

# TECNOLOGÍAS DE FOSFATADO Y SUS APLICACIONES

**Dr. C. Carlos A. Echeverría Lage<sup>1</sup>, M. Sc. Mayrín Echeverría Boan<sup>1</sup>, Ing. Adel Ortega Echeverría<sup>1</sup>, M. Sc. Asael González Betancourt<sup>1</sup>, Ing. Medardo Domínguez Limia<sup>1</sup>.**

*1. Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, Via Blanca  
Km.3, Matanzas, Cuba.*

## Resumen.

El trabajo contribuye al proceso de reordenamiento de la economía a partir del aprovechamiento de las potencialidades nacionales en lo referente a la sustitución de importaciones, la elevación de la calidad y la vinculación Universidad-Empresa. El mismo persigue brindar diferentes tecnologías de fosfatado y sus aplicaciones, todo con disoluciones de fosfatado, de producción nacional como paso previo a la aplicación de recubrimientos con pinturas en diferentes empresas del territorio nacional.

*Palabras claves: Monografías; Búsqueda indexada; Publicaciones.*

---

## Introducción.

La preparación de la superficie, resulta fundamental para la durabilidad de los recubrimientos de pinturas, metálicos y similares.

La mayoría de los investigadores del tema coinciden en plantear que una buena pintura dura mucho menos si no se prepara la superficie, que una pintura de menor calidad sobre una superficie bien preparada.

Investigaciones de actualidad, centran la atención en la búsqueda de métodos de preparación superficial que faciliten los trabajos, que disminuyan los costos y que se logre la durabilidad de los recubrimientos.

El acero es el material base más importante para la fosfatación y pintado final, por ello no es sorprendente que la mayoría de las experiencias se hayan realizado con este material y existen también muchos procesos que consiguen capas de fosfato de buena calidad sobre el acero (Catalá, J. 1990).

La formación de películas fosfóricas consiste en tratar las piezas con una solución compuesta por ácido fosfórico y algunas de sus sales, de la que precipita una fina película cristalina compuesta por fosfatos metálicos que quedan perfectamente adheridos al metal base y posee un elevado poder protector, el cual puede ser incrementado mediante tratamientos complementarios.

En el presente trabajo se aportan elementos sobre las principales características de las tecnologías de fosfatado, tanto desde el punto de vista de su fabricación (composiciones) como de sus aplicaciones. Se exponen experiencias prácticas de resultados en este campo.

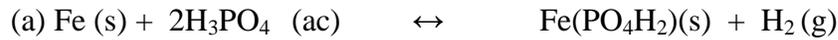
## Desarrollo.

En el curso del proceso de fosfatación se verifican a grandes rasgos las siguientes reacciones: (Casteló, F. A. 1962)

- 1) Disolución del metal.
- 2) El metal disuelto se combina con uno o más de los componentes de la disolución.
- 3) Cristalización sobre la superficie del metal de una película de fosfato, la cual se produce al sobrepasarse el producto de solubilidad de los fosfatos de metales presentes, en la

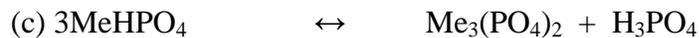
fina película líquida en contacto con el metal. La disolución de éste produce un desequilibrio en la acidez, en este caso una elevación del pH.

Autores (Catalá, J. 1990; Casteló, F. A. 1962) coinciden en que, como toda disolución de fosfato contiene cierta cantidad de ácido fosfórico libre, a la temperatura de trabajo el cual reacciona con la superficie del metal de acuerdo a la siguiente ecuación:



Dando origen a la formación de fosfato de hierro primario (soluble en el baño), al desprendimiento de hidrógeno y a la neutralización de parte del ácido fosfórico libre existente en la interface líquido- metal.

Como puede verse, en este primer paso el ácido fosfórico se comporta de forma análoga a como lo haría cualquier ácido en un baño decapante, actuando únicamente como disolvente del metal. Cuando prosigue la reacción hay un incremento del pH en los cátodos locales y los fosfatos primarios del hierro, zinc o manganeso en la solución se disocian (hidrolizan) en fosfatos secundarios y terciarios insolubles, que se depositan sobre la superficie del metal según las siguientes ecuaciones, en las que Me representa un metal divalente.



De la reacción (a) se puede ver que la formación del recubrimiento no puede producirse a menos que haya ácido libre en el baño, y éste produce la iniciación de las reacciones (b), (c) y (d), en las que se produce 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 interfasial.

