solución del baño en un matraz Earlenmeyer de 150 mililitros completar el volumen a 100 mililitros adicionar 5 gotas de indicador de fenoltaleína. Se titula con la solución de hidróxido de sodio 0.1 N. Hasta un vire de incoloro a ligeramente rosa; los mililitros de la solución de hidróxido de sodio 0.1 N, usados en la titulación representan el valor de acidez total en mililitros.

Rango recomendable de acidez es de 11.5 a 12.5 mL

Para aumentar el valor de la acidez total en 0 1ml, adicionar 1.2 g/L (0.87ml/L) de solución madre de fosfato.

Normalmente la acidez total se mantiene en 12mL, sin embargo, en algunas soluciones con un valor de acidez total tan bajo como 8 mL dan resultados satisfactorios. Adiciones frecuentes de solución madre de fosfato dan resultados más uniformes que las adiciones ocasionales en grandes cantidades. Mantener la acidez total dentro de más o menos 0,5 mL del valor encontrado, el cual dará los mejores resultados.

## **DETERMINACIÓN DE ACIDEZ LIBRE.**

Para la cuantificación de la acidez libre es necesario pipetear 10 mililitros de la muestra en un matraz Earlenmeyer de 150 mililitros completar el volumen a 100 mililitros, adicionar 2 gotas de indicador anaranjado de metilo - cianol - xileno, se procede a titular con la solución de hidróxido de sodio 0.1 N, hasta que la solución vire de púrpura a verde. Los mililitros de la solución de hidróxido de sodio 0.1 N, son directamente proporcionales al valor de la acidez libre en litros.

El rango recomendable de acidez libre es de: 2.0 a 2.2 mililitros. Para el valor de acidez total de 12 mililitros.

Para disminuir el valor de acidez libre en 0.1 mL, adicionar 0.30 g/L de neutralizador ( preparar una lechada de nautralizador en agua antes de hacer la adición. Agite hasta dilución completa.

La presencia de demasiada acidez libre en la solución puede ser causada por el calentamiento de la solución sin procesar piezas, o por procesar pocas piezas en un gran volumen de solución. Cuando la solución contiene demasiada acidez excesivamente la superficie de las piezas; no produce un recubrimiento completo dentro del tiempo del normal de 15 minutos lo cual indica por gasificación continua; produce un recubrimiento lodoso sin adherencia, una parte se desprende; produce un recubrimiento marrón en lugar de un negro grisáceo; o produce un recubrimiento con aspereza.

#### **DETERMINACION DEL CONTENIDO DE FIERRO:**

Sumerja una tira de papel indicador en la solución. Si el papel cambia a rosa indica la presencia de hierro. Si no hay presencia de hierro, el papel no cambiará a rosa. En este caso, adicione una solución de permanganato de potasio ( aproximadamente 60 g/L en pequeñas cantidades al baño a una temperatura el rango de 65 – 70°C, hasta que esta sea de color ligeramente rosa. Evite un gran exceso, enseguida adicione hierro al baño como se indica en la preparación del baño nuevo.

Esta técnica consiste en tomar 10mL. De muestra en un matraz erlenmeyer de 150mL, de la solución de fosfato, aforar a 100mL. Homogeneizar la muestra adiciona de 10 a 20 gotas de la solución ácido

sulfúrico de al 50% en vol., se titula con una solución de permanganato de potasio 0.1 N, hasta que la solución vire a un color rosa que persista durante 15 segundos, para los cálculos se considera que cada mililitro de solución 0.1 N de permanganato de potasio indica la presencia de 0.055% de hierro.

El rango recomendable de hierro es de 0.2 a 0.3 % por ende la cantidad de titulante será de: ( 3.6 a 5.4mL, permanganato de potasio 0.1 N)

Mantener el contenido de hierro de la solución de trabajo, en el rango de 0.20 a 0.30 % (3.6 a 5.4mL, de titulación). Pero la experiencia de producción ha demostrado que se obtienen resultados satisfactorios en algunos aceros, fuera de dicho rango. El hierro debe ser controlado dentro de los límites requerido para producir un recubrimiento satisfactorio sobre un tipo particular de acero o aleación procesado.

