

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUIMICA



'Distribución del activador de Ti y su efecto en la formación de los recubrimientos de fosfato''

TESIS PRESENTADA POR:

I.Q. SERVANDO LOPEZ LEON

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

JUNIO, 2008

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

I. Q. Servando López León

DIRIGIDA POR

Dr. René Antaño López

SINODALES

Dr. Gabriel Trejo Córdova, Presidente

Dr. René Antaño López, Secretario

Dr. José de Jesús Pérez Bueno. Vocal Firma

Firma

Firma

RESUMEN

El fosfatizado es uno de los pretratamientos más comúnmente utilizados para la protección contra la corrosión de materiales. Generalmente, cuando se necesitan recubrimientos delgados con cristales más pequeños y finos se añaden refinadores de grano en una etapa previa al fosfatizado, por medio de suspensiones coloidales. Estas partículas, de composición reportada como Na₄TiO(PO₄)₂•(0–7)H₂O, incrementan el número de cristales iniciales y disminuyen el tiempo de su formación. A pesar que la etapa de activación ha sido ampliamente utilizada en procesos industriales de fosfatizado, hasta la fecha son pocos los trabajos que se han hecho para determinar la manera en como afectan la formación de los recubrimientos de fosfato, y por el momento no hay pruebas contundentes de la presencia de estos coloides adsorbidos en las superficies metálicas. Esto se debe principalmente al hecho que los resultados obtenidos por algunos autores son contradictorios con lo establecido por otros, o no han sido debidamente sustentados, ya que la información obtenida no es contundente.

El presente trabajo se enfoca a aportar nuevos elementos concernientes al funcionamiento del activador en el proceso de fosfatizado, y subsanar en parte la falta de información relativa a este tema. Se explora aquí el efecto que tienen las sales de titanio en las características de los recubrimientos de fosfato mediante estudios de distribución del agente activador y de los cristales de fosfato. Esto se hizo aplicando principalmente las técnicas de MEB y SECM. Con base en los resultados obtenidos se sugieren modificaciones al mecanismo de acción del activador propuesto previamente por otros autores. Se pudo distinguir además, mediante el seguimiento de la evolución del tamaño de los cristales con el tiempo, que el proceso de formación de los recubrimientos contempla etapas de nucleación, crecimiento, traslape y redisolución de los cristales de fosfato a lo largo del proceso.

ABSTRACT

Phosphating is one of the most commonly used pre-treatments to protect materials from corrosion. Generally, when light coatings with smaller and fine crystals are needed, refined grains are added in a stage before phosphating by means of a colloidal suspension. These particles, with a reported composition of Na₄TiO(PO₄)₂•(0–7)H₂O, increase the number of starting crystals and decrease the time of their formation.

Although the activation stage has been widely used in industrial phosphating processes, until now there are few studies that have been conducted to determine the means by which the colloidal suspensions affect the formation of the phosphate coatings. At this time there are no convincing proofs on the presence of these adsorbed colloids on the metal surfaces. This is owed principally to the fact that the results obtained by various authors are contradictory with results established by others or, results have not been properly supported and so the information obtained is not convincing.

This work was focused on contributing new information concerning the functioning of the activator in the phosphating process and to resolve, in part, the lack of information relative to this theme. Here, the effect of the titanium salts was explored on the characteristics of the phosphating coatings by studying the distribution of the activator agent and the phosphate crystals. This was conducted by principally applying SEM and SECM techniques. Based on the results obtained, modifications are suggested to the action mechanism of the activator previously proposed by other authors. Moreover, it could be distinguished, by following the growth of crystals over time, that the process of formation of the coating is accounted for in stages of nucleation, growth, crystal overlap and a phosphate crystal re-dissolution over the length of the process.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. René Antaño López.

AGRADECIMIENTOS

胸の奥閉じ込めた 遠い日の大切な

永遠の恋をした ため息も鮮やかな想いを... 息を止めて見とれていた 溢れるような輝き

あの降り注ぐ雪のヴェール その向こうに貴方を見た 真っ白な街並みに 舞い降りた天使のような笑顔 もし叶うなら秘めた想い うちあけていたでしょう

> なぜこの腕は羽根じゃない? 貴方をただ見上げるだけ あぁ、こんな降り注ぐ雪の日は 熱く灯る切ないシークレット

> > 胸の奥閉じ込めた 遠い日の大切な

INDICE

1 CAPÍTULO 1	·1
1.1 INTRODUCCIÓN	3
1.1.1 METALES, CORROSIÓN Y PRETRATAMIENTO	3
1.1.2 FOSFATIZADO	4
1.1.2.1 Historia del fosfatizado	4
1.1.2.2 Teoría del fosfatizado	5
1.1.2.3 Proceso de fosfatizado	6
1.1.2.4 Formación de los recubrimientos de fosfato: Nucleación	
y crecimiento de los cristales	7
1.1.2 ACTIVACIÓN	8
1.1.2.1 El baño activador	9
1.1.2.1.1 Descubrimiento	9
1.1.2.2 El agente activador	10
1.1.2.2.1 Composición del agente activador	10
1.1.2.3 Baños activadores comerciales	12
1.1.2.3.1 Ventajas	12
1.1.2.3.2 Desventajas	12
1.1.3 FOSFATIBILIDAD	13
1.1.4 ESTADO DEL ARTE	14
1.1.4.1 Teoría de la activación	14
1.1.4.2 Mecanismo de activación propuesto	15

JUSTIFICACION,	OBJETIVO	GENERAL,	OBJETIVOS	
ESPECIFICOS E HIP	OTESIS			19
JUSTIFICACION				21
OBJETIVO GENERAI				23
OBJETIVOS ESPECÍ	FICOS			23
HIPOTESIS				25

2. CAPÍTULO 2	27
2.1. EXPERIMENTACIÓN	28
2.1.1. Metodología	29
2.1.2. Sustrato a utilizar	30
2.1.3. Preparación del sustrato	30
2.1.4. Realización de las pruebas	30
2.1.5. Protocolo	32
2.1.6. Preparación de la solución fosfatizante	34
2.1.7. Medición de la acidez total	35
2.1.8. Medición de la acidez libre	35
2.1.9. Medición de la cantidad de acelerador dentro del baño	36
2.2. PRUEBAS LLEVADAS A CABO	38
2.2.1. DETECCIÓN DIRECTA DE LAS PARTÍCULAS FOSFATO	
DE TITANIO Y SODIO EN MUESTRAS ACTIVADAS	38
2.2.1.1. Técnica de detección de sitios catódicos en la superficie	
de las muestras activadas – Técnica de la fenolftaleína	38
2.2.1.2. Detección del agente activador en la superficie de las	
muestras activadas mediante el uso del SECM	38
2.2.1.3. Detección del agente activador en la superficie de las	
muestras activadas de Ti mediante el uso del MEB	39
2.2.2. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE	
FOSFATO DE TITANIO Y SODIO	40
2.2.2.1. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de	
titanio y sodio de forma directa	40
2.2.2.2. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de	
titanio y sodio de forma indirecta	40
2.2.3. EFECTO DE LAS PARTÍCULAS DE FOSFATO DE TITANIO	
Y SODIO EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS	
RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO	41
3. CAPÍTULO 3	43
3.1. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSIÓN	45