De ahí que, si hay demasiado ácido libre, la hidrólisis del fosfato primario en fosfato secundario y terciario puede dejar de producirse, sólo se producirá decapado sobre la superficie del metal y en un baño con muy poca acidez libre el metal no sería suficientemente atacado para que se produzca la formación del recubrimiento.

Hay que considerar, como ocurre frecuentemente, que por lo general la superficie del metal se encuentra recubierta de óxido, por lo cual el ácido tiene que reaccionar primeramente con el óxido correspondiente, lo cual contribuye a la precipitación de fosfato de hierro.

El espesor de la película de fosfato depende del método de su obtención, de la composición del metal tratado y de la disolución, del método de preparación de la superficie de la pieza, de la temperatura y de la duración del tratamiento.

El espesor está comprendido entre los siguientes valores:

En frío ----- hasta 6 micras

En caliente ----- 8 - 15 micras y a veces mayor

El espesor óptimo para bases de pinturas de 1 - 5 micras.

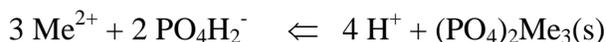
Las dimensiones de los artículos en el proceso de fosfatado cambian poco, porque con el aumento del espesor de la capa de fosfato ocurre la disminución de la del metal por decapado ácido.

La película cristalina de fosfato formada está perfectamente anclada en el metal base, lo que impide su desconchamiento posterior.

Las superficies metálicas que se le aplica la fosfatación pueden estar acompañadas de una película de óxido y además pueden estar cubiertas de una película más o menos gruesa de grasa o aceite que se aplican como preventivos contra la corrosión o quedan sobre las piezas. Por eso, para la obtención de un buen recubrimiento fosfático es necesario que la superficie del metal a tratar está perfectamente desengrasada y exenta de óxidos o calamina, razón por la cual en la práctica siempre es necesario recurrir a un desengrase y/o decapado preparatorio de la operación de fosfatado.

Las soluciones en frío se pueden usar para la fosfatación por inmersión, por rociado o para la fosfatación electroquímica y los recubrimientos de igual espesor tienen las mismas propiedades que aquellos que han sido obtenidos por el recubrimiento en caliente.

El principio de la fosfatación en frío (7) se basa en el hecho de que la constante de equilibrio de la reacción:



$$K = \frac{(\text{H}^+)^4}{(\text{Me}^{2+})^3 (\text{PO}_4\text{H}_2^-)^2}$$

Depende, en gran medida, de la concentración de ión hidronio y en menor cuantía del ión metálico y de la concentración del ión  $\text{PO}_4\text{H}_2^-$ . Por tanto, variando la concentración del ión metálico y ajustando convenientemente el pH es posible obtener recubrimientos fosfáticos sobre una superficie, a temperatura ambiente.

La (Patent E.U. 4,108,690 Heller, 1978). Describe un método de obtención de una composición de fosfato de calcio para formar recubrimientos fosfáticos sobre acero. Se describe un método para producir un revestimiento no cristalino, de peso ligero fuertemente adherente de fosfato de calcio sobre las superficies metálicas ferrosas. En este método, la superficie del metal ferroso se trató con una solución de revestimiento que contiene fosfato de calcio junto con un agente oxidante a un pH que se aproxima pero no excede el punto de saturación del fosfato de calcio en solución. En la práctica del método de esta invención, el contenido de fosfato de calcio del baño de recubrimiento es preseleccionado de la gama de desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 1,0 moles por litro, medida por el  $\text{Ca}^{2+}$ . A continuación, una temperatura de baño de aproximadamente 50 °. F a 160 °. F. se selecciona. El pH del baño se acerca, pero no es superior al punto de saturación de fosfato de calcio a la temperatura seleccionada y el baño se lleva a la temperatura seleccionada. El recubrimiento del metal ferroso con la solución de fosfato de calcio se lleva a cabo por inmersión convencional o métodos de pulverización. El recubrimiento resultante, aunque

amorfo y con peso de recubrimiento muy bajo, ofrece las mismas características superiores de unión asociados con otras técnicas de recubrimientos fosfáticos.