Una concentración alta de hierro se puede reducir precipitando y removiendo parte del hierro con peróxido de hidrógeno y la neutralización del ácido libre con el neutralizador para tal efecto. La cantidad de hierro a remover por tratamiento no debe exceder de 0.10%. Por cada 1 000 litros de solución de proceso mezclar 2.4 Kg

De neutralizador de acidez con suficiente agua, para formar una lechada. Adicionar 625 mL. De peróxido de hidrógeno a la lechada y distribuir la mezcla sobre la superficie de la solución.

**PESO DEL RECUBRIMIENTO.**

Cuando la pieza fosfatada se realiza la prueba de peso de recubrimiento de la manera siguiente:

1. Tomar una muestra tratada en el baño a controlar y calcular la superficie total.
2. Si la pieza esta aceitada, sumergirla es un disolvente para eliminar el aceite ( acetato de etilo).
3. Pesar la muestra (hasta el 1/10 de mg).
4. Eliminar la capa de fosfato sumergiendo la pieza durante 15 minutos en una solución de ácido crómico, con una concentración de 50 mg/L
5. Después de la inmersión, enjuagar en agua corriente fría y secar la pieza.
6. Pesar de nuevamente.
7. Repetir estas medidas varias veces hasta que los resultados sean constantes, utilizando cada vez una solución nueva de ácido crómico.
8. El peso del fosfato por unidad de superficie lo dará, en mg por dm<sup>2</sup>, la siguiente formula:

$$\frac{\text{Peso inicial(en mg)} - \text{Peso final (en mg)}}{\text{Superficie total en dm}^2}$$

Para los fosfatos de manganeso las normas prevén entre 140 y 150 mg/dm<sup>2</sup>.

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. R. M. Burns, Protective Coatings for metals, Ed. A.C.S., New York 1984.
2. W. Rausch The Phosphating of Metals, Ed. A.S.M. International. 1990.
3. D. Jones, Principles and Prevention of corrosion. Ed. Prentice Hall, Nevada, Reno.1995.
4. D. R. Askeland La Ciencia e Ingeniería de los materiales. Ed. Iberoamérica. Missouri Rolla 1994.
5. Z. D. Jastrzebski, The nature and properties of engineering materials, Ed. John Wiley Sons. 1970.
6. N. D. Greene. Corrosion Engineering. Ed. Mc. Graw-Hill, Connecticut,1978.
7. H. Uhlig, Corrosion Handbook, Ed. John Wiley Sons, Massachusetts, 1967.
8. W. G. Wood, L. Kruger, Metals Handbook, Ed. ASM Surface Cleaning Finishing and Coating, Ohio, 1989.

9. L. J. Korb. **Metals Handbook**, Ed. ASM International, Ohio, 1989.
10. W. Wrench, **Comité especial de normalización para ensayos de materiales (FNM)**, Ed. Comisión alemana de normalización DNA Bonn, 1991.
11. W. Rosendall, **Metal Finishing Guide Book**, Ed. ASM International, Ohio, 1991.
12. A. Volcoff, **Fosfatación de armas de guerra**, Ed. Fabrique National d Armes de Guerre, Herstal/Belgique), 1996.
13. Dubois Mexicana, Vol. 12, pag. 29, 1999.
14. R. Thoward, **The marin corrosion handbook**, Ed. Mc Graw Hill, Toronto, 1988.
15. N.D. Thomas, **Theory of corrosion and protection of metals**, Ed. By Boris H. New York, 1967.
16. **Phosphating of Metals, Process Principles, Symbols and Test Methodos**, DIN 50942, Bonn, 1973.

17. Salt Spray Test on Coatings Paints, varnishes and similar coating materials DIN 53 167, Bonn, 1991.
18. Chrysler Corporation, Phosphate Coating, Corrosion Resisting – Iron and Steel, Ed. Chrysler Corporation, Mexico, 2002.
19. Military Specification Coatings, Phosphate, Protective (for Iron and Steel MIL – C 12968, Florida, 1994. .