3.1.1. DETECCIÓN DIRECTA DE LAS PARTÍCULAS FOSFATO	
DE TITANIO Y SODIO EN MUESTRAS ACTIVADAS	45
3.1.1.1. Técnica de detección de sitios catódicos en la superficie	
de las muestras activadas – Técnica de la fenolftaleína	45
3.1.1.2. Detección del agente activador en la superficie de las	
muestras activadas mediante el uso del SECM	48
3.1.1.2.1. Pruebas de acercamiento	49
3.1.1.3. Detección del agente activador en la superficie de las	
muestras activadas de Ti mediante el uso del MEB	52
3.1.2. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE	
FOSFATO DE TITANIO Y SODIO	55
3.1.2.1. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de	
titanio y sodio de forma directa	55
3.1.2.2. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de	
titanio y sodio de forma indirecta	57
3.1.3. EFECTO DE LAS PARTÍCULAS DE FOSFATO DE TITANIO	
Y SODIO EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS	
RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO	66
3.1.4. MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS ACTIVADORES DE TI	
EN EL FOSFATIZADO DE ACEROS	70
3.2. CONCLUSIONES	77
3.3. PERSPECTIVAS	81
4. ANEXOS	83
4.1. Anexo 1: Verificación del desempeño del agente activador	
comercial usado	85
4.2. Anexo 2: Elaboración de una nueva metodología para la	
valoración del Ti presente en los baños activadores	86
4.3. Anexo 3: Estabilidad de los baños activadores	88
4.4. Anexo 4: Desarrollo de la metodología para la detección de	
las partículas activadoras	89

4.5. Anexo 5: Identificación de sitios catódicos en la superficie	
de muestras activadas	- 91
4.6. Anexo 6: El Microscopio Electroquímico de Barrido (SECM)	- 92
4.7. Anexo 7: Elaboración de la celda para el SECM	- 95
4.8. Anexo 8: Acercamiento del microelectrodo a la superficie de	
las muestras	- 97
5. BIBLIOGRAFÍA	- 99

CAPÍTULO 1

1.1 INTRODUCCION

1.1.1 METALES, CORROSIÓN Y PRETRATAMIENTO

En la actualidad, los metales ocupan el mayor rol en la construcción de los materiales debido a las propiedades físicas que ofrecen tales como resistencia mecánica, manejabilidad, disponibilidad, costos y factibilidad de reciclaje, lo que los hace adecuados para diversos usos; pero debido a que la forma más estable de estos metales es como óxidos, presentan una gran tendencia a regresar a esta forma [1].



FIGURA 1. Ciclo de energía en el proceso de corrosión.

Problemas tales como ampollamientos y fallas por corrosión son generalmente observables en piezas metálicas con un inadecuado pretratamiento en el proceso de protección contra la corrosión, por lo que su desempeño depende en gran medida de la preparación del sustrato metálico a utilizar. En muchos casos, este pretratamiento es más importante que el tratamiento final. El pretratamiento más común para la protección de los materiales contra la corrosión es el fosfatizado.

1.1.2 FOSFATIZADO

El fosfatizado es uno de los pretratamientos más comúnmente utilizados para la protección de materiales como aluminio, acero rolado en frío y acero galvanizado, donde se produce un recubrimiento protector resistente a la corrosión en la superficie de los materiales mediante un tratamiento químico. Dependiendo de las necesidades puede ocuparse como agente lubricante en el formado de materiales y como aislante eléctrico en motores eléctricos, aunque su principal uso se encuentra como medio de anclaje para la pintura en la industria automotriz.

El fosfatizado se ha clasificado en diferentes maneras tales como: tipo de ión metálico, peso del recubrimiento depositado, tipo de aceleradores usados, número de etapas usadas en el proceso o uso final del recubrimiento de fosfato; aunque generalmente basta con ser caracterizado por el tipo de ión [2].

1.1.2.1 Historia del fosfatizado

La explotación del proceso de fosfatizado inició con la patente de Thomas Watts Coslett en 1906 en la cual se menciona un baño consistente en limaduras de hierro y ácido fosfórico diluido controlado a una temperatura no muy alta que proporcionaba un recubrimiento protector de fosfato a los materiales después de 2.0 – 2.5 horas de tratamiento [3]. En años posteriores las investigaciones se centraron en la mejora del recubrimiento y en la disminución de la temperatura y tiempo de operación del baño para su escalamiento a nivel industrial. En la actualidad existen tiempos de proceso de hasta cinco minutos.

La evolución del proceso del fosfatizado puede ser detallado en cuatro grandes etapas:

- 1. Antes de la primera guerra mundial: Los fundamentos del proceso son asentados.
- 2. Inter guerra: El fosfatizado es establecido industrialmente a gran escala.
- **3.** Segunda guerra mundial: Se desarrollan nuevas aplicaciones para el fosfatizado.
- 4. Post guerra: Mejora de las técnicas ocupadas hasta esa fecha [4].

1.1.2.2 Teoría del fosfatizado

El proceso básico en la formación de cualquier recubrimiento de fosfato es la precipitación simultánea de un ión metálico divalente y un ión fosfato (PO₄⁻³) sobre una superficie metálica. Las sales de fosfato, particularmente las sales metálicas divalentes, son solubles en soluciones ácidas e insolubles en soluciones neutras o básicas, por lo que los baños de fosfato son usualmente ácidos. Cuando un metal es expuesto a la solución fosfatizante, el ácido ataca la superficie del metal observándose dos cambios:

- 1.- El ácido es neutralizado y el pH en la interfase aumenta localmente y,
- 2.- la concentración de los iones metálicos aumenta.

La reacción química en el proceso de fosfatizado es la siguiente:

$$2H^+ + M \rightarrow H_2 + M^{2+}$$
 (Ec. 1)

$$2H_2PO_4^- + 3M^{2+} \rightarrow M_3(PO_4)_2 \downarrow + 4H^+$$
 (Ec. 2)

Donde M²⁺ es el ion metálico.

El consumo de H⁺ en la interfase causa que se lleve a cabo la precipitación de $M_3(PO_4)_2$ formando recubrimientos de fosfato dependientes de la composición metálica de la superficie y del tipo de baño en el que éste se expone [4].



FIGURA 2. Proceso de formación de los recubrimientos de fosfato. Se ha postulado que los recubrimientos de fosfato son formados en los microcátodos debido a la disminución del pH por los electrones liberados en la disolución del sustrato en las zonas micro-anódicas [4].

1.1.2.3 Proceso de fosfatizado

Un proceso común de fosfatizado comprende cinco etapas principales: limpieza, enjuague, fosfatizado, enjuague y sellado; al final de las cuales se obtienen recubrimientos con cristales grandes y amorfos.

Limpieza: En este baño se eliminan los óxidos y grasas presentes en las superficies de los materiales, favoreciéndose en una etapa posterior el contacto de la solución fosfatizante – superficie.

Enjuague: Este baño remueve los compuestos alcalinos del baño de limpieza, adheridos a la superficie de los materiales, que pudieran tener un efecto neutralizante en la solución fosfatizante.

Fosfatizado: Los recubrimientos de fosfato pueden ser generados tanto por inmersión como por rociado (o una combinación de ambos) dependiendo de las dimensiones de los materiales a tratar: materiales pequeños producidos en grandes volúmenes son recubiertos por el método de inmersión y piezas grandes, como carcasas de automóviles, son tratados por medio del rociado. Tiempo de tratamiento, temperatura y composición del baño fosfatizante son factores determinantes en la calidad del recubrimiento obtenido.

Enjuague: Cualquier residuo del baño de fosfatizado presente en la superficie de los materiales puede causar un efecto de corrosión acelerada en los materiales o ampollamientos en la subsecuente película de pintura.

Sellado: El sellador es utilizado para proteger aquellas zonas susceptibles al ataque de la corrosión que no fueron protegidas en la etapa de fosfatizado. Anteriormente era común utilizar ácido crómico, pero actualmente se utilizan prácticamente sólo selladores orgánicos.

Enjuague: Este baño elimina los residuos del baño de sellado que pudieran minimizar la calidad protectora del recubrimiento [2].

1.1.2.4 Formación de los recubrimientos de fosfato: Nucleación y crecimiento de los cristales

El crecimiento de los cristales de fosfato depende de muchos factores, tales como: tiempo de contacto solución fosfatizante – superficie, aditivos usados, agitación de la solución, etc. Sin embargo, uno de los factores más importantes es que exista una fase cristalina sólida donde se pueda llevar a cabo su crecimiento.