La composición anterior tiene la propiedad de solubilidad inversa. Es decir, su solubilidad disminuye a medida que aumenta la temperatura. Puesto que una baja solubilidad significa también una mayor facilidad en la obtención de un recubrimiento de tipo depósito, el proceso de recubrimiento es así doblemente acelerado cuando se realiza a temperaturas elevadas. Desafortunadamente, las soluciones calentadas son más difíciles de manejar, requieren grandes gastos de energía para mantenerlos en el estado caliente, y tienden a precipitar en serpentines de calefacción o de las partes más calientes de los tanques de retención (Patent E.U. 4,108,690 Heller, 1978). En la operación del procedimiento de esta invención, los artículos de metales ferrosos, tales como paneles de acero se preparan para el proceso de recubrimiento mediante una etapa de limpieza y desengrasado siguiendo métodos bien conocidos en la técnica. Después de la etapa de limpieza, los paneles se enjuagan en agua. Los paneles limpios se recubren por pulverización entonces con la solución de fosfato. El tiempo de recubrimiento depende de la velocidad de administración y otros parámetros de diseño de los equipos, pero utilizando un equipo convencional, 60 segundos es, en general, un tiempo adecuado para este ejemplo.

Se reporta desde hace décadas, con respecto a las composiciones de fosfatado que con el fin de aumentar la velocidad de la reacción de fosfatado y para inhibir la acumulación de iones ferrosos en solución, es habitual incluir un agente oxidante en la solución de fosfatación que se refiere en la técnica como un acelerador. Aceleradores típicos incluyen sales de nitratos, nitritos, cloratos y peróxidos y ácidos oxidantes como ácido nítrico y perclórico (Patente E.U. 4,168,983 Vittands, et al 1979).

Patentes más recientes tratan composiciones que no requieran de las costosas operaciones de lavado y secado que se aplican en los procedimientos por inmersión o proyección antes de pintar las superficies. La (Patente de Aplicación E.U. 20030029524 Code, et. al. 2003; Patente de E. U. 6,780,256 Rivera, 2004), reportan un método para formar un revestimiento de fosfato de zinc sobre una superficie metálica, que comprende poner en contacto la superficie metálica con una solución acuosa formada por mezcla de agua, óxido de zinc, ácido fosfórico, alcohol de polivinilo, y una sal metálica. El alcohol polivinílico cumple la función de consumir acidez libre y completar el secado de la superficie metálica, sin la necesidad de enjuague y secado al horno que eleva los costos del proceso. Esta misma tendencia a la disminución de los costos se sigue atendiendo incorporando a la composición compuesto polihídricos, tal y como reporta una patente más reciente (Patente de Aplicación E. U. 20100132845 Code, et. al 2010).

Para mayores prestaciones, con composiciones que logran capas protectoras de fosfatado que contienen níquel, cobalto y manganeso, más conocidas como NCM por sus componentes, se alcanzan al lograr la formación de granos finos y elevada resistencia a la corrosión (Patente de Aplicación E.U. 20080314479 Code, et. al. 2008). Estas composiciones y otras similares (Patente de E.U. 8,062,435. Cuyler, et al. 2011), reportan problemas con la acumulación de lodos en los baños de fosfatado, tanto para la tecnología de inmersión que emplea cubas, como para la tecnología por proyección, constituyendo un problema actual a resolver para mejorar la eficiencia del fosfatado. La causa fundamental

está relacionada con el contenido de Hierro (II) en el baño, resultados de la oxidación, lo que puede aliviarse mediante el mantenimiento de un nivel eficaz de cationes solubles de hierro, empleando medios oxidantes que oxidan el Hierro (II) a Hierro (III), uno de los oxidantes que más se utilizan son los nitratos.

En resumen, se continúa reportando avances fundamentalmente mediante patentes, en las composiciones de fosfatado y en las tecnologías de aplicación, ya que la preparación de la superficie metálica mediante el fosfatado presenta muchas ventajas con respecto a otros métodos mecánicos: En primer lugar la disolución de fosfatado en contacto con la superficie metálica oxidada, penetra a fondo en todas las picaduras y contribuye a la transformación de los óxidos en capas fosfáticas, protectoras y adherentes, que favorecen el anclaje de los recubrimientos que se apliquen posteriormente.

Es muy frecuente en la conservación de piezas y en la preparación de superficies metálicas previo a la aplicación de recubrimientos de pintura, que en las condiciones climáticas de Cuba, se encuentren las superficies oxidadas, por ello es tan importante este tratamiento superficial, que garantiza además la conservación de las superficies desde horas hasta días por formación de capas fosfáticas.

