

I. PRINCIPIOS CIENTÍFICOS DE LA FOSFATIZACIÓN

A. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DE LA FOSFATIZACIÓN

La formación de las películas fosfáticas consiste en tratar las piezas metálicas con una solución compuesta por ácido fosfórico y algunas de sus sales (hierro, zinc o manganeso), de la que precipita una fina película cristalina, compuesta por fosfatos metálicos, que queda perfectamente adherida al metal base y posee un elevado poder protector, el cual puede aun ser incrementado mediante tratamientos complementarios.

En el curso del proceso se verifican, a grandes rasgos, las siguientes reacciones:

1º *Disolución del metal*

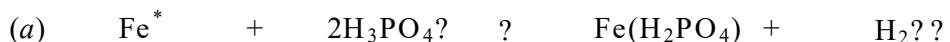
2º *Combinación del metal disuelto con uno o más componentes de la solución*

3º *Cristalización, sobre la superficie del metal, de una película de fosfatos, la cual se produce al sobrepasarse el producto de solubilidad de aquéllos, en la fina película líquida en contacto con el metal. La disolución de éste se produce un desequilibrio en la acidez, en este caso una elevación en el pH.*

B. REACCIONES QUÍMICAS QUE SE PRODUCEN EN LA FOSFATIZACIÓN

Debido a que no existe una teoría universalmente aceptada sobre la formación de las películas fosfáticas, nos ceñiremos a la descripción de las que más frecuentemente se encuentran en la literatura técnica de esta materia.

En todos los baños de fosfatizado existe cierta cantidad de H_3PO_4 libre, que a la temperatura de trabajo del baño reacciona con la superficie del metal de acuerdo con la siguiente ecuación:



* Perteneciente a la pieza a tratar.

Dando origen a la formación de fosfato biácido ferroso (soluble en el baño), desprendimiento de hidrógeno y a la neutralización de parte del ácido fosfórico existente en la interfaz líquido-metal.

Los fosfatos biácidos de hierro, zinc y manganeso (metales incorporados en el baño) se hidrolizan fácilmente en sus soluciones acuosas, según las siguientes ecuaciones, en las que “Me” representa un metal divalente:



La neutralización en la ecuación (a) del ácido fosfórico libre, produce la iniciación de las reacciones (b), (c) y (d), en las que, como se observa, se libera ácido fosfórico, el cual, a su vez,

reacciona rápidamente con la superficie del metal según la ecuación (a). El equilibrio de estas tres últimas ecuaciones se desplaza hacia la derecha al consumirse el ácido fosfórico en el ataque, y los fosfatos neutros insolubles precipitan sobre la superficie del metal una vez sobrepasado su producto de solubilidad en la película interfacial.

Debe recordarse que la disociación de los fosfatos metálicos ácidos pueden producirse por un aumento excesivo de la temperatura (ya que poseen la propiedades que su solubilidad está en razón inversa a la temperatura) y también por una disminución de la acidez libre, lo que ocasiona la formación de lodos. Por dicho motivo debe existir en la solución cierta cantidad de ácido fosfórico libre capaz de desplazar a la izquierda el equilibrio de las reacciones dadas y evitar la disociación de los fosfatos diácidos a temperatura inferior a la de trabajo y, por lo tanto, la formación de barros o lodos. En una solución fosfatante casi neutra se produce la disociación de los fosfatos diácidos en toda la masa del baño y no sólo en la película interfacial. Un baño de fosfatizado bien formulado deberá tener un contenido tal en iones metálicos, hidrógeno y ácido fosfórico, que no sobrepase el producto de solubilidad de los fosfatos metálico neutros y monoácidos ni aun a temperaturas de ebullición en la masa de la solución.

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

Además de la relación entre acidez total y acidez libre, tiene también interés el mantenimiento de la concentración absoluta de estos elementos, ya que si el baño estuviese demasiado diluido a pesar de mantenerse la relación citada en límites cercanos a los originales, se comprometería notablemente el buen funcionamiento del mismo.

Un estudio teórico experimental del proceso químico que se verifica en las soluciones fosfatizantes puede realizarse mediante la interpretación y análisis de las curvas de variación del pH. La interpretación de los puntos de inflexión de las curvas de valoración del pH y en especial de uno de ellos, llamado “punto de iniciación de la precipitación” (P.I.P.), facilita notablemente la comprensión de las reacciones fundamentales que se producen durante el fosfatizado.

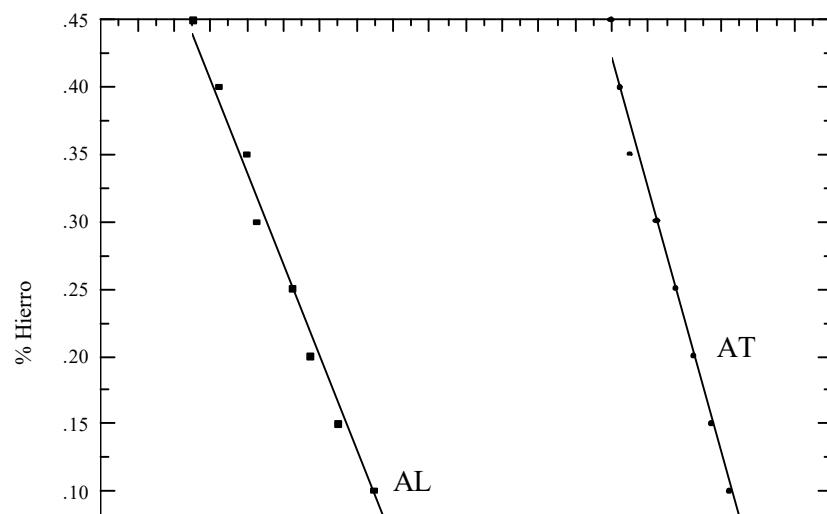
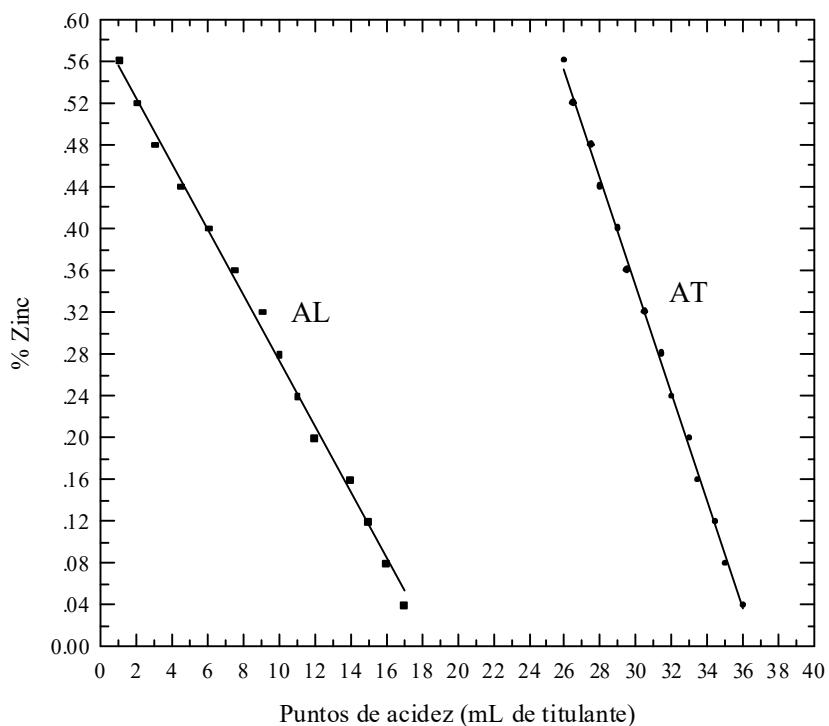
A la acidez valorada hasta llegar al primer punto de inflexión se la denomina “acidez libre” (AL), mientras que a la calculada mediante el segundo punto de inflexión se la denomina acidez total (AT).

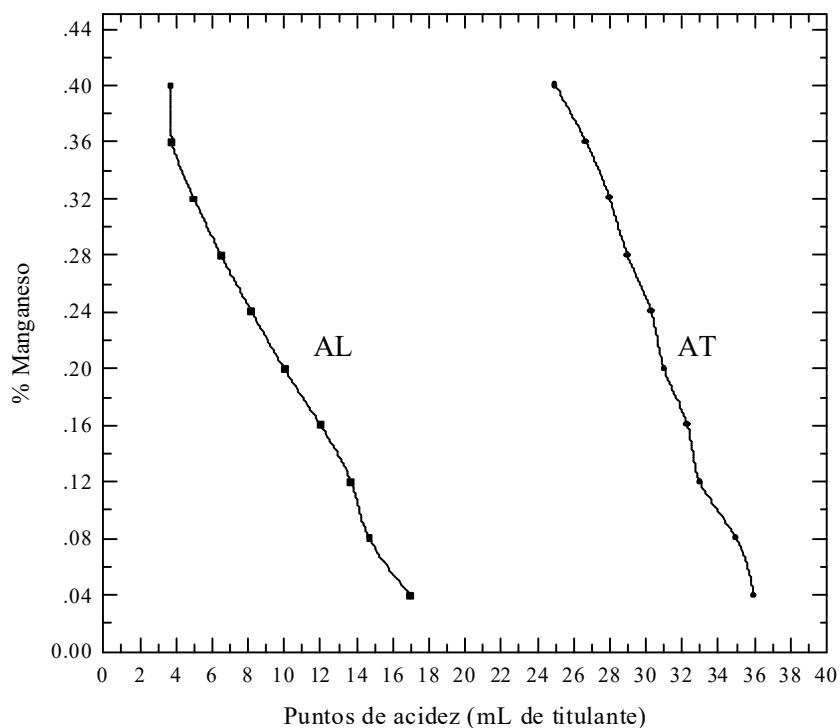
En un baño de fosfatizado, mientras el pH de la película interfacial no llega a ser el del P.I.P. no se puede formar recubrimiento fosfático alguno y, por lo tanto, cuando se trata de una superficie de un metal férreo en una solución fosfatante a temperatura elevada, la reacción del ácido fosfórico libre con la superficie metálica reduce la concentración en iones hidrógeno e incrementa el contenido en fosfato metálico, elevando por consiguiente, el pH de la película interfacial. Si la velocidad del aumento del pH es suficiente para llevarlos al pH del P.I.P. o más alto, se producirá la precipitación del fosfato metálico existente en el baño, formándose una película fosfática sobre las piezas.

Existen inversos factores, además de la composición y concentración de la solución, que determinan si se sobrepasará el P.I.P. y se formará, por lo tanto, recubrimiento fosfático. El más importante de ellos es probablemente la reactividad de la superficie del metal a tratar. Si la velocidad de reacción es muy lenta, la difusión, la turbulencia producida por el desprendimiento de hidrógeno, el contenido en metal del baño y la concentración en ácido fosfórico libre, determinan si se llegará a alcanzar el P.I.P. en la película interfacial y se excederá el punto en que la concentración en iones metálicos de la solución está por encima de la solubilidad de dicha sal metálica. La variación de la reactividad de un mismo baño y material puede verse aplicando a probetas del mismo material que hayan sufrido igual tratamiento térmico, diferentes pretratamientos químicos y fosfatizándolas simultáneamente en un mismo baño.

C. INFLUENCIA EN EL P.I.P. DE LA CONCENTRACIÓN Y DEL TIPO DE LOS IONES METÁLICOS

De las figuras siguientes, se puede observar que al aumentar la concentración en metal disminuyen los puntos de acidez libre y total de la solución.





En la siguiente figura se ilustra la relación de los márgenes de variación del pH del P.I.P. para soluciones conteniendo zinc, hierro y manganeso, de la que se deduce que pueden obtenerse recubrimientos fosfáticos conteniendo zinc y hierro a pH comprendido entre 3,8 y 4,4 y de hierro y manganeso entre pH 4,1 y 4,9.

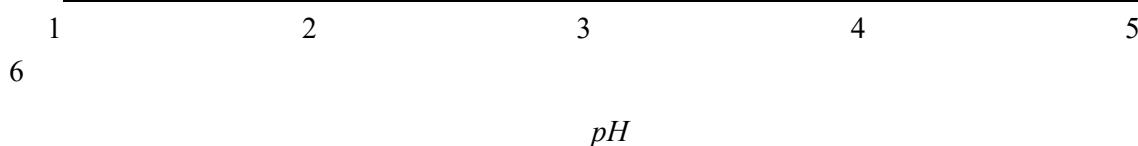
Es significativo que, para cualquier metal, cuanto menor es su concentración en la solución, mayor es el pH del P.I.P., cumpliéndose asimismo la relación en sentido contrario.

Zinc



Hierro (Fe^{2+})



Manganoso

Relación entre los puntos de iniciación de precipitación (P.I.P.) para el zinc, hierro y manganeso.

D. LOS ACCELERANTES EN LA FOSFATIZACIÓN

Bajo la denominación de acelerantes se encuadran todos los productos de adición o procedimientos operatorios, mediante cuyo empleo se puede reducir el tiempo de tratamiento en una solución fosfatizante, por debajo del mínimo que se conseguiría mediante una simple variación y ajuste de la proporción en que se encuentran los componentes básicos de la solución.

La reducción del tiempo de fosfatizado puede conseguirse mediante procedimientos de naturaleza muy diversa, que pueden ser clasificados, por orden de utilización, en acelerantes químicos, mecánicos y electrolíticos, pudiendo ser empleados solos o conjuntamente.

1. Acelerantes químicos

El sistema de aceleración de mayor empleo en la actualidad es el basado en la adición de productos químicos.

Los procedimientos de aceleración química se subdividen en los tres grupos siguientes: aceleración con metales pesados más nobles que el hierro, aceleración con sustancias de carácter oxidante y aceleración con compuestos orgánicos. Los más utilizados son los dos primeros.

a) EMPLEO DE METALES PESADOS COMO ACCELERANTES

La primera mención sobre el empleo de compuestos de este género parece ser la realizada en 1929 por V. M. Darsay y R. R. Tanner, quienes propusieron el empleo de una solución base de fosfatos de manganeso a la que se añadían pequeñas cantidades de sales de cobre.

El contenido óptimo en cobre de las soluciones fosfatizantes parece ser de 1,5 g/L. Las sales de plata, mercurio y plomo se comportan de forma parecida a las de cobre.

Se han formulado también baños a base de nitratos de cobre (cúprico), zinc y manganeso en los que se combinan la acción acelerante de los nitratos y del cobre. Con dichas soluciones ha sido posible la producción de películas fosfáticas por pulverización en tiempos no superiores a un minuto.

La composición aproximada de un baño de fosfato acelerado con cobre es la que se da a continuación:

Ácido fosfórico (?) =	1,69 L
1,7)	535 g

<i>Zinc metálico</i>	7,5 g
<i>Óxido de cobre</i>	100 L
<i>Agua</i>	95 °C
<i>Temperatura de trabajo</i>	

.....

También se ha propuesto el empleo de compuestos de níquel y cobalto como acelerantes de los baños de fosfatizado. estos compuestos se utilizan indistintamente en todos los tipos de baños. un baño con estos metales como acelerantes es el siguiente:

<i>Ácido fosfórico (? = 1,5)</i>	16 g/L
<i>Carbonato de zinc</i>	2 g/L
<i>Carbonato de manganeso</i>	1,25 g/L
<i>Carbonato de níquel o cobalto</i>	0,2 g/L
<i>Nitrato sódico</i>	0,15 g/L
<i>Cobre (si se desea)</i>	..	60-98 °C
<i>Temperatura de trabajo</i>	

.....

.....

Si bien los mejores resultados se obtienen añadiendo una sal de níquel o de cobalto a uno de los antes citados acelerados con nitratos en proporción de 0,5 a 2 gramos por litro.

La base de la acción de este metal en un baño se cree que radica en la diferencia de potencial entre el cobre y el hierro, debido a lo cual se deposita el cobre en los primeros momentos de iniciarse el proceso, sobre los diminutos cátodos locales de la superficie del metal, aumentando la extensión de la misma y, por lo tanto, la diferencia de potencial entre las zonas anódicas y catódicas locales en la superficie. Como resultado, se aumenta la velocidad de disolución del hierro, alcanzándose, por lo tanto, más rápidamente el pH que se produce el P.I.P. en la película interfacial, y acelerándose, en consecuencia, la formación del recubrimiento fosfático.

Además de las sales de cobre, se usan también como acelerantes metálicos la del níquel, las cuales es poco probable que actúen de la misma forma que las de cobre, ya que las condiciones en que se forma el recubrimiento fosfático sería difícil que se produjese la reducción del níquel la estado metálico, mediante el hidrógeno naciente formado en el ataque, o bien debido a la posible acción reductora de los productos de degradación del ácido ortofosfórico que eventualmente pudieran formarse en la película interfacial.

En la actualidad se considera que la acción acelerante del níquel puede ser meramente de tipo catalítico, verificándose en conexión con el hidrógeno atómico liberado o con algún otro de los acelerantes que se emplean siempre junto con las sales de níquel.

La adición de sales de níquel es particularmente beneficiosa cuando hay que fosfatizar materiales poco atacables o endurecidos térmicamente.

b) EMPLEO DE COMPUESTOS QUÍMICOS DE CARÁCTER OXIDANTE

El empleo de las sustancias oxidantes presenta varias ventajas, pues estos productos no actúan solo como acelerantes, sino que también oxidan a los fosfatos ferrosos solubles formados durante la primera fase de la reacción, a fosfatos férricos insolubles, que precipitan en forma de lodos. por lo tanto, mediante su empleo se consigue que el contenido en hierro de la solución se mantenga constantemente en un valor bajo que impide el recubrimiento fosfático contenidos elevados en hierro, lo cual debilita su eficacia protectora.

Los recubrimientos fosfáticos depositados en soluciones a base de fosfato de zinc aceleradas con nitratos, están formados principalmente por fosfatos terciarios de zinc junto con pequeñas cantidades de fosfatos terciarios de hierro y poseen una resistencia muy uniforme a la corrosión.

La adición de nitratos a las soluciones fosfatantes fue resuelta industrialmente por R.R. Tanner y H. J. Lodeesen, los cuales observaron que la adición de nitrato sódico a los baños de fosfatizado, reducía el desprendimiento de hidrógeno y acortaba notablemente el tiempo de tratamiento.

(1) Nitratos

Son los acelerantes usados en mayor escala en las soluciones fosfatantes, pudiéndose emplear ya sea solos para la obtención de películas fosfáticas de peso elevado, o bien en unión de los nitritos, cloratos o fluoruros para la obtención de recubrimientos de peso medio o ligero en soluciones aplicables por proyección a baja temperatura; pueden utilizarse también junto con las sales de níquel para facilitar la obtención de recubrimientos de estructura fina sobre la mayor parte de las aleaciones férricas.

Los nitratos, por reducción, pasan a nitritos y compuestos nitrosos, los cuales son muy inestables a la temperatura de trabajo del baño y oxidan al hierro divalente que existe en la solución, pasándolo de ferroso a férrico. Sin embargo, la cantidad de nitritos formada no basta para oxidar todo el hierro existente, razón por la cual continua habiendo siempre en la solución, y por lo tanto en el recubrimiento, cierta cantidad de hierro ferroso.

La Metal Finish Res. Corp. sugirió que se empleasen los nitratos como acelerantes de las soluciones a base de fosfatos de hierro, manganeso y zinc.

Esta misma firma propuso también que para la regeneración de los baños que contienen nitratos alcalinos se empleasen nitratos de los tipos siguientes:

- 1º *Nitratos cuyo componente básico se separa como fosfato en el recubrimiento.*
- 2º *Nitratos volatilizables a la temperatura más elevada del baño.*
- 3º *Nitratos capaces de formar un precipitado insoluble.*

El empleo de nitratos metálicos, principalmente los de zinc, manganeso y cobre, hizo posible la obtención de soluciones fosfatantes aptas para ser proyectadas a pistola y con las que se pueden obtener recubrimientos fosfáticos protectores que poseen una superficie muy adherente para las pinturas, en tiempos que oscilan entre 1 y 3 minutos.

(2) Soluciones aceleradas con nitritos

Los nitritos, al igual que los acelerantes metálicos, deben ser considerados más bien como agentes de adición a los baños que contienen nitratos que como componentes básicos de la solución fosfatante; pero al revés que los nitratos, estos no entran a formar parte de los componentes básicos de las soluciones fosfatantes, sino que se emplean más bien como agentes de adición a los baños que contienen nitratos.

Los nitritos se añaden casi exclusivamente a los baños de fosfatizado a base de zinc acelerados con nitratos, para reducir el tiempo de tratamiento y conseguir una mayor finura del grano del recubrimiento. Las soluciones de este tipo pueden emplearse indistintamente para el fosfatizado por inmersión o por proyección, y siempre a temperaturas más bajas que las de los baños que operan sólo con nitratos. Ello es debido en gran parte a la tendencia que tienen los nitritos a descomponerse cuando se emplean a temperatura elevada, si bien en la práctica ello representa verdaderamente una notable ventaja.

(3) Baños acelerados con cloratos

Es principal inconveniente de los cloratos estriba en que su empleo origina la formación de un precipitado gelatinoso, que al depositarse sobre las piezas en tratamiento forma un depósito blancuzco muy adherente y que sólo es posible eliminar mediante procedimientos mecánicos.

Los baños de fosfatizado a base de cloratos permiten a veces obtener recubrimientos uniformes, de rango sumamente fino y de espesor que oscila entre 1,5 y 5 micras, y pueden ser empleados tanto para tratamientos por inmersión como por pulverización.

No obstante, lo mejor en el caso de emplear cloratos como acelerantes es añadirlos a los baños de fosfatizado a base de nitratos, pues así se evita la formación del precipitado gelatinoso citado más arriba, obteniéndose buenos resultados.

De los varios tipos de compuestos empleados, sólo los nitratos son compatibles, con el ion ferroso, mientras que los cloratos, nitritos y peróxidos tienden en general a oxidar al ion ferroso a férrico, produciendo su precipitación como barros en la forma de fosfato férrico.

c) ACELERACIÓN CON SUSTANCIAS REDUCTORAS

Una de las sustancias reductoras propuesta más frecuente como acelerante de los tratamientos fosfáticos es el bisulfito sódico, el cual suele utilizarse a una concentración que oscila entre 1 y 2 gramos por litro.

La I. G. Farbenindustrie propuso una solución compuesta por un 3% de fosfato biácido de manganeso a la que se añadía 1 g/L de bisulfito sódico. La temperatura de empleo de esta solución esta comprendida entre 60 y 98 °C, siendo la duración del tratamiento, a las temperaturas citadas, de 10 y 60 respectivamente. el principal inconveniente del empleo de estos productos reside en la volatilidad del ácido sulfuroso a la temperatura de trabajo.

En general, los agentes reductores poseen el inconveniente de no impedir o reducir el constante enriquecimiento de la solución en hierro.

También se ha propuesto el empleo de otros agentes reductores de carácter orgánico, tales como el formaldehído, hidroxilamina, etc.

d) EMPLEO DE SUSTANCIAS ORGÁNICAS

Existen ciertos compuestos orgánicos que poseen una fuerte acción acelerante de los tratamientos fosfáticos, y en la literatura técnica han sido propuesto un gran número de ellos.

Uno de los acelerantes orgánicos más activos es la nitroguanidina, la cual emplea a su concentración óptima (0,3 %) en un baño a base de fosfatos de manganeso, puede dar lugar a la formación de recubrimientos fosfáticos en 10 minutos a la temperatura ambiente. No obstante, no son los acelerantes orgánicos los que han alcanzado mayor aplicación industrial.

Un baño de fosfato acelerado con compuestos orgánicos que puede dar buenos resultados es el siguiente.

<i>Ácido fosfórico</i>	25 g/L
<i>Carbonato de manganeso</i>	10 g/L
<i>Carbonato de zinc</i>	2 g/L
<i>Acetato de sodio</i>	0,5 g/L
<i>Nitroguanidina</i>	0,05 g/L
<i>Temperatura</i>	90-95 °C

En la siguiente lista se da en orden decreciente de eficacia una serie de tales aceleradores:

Compuesto	Concentración óptima
Hidroxilamina	0,3 %
Cianuro de potasio	0,1 %
Trinitrobenzol	0,1 %
Ácido pícrico	0,1 %
<i>o</i> -Nitroanilina	0,05 %
<i>o</i> -Nitrofenol	0,1 %
<i>o</i> -Nitrometano	0,1 %
<i>o</i> -Resorcina	0,12 %
Ácido <i>m</i> -nitrobenzoico	0,12 %
Urea	0,4 %
Uretol	0,2 %
Nitroguanidina	0,19 %
<i>p</i> -Formaldehido	0,2 %
Benzaldehido	0,2 %
<i>p</i> -Nitrobenzol	0,4 %
Ácido cloroacético o sus ésteres	0,5 %

2. Aceleración electroquímica

Mediante este proceso se consigue que durante el ciclo negativo de la corriente se deposite una cantidad mayor de fosfatos metálicos que por el proceso normal.

El elevado precio inicial de la instalación a causa del equipo eléctrico requerido, ha hecho que este procedimiento sea poco utilizado, ya que mediante los acelerantes químicos pueden conseguirse los mismos resultados. No se utiliza en la actualidad.

3. Aceleración mecánica

Bajo esta denominación, se encuadran todos los sistemas que actúan por proyección a presión de las soluciones fosfatantes, sobre las piezas a tratar, y en los cuales el movimiento forzado y continuo de la solución elimina, o por los menos reduce, los inconvenientes que retrasan el proceso de fosfatización, al interferir la velocidad de reacción. Además, la circulación forzada de solución impide el empobrecimiento de la película interfacial renovándola continuamente.

La presión de proyección recomendable es de 1 a 1,5 Kg/cm².

Para la fosfatización por proyección se emplean siempre soluciones provistas de uno o más acelerantes químicos. Mediante la combinación de ambos sistemas se puede reducir el tiempo de tratamiento a uno o dos minutos.

Los recubrimientos obtenidos por proyección se suelen usar para mejorar la adherencia de pinturas; su peso está comprendido entre 15 y 75 mg/dm², son de estructura muy fina y no perjudican el brillo de las pinturas sobre ellos aplicadas.

E. COMPOSICIÓN DE LA PELÍCULA FOSFÁTICA

En un baño de fosfatizado nuevo, y en cuya composición entre un sólo fosfato metálico, se forma inicialmente un recubrimiento compuesto principalmente por el fosfato neutro de dicho metal, y en mucho menor proporción por el fosfato ferroso neutro, el cual llega al recubrimiento a causa de la disolución del metal base y del enriquecimiento en dicho metal de la película interfacial.

A medida que la película fosfática en formación va aumentando de espesor, aislando de la solución, por lo tanto, al metal base y reduciendo en consecuencia el ataque del mismo, disminuye la concentración de hierro de la película interfacial (independientemente del empobrecimiento que en todo momento pueda producirse por difusión al resto del a solución) lo que, lógicamente, hace que el recubrimiento formado contenga cada vez menor proporción de fosfato ferroso.

II. PROPIEDADES Y APLICACIONES

A. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

El tratamiento protector que ha alcanzado mayor aplicación industrial es la fosfatización, lo cual es debido probablemente al mayor grado de protección que con ella se logra y a la gran economía que el procedimiento encierra.

Los recubrimientos fosfáticos están formados por una fina película cristalina de fosfatos metálicos, la cual presenta todavía poros y cavidades (con una superficie total de aproximadamente el 0,5 % de la tratada) que reducen notablemente su valor protector, haciendo absolutamente necesario un tratamiento complementario si se quiere obtener una buena protección anticorrosiva. Por dicha razón es muy recomendable que las piezas fosfatizadas no sean expuestas al aire durante más de dos o tres días, antes de aceitarlas o pintarlas.

Con respecto a la estabilidad térmica de los recubrimientos, resisten perfectamente temperaturas de 300 °C sin que se observe cambio visible alguno en el recubrimiento o en sus propiedades.

A más de 400 °C empiezan a deteriorarse en laminillas, dejando una superficie metálica de aspecto plateado.

Cabe destacar que las películas fosfáticas continúan aportando su protección anticorrosiva aun si se calientan a temperaturas elevadas en ausencia de aire (oxígeno).

De lo dicho puede sacarse la conclusión de que las películas fosfáticas pueden ser calentadas debajo de una pintura de secado a estufa hasta la temperatura a la que se descompone la película, lo cual hace que pierda resistencia el sistema anticorrosivo, hecho que, como es sabido, se había venido comprobando experimentalmente.

Un factor muy importante y que está íntimamente ligado con la resistencia a la corrosión, es la propiedad que poseen las películas fosfáticas de localizar la oxidación impidiendo el corrimiento lateral de la misma, o sea que cuando por cualquier causa se produce una grieta o fisura que atravesando la película fosfática llega hasta el metal base, esta impide que la corrosión se extienda por debajo de la pintura, lográndose de esta forma que la corrosión quede limitada al lugar que el metal está al descubierto.

Esta forma de actuar se debe probablemente al aislamiento eléctrico producido por el recubrimiento fosfático, el cual impide la propagación en sentido horizontal de las corrientes galvánicas que se producen entre las diminutas zonas anódicas y catódicas locales, bloqueando a la corrosión y limitándola a la zona que queda al desnudo, mientras que el profundo anclaje del recubrimiento fosfático impide también la absorción lateral del agente corrosivo, cuya penetración por debajo de las pinturas y barnices haría que continuase la corrosión.

Otros factores que tienen gran influencia sobre la protección lograda mediante el fosfato son el espesor y la porosidad del recubrimiento.

Al elegir un procedimiento de fosfatización para una aplicación anticorrosiva determinada, se deben tener en cuenta los siguientes factores:

1º Tamaño de los cristales. - Debido a que la película fosfática tiene estructura cristalina, existen entre los cristales que la forman intersticios en cuya base quedan zonas de metal al descubierto y sin proteger, por lo tanto para conseguir la máxima protección posible, la película deberá estar formada por grupos compactos de pequeños cristales que cubran completamente la superficie del metal, en lugar de componerse de cristales grandes y de mucho peso.

2º Porosidad del recubrimiento. - Si el problema de la protección contra la corrosión quedase reducido únicamente a la resistencia intrínseca del recubrimiento fosfático quedará rápidamente resuelto eligiendo el baño que formase la película fosfática más densa, uniforme y con cristales más pequeños. Ahora bien, todos los recubrimientos fosfáticos son porosos, y a través de esos poros puede llegar el medio corrosivo al metal base, por ello es necesario sellarlos con una pintura, aceite, solución de aminas, etc., que al tapar los poros aumente la resistencia del conjunto.

3º Existencia de residuos corrosivos. - Otro factor a tener en cuenta al elegir un baño de fosfatizar es a cantidad de residuos corrosivos que pueden quedar ocluidos en la película una vez terminado el tratamiento. Cuando la forma de las piezas sea sencilla, sin cavidades ni soldaduras solapadas difíciles de enjuagar, o el material a tratar esté exento de poros, quedará notablemente reducido este problema.

4º Resistencia a la deformación. - La última característica a tener en cuenta al seleccionar el baño de fosfatizado es que las piezas de plancha no rígidas puedan doblarse o deformarse sin que se desprenda la película. Pero cuando la película fosfática es gruesa, cualquier deformación severa de la misma podrá dar por resultado una fractura de los cristales.

Se clasifican (según la British Standards Institution) en cinco grupos las películas fosfáticas a emplear como protección anticorrosiva, de acuerdo con el peso del recubrimiento:

CLASE A1. Películas fosfáticas gruesas. - En este grupo se encuadran los baños de fosfatizado capaces de producir recubrimientos fosfáticos compuestos esencialmente por fosfatos de hierro o de manganeso y de peso no inferior a 75 mg/dm^2 .

CLASE A2. Películas fosfáticas del mismo tipo que las de clase A1, pero compuestas por fosfatos de zinc. - Se emplean cuando se requiere una buena protección contra la corrosión junto con una velocidad elevada de tratamiento.

CLASE B. Recubrimiento de peso medio. - En esta clase se encuadran esencialmente los recubrimientos que tienen un peso comprendido entre 45 y 75 mg/dm^2 . Se utilizan en piezas que han de ser aceitadas o pintadas.

CLASE C. Recubrimiento de peso ligero. - Están constituido esencialmente por fosfatos de zinc, la película producida tiene un peso comprendido entre 15 y 45 mg/dm^2 .

CLASE D. Recubrimiento superligeros. - En este grupo se incluyen los baños que producen un recubrimiento de peso comprendido entre 5 y 15 mg/dm^2 .

B. APLICACIÓN DEL FOSFATIZADO AL MEJORAMIENTO DE LA ADHERENCIA DE LAS PINTURA Y ACEITES.

Ésta es una aplicación que en la práctica suele estar estrechamente ligada a la protección contra la corrosión.

Hoy día se considera que la fosfatización es verdaderamente el mejor procedimiento para lograr una buena adherencia de los acabados orgánicos. Las experiencias de E. Rackwitz confirman este punto de vista. Este autor sometió al ensayo de plegamiento dos pequeñas placas de acero, una de las cuales estaba sólo desengrasada, mientras que la otra había sido fosfatizada; ambas fueron recubiertas con el mismo barniz nitrocelulósico. En la primera probeta el barniz se agrietó a las 3.383 plegaduras, mientras que en la segunda casi no se había alterado a las 10.948

C. TRATAMIENTO DE LAS SUPERFICIES DESLIZANTES

Un problema que presentan las piezas de acero, aún perfectamente pulidas, acaban soldándose y gripándose cuando se las somete a una fricción continua con cargas elevadas. Estos fenómenos suelen ser debido a una deficiente lubricación de las superficies metálicas en contacto.

Se ha comprobado que la fosfatización aumenta en más del doble la carga de gripado de los engranajes y ejes. Con este fin se utilizan las soluciones fosfatizantes a base de hierro, manganeso y combinación de ambos metales antes mencionados.

Existen los siguientes factores por los cuales, las películas fosfáticas mejoran las propiedades de lubricación:

1º Evitan que se suelden los metales sometidos a cargas elevadas.- El recubrimiento fosfático forma una película inerte que evita el gripado. Además durante su formación se produce una disolución selectiva de la ferrita, la cual considerada como el constituyente del metal base que se suelda más fácilmente.

2º Mejora la lubricación.- Las propiedades absorbentes del aceite del recubrimiento aseguran la constante lubricación de las piezas.

D. DEFORMACIÓN EN FRÍO DE LOS METALES

Como ya es sabido, para facilitar la deformación en frío del hierro y del acero, se acostumbra emplear diversos tipos de lubricantes, los cuales, debido a su defectuosa fijación sobre el metal base no producen siempre el efecto deseado. Por este motivo se recurrió a la fosfatización, pues este tratamiento es el que proporciona mejor adherencia para todos los tipos de lubricante.

E. AISLAMIENTO ELÉCTRICO

Debido a la escasa conductibilidad eléctrica de los fosfatos metálicos en estado sólido, no ha de extrañar que las películas fosfáticas tengan buen poder aislante, el cual alcanza gran importancia desde el punto de vista de la corrosión electroquímica del metal base.

Una aplicación muy generalizada es la fosfatización de las placas magnéticas para motores y transformadores en los que el fin de evitar las corrientes parasitarias, se requiere un aislamiento. Los resultados obtenidos son muy superiores a los que proporcionan los recubrimientos con papel o barniz.

III. TRATAMIENTOS PRELIMINARES

A. CICLO DE TRABAJO

Las piezas que entran corrientemente en un taller de fosfatización están parcial o totalmente mecanizada, y suelen tener sus partes no mecanizadas recubiertas de una película de óxido natural o de cascarilla o calamina formada en los tratamientos térmicos o en las operaciones de forjado y estampado. Además, acostumbran estar recubiertas de una película más o menos gruesa de grasa o aceite (también se usa el VCI), que se han aplicado como preventivos contra la oxidación o han quedado sobre las piezas en su mecanización y manejo.

Para la obtención de un buen recubrimiento fosfático es necesario que la superficie del metal a tratar esté perfectamente desengrasada y exentas de óxidos o calaminas, razón por la que en la práctica, siempre es necesario recurrir a un desengrasado y/o decapado preparatorio de la operación de fosfatizado.

Una vez se hayan realizado las operaciones citadas, se pasará a la operación de fosfatizado, la cual se realizará de acuerdo con las instrucciones dadas por el suministrador del baño. Cuando las piezas se hayan fosfatizado con fines anticorrosivos, será recomendable que, para reducir al máximo la porosidad del recubrimiento y obtener la mejor protección posible, se las pasive con una solución a base de cromatos u otro tipo de pasivante.

Finalmente se pasará a la operación de secado, la cual debe realizarse a unos 110-120 °C cuando el fosfatizado vaya a utilizarse para efectos anticorrosivos. Si las piezas tienen que emplearse con fines mecánicos, no es necesario recurrir a un secado tan perfecto.

Finalmente llega la operación de pintado y/o aceitado, de acuerdo con los fines a que vayan a dedicarse las piezas y con las tolerancias mecánicas de las mismas.

B. DESENGRASE

Se entiende por desengrasado la operación destinada a eliminar las grasas, aceites y suciedad existentes en la superficie de las piezas.

El desengrasado antes del fosfatizado es de gran importancia, debido a que incluso la más finas películas de grasa y aceite que puedan quedar sobre las piezas contaminan el baño e impiden la buena fosfatización, dando lugar a la formación de recubrimientos poco uniformes y de poca adherencia, pudiendo llegar a impedir totalmente la formación de la película. Por dicha razón es necesario realizar antes del fosfatizado un desengrasado tan perfecto como sea posible.

El procedimiento de limpieza o desengrasado a elegir dependerá principalmente del estado de las piezas y de la cantidad y tamaño de las mismas, quedando supeditado a este último factor el tipo de instalación.

A continuación se estudiarán los tres tipos de desengrasantes, indicándose sus propiedades, aplicaciones y factores que influyen en su elección:

1. Desengrase con hidrocarburos clorados

Los hidrocarburos clorados, y en particular el tricloroetileno y el percloroetileno, han alcanzado gran aplicación debido a su sencillez de manejo y el perfecto desengrase que con ello se consigue.

La aplicación de los solventes clorados está basada casi exclusivamente en sus excelentes propiedades disolventes de las grasas, aceites y ceras, debiéndose tener en cuenta que, si bien estos solventes eliminan perfectamente los productos citados, no sirven nadas más que para la remoción de la suciedad no soluble y poco adherida.

Las principales propiedades de estos productos son: buena capacidad disolvente de aceites, grasas y ceras; no ser inflamables en su punto de ebullición; dejar secas las piezas en ellos desengrasadas; requerir para su empleo equipos poco voluminosos y de fácil manejo; ser fácilmente recuperables mediante el mismo equipo de desengrase u otro auxiliar, y no producir película alguna que interfiera con el fosfatizado. Debido a que tanto el tricloroetileno como el percloroetileno se emplean a ebullición el primero es más económico que el segundo, pues se necesita menor energía de calefacción. Ambos disolventes pueden ser empleados por inmersión (con o sin equipo de ultrasonido) en líquido o en vapor y por proyección.

	Tricloroetileno	Percloroetileno
Fórmula	C_2HCl_3	C_2Cl_4
Punto de ebullición	86,9 °C	121,2 °C
Color	Incoloro	Incoloro
Olor	Picante	Picante
Acidez y alcalinidad máxima en HCl y NaOH, respectivamente	0,001 % - 0,01 %	0,001 % - 0,01 %
Solubilidad en agua	0,11 %	0,015 %
Solubilidad del agua en el disolvente a 52 °C	0,027 %	0,015 %
Concentración máxima permisible (CMP)	100 ppm *	100 ppm **

* En aire

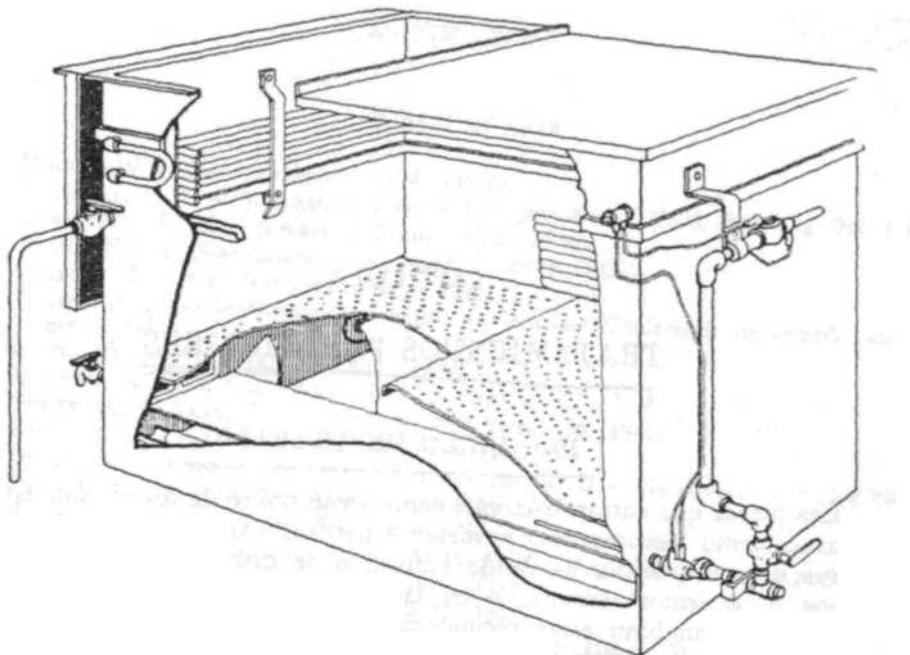
** Vía dérmica

Por otra parte, sus inconvenientes principales son: a) su toxicidad, debido a la cual se han de utilizar equipos perfectamente diseñados (si no se emplean con cuidado pueden ser poco económicos), b) su tendencia a descomponerse por la acción de la luz y el calor, razón por la cual se les debe conservar en recipientes que no sean transparentes y estén alejados del calor. c) El tricloroetileno se descompone fácilmente por la acción del aluminio finamente dividido (reacción de Friedel y Craft), produciendo una reacción exotérmica.

El desengrase con disolventes clorados se realiza siempre de una de las tres formas básicas que se citan a continuación o bien mediante una combinación de las mismas.

Desengrase en solvente líquido frío o caliente. - Consiste simplemente en sumergir las piezas en el disolvente colocado en un recipiente adecuado, bajo cuya acción las grasas se disuelven. Con objeto de acelerar la acción se suele calentar el disolvente. Debe tenerse en cuenta que a medida que se van desengrasando piezas va aumentando la concentración de grasas y aceite en el solvente

y que por lo tanto las piezas quedan mal desengrasadas. Generalmente, después de la inmersión en solvente líquido se procede al desengrase en vapor.



Equipo para desengrasar con vapor de tricloroetileno

Desengrase en vapor del solvente. - Se realiza introduciendo las piezas frías en los vapores que se producen por ebullición del solvente, los cuales condensan sobre las mismas, arrastrando en su caída disueltas las grasas que las recubrían. Este sistema posee la ventaja de realizarse con solvente limpio (destilado), dejando las piezas perfectamente desengrasadas.

Desengrase con solvente a presión. - Se realiza proyectando solvente limpio caliente sobre las superficies a tratar, con lo cual, además del efecto disolvente, se consigue una acción mecánica pronunciada que facilita la remoción de las grasas y suciedad.

Un equipo para el desengrase con solventes clorados en el que se combinan los tres sistemas citados, consistiría esencialmente de los siguientes elementos:

Una cuba con el fondo dividido en dos partes, en una de las cuales se realizaría el desengrase en solvente caliente, mientras que en la otra se evaporaría el solvente para el desengrase en vapor; en la zona alta de la cuba, un serpentín de refrigeración para la circulación de agua fría y sobre el cual se condensaría el exceso de los vapores del solvente producidos en el fondo de la cuba; debajo del serpentín, un canal de recogida del solvente condensado, el cual pasa a un dispositivo denominado separador de agua, en el que se separa el agua que junto con el solvente se haya podido condensar sobre los serpentines, y de donde el solvente puro se traslada a un depósito auxiliar, desde el cual mediante una bomba y a través de un pistolete, se pueda proyectar eventualmente solventes limpios a presión sobre las piezas a desengrasar.

Cuando se emplean solventes clorados, se deben tener en cuenta las siguientes observaciones:

1- Los solventes clorados sirven sólo para eliminar las grasas, aceites y ceras existentes sobre las piezas, y, por lo tanto, cuando éstas están recubiertas de suciedad fuertemente adherida se deberá emplear otros sistemas de limpieza.

2- El tratamiento en solvente líquido deberá siempre ser seguido por un desengrase en vapor.

3- El desengrase con estos productos es muy rápido y cuando se realiza en vapor no se debe prolongar durante largo tiempo, pues es antieconómico y poco eficaz, ya que cuando las piezas han alcanzado la temperatura del vapor, éste ya no se condensa sobre aquellas y por lo tanto, la operación ha terminado.

4- El desengrase con solventes clorados no produce película alguna que interfiera notablemente la buena fosfatización, como se verá que ocurre con otros desengrasantes.

5- El desengrase con solventes clorados no es el procedimiento de limpieza más económico.

6- Sus vapores son tóxicos y, por lo tanto, los equipos de desengrase deberán estar situados en locales altos de techo y bien ventilados, o provistos de sistemas de aspiración.

7- Los vapores de tri o percloroetileno respirados en pequeña cantidad producen dolor de cabeza, mareo y atontamiento; y respirados en gran cantidad pueden llegar a producir intoxicaciones graves y lesiones permanentes.

La concentración máxima de tri o percloroetileno en el aire alrededor del equipo no deben sobrepasar la de 200 ppm.

8- Los vapores de tri o percloroetileno son más densos (4 o 5 veces) que el aire, y por ello la ventilación forzada deberá ser de arriba abajo, y no al revés.

9- El tri y percloroetileno se descomponen bajo la acción de la luz, por sobrecalentamiento y por la acción del aluminio finamente dividido (reacción de Friedel y Craft), dando lugar a la formación de diferentes productos tóxicos y de ácido clorhídrico, el cual corroe la instalación y hacen que se oxiden posteriormente las piezas desengrasadas; por dicha razón o se debe calentar nunca el tricloroetileno a más de 110 °C, y el percloroetileno a más de 150 °C.

2. Desengrase con soluciones alcalinas

El desengrase con soluciones alcalinas es el más empleado como previo a la fosfatización, pues mediante el mismo se consiguen buenos resultados y en condiciones económicas más ventajosas que las permitidas por los demás procedimientos.

Los detergentes para el desengrase con soluciones alcalinas suelen ser de composición muy sencilla, teniendo como componentes mezclas de productos alcalinos fácilmente hidrolizables, tales como, por ejemplo, soda cáustica, carbonato sódico, fosfatos sódicos y silicato o metasilicato sódico, a las que se adiciona corrientemente tensioactivo para disminuir la tensión superficial y un componente mineral u orgánico con el fin de poder emplear agua corriente.

Debido a que alguno de los productos químicos que se emplean para la preparación de los desengrasantes tienden a formar sobre las piezas una película que no es eliminada por los enjuagues posteriores y que origina la formación de recubrimientos fosfáticos de estructura basta y de cristales gruesos, es recomendable utilizar los desengrasantes a la menos concentración posible y, a poder ser, sin soda cáustica ni elevadas concentraciones en productos orgánicos, los cuales producen a veces un efecto similar. después del desengrase, y con el fin de reducir al máximo la acción de la película antes citada, se procederá a un enjuague en agua fría corriente, seguido de otro en agua caliente.

El desengrase con soluciones alcalinas se realiza siempre en caliente y a temperatura comprendida entre 60 y 90 °C. con objeto de acelerar la operación se puede trabajar con agitación, ya sea de la solución o de las piezas, pudiéndose emplear estos desengrasantes con gran facilidad tanto en operaciones manuales como automáticas. Poseen la ventaja de ser tóxico ni producir vapores que lo sea; no obstante se deberá tener cuidado con las salpicaduras de los mismos, lavándolas cuanto antes con agua corriente.

El equipo requerido para el desengrase con soluciones alcalinas puede ser de características muy variadas, desde una sencilla cuba de inmersión hasta una instalación automática de elevada capacidad de producción y del tipo y tamaño de las piezas.

3. Desengrase con emulsiones

Los productos en el que se trata en el presente apartado podrían ser denominados más exactamente, “agentes limpiadores” que desengrasantes, de acuerdo con su misión, y pueden definirse como el resultado de las experiencias llevadas a cabo para combinar en un solo producto las ventajas del desengrase con solventes orgánicos y con soluciones alcalinas.

Los componentes básicos que entran en la formulación de estos productos son un disolvente de grasas, un jabón o humectante potente y uno o más agentes orgánicos de función específica. según la proporción en que éstos se mezclen, el desengrase se podrá realizar de una de las tres formas siguientes:

- a) Desengrase con solventes emulsionables.*
- b) Desengrase con emulsiones acuosas de solventes.*
- c) Desengrase con solventes difásicos o no emulsionados.*

Los solventes orgánicos empleados para la formulación de los desengrasantes en cuestión se eligen de acuerdo con su capacidad disolvente y con la forma de aplicación deseada.

a) Desengrase con disolventes emulsionables. - Las soluciones empleadas en este tipo de desengrase, están compuesta básicamente por un disolvente de grasas, aceites y ceras (nafta kerosene, white spirit, etc.), un jabón soluble en el solvente elegido (jabón potásico o de trietanolamina, etc.) o un humectante potente, y un agente que tiene por misión hacer que la emulsión se forme rápidamente al ponerse el disolvente en contacto con el agua (con tal fin se

suelen emplear alcoholes superiores o compuestos orgánicos en los que se encuentren unidos simultáneamente grupos alcohólicos y cetónicos).

La función de los solventes es disolver aceites, grasas y ceras de la superficie del metal, y formar posteriormente una emulsión al enjuagar las piezas con el agua; emulsión que arrastra consigo la suciedad no soluble o poco soluble en el agua o en el solvente.

El jabón empleado tiene como misión facilitar la emulsión del solvente con el agua; y el acelerador, a través de sus grupos hidrófilos y lipófilos, ayuda a la rápida formación de la misma.

El desengrase con solvente emulsionados puede emplearse por inmersión y por proyección, siendo estos más eficaces cuando se emplea por el segundo procedimiento y a temperatura comprendida entre 30 y 35 °C.

b) Desengrase con emulsiones de solventes en medio acuoso. - La composición de los desengrasantes empleados en este caso es muy similar a la de los del tipo anterior, pero se suele utilizar una mayor proporción de tensioactivo para hacer que la emulsión resultante de su dispersión en agua sea estable, empleándose de esta manera.

Al preparar estos tipos de desengrasantes se tendrá en cuenta que el orden de preparación y la calidad de los compuestos empleados son de gran importancia en la obtención de un emulsión estable.

Otros de los compuestos corrientemente empleados tienen como base un jabón potásico o de trietanolamina y un alcohol superior que actúa como acelerante; todo ello se disuelve en una gran proporción de un solvente orgánico de los tipos antes descriptos. La forma de actuar de estos disolventes es similar a la de los citados en el primer caso, si bien aquí se encuentran íntimamente mezclados entre sí el solvente y el agua, actuando conjunta o simultáneamente.

C. ELIMINACIÓN DE LOS ÓXIDOS Y CASCARILLAS

Una de las operaciones corrientemente necesarias en mucha de las piezas que en un taller de fosfatización es la eliminación de los óxidos y cascarillas que las recubren total o parcialmente.

Los primeros, o sea los óxidos, son películas formadas por contacto con el aire y la humedad atmosférica, mientras que las segundas se forman durante los tratamientos térmicos. Cuando se calienta el hierro al aire por encima de 575 °C, se producen una serie de reacciones en el metal con el oxígeno que dan lugar a la formación de una cascarilla azulada negruzca, dura, frágil y bastante adherente, que de continuar el calentamiento, tiende a desprenderse facilitando la formación de una nueva capa de la misma. En el caso de los aceros dulces, la cascarilla parecen estar estratificadas de forma perfectamente definida, variando la composición que las mismas de acuerdo con las condiciones de su formación y con su proximidad con el metal base. Así, en contacto con el metal base existe una película relativamente gruesa a la que se define como una solución sólida de oxígeno en óxido ferroso, denominada wustita, cuya composición aproximada corresponde a la fórmula FeO_2 ; esta película es fácilmente soluble en los ácidos. Al enfriarse por debajo de los 575 °C, la solución sólida se descompone en una mezcla de Fe_3O_4 y hierro finamente dividido la cual es considerada como el principal componente de la gruesa película intermedia existente.

1. Decapado con ácidos

Debido a su bajo coste, el decapado es el procedimiento más empleado para eliminar el óxido y las cascarillas, siendo por ello muy usado antes de la fosfatización.

Se realiza corrientemente con ácido clorhídrico, siendo menos frecuente el uso de ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

Mientras que los ácido sulfúrico y fosfórico actúan principalmente por filtración en las capas de la calamina hasta llegar a la de wustita, a la que disuelven, provocando el desprendimiento de la cascarilla, el ácido clorhídrico actúa casi exclusivamente por disolución de la cascarilla, lo que hace que su empleo resulte algo más caro. Los óxidos rojos formados a temperatura ambiente se eliminan en todos los casos por solución en el ácido.

a) DECAPADO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

El empleo del ácido clorhídrico para el decapado de los metales férreos ha alcanzado gran auge, debido a que, operando en frío y a elevadas concentraciones de ácido, se obtienen velocidades de decapado relativamente altas. Este ácido no suele emplearse nunca en caliente, ya que al calentarlo produce cloruro de hidrógeno gaseoso.

Al utilizar el ácido clorhídrico para el decapado es conveniente tener en cuenta los siguientes puntos:

- 1.- Costo del ácido
- 2.- Vapores tóxicos y corrosivos
- 3.- Actúa por disolución de los óxidos y calaminas en lugar de provocar su desprendimiento.
- 4.- Posee la ventaja de que las películas de óxido son más solubles en este ácido de los tres anteriores mencionados.
- 5.- El equipo necesario es muy sencillo y económico.

b) DECAPADO CON ÁCIDO FOSFÓRICO

Corrientemente se emplea a concentración comprendida entre el 5 y 20 % y a temperatura cercana a los 50 - 60 °C. La principal ventaja que deriva de su empleo es que no es necesario que el enjuague de las piezas antes de la fosfatización sea tan perfecto como cuando se utilizan los otros ácidos. Debido a que posee propiedades inhibidoras de la corrosión, cuando se usa para el decapado a concentraciones inferiores al 2 % queda sobre las piezas una ligerísima capa de ácido que si se deja secar sobre las mismas, forma una fina película de fosfato que las protege de su posterior oxidación y actúa de base adherente para las pinturas. Estas cualidades suelen mejorarse y las piezas así tratadas se pasivan en una solución de ácido crómico al 0,5 %.

D. INHIBIDORES DE DECAPADO Y PRODUCTOS TENSIOACTIVOS

Se denomina inhibidores de decapado a los productos que añadidos a un ácido retardan o disminuyen la acción disolvente del mismo sobre el metal, sin reducir su acción disolvente sobre los óxidos y cascarillas resultantes del tratamiento térmico. En la siguiente figura se ve la influencia de los inhibidores de decapado en el ataque del acero.

Con tal fin se han propuesto en la literatura técnica gran número de compuestos nitrogenados o sulfonados que actúan como inhibidores.

Con el fin de mejorar las condiciones de funcionamiento de los baños de decapar, es corriente añadirles algún producto tensioactivo adecuado. Sobre la elección de este tipo de compuestos valen las mismas observaciones que se han hecho para la elección de los inhibidores. Utilizados prudencialmente, ambos tipos de productos dan magníficos resultados, siendo muy recomendable su empleo.

E. EMPLEO DE LOS DESENGRASANTES Y DECAPANTES

Al considerar la adopción de un sistema desengrasante dentro de un ciclo de fosfatización, se deberá tener en cuenta que en idénticas condiciones superficiales las piezas a tratar, serán tanto más finos de cristales de la película fosfática obtenida cuanto más perfecto sea el desengrasante, y que por lo tanto, también será menor la superficie del metal base expuesta a través de los poros del recubrimiento fosfático.

Debido a que, en mayor o en menor grado, todos los desengrasantes alcalinos y por emulsión influyen en la estructura del recubrimiento fosfático, será siempre conveniente emplear desengrasantes especialmente preparados para la aplicación. Asimismo, debe tenerse en cuenta que el desengrasante con solventes clorados no tienen prácticamente influencia alguna sobre las características del recubrimiento.

La misma diferencia existente entre el desengrasante con soluciones alcalinas o por emulsión y los solventes clorados, existe entre el decapado con ácidos y el arenado, pues mientras el primero de ellos tienen una diferencia notable y en algunos casos perjudicial sobre la formación del recubrimiento, el arenado tiene más bien un efecto beneficioso.

Por otra parte puede contrarrestarse eficazmente la acción perjudicial del procedimiento de desengrasante o decapado que nos veamos forzados a utilizar, mediante la elección de un baño de fosfatizado adecuado, pudiendo darse como normas generales las siguientes:

- a) Cuanto mayor sea la influencia del desengrasante o decapado empleado, tanto mas acelerado debe ser el procedimiento de fosfatizado que se utilice.
- b) Cuanto se tenga que emplear baños de fosfatizados no acelerados será conveniente hacerlo sobre piezas arenadas o mecanizadas y desengrasadas con solventes clorados.

F. IMPORTANCIA DE LOS ENJUAGUES INTERMEDIOS

La operaciones de enjuague suelen contar entre las que más se descuidan en todos los talleres de acabado, a pesar de tener gran importancia. Una práctica muy común, es la de utilizar una cuba única de lavado pues de esta forma se corre el peligro de contaminación de los diferentes baños, y por lo tanto deberá ser evitada en todos los talleres, tanto de galvanotecnia como de fosfatización.

Es siempre recomendable que se realicen siempre dos enjuagues consecutivos, en cubas diferentes, de todas las piezas decapadas y neutralizadas; y en el caso especial del decapado, se deberá realizar en agua fría y el segundo en agua caliente. A poder ser, se seguirá este mismo principio en todas las operaciones.

IV. INSTALACIONES DE FOSFATIZADO

A. DISTRIBUCIÓN DE UNA INSTALACIÓN DE FOSFATIZADO

Al igual que en cualquier instalación para realizar un tratamiento químico o galvánico, la distribución de los elementos de que consta una instalación de fosfatizado está supeditada normalmente al espacio disponible, forma del mismo, procedimiento a utilizar, ciclo de trabajo y tamaño de sus diferentes elementos.

Las indicaciones que se dan aquí serán de carácter general y harán referencia a los grupos de elementos necesarios para la realización de cada una de las operaciones de que consta el tratamiento. Con tal fin se considera los siguientes grupos de operaciones (al final del capítulo se puede ver un diagrama de flujo ideal para el proceso completo):

- 1º *Tratamientos preparatorios (decapado, arenado, etc.).*
- 2º *Fosfatización (en el que se considera el desengrase, fosfatizado, pasivado y los enjuagues correspondientes).*
- 3º *Tratamientos de acabado (teñido, aceitado, pintado, secado a estufa de las piezas pintadas, etc.).*

Independientemente de lo citado, es obvio que la disposición y elementos de una instalación quedará siempre supeditada en una industria a su ritmo de producción, espacio disponible y potencia económica de la misma. Por lo tanto, la mayoría de las normas que puedan darse en ese sentido serán meramente opcionales.

B. SECCIÓN DE FOSFATIZADO

Los equipos de fosfatizado propiamente dichos pueden clasificarse a grandes rasgos en dos grupos basados únicamente en el sistema de aplicación empleado:

- 1º *Instalaciones para fosfatizado por inmersión.*
- 2º *Instalaciones para fosfatizado por proyección.*

dentro de cada uno de éstos será necesario hacer una nueva división, según que la instalación funcione manual o automáticamente.

A continuación se estudiarán cada una de las variantes a que pueden dar lugar.

2. Instalaciones de fosfatizado por inmersión

Debido a sus características sencillas, estas instalaciones son las que se prestan a una mayor elasticidad de diseño y tienen dos finalidades principales:

- 1º *Producir películas fosfáticas gruesas.*
- 2º *La formación de películas ligeras y de peso medio que sirvan de base para las pinturas.*

Instalaciones manuales de fosfatizado por inmersión

Este primer tipo suele ser de características muy sencillas, estando constituido esencialmente por una serie de cubas, alineadas según el orden de tratamiento, en las que se colocan las soluciones requeridas para cada operación. Cada una de ellas debe estar equipada con elementos de calefacción, control termostático automático, desagües, tapas, etc. Corrientemente se suele disponer de un monorriel eléctrico que, pasando por encima de todas ellas facilite la manipulación de las piezas pesadas.

3. Instalaciones automáticas para el fosfatizado por inmersión

Estas instalaciones están constituidas en esencia por un conjunto de cubas ordenadas de la misma forma que en el caso anterior, pero equipadas con un monorriel de avance automático, provisto corrientemente de dispositivos de elevación y descenso también automáticos.

Mediante éstos, las piezas se van sumergiendo y extrayendo de los diferentes baños. Una instalación de este tipo es básicamente análoga a las empleadas en galvanotecnia, pero desprovista normalmente de los mecanismos de conducción eléctrica.

Una variante la constituyen las cubas de tipo góndola, o sea, con sus paredes laterales inclinadas hacia afuera.

La ventaja principal del primer tipo de instalación es que ocupa menos espacio que el segundo, para el mismo ciclo de trabajo. Ello es debido a que las piezas entran y salen verticalmente de los diversos baños en lugar de seguir planos inclinados como en el segundo sistema, que en cambio posee la ventaja de su menor coste.

Debido a la temperatura de trabajo de los baños, es conveniente proveer a las cubas de un recubrimiento aislante adecuado y de capotas de aspiración, para evitar el rápido deterioro de la instalación. Esta misma precaución podrá ser necesario adoptarla en las demás cubas de tratamiento en caliente.

C. INSTALACIONES DE FOSFATIZADO POR PROYECCIÓN

Bajo esta denominación se encuadran todos los procesos de fosfatizado en los que para su tratamiento las piezas se someten a la acción de la solución fosfatante proyectada a presión.

Las principales aplicaciones de este sistema son:

- (a) Producir películas fosfáticas ligeras o de peso medio que pueden ser empleadas como base adherente para las pinturas.
- (b) Proteger piezas de gran superficie o en grandes series y el fosfatizado de fleje continuo

Las instalaciones de fosfatizado por proyección pueden ser de dos tipos:

2º Gobernadas manualmente, o de tipo cabina.

3º Operadas automáticamente, o túneles de fosfatizado.

D. CUBAS DE FOSFATIZADO; MATERIALES Y NORMAS PARA SU CONSTRUCCIÓN

Para la construcción de las cubas de fosfatizado son necesarios materiales que posean una elevada resistencia a la corrosión en medio ácido, y sean especialmente capaces de resistir la acción del ácido fosfórico diluido y a temperatura elevada. Con tal fin pueden emplearse aceros con bajo contenido en carbono, aceros inoxidables y materiales antiácidos.

Aceros con bajo contenido en carbono. - Estos aceros, a pesar de su deficiente resistencia a la corrosión, son los más empleados para la construcción de cubas de fosfatizado, debido a su bajo precio. Las cubas deberán tener un espesor mínimo de 7 mm, y en algunos casos, se recubren con material antiácido.

Acero inoxidable. - Teóricamente, éste es el material más adecuado. El tipo de acero puede ser cualquiera de los empleados en la industria química y que se reseñan en la tabla siguiente.

Denominación A.I.S.I. (U.S.A.)	Composición en %					
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si
302	0,08 - 0,20	17 - 19	8 - 10	--	2	1
304	0,08	18 - 20	8 - 10	--	2	2 - 3
316	0,10	16 - 18	10 - 14	2 - 3	2	1
430	0,12	14 - 18	--	--	1	1
410	0,15	11,5 - 13,5	--	--	1	1

La plancha puede tener un espesor inferior al que se indica seguidamente para los aceros con bajo contenido en carbono.

Recubrimientos antiácidos. - En este grupo pueden incluirse todos los recubrimientos, orgánicos o no, que ofrecen una protección eficaz contra la acción corrosiva de los baños de fosfatizado. Con tal fin se pueden usar con todos los tipos de soluciones fosfatizantes de pinturas antiácidas, las cuales, si bien dan buenos resultados, presentan el inconveniente de hacer necesario el vaciado periódico de las cubas para su repintado.

Referente a la construcción de las cubas, deben tenerse en cuenta ciertas normas generales, que detallamos seguidamente.

El tamaño de las mismas estará en consonancia de las piezas a tratar, previendo una zona de 15 - 20 cm alrededor de la cuba para colocar los elementos calefactores y permitir que las piezas entren holgadamente. Respecto a su profundidad, es necesario reservar una zona muerta de unos 20 cm en la parte inferior de la misma, que no deben alcanzar las piezas ni poseerán elementos de calefacción.

Todas las soluciones de fosfatizado, y en especial las que operan a temperaturas elevadas, producen precipitados de fosfatos terciarios, que sedimentan en forma de lodos, formando un depósito grueso y generalmente duro.

Estos precipitados tienen el inconveniente de que, en caso de esparcirse por la solución, se adhieren a las piezas, impidiendo la buena fosfatización. Además, al depositarse sobre los elementos de calefacción forman una capa diatérmica que ocasionan mayor consumo de energía para la calefacción y un aumento notable de tiempo para llevar el baño a su temperatura de trabajo. Esta película, además, es muy difícil de eliminar, tanto para tratamientos químicos como mecánicos.

En las instalaciones grandes, con elevado consumo de producto fosfatizante y, en las que, por lo tanto, las adiciones de solución regeneradora son muy frecuentes, es recomendable colocar un dispositivo de alimentación continua de solución regeneradora y de agua destilada, desmineralizada o corriente cuando ésta sea blanda.

E. SISTEMAS DE CALEFACCIÓN PARA LAS CUBAS

Las cubas empleadas para los diversos tratamientos pueden ser calentadas por cualquiera de los sistemas clásicos de calefacción, si bien se deberán tener en cuenta las observaciones antes realizadas sobre el emplazamiento de los elementos calefactores. Insistimos nuevamente en la necesidad de que éstos no estén situados en el fondo de la cuba, para evitar así que se remuevan los lodos formados durante el tratamiento.

Enumeración de tipos de calefacción:

- 1º *Quemadores a gas o gasoil*
- 2º *Serpentines de vapor*
- 3º *Inmersión en un baño de aceite de transferencia térmica.*
- 4º *Resistencia eléctrica.*

Estos cuatro tipos de sistemas de calefacción dependen de la instalación general de la fábrica, costos de insumos y/o combustibles, volumen de los baños a calefaccionar, etc.

V. DEFECTOS DE LOS RECUBRIMIENTOS FOSFÁTICOS

A. PROCEDENTES DE LA PREPARACIÓN DE LAS PIEZAS

La calidad de los recubrimientos fosfáticos obtenidos depende en sumo grado de la perfecta preparación de las superficies a tratar, la cual comprende como ya se ha indicado, el desengrase y la eliminación de los óxidos y calaminas.

Cuando las piezas hayan sido fosfatizadas sin haber sufrido un perfecto desengrase, su superficie presentará zonas en las que el recubrimiento será muy fino o faltará por completo, pues las grasas o aceites impedirán que el metal base se ponga en contacto con la solución, y por lo tanto esas zonas no se fosfatizarán.

En el segundo caso, la deficiente eliminación de los óxidos y calamina existente sobre las piezas, hace que esas zonas se forme una película fosfática defectuosa, e incluso en muchos casos impide totalmente la formación de la misma.

Asimismo se debe poner mucho atención en la realización de los enjuagues, ya sean anteriores o posteriores al fosfatizado, ya que en caso contrario se producirán irregularidades en el recubrimiento.

B. PROCEDENTES DEL BAÑO DE FOSFATIZAR

El defecto más corriente de los baños de fosfatizado acostumbra provenir de la excesiva dilución de los mismos, lo cual se revela porque se hace necesario un tiempo de tratamiento excesivo y porque el recubrimiento obtenido tiene un valor protector más débil de lo normal.

Otra de las causas que puede dar lugar a la formación de un recubrimiento deficiente, es el trabajar a temperaturas diferentes de las indicadas por los fabricantes de los baños utilizados.

El operar a temperaturas demasiado elevadas motiva la precipitación de alguno de los componentes del baño los cuales forman flóculos que se esparcen por el mismo; por otra parte, si la temperatura de trabajo es inferior a la requerida, se hace necesario prolongar excesivamente el tiempo de exposición, obteniéndose además recubrimientos de valor protector más bajo.

Impurezas químicas disueltas en los baños que pueden tener un efecto negativo en el recubrimiento son las siguientes: aluminio, arsénico, antimonio, plomo, calcio, bario, flúor, sulfatos y cloruros.

Asimismo, debe considerarse como impureza el hierro existente en los baños de fosfatizar a base de zinc o manganeso, siempre que esté en concentración superior a la aceptada por el fabricante de los mismos; el exceso de hierro en la solución puede ocasionar una menor resistencia a la corrosión del recubrimiento fosfático.

VI. FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMACIÓN DEL RECUBRIMIENTO

A. COMPOSICIÓN DEL METAL BASE

El factor que por si solo influye más notablemente sobre la formación del recubrimiento fosfático, es la composición del metal tratado, ya que modifica con suma facilidad la velocidad de formación de la película y al estructura cristalina de la misma.

En los aceros aleados el problema presenta un aspecto todavía más complejo, debido a la gran variedad de aleaciones existentes.

1.- Los mejores resultados se obtienen con aleaciones que contienen aisladamente Ni, Si, Mn y W.

2.- La presencia, en la aleación, de dos metales tales como el Mo, V, W y cobre todo Cr capaces deformar carburos estables, conducen a resultados defectuosos.

3.- El cobre ejerce un efecto desfavorable sobre el recubrimiento.

Se han realizado estudios donde se consideró imposible la obtención de recubrimientos uniformes y de grano fino sobre aceros de la siguiente composición:

- 1) 2% Cr, 2% Ni;
- 2) 1,4 % Cr, 1% C;
- 3) 2% Cr, 4% Si;
- 4) 0,6 % Cr, 1,1 % C;
- 5) 1,2 % W, 1,15% C;
- 6) 12% Cr.

En general, los aceros con contenidos de más de 12% en Cr es imposible fosfatizarlos, pues al llegar a dicha concentración, el metal está totalmente pasivado, siendo entonces inatacable.

Los aceros nitrurados y cementados suelen [presentar ciertas dificultades para su fosfatizado debido a la formación de compuestos cianurados o carburos muy estables que reaccionan difícilmente con el baño.

B. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL METAL BASE

Las características físicas de la superficie del metal tratado, ejercen una influencia muy notable sobre la formación del recubrimiento. El grado de aspereza del metal base, el tipo de mecanización sufrida, las tensiones internas desiguales de los materiales que han sido deformados en frío.

C. TRATAMIENTO PRELIMINAR DEL METAL BASE

Una condición esencial para la obtención de todo tipo de recubrimientos, es la preparación de una superficie limpia y activa.

En general, se puede afirmar que cuanto más limpia esté la superficie a tratar, tanto menor será el tamaño de los cristales del recubrimiento, mientras que cualquier tipo de película de grasa, polvo o suciedad que exista sobre la superficie del metal será la causa de un recubrimiento más basto.

Puede afirmarse que, en general, el desengrase con soluciones alcalinas produce películas de estructura más gruesa que las obtenidas en las piezas desengrasadas con solventes orgánicos, siendo los recubrimientos de grano más fino los obtenidos empleando el desengrase con emulsiones alcalinas.

En lo referente al decapado, puede decirse que este tratamiento aumenta el tamaño de la estructura del recubrimiento.

D. COMPOSICIÓN DEL BAÑO

En párrafos anteriores hemos mencionado ya la influencia que tiene la composición de la solución sobre las propiedades del recubrimiento, y, asimismo, se ha hecho resaltar el efecto que tiene el enriquecimiento en hierro de la solución, así como la acción reguladora ejercida por las sustancias acelerantes, y en especial por las de carácter oxidante, sobre la concentración en dicho metal.

E. CONCENTRACIÓN DE LA SOLUCIÓN

La concentración a la que se encuentran en el baño de fosfatización sus diversos componentes, tiene una influencia notable sobre la formación del recubrimiento, lo cual queda reflejado en su diferente resistencia a la corrosión.

Una influencia muy notable la ejerce también la relación ácido total/ácido libre, cuyo valor debe ser mantenido dentro de límites perfectamente definidos.

Cuando dicha relación es demasiado baja (contenido elevado de ácido libre), se prolonga excesivamente el tiempo de tratamiento, reduciéndose el valor protector del recubrimiento. En cambio existe un contenido demasiado bajo de ácido libre, se produce la precipitación de fosfatos insolubles en todo el baño.

Por otra parte, una disolución excesiva de la solución produce un aumento rápido del pH, lo cual acarrea la precipitación de los fosfatos insolubles; y si, por el contrario, su concentración es excesiva, el pH no baja con la rapidez deseada y el tiempo de tratamiento se prolonga demasiado.

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE A SOLUCIÓN SOBRE EL VALOR PROTECTOR DE RECUBRIMIENTO

Mn(H ₂ PO ₄) ₂ [gramos/litro]	Acidez total	Tiempo para notar corrosión sobre las sup. de las probetas sumergidas en una soluc. de NaCl al 3% [horas]	Duración del tratamiento [minutos]
4	42	70	7
3,5	35,5	70	8
3	31	68	10
2,5	24,8	60	25
2	20	55	45
1,5	16,2	46	65
1	11,4	40	100

F. TEMPERATURA DE TRABAJO

La reducción de la temperatura acarrea un aumento del tiempo de tratamiento y una disminución del valor protector de la película.

Los baños preparados para trabajar a temperaturas elevadas pueden también producir recubrimientos a la temperatura ambiente, pero el tiempo de tratamiento se prolonga de tal forma y el recubrimiento obtenido es tan poroso, que se hace imposible su utilización.

Utilizando temperaturas más elevadas que las recomendadas para el producto fosfatizante, provoca una elevada evaporación de agua y por ende concentración del fosfatizante, lo cual puede llegar a desestabilizar el baño, sin obviar el mayor consumo de energía que representa trabajar a una temperatura mayor.

VII. CONTROL DE LOS BAÑOS

Es necesario realizar ciertos controles sobre los baños los cuales nos permiten verificar las condiciones en las cuales se está trabajando; los parámetros prácticos que se deben evaluar con cierta frecuencia son:

a) Acidez total: Este parámetro nos indica la concentración del producto fosfatizante del baño. Ya que la AT representa los fosfatos (PO_4^{3-}) totales disueltos en el baño, el análisis se puede realizar mediante una titulación con hidróxido de sodio (generalmente 0,1 N) utilizando como indicador a la fenolftaleína. Es muy común encontrar los resultados expresados en puntos, o sea, mL de hidróxido de sodio gastados en la titulación, esta forma de expresar los resultados también se utiliza en la medición de la acidez libre.

b) Acidez total: Ésta acidez es dada por la presencia de ácido fosfórico libre (H_3PO_4) en el baño. Al igual que la AT, esta se controla a través de una titulación con NaOH (de igual concentración a la utilizada en la AT), con la diferencia que se utiliza azul de bromofenol como indicador.

c) Hierro: Este se mide a través de una titulación redox, con el empleo de permanganato de potasio, como titulante, en medio ácido. Es recomendable que la concentración de hierro en los baños de fosfatizado no supere los 3 g/L, ya que provoca una caída del rendimiento del baño.

d) Temperatura: Ésta nos permite verificar si la fosfatización se está realizando en las condiciones adecuadas.

e) Contenido de barros: Es recomendable que la presencia de barros en la cuba de fosfatizado sea de la menor cantidad posible, para evitar problemas de mala terminación de las piezas, y según la instalación, la interrupción de la transmisión de calor.

Una vez que se calcula la acidez total y libre, es frecuente realizar el cálculo de la relación AT/AL, la cual es un buen parámetro para evaluar si el baño posee suficiente producto fosfatizante utilizable. Esta relación suele variar de 4,5 a 6 según el tipo de fosfatizante.

ÍNDICE

PRINCIPIOS CIENTÍFICOS DE LA FOSFATIZACIÓN	1
Introducción a la teoría de la fosfatización	1
Reacciones químicas que se producen en la fosfatización	1
Influencia en el P.I.P. de la concentración y del tipo de los iones metálicos	3
Los acelerantes en la fosfatización	5
Composición de la película fosfática	10
 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS FOSFÁTICOS	11
Resistencia a la corrosión	11
Aplicación del fosfatizado al mejoramiento de la adherencia de las pintura y aceites.	13
Tratamiento de las superficies deslizantes	13
Deformación en frío de los metales	13
Aislamiento eléctrico	13
 TRATAMIENTOS PRELIMINARES	15
Ciclo de trabajo	15
Desengrasar	15
Eliminación de los óxidos y cascarillas	20
Inhibidores de decapado y productos tensioactivos	21
Empleo de los desengrasantes y decapantes	22
Importancia de los enjuagues intermedios	22
 INSTALACIONES DE FOSFATIZADO	23
Distribución de una instalación de fosfatizado	23
Sección de fosfatizado	23
Instalaciones de fosfatizado por proyección	24
Cubas de fosfatizado; materiales y normas para su construcción	25
Sistemas de calefacción para las cubas	26
 DEFECTOS DE LOS RECUBRIMIENTOS FOSFÁTICOS	27
Procedentes de la preparación de las piezas	27
Procedentes del baño de fosfatizar	27
 FACTORES QUE INFLUYEN SOBRE LA FORMACIÓN DEL RECUBRIMIENTO	28
Composición del metal base	28
Características físicas del metal base	28
Tratamiento preliminar del metal base	28
Composición del baño	29
Concentración de la solución	29
Temperatura de trabajo	30
 CONTROL DE LOS BAÑOS	31

Esquema de Trabajo