La condición básica para la formación de estos centros de crecimiento es que la solución contenga uno o más de los componentes de los cristales, a una concentración más alta que una solución saturada que, por efecto de acumulación de los mismos creen, sitios de crecimiento sobre la superficie de los materiales.

Muchas veces, la concentración de los componentes en la solución son insuficientes para llevar a cabo la formación espontánea de estos núcleos. Esto hace necesario iniciar el crecimiento de los cristales por medio de la introducción de los núcleos por fuentes externas utilizando "semillas" (especies sólidas con estructura cristalina semejante a la fase sólida que va a ser formada). En consecuencia, el crecimiento de los cristales es llevado a cabo en lugares energéticamente más favorables que otros, es decir, aquellos lugares con una gran cantidad de núcleos.

Resumiendo, zonas sin suficientes centros de nucleación o sin zonas energéticamente favorables necesitan el uso de estas semillas [5].



FIGURA 3. Representación lateral de una superficie 100 que muestra los sitios más favorables para el crecimiento de cristales. Los sitios "A" son menos favorables que los sitios "B" para el crecimiento de los cristales. Esto hace que sean necesarios nuevos núcleos de crecimiento en aquellos lugares donde no se observen protuberancias salientes de la superficie.

1.1.2 ACTIVACIÓN

Cuando se necesitan recubrimientos delgados con cristales más pequeños y finos, como es el caso en la preparación de la superficie para un pintado posterior, se añaden refinadores de grano en una etapa previa al fosfatizado llamada activación, por medio de una suspensión coloidal. En ausencia de la etapa de activación, los cristales de fosfato formados sobre el sustrato son de dimensiones mayores a 20µm y presentan una distribución muy irregular sobre la superficie del

mismo. En contraparte, cuando se utiliza la etapa de activación se obtiene un recubrimiento de fosfato con cristales de tamaño muy homogéneo, de 8 a 12 μ m, y con una distribución uniforme y completa sobre el sustrato.



FIGURA 4. Proceso de fosfatizado con la etapa de refinador de grano (activación).

1.1.2.1 El baño activador 1.1.2.1.1Descubrimiento

Uno de los avances más significativos en el proceso de fosfatizado fue llevado a cabo en la inter – guerra gracias a Jernstedt quien descubrió que el uso de un baño de fosfato disódico conteniendo titanio, preparado de forma especial mejoraba los recubrimientos de fosfato [6].

Este baño ubicado entre el tanque de desengrase y fosfatizado genera un recubrimiento muy homogéneo de cristales delgados y finos en tiempos de tratamiento cortos. Este tratamiento tiene la ventaja de generar una gran adherencia de la pintura a él a la par de ser muy resistente a la corrosión debido a que sus cristales no cuentan con áreas desnudas entre sus intersecciones [7]. Jernstedt denominó a este baño como "activador" debido a que proponía que los cristales de los materiales a fosfatizar, al estar en contacto con su invención, alcanzaban un estado de gran actividad que los hacía reaccionar rápidamente con el baño fosfatizante. En cambio, en los materiales sin previa activación, los

cristales estaban en un estado de actividad relativa en la que tal vez podrían reaccionar con la solución fosfatizante, o tal vez no. Jernstedt llegó a esta conclusión al observar que algunos materiales en los que no se producían los recubrimientos de fosfato (superficies de acero galvanizado, electrochapado y zinc) adquirían un recubrimiento de fosfato altamente satisfactorio al ser activados. Jernstedt concluyó que el estado de actividad de un cristal probablemente determinaría la velocidad con la cual reaccionarían con la solución fosfatizante [8].

1.1.2.2 El agente activador

El agente activador es obtenido mediante la combinación de fosfato disódico (ortofosfato disódico) con pequeñas cantidades de titanio en forma de un compuesto de titanio soluble en agua, donde la solución resultante es ajustada a un pH de 8.5 - 9 a temperaturas medias (70 -80°C); posteriormente, la solución ajustada es secada a 60°C [6] y pulverizada (aproxi madamente a 500µm [9]) para facilitar su disolución en agua. Dependerá del grado de secado la cantidad de agua contenida en el fosfato de titanio resultante [10].

1.1.2.2.1 Composición del agente activador

Comúnmente la preparación del agente activador es llevada a cabo mediante la combinación de fosfato disódico con titanio, ya que aunque alguno de los dos esté presente con otros compuestos, el efecto activador resultante no es comparable con el obtenido con esta combinación.

Comercialmente se utiliza el sulfato titanil como proveedor del ión de titanio (TiOSO₄) y el fosfato disódico como proveedor del ion fosfato y sodio. Esto se hace para asegurar obtener el pH necesario en la preparación del agente

activador, ya que el pH final varía de acuerdo al compuesto de fosfato y de titanio ocupado [11].

A continuación se resume en la siguiente tabla las combinaciones posibles de los compuestos de fosfato con algunos iones libres que pudieran generar un efecto activador.

lon libre	Compuesto de fosfato
Titanio	Fosfato disódico Na₂HPO₄
	Pirofosfato de sodio[6] Na ₄ O ₇ P ₂
	Tripolifosfato de sodio[6] Na₅P₃O ₁₀
	Fosfato de sodio tribásico[6] Na₃PO₄
Litio	Fosfato dipotásico[12] K ₂ HPO ₄
Plomo[13]	
Cobre – titanio[14]	
Litio[122]	Fosfato disódico
Zirconio[8]	Na ₂ HPO ₄
Hierro[15]	
Titanio[16]	

TABLA 1. Combinaciones posibles de agentes precursores para la preparación del agente activador.

Algunas veces, soluciones diluidas de sulfatos de cobre o níquel, o ácidos oxálicos ayudan a incrementar el número de sitios activos formados [17]

1.1.2.3 Baños activadores comerciales

La solución activadora estándar es preparada disolviendo el agente activador en agua hasta obtener una solución de 0.1 - 1.0% de fosfato disódico con 0.01% de iones titanio o simplemente agregando 1 g L⁻¹ del agente activador. A concentraciones mayores de titanio se obtiene el mismo resultado aún con tiempos mayores de tratamiento [6]. Su preparación debe ser llevada a cabo bajo condiciones cuidadosamente controladas debido a que soluciones activadoras preparadas de la misma manera con diferentes lotes de agente activador generan diversos grados de activación [11].

Cambiando la metodología de su preparación, aumenta considerablemente la dispersión de orientación de los cristales de fosfato [18].

1.1.2.3.1 Ventajas

La gran ventaja del tratamiento activador es que se pueden obtener recubrimientos con cristales muy finos y delgados en tiempos de tratamiento cortos sin la necesidad de alterar el baño fosfatizante. Estos cristales están esparcidos homogéneamente sobre toda la superficie tratada, proporcionando un efecto de gran adherencia de la pintura y una alta resistencia al ataque de la corrosión, ya que no cuentan con áreas desnudas entre sus intersecciones [6, 7].

1.1.2.3.2 Desventajas

Las partículas activadoras coloidales constituyentes del baño activador son termodinámicamente inestables en largos periodos de tiempo, por lo que al coagular y sedimentar disminuyen la capacidad activadora de la solución [6]. Este efecto conocido como "desactivación" se debe principalmente a la neutralización de la carga de los coloides de titanio debido a los iones magnesio y calcio

presentes en el agua utilizada para la preparación del baño; y/o por la formación de complejos solubles de titanio con los iones difosfato y polifosfatos no disociados en la preparación del agente activador. A pesar de que ambas causas ocasionan que la solución sea descargada y preparada nuevamente, también el contenido intrínseco de moléculas de agua enlazadas con el agente activador es directamente proporcional a la velocidad de deterioro de la solución [10].

Algunas veces se añaden agentes surfactantes al baño activador con el propósito de hacer que el fosfato de titanio se adhiera tenazmente a la superficie a tratar; sin embargo, la mayoría de las veces el uso de este tipo de baños modificados envenenan el baño fosfatizante posterior [17].

Finalmente, cuando se ha querido combinar las etapas de desengrase y activación en una sola etapa, aprovechando el medio alcalino de ambas, no ha sido posible, ya que los coloides del agente activador no son estables al pH de mayor efectividad del baño alcalino de limpieza [7, 12, 13, 17].

1.1.3 FOSFATIBILIDAD

Debido a que la formación de un buen o mal recubrimiento de fosfato depende en gran medida a la composición energética y química de la superficie de los materiales a tratar, se observarán grandes variaciones de precipitación de los recubrimientos de fosfato en lugares con muchas irregularidades en la superficie de los materiales. Superficies muy rugosas o lugares con una gran distribución de partículas de óxido de hierro o manganeso, serán muy susceptibles a la precipitación de una película de fosfato, aún cuando no haya suficientes centros de nucleación. A pesar de esto, superficies con óxidos y sin la presencia del agente activador, formarán recubrimientos toscos con cristales amorfos [19 – 23].

1.1.4 ESTADO DEL ARTE

Investigaciones iniciales mostraron que las partículas que otorgaban la propiedad activadora a las soluciones activadoras eran del tipo coloidal, al observar que soluciones con grandes periodos de tiempo de inmovilidad perdían su efecto, a diferencia de aquellas que estaban en movimiento [6]. Al medirse estas partículas mostraron tener tamaños desde 62.5 hasta 1453 nm de diámetro [10].

Investigaciones posteriores mostraron algunas partículas adsorbidas sobre las superficies metálicas de los materiales activados mediante la técnica de AFM [21, 23]. Pruebas con las técnicas de ToF-SIMS y GDOES generaron algunas señales de Ti sobre la superficie de las muestras activadas con lo que se argumentaba que correspondían a las partículas de fosfato de titanio y sodio [24].

1.1.4.1 Teoría de la activación

Jernstedt, al descubrir el efecto del agente activador en la formación de los recubrimientos de fosfato, propuso que los cristales formados son producto de un gran número de núcleos de cristalización generados por unas partículas muy finas adheridas a la superficie de los materiales. Investigadores posteriores propusieron que estas partículas reemplazaban los núcleos de cristalización naturales eliminados en la etapa de limpieza. Estos nuevos centros de nucleación, al estar localizados unos muy cerca unos de otros propician que los cristales de fosfato inicien su crecimiento simultáneamente, deteniéndolo únicamente por un efecto de inhibición propia. En consecuencia, los cristales restantes crecen entre los cristales ya formados generando cristales de tamaños muy pequeños [6, 7].



Figura 5. Crecimiento de los cristales de fosfato, propuesto por Jernstedt [6]. 1) Núcleos de cristalización generados por pequeñas partículas adheridas a la superficie de los materiales, 2) crecimiento de los cristales iniciales sobre la superficie de los materiales tratados, y 3) efecto de inhibición del crecimiento de los cristales iniciales sobre los cristales finales.

1.1.4.2 Mecanismo de activación propuesto

En 1989 Tegehall y su grupo, después de llevar a cabo diversas investigaciones en torno al agente activador y a las soluciones activadoras, afirmó que el mecanismo de la activación química está basada en coloides en forma de disco, de composición Na₄TiO(PO₄)₂•0-7H₂O (fosfatos de titanio y sodio), adsorbidas por su lado plano durante la etapa de activación. Estas partículas coloidales, al ser expuestas a la solución fosfatizante, intercambian sus iones sodio presentes en su superficie por los iones zinc del baño creando un plano cristalográfico consistente en fosfato de zinc para el crecimiento de los cristales de fosfato. Con esto, los cristales de fosfato inician su crecimiento de una forma epitaxial [18], es decir, cuando el sustrato actúa como una semilla para el cristal que se va a depositar, el recubrimiento formado toma un estructura y orientación idéntica al sustrato sobre el cual se está formando [25].



Figura 6. Mecanismo de acción de los activadores de Ti propuesto por Tegehall [18]. 1) Partículas de fosfato de titanio y sodio adsorbidas en la etapa de activación, 2) Intercambio de los iones sodio del agente activador por los iones zinc del baño fosfatizante, y 3) Plano cristalográfico consistente en fosfato de zinc para el crecimiento de los cristales de fosfato.

Sin embargo, Tegehall no pudo demostrar la presencia del agente activador en muestras activadas; y en consecuencia, comprobar que la nucleación de los cristales de fosfato se lleva a cabo preferentemente en los lugares donde se encuentran adsorbidas las partículas activadoras.

Con todo esto, los resultados anteriores no pueden ser tomados de forma contundente ya que, hasta la fecha, no se ha encontrado evidencia física directa del agente activador en las superficies metálicas. Nos atrevemos a decir esto debido a que las imágenes obtenidas por medio de AFM y reportadas en la literatura no muestran partículas en forma de disco, si no partículas alargadas y amorfas. Igualmente, tomando en cuenta el principio de operación del equipo de AFM, existe la incertidumbre sobre si las partículas detectadas por dichos autores son precisamente las partículas activadoras buscadas. También, los resultados obtenidos por medio de las técnicas de ToF-SIMS y GDOES muestran únicamente

la presencia de Ti en la superficie de las muestras sin demostrar la presencia de discos activadores adsorbidos en la superficie de las mismas.

Con todo esto, aún cuando se ha propuesto que el agente activador forma sitios preferentes (sitios catódicos) para el crecimiento de los cristales de fosfato, hasta la fecha no se ha comprobado experimentalmente, de manera contundente, esta suposición.

JUSTIFICACIÓN,

OBJETIVO GENERAL,

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Ε

HIPOTESIS.

JUSTIFICACION

Debido a que aun no se ha podido explicar y corroborar fehacientemente el mecanismo de acción de la etapa de activación en la formación de los recubrimientos de fosfato, se requieren intentar nuevos estudios guiados a esclarecer tal mecanismo. El análisis de la distribución del agente activador y de los cristales de fosfato puede ayudarnos a comprenderlo mejor. Al llevar a cabo estas pruebas con el agente activador podremos sugerir modificaciones al mecanismo de acción propuesto y contribuir en la elucidación del efecto de la etapa de activación en el proceso de formación de los recubrimientos de fosfato.

OBJETIVO GENERAL

Establecer la correlación que existe entre la distribución del agente activador sobre las muestras activadas y la distribución de los cristales de fosfato en muestras fosfatizadas, con el propósito de determinar de una manera fehaciente el efecto de de las partículas activadoras en la formación de los recubrimientos de fosfato.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1. Caracterizar la distribución de las partículas del agente activador sobre placas activadas.
- Caracterizar la distribución inicial de los cristales de fosfato sobre placas activadas.
- **3.** Determinar el efecto de las partículas activadoras en las etapas de crecimiento de los cristales de fosfato.
HIPOTESIS

A pesar que varios autores han propuesto que la nucleación de los cristales de fosfato se lleva a cabo preferentemente en los lugares donde se encuentran las partículas activadoras y, puesto que hasta la fecha no se ha encontrado evidencia física directa del agente activador en las superficies metálicas, proponemos que deberá existir una correlación entre la distancia promedio de las partículas activadoras adsorbidas sobre el sustrato y, el número de cristales de fosfato iníciales formados sobre el mismo, con lo que se corroborará la relación partícula activadora - cristal de fosfato.

CAPÍTULO 2

2.1. EXPERIMENTACIÓN

2.1.1. Metodología

La metodología experimental está dividida en tres etapas principales: 1) detección de las partículas de fosfato de titanio y sodio, 2) análisis directo e indirecto de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio, para determinar el mecanismo de acción de los agentes activadores a tiempos cortos de fosfatizado, y 3) determinación del efecto de las partículas de fosfato de titanio y sodio en las características finales de los cristales de fosfato.

- En la primera etapa, se analizaron tres técnicas con el objetivo de obtener evidencias de la presencia de las partículas activadoras de titanio y sodio en las muestras activadas. Con esto, se podría determinar qué técnica era la más apropiada para el análisis de distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio.
- 2. Con la técnica elegida para el análisis de la distribución de las partículas de titanio y sodio, la distribución de las partículas se determinaría directamente mediante el análisis de imágenes de superficies activadas e indirectamente mediante el análisis de la distribución de los cristales generados en superficies activadas y fosfatizadas a tiempos cortos. Esto con el propósito de corroborar los resultados obtenidos en la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio, y validar o no el mecanismo propuesto por Tegehall.
- 3. Con las dos etapas anteriores terminadas, se proseguiría con la determinación del efecto que tienen las partículas de fosfato de titanio y sodio en las características finales de los recubrimientos de fosfato, mediante la caracterización de la distribución de cristales a diferentes condiciones.

29

2.1.2. Sustrato a utilizar

Para todas las pruebas de activación y de fosfatizado, se utilizó como sustrato el acero A36. Este sustrato fue elegido por ser muy usado en el proceso de fosfatizado a nivel industrial. La tabla 2 muestra la composición típica del acero utilizado.

Elemento (%)					
Carbono	Manganeso	Fósforo	Azufre	Silicio	
0.26, máx	0.85-1.35	0.04, máx	0.05, máx	0.40, máx	

TABLA 2. Composición del acero según especificación ASTM A36 [26]

Las placas ocupadas en todos los experimentos fueron de 5 x 5 cm de lado, salvo las ocupadas en la técnica del Microscopio Electroquímico de Barrido (**SECM** por sus siglas en inglés) que fueron de 1 x 1, debido a las dimensiones de la celda de prueba.

2.1.3. Preparación del sustrato

Puesto que se debía asegurar que las superficies a ocupar en el presente estudio estaban libres de grasas, aceites, productos de corrosión u otra barrera física que impidieran el anclaje de las partículas activadoras, se utilizó una etapa de limpieza química con una posterior limpieza mecánica. Inmediatamente antes de la pruebas, se realizó una segunda limpieza mecánica de la superficie de las muestras, para eliminar cualquier película de óxido que se hubiera podido formar durante el almacenamiento posterior a la primera limpieza.

2.1.4. Realización de las pruebas

Después de las etapas de limpieza de las muestras, el tratamiento de las mismas fue llevado a cabo según la prueba a la que se iban someter:

- "Prueba de detección de las partículas de fosfato de titano y sodio de forma directa": Las placas fueron sometidas a la etapa de activación para su posterior análisis en el microscopio óptico, Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y SECM.
- "Prueba de detección de las partículas de fosfato de titano y sodio de forma indirecta" y "prueba del efecto de las partículas de fosfato de titanio y sodio en las características de los recubrimientos de fosfato": Las placas fueron sometidas a una etapa de activación y una posterior etapa de fosfatizado para su análisis en MEB.

Las operaciones específicas se esquematizan en el diagrama de bloques de la figura 7, y se detallan a continuación.



Figura 7. Preparación de la superficie según la prueba a la que iban a someter las muestras.

2.1.5. Protocolo

1.- Limpieza con la solución para remoción de productos de corrosión [27] durante
10 minutos a 25℃. Esta solución está compuesta por :

- 500 mL de ácido clorhídrico HCI A.C.S. ρ= 1.19 g/mL al 36.5 38.0% J. T. BAKER.
- 3.5 gramos de hexametilentetramina al 99+% ACS, SIGMA ALDRICH.
- Aforar a 1000 mL.

2.- Enjuague en agua destilada.

3.- Preparación de la superficie con lija de número de grano 80, 100, 120, 240, 320, 600 y 1200. Las placas usadas para las pruebas de fenolftaleína y SECM tuvieron un terminado a espejo con alúmina de 0.5 μm.

4.- Enjuague en agua destilada.

5.- Enjuague en etanol absoluto anhidro ACS al 99.9% J.T. BAKER.

6.- Sonicado durante 5 minutos en etanol absoluto anhidro ACS al 99.9% J.T. BAKER.

- 7.- Enjuague en agua destilada.
- **8.-** Secado con aire caliente.
- 9.- Almacenamiento en el desecador hasta su uso.
- **10.-** Preparación de la superficie con lija de número de grano 1200.

11.- Terminado final con lija de número de grano 80 a las muestras a analizar en MEB y terminado a espejo a las muestras a analizar en el microscopio óptico y SECM.

12.- Enjuague en agua destilada

13.- Enjuague con etanol absoluto anhidro ACS al 99.9% J.T. BAKER.

14.- Sonicado durante 5 minutos en etanol absoluto anhidro.

15.- Enjuague en agua destilada.

16.- Activación durante 1 minuto. Todas las placas fueron activadas en baños preparados después de 30 minutos de haberlo preparado, ya que a ese tiempo se encontró que los baños alcanzaban su estabilidad (ver anexo 3).

El baño activador se preparó de la siguiente manera:

 En 1000 mL de agua destilada a temperatura ambiente agregar la cantidad indicada de FIXODINE ZN para obtener la concentración de Ti esperado.

Cantidad de FIXODINE ZN (g)	Ti (ppm)
1.0	10
2.0	20
3.0	30
4.0	20
5.0	50
6.0	60

 TABLA 3. Cantidad apropiada de FIXODINE ZN para obtener la concentración deseada de Ti dentro del baño activador.

17.- Secado en parrilla eléctrica de las muestras a analizar en el microscopio óptico y el SECM. Secado con aire caliente de las muestras a analizar en el MEB. Estos tratamientos térmicos fueron aplicados del lado contrario al área a analizar.

17*.- En las pruebas de "análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio de forma indirecta" y en el "efecto de las partículas de fosfato de titanio y sodio en las características de los recubrimientos de fosfato" las placas activadas fueron sumergidas inmediatamente en un "baño fosfatizante" después de la etapa de activación.

2.1.6. Preparación de la solución fosfatizante

La solución fosfatizante fue preparada de la siguiente manera, teniendo como base una solución de 2 litros:

 Llenar el recipiente contenedor con 1875 mL de agua de la red de agua potable y calentar hasta alcanzar una temperatura de 40 – 45 ℃; posteriormente agregar los componentes del baño permitiendo que cada uno se integre al baño completamente antes de hacer otra adición.

Componente	Cantidad / mL
BONDERITE 958 M.U.	39.0
BONDERITE 958 R.	26.0
Aditivo 319	6.0
Primer 40	22.0
Aditivo 301	4.8
Primer 40	8.0
Aditivo 302	5.0

TABLA 4. Orden de agregación de los reactivos comerciales para la preparación del baño fosfatizante. Todos los componentes utilizados son de origen comercial (Henkel).

Primer 40	8.0
*Medir la acidez libre y la acidez total	
Acelerador 131	0.6

 Debido a que se debía mantener el baño dentro de los parámetros de control, se midió la acidez libre, acidez total y el acelerador presente en el baño fosfatizante. El baño fosfatizante se ajustó de ser necesario para quedar dentro del intervalo de variación permitido en los procesos industriales de pretratamiento para una posterior película de pintura.

TABLA 5. Parámetros de control del baño fosfatizante.			
Componente	Control		
Acidez total	18 – 26 puntos		
Acidez libre	0.6 – 1 punto		
Acelerador	2.0 – 3.5 puntos		
Temperatura	45 – 50 ℃		

2.1.7. Medición de la acidez total

Dentro de un matraz Erlenmeyer de 150 mL, se vierte una alícuota de 10 mL del baño fosfatizante junto con 3 gotas de fenolftaleína al 0.5% y se titula con NaOH 0.1N hasta que se desarrolla un color rosa permanente. La cantidad de solución titulante ocupada (mL) es el valor de acidez total en puntos.

2.1.8. Medición de la acidez libre

Dentro de un matraz Erlenmeyer de 150 mL se vierte una alícuota de 10 mL del baño fosfatizante junto con 3 gotas de azul de bromofenol al 0.04% y se titula con

NaOH 0.1N hasta que se desarrolle un color amarillo a verde. La cantidad de solución titulante ocupada (mL) es el valor de acidez libre en puntos.

2.1.9. Medición de la cantidad de acelerador dentro del baño

Para esta prueba se utilizó un artefacto comercial vendido (Henkel) para tal propósito, denominado sacarómetro.



Figura 8. Equipo sacarómetro para medir la cantidad de acelerador presente en el baño fosfatizante.

Llenar parcialmente el sacarómetro con la "solución fosfatizante" e inclinar al frente para dispersar el aire atrapado en la parte final, regresar el tubo a la posición vertical y terminar de llenar con la solución fosfatizante (en total son necesarios 75 mL aproximadamente). Añadir aproximadamente 2 gramos del reactivo 137 (ácido sulfámico) dentro del tubo sacarómetro, cerrar e inclinar nuevamente para que el reactivo alcance la parte final del tubo y, finalmente, regresar a la posición vertical. Esperar 3 minutos y posteriormente leer la cantidad de gas atrapado en la parte final del tubo (mL). La cantidad de gas desprendido es el valor de acelerador presente en el baño.

- **18.-** Análisis de la muestra en el equipo a analizar según la prueba.
 - a) Fenolftaleína: Microscopio óptico a 1000X, nivel de luz #8 y software para adquisición de imágenes IV – 4XX Demo.
 - b) SECM. Se utilizó una solución de ferrocianuro de potasio 0.1M (anhidro al 99% J. T. Baker) como molécula sonda. El electrodo de trabajo utilizado fue un microelectrodo de platino de 3 µm de diámetro. El electrodo de referencia fue un electrodo de calomel saturado. El contraelectrodo utilizado fue un alambre de Pt. Todos los barridos fueron llevados a cabo a +30 mV de sopretencial con respecto al potencial de circuito abierto a una distancia no mayor de 1 µm con respecto a la superficie estudiada. Modo de operación: FEEDBACK (ver anexo 6).
 - c) MEB. Equipo MEB JSM 5400 LV. Aceleración del haz de electrones: 15 kEv. Distancia de trabajo: 20 – 30 mm. Relación tiempo muerto: 30%. Número de cuentas por segundo al hacer el microanálisis: 1000.

2.2 PRUEBAS LLEVADAS A CABO

2.2.1. DETECCIÓN DIRECTA DE LAS PARTÍCULAS FOSFATO DE TITANIO Y SODIO EN MUESTRAS ACTIVADAS

2.2.1.1. Técnica de detección de sitios catódicos en la superficie de las muestras activadas – Técnica de la fenolftaleína –

La preparación de la superficie de las muestras constó de un terminado a espejo con una etapa de secado en parrilla eléctrica, como se describió anteriormente.

La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente:

- 1) Agua destilada
- 2) Agua destilada con agente activador 60 ppm de Ti.
- Agua destilada con agente activador 60 ppm de Ti con 3 gotas de fenolftaleína al 1%.

El microscopio óptico utilizado fue un MICROSCOPIO ÓPTICO NIKON EPIP HOT 200.

2.2.1.2. Detección del agente activador en la superficie de las muestras activadas mediante el uso del SECM

La preparación de la superficie de las muestras constó de un terminado a espejo con una etapa de secado en parrilla eléctrica, como se describió anteriormente. La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente: • Agua destilada con agente activador 60 ppm de Ti.



El montaje de la muestra en el SECM fue la siguiente:

FIGURA 9. Montaje de la muestra a analizar en el SECM para su análisis.

2.2.1.3. Detección del agente activador en la superficie de las muestras activadas de Ti mediante el uso del MEB

La preparación de la superficie de las muestras constó de un terminado final con lija de número de grano 80 con una etapa de secado con aire caliente. La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente:

• Agua destilada con agente activador 60 ppm de Ti.

El tiempo transcurrido entre el secado final de las muestras y el tiempo de análisis en el equipo MEB no fue mayor a 15 minutos. Este es un detalle relevante, ya que se encontró con pruebas previas que la factibilidad de detectar el activador mediante MEB dependía del tiempo de secado. Después de un tiempo de 20 minutos ya no era posible detectar las partículas del activador sobre el sustrato. Este efecto, es posiblemente debido a la deshidratación de los coloides.

2.2.2. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio

2.2.2.1. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio de forma directa

La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente:

• Agua destilada con agente activador 10, 20, 30, 40, 50 y 60 ppm de Ti.

El análisis de las imágenes fue llevado a cabo de dos maneras:

- a) Promediando las distancias entre las partículas de fosfato de titanio y sodio con respecto a una partícula central dentro de los cúmulos encontrados y;
- b) promediando todas las distancias de las partículas activadoras con respecto a una partícula aleatoria dentro de los cúmulos encontrados. En este caso, como podría ser cualquiera, se analizaron todas las partículas dentro de los cúmulos encontrados.

2.2.2.2. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio de forma indirecta

La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente:

• Agua destilada con agente activador 10, 30 y 50 ppm de Ti.

El tiempo de fosfatizado para la determinación del tiempo de crecimiento de los cristales de fosfato fue:

• 1, 2, 3 y 4 segundos.

Determinado el tiempo de aparición de los cristales de fosfato, se fosfatizaron placas activadas a 20 ppm de Ti (valor de control ocupado en la industria) para su análisis en el MEB.

El análisis de la distribución de los cristales de fosfato fue llevado a cabo mediante el trazo de una malla sobre las micrografías obtenidas con ayuda del MEB. La distancia de cada división de la malla para todas las imágenes analizadas se fijó tomando en cuenta la distancia promedio máxima entre los primeros cristales de fosfato formados a 2 segundos de fosfatizado.

2.2.3. Efecto de las partículas de fosfato de titanio y sodio en las características de los recubrimientos de fosfato

La composición del baño activador en la etapa de activación fue la siguiente:

• Agua destilada con agente activador 20 ppm de Ti.

El tiempo de fosfatizado para la determinación del tiempo de crecimiento de los cristales de fosfato fue:

• 2, 5, 10, 15, 45, 60 y 180 segundos.

El análisis de la distribución de los cristales de fosfato fue llevado a cabo mediante el trazo de una malla sobre las micrografías obtenidas con ayuda del MEB. La distancia de cada división de la malla para todas las imágenes analizadas se fijó tomando en cuenta la distancia promedio máxima entre los primeros cristales de fosfato formados a 2 segundos de fosfatizado. Todos los experimentos fueron llevados a cabo con un blanco comparativo. Este blanco consistía en placas limpias con todos los tratamientos y pruebas descritas previamente pero sin la etapa de activación.

Antes de utilizar el activador se verificó su buen funcionamiento mediante las pruebas descritas en el anexo 1. De igual forma, para controlar de manera precisa la concentración del activador durante las pruebas se propuso, adaptó y verificó una metodología para la determinación de la concentración del titanio en las soluciones empleadas. Este procedimiento se describe en el anexo 2.

CAPITULO 3

3.1. RESULTADOS, ANALISIS Y DISCUSIÓN

3.1.1. DETECCIÓN DIRECTA DE LAS PARTÍCULAS DE FOSFATO DE TITANIO Y SODIO EN MUESTRAS ACTIVADAS

3.1.1.1. Técnica de detección de sitios catódicos en la superficie de las muestras activadas – Técnica de la fenolftaleína –

Se realizaron una serie de pruebas para detectar la presencia de las partículas del agente activador mediante el desarrollo de color con un indicador. La técnica empleada toma como premisa que los sitios en donde se adsorbe el activador funcionan como sitios catódicos durante el fosfatizado. Esto implica que en tales sitios se reducirán protones de la solución fosfatizante (ácida) durante el desarrollo del proceso, por lo que habrá un aumento local del pH (anexo 5). Este aumento local del pH sobre algunas regiones de la superficie del sustrato puede ponerse en evidencia con la presencia de fenolftaleína, que producirá un cambio de color en esas zonas de incoloro a rosa.

Al analizar las imágenes de las superficies sumergidas en agua destilada como blanco (figura 10), no se observó la presencia de alguna coloración específica, únicamente la presencia de marcas de lijado y algunas picaduras por efecto del ataque del medio a la placa. Con esto se pudo asegurar que esta prueba no generaría algún falso debido al medio de estudio o a la óptica del equipo utilizado.



FIGURA 10. Prueba en agua destilada. Blanco. 1000X. Nivel de luz #8.

Al analizar la imagen de la superficie de la muestra sumergida en agua destilada con el indicador de fenolftaleína (figura 11), se pudo observar la presencia de un tenue color rosa en algunas parte de la superficie analizada sin poderse definir una zona en especial; estos lugares, representan aquellos sitios donde los cristales de fosfato deben de crecer de una forma natural en ausencia del activador. Dado que la coloración es tenue, se puede inferir también que la cinética de reducción de protones no está favorecida en estas condiciones. A la par, también se observó un ligero aumento de las marcas de picadura en algunas partes de las superficies de las muestras analizadas.



FIGURA 11. Prueba en agua destilada y fenolftaleína al 1%. 1000X. Nivel de luz #8.

Al analizar la imagen de la muestra sumergida en agua destilada con el indicador de fenolftaleína y el agente activador (figura 12), se observó la presencia de algunas zonas rosas en la superficie de las muestras. Esto indicaba directamente que, a comparación de las muestras anteriores, hay un aumento significativo en la cantidad de sitios catódicos presentes en la superficie de las muestras activadas. Igualmente, por la intensidad de la coloración, se deduce que la cinética de reducción en sitios catódicos se ve favorecida en estas condiciones.



FIGURA 12. Prueba en agua destilada, fenolftaleína al 1%, agente activador 60 ppm de Ti. 1000X. Nivel de luz #8.

Estas zonas rosas circulares de 10 a 15 µm de diámetro están delimitadas por halos de un color verde – amarillo, que también delimitan algunas zonas rosas amorfas de tamaños mayores.

A diferencia de las muestras con agua destilada sin la presencia del agente activador (figura 10 y 11), se pudo observar un aumento significativo en las picaduras presentes en la superficie de las muestras analizadas (puntos negros); el aumento de estos sitios anódicos era debido principalmente a la gran cantidad de sitios catódicos inducidos por el agente activador. Cabe mencionar que estas mismas picaduras, en algunos casos, seguían la forma de los halos verde –

amarillos, corroborando que son las respectivas zonas anódicas de los sitios catódicos creados por el agente activador.

El hecho de que en el centro de las imágenes obtenidas no se observe preferentemente un color rosa, se debe a un efecto de reflejo de la luz emitida por el microscopio óptico.

Con estos resultados se pudo comprobar que el uso del agente activador como pretratamiento en el proceso de fosfatizado, favorece la aparición de sitios catódicos para el crecimiento de los cristales de fosfato. Este hecho es relevante, ya que hasta el momento de realización del presente trabajo esto no había sido corroborado experimentalmente.

3.1.1.2. Detección del agente activador en la superficie de las muestras activadas mediante el uso del SECM

En la búsqueda de un método alternativo para detectar la distribución del agente activador en la superficie del sustrato, se propuso la utilización del microscopio de barrido electroquímico, ya que de acuerdo a la literatura [28], es un método que puede utilizarse para hacer un mapeo de la distribución del potencial en la interfase metal solución, si se trabaja en régimen galvanostático, o de la topografía de la superficie, si se trabaja en régimen potenciostático. En este caso, se intentó trabajar inicialmente en régimen galvanostático para detectar zonas catódicas y anódicas, sin embargo, el montaje experimental no permitió obtener una adecuada relación señal/ruido. Por lo anterior, se optó por trabajar únicamente en régimen potenciostático.

Una descripción de la técnica de SCEM se presenta en el anexo 6.

3.1.1.2.1. Pruebas de acercamiento

Las pruebas de acercamiento consisten en medir la variación de corriente al desplazar el microelectrodo (electrodo de trabajo) perpendicularmente hacia la superficie del sustrato, a fin de verificar el buen funcionamiento del montaje experimental y por otra parte, determinar la naturaleza conductora o aislante de la superficie estudiada (anexo 8).

Inicialmente, al hacer las pruebas de acercamiento del microelectrodo a las superficies sin activación, polarizando el microelectrodo a +30 mV (ligeramente anódico) con respecto al potencial de circuito abierto, se observó que había un aumento en la densidad de corriente (figura 13a), correspondiente al comportamiento típico de una superficie conductora [29]; por el contrario, al acercarlo a las superficies activadas la corriente disminuía (figura 13b), correspondiente al comportamiento de una superficie no conductora [29].



FIGURA 13. Curva de acercamiento en el SECM en muestras a) con y b) sin la etapa de activación. Las flechas muestran el recorrido del µelectrodo desde una distancia ∞ hasta la superficie de las muestras. El a) aumento de la densidad de corriente corresponde a una superficie conductora y b) corresponde a una superficie no conductora.

Con estos resultados se puede argumentar, en primera instancia, que el agente activador tiene un efecto bloqueante o aislante en la superficie de las muestras debido probablemente a su naturaleza coloidal. Es decir, debido a que las partículas de activador son de tipo coloidal, al adsorberse sobre el sustrato forman una barrera aislante sobre los sitios de adsorción, que provoca la disminución de la corriente al acercar el microelectrodo.

Al hacer barridos bidimensionales de la superficie, polarizando el microelectrodo a +30 mV de sobrepotencial con respecto al potencial de circuito abierto (es decir, ligeramente anódico), a una distancia de 1 µm (ver anexo 8 para la determinación de la posición del microelectrodo) de la superficie de las muestras activadas, se obtuvieron imágenes del tipo de las figuras 14 y 15. En estas figuras se puede observar la existencia de zonas de menor densidad de corriente sobre la superficie barrida.



FIGURA 14. Imagen de SECM. Incremento del paso 0.5 μ m. Tiempo de incremento 0.8 s. Tiempo de reposo 60 s. La barra negra corresponde a una escala de 10 μ m.



FIGURA 15. Imagen de SECM. Incremento del paso 0.5 μ m. Tiempo de incremento 0.8 s. Tiempo de reposo 60 s. La barra negra corresponde a una escala de 15 μ m.

Estos sitios, corresponderían a los sitios catódicos presentes en la superficie de las muestras, ya que de acuerdo a lo antes dicho, las zonas en las que se registró menor densidad de corriente indican la presencia de una barrera aislante. Dicho efecto aislante lo asignamos a la presencia en esos sitios de las partículas coloidales del activador. Con estos resultados, no se descarta que el efecto bloqueante lo puedan dar otras partículas distintas a los coloides.

Adicionalmente se pudo determinar que estas zonas, correspondientes a los valores más bajos de corriente, teniendo dimensiones aproximadas de entre 10 a 15 µm de diámetro. Esto coincide con las dimensiones de las zonas catódicas determinadas con la técnica de la fenolftaleína, lo que nos permite reforzar la suposición de que estos son los sitios donde se encuentra adsorbido el agente activador.

Cabe recalcar que la obtención de estas imágenes implicó varias dificultades técnicas que tuvieron que resolverse durante el desarrollo de estás pruebas, como el potencial de polarización óptimo, la distancia de acercamiento adecuada (anexo 8), la molécula sonda a utilizar, la velocidad de barrido y, entre otras, el comportamiento de la superficie como un elemento no conductor, lo que disminuía

en gran medida las señales generadas en la superficie de las muestras por la molécula sonda (baja relación señal/ruido).

3.1.1.3. Detección del agente activador en la superficie de las muestras activadas de Ti mediante el uso del MEB

A fin de reforzar los resultados de las dos técnicas anteriores para la detección del activador adsorbido en la superficie del sustrato, y elegir el procedimiento más adecuado para determinar la distribución del activador sobre el sustrato, se realizaron pruebas de detección del activador con un estudio de MEB.

En la literatura se han reportado intentos para detectar las partículas del activador mediante MEB apoyado con EDX [21, 23], sin embargo estos intentos han resultado infructuosos. No obstante, experimentos preliminares realizados dentro de este proyecto mostraron que si era posible localizar e identificar sin ambigüedad las partículas de activador, aunque se requería establecer las condiciones adecuadas. Por lo anterior, se realizaron diversas pruebas para establecer estas condiciones.

Se encontró que el titanio del activador podía ser detectado por microanálisis en ciertas partículas encontradas sobre el sustrato, cuando la muestra era analizada recién preparada (menos de 20 minutos). Por el contrario, si la muestra se analizaba después de 20 minutos de haberse preparado, el titanio ya no podía ser detectado, mostrando únicamente la superficie analizada sin la presencia de partículas algunas. Aparentemente, el titanio del activador sólo puede ser detectado mientras las partículas pueden conservar su naturaleza coloidal; es decir, cuando aún conservan un tamaño lo suficientemente grande para ser detectable debido al efecto de su hidratación.

52

Otra condición necesaria para poder detectar las partículas de activador fue el acabado especial que se requería para el sustrato, el cual debería asegurar las condiciones energéticas necesarias para que se llevara a cabo el anclaje del agente activador sobre él, ya que experimentos preliminares en nuestro laboratorio habían mostrado que era posible hacerlo pero no se contaba con una metodología validada (ver anexo 4). Una vez establecidas las condiciones adecuadas para la detección de las partículas de activador, se procedió a analizar detalladamente estas partículas en las condiciones de trabajo.

Al hacer el análisis sobre las placas activadas se pudieron observar claramente cúmulos de 10 µm de diámetro (figura 16), comparables con el tamaño de los cúmulos encontrados con las dos técnicas anteriores. Estos cúmulos estaban integrados por partículas esféricas de 0.3 – 0.5 µm de diámetro, consistente con el tamaño de las partículas activadoras descritas previamente por otros autores [10]. Cabe recalcar, que aunque también se llevó a cabo un mapeo de elementos por medio del equipo EDX, no se obtuvieron señales de los componentes de las partículas activadoras debido que la señal del sustrato y el ruido las opacaban.



FIGURA 16. Presencia de las partículas activadoras en una muestra activada. 10000X.

Al hacer un microanálisis a una de las partículas de los cúmulos encontrados, se pudo observar que tenían una composición consistente en Ti, Na, y P; los componentes principales de las partículas activadoras.



FIGURA 17. Microanálisis llevado a cabo sobre las placas activadas. El microanálisis muestra las señales características del TI, Na y P correspondiente con los componentes principales de las partículas activadoras.

Con las imágenes obtenidas con el MEB y el microanálisis llevado a cabo sobre las partículas encontradas en la superficie de las muestras activadas, se pudo confirmar que los cúmulos de partículas correspondían a cúmulos de partículas activadoras de fosfato de titanio y sodio. Cabe destacar que este es el primer estudio en el que se logra detectar el activador de titanio mediante MEB, a pesar que algunos autores afirman que no es posible hacerlo directamente [21, 23, 24] o, documentos que así lo establezcan [16].

Recapitulando los resultados obtenidos con todas las técnicas ocupadas en esta etapa de la experimentación, se puede afirmar que las zonas encontradas con la técnica de fenolftaleína y SECM pertenecían a agrupamientos de las partículas activadoras de fosfato de titanio y sodio, que sirven como sitios catódicos para el crecimiento de los cristales de fosfato.



FIGURA 18. Comparación de los resultados obtenidos. 1) Técnica de fenolftaleina, 2) SECM y 3) SEM.

3.1.2. ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS PARTÍCULAS DE FOSFATO DE TITANIO Y SODIO

3.1.2.1. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio de forma directa

Al variar la concentración del activador en la solución y, al hacer el análisis de la distribución de las partículas activadoras dentro de los cúmulos encontrados tomando en cuenta una partícula central o aleatoria cualquiera, se observó que la distancia promedio de las partículas activadoras respecto a una partícula central o aleatoria no sufría una variación significativa, a partir de concentraciones mayores a 30 ppm de Ti.

TABLA 6. Distancia promedio de las partículas activadoras dentro de los cúmulos de agente activador, encontrados en MEB, tomando una partícula central o una partícula aleatoria a diferentes concentraciones de Ti.

	Distancia / µm		
Ti / ppm			
	Partícula central	Partícula aleatoria	
10	44.60	40.77	
20	4.40	5.55	
30	1.40	1.85	
40	1.90	2.53	
50	1.50	1.88	
60	1.09	1.57	





FIGURA 19. Análisis de la distribución de las partículas activadoras dentro de los cúmulos encontrados 1) tomando una partícula central como punto de análisis y 2) tomando una partícula aleatoria como punto de análisis.

Al analizar los resultados anteriores se puede argumentar en primera instancia que a valores de 10 ppm de Ti se obtendrían recubrimientos con cristales muy grandes debido a que las partículas activadoras están muy alejadas unas de otras, contradiciendo lo establecido por Jernstedt, quien proponía que a una concentración de 10 ppm de Ti se podrían obtener recubrimientos de fosfato de buena calidad con cristales de tamaños muy pequeños [6]. Debido a que esto no se puede confirmar o rechazar por falta de elementos, con análisis posteriores se podrá confirmar o desechar lo propuesto en esta parte.

Continuando con el análisis, se propone que a partir de 20 ppm de Ti se obtendrán recubrimientos con cristales pequeños debido a la gran cantidad de partículas

activadoras que se encuentran en la superficie de las muestras; esto corrobora inicialmente lo establecido en las hojas de seguridad del agente activador, donde se asegura que a partir de 20 ppm de Ti en el agente activador no se observarán cambios significativos en los recubrimientos generados.

3.1.2.2. Análisis de la distribución de las partículas de fosfato de titanio y sodio de forma indirecta

Para verificar que la distribución de partículas del activador correspondía o no a la distribución de los cristales de fosfato en sus primeras etapas, se fosfatizaron a tiempos cortos diferentes placas previamente activadas.

Al hacer el fosfatizado sobre placas activadas a diferentes tiempos, junto con estudios de EDX, para determinar el tiempo de aparición de los cristales de fosfato, se observó que diferentes placas fosfatizadas a tiempos de 1 segundo mostraban pequeñas partículas de tamaño promedio de 0.3 µm, muy semejantes a las partículas activadoras encontradas previamente. Al hacer el microanálisis a las partículas encontradas, se observó que se generaban tres tipos de señales preferentemente: 1)Fe y Ti; 2)Fe y 3)Fe y P.



FIGURA 20. Micrografía de una placa activada y fosfatizada durante 1 segundo 3500X.

Interpretando los 3 tipos de microanálisis obtenidos; las imágenes de las partículas sobre la superficie de las muestras activadas y fosfatizadas; y el principio de operación del MEB, se puede proponer un mecanismo similar al planteado por Tegehall donde los cristales de fosfato forman núcleos sobre las partículas activadoras. Esto debido a que las partículas encontradas muestran la presencia de Ti y P, los componentes principales de las partículas activadoras de Ti y los cristales de fosfato respectivamente.

Cabe señalar antes del análisis detallado de los resultados generados en el EDX, que debido al efecto de generación de información del MEB, el haz de electrones que impacta sobre la superficie analizada tiene un efecto de penetración en el sustrato, por lo que las señales de los componentes que se encuentran en menor cantidad se ven opacadas por la señal generada por el sustrato [30], Fe en este caso. También, las diferentes placas a 1 segundo de fosfatizado conllevan un error experimental inherente del proceso, haciendo que los microanálisis muestren la cinética de crecimiento de los cristales a tiempos cercanos a 1 segundo.

Con todo lo anterior, la suposición de nucleación y crecimiento de los cristales de fosfato sobre las partículas activadoras a tiempos cercanos a 1 segundo de fosfatizado está basada en lo siguiente:

Se puede decir que inicialmente las partículas activadoras que se encuentran adsorbidas en