En la composición de los baños de fosfatado influye la concentración del ácido, en dependencia del grado de oxidación de la superficie, en superficies limpias no se deben utilizar disoluciones decapantes.

La adición de nitrato controla el nivel de Hierro (II) en los baños, acelera el proceso de formación de la capa fosfática e influye en el espesor del recubrimiento.

Los metales como Cinc y Aluminio, encuentran en el fosfatado una vía para obtener una superficie con el anclaje suficiente que permita la buena adherencia de los recubrimientos de pintura. Estos metales por ser anfóteros no toleran la acción de soluciones fosfáticas decapantes, ya que atacan al metal con mayor facilidad que el acero.

### **Aplicaciones prácticas.**

El Centro de Estudio de Anticorrosivos y Tensoactivos (CEAT), desarrolla producciones y aplicaciones de diferentes tecnologías de fosfatado. Posee desarrollos que se aplican en la producción de muebles metálicos, empleando tecnologías por proyección, que se materializan en Muebles SIGNO del municipio de Batabanó en la provincia de Mayabeque y en Muebles LIDEX de la provincia de Ciego de Avila.

Se han desarrollado composiciones y tecnologías de fosfatado para otras producciones mecánicas, entre ellas la de bicicletas, en la Empresa de Producciones Mecánicas de Villa Clara, conocida como Ciclo Minerva.

En las figuras siguientes se muestran parte de las instalaciones que se emplean para los procesos respectivos de fosfatado.



Fig. 1. Túnel de Fosfatado donde se aplica el producto DISTIN 503.



Fig. 2. Cubas de fosfatado en caliente donde se aplica el producto DISTIN 506 diluido.

Además las disoluciones de fosfatado se aplican por frotado en estructuras e instalaciones industriales, con el producto DISTIN 504. Un ejemplo de ello resultó la aplicación en una Central Eléctrica de Mayabeque, en el área de la estacada, como se muestra en las figuras siguientes:



Fig. 3. Estructuras oxidadas antes de la aplicación del DISTIN 504. En esta instalación se dificulta emplear otros métodos.



Fig. 4. Estructuras después de tratadas con el DISTIN 504. Observe la capa protectora que se forma.

Como se observa en las condiciones climáticas de Cuba, por lo general las superficies de las estructuras metálicas, presentan cierto grado de oxidación, por lo cual la disolución de fosfatado que ofrece los mejores resultados es la decapante, ya que ataca la capa de óxido, convierte el óxido y forma compuestos insolubles que impermeabilizan la superficie, mejora el anclaje y se conserva temporalmente.

Si se desea la eliminación del óxido en superficies ligeramente oxidadas, es necesario auxiliarse del frotado con esponja sintética, con la cual se va desprendiendo el óxido, que precipita en la solución de enjuague. Repitiendo esta operación, se obtienen muy buenos resultados.

### **Conclusiones.**

De los métodos de preparación superficial, el fosfatado presenta muchas ventajas, donde se destaca la variedad de composiciones y aplicaciones, la calidad del acabado superficial de los materiales tratados, con un excelente anclaje para la aplicación de recubrimientos, la humanización del trabajo en la preparación y la protección temporal que aporta a las superficies tratadas.

### **Bibliografía.**

Catalá, J. 1990. Estudio de baños de fosfatar para su utilización en la técnica militar. Tesis en opción del título de Doctoro en Ciencias Técnicas. La Habana (Cuba).

Casteló, F. A. 1962. La fosfatación. Ed. J. D. Ávila Montero, Barcelona.

Patente E.U. 4,108,690 Heller, 1978. *Method for producing an amorphous, light weight calcium phosphate coating on ferrous metal surfaces.*

Patente E.U. 4,168,983 Vittands, et al 1979. *Phosphate coating composition.*

Patente de Aplicación E.U. 20030029524 Code, et. al. 2003. *Method of treating a metal surface with a no rinse zinc phosphate coating.*

Patente de E. U. 6,780,256 Rivera, 2004. *Method of treating a metal surface with a no rinse zinc phosphate coating.*

Patente de Aplicación E. U. 20100132845 Code, et. al 2010. *Method of applying zinc – phosphate conversión cristal coating.*

Patente de Aplicación E.U. 20080314479 Code, et. al. 2008. *High manganese cobalt-modified zinc phosphate conversión coating.*

Patente de E.U. 8,062,435. Cuyler, et al. 2011. *Phosphating operation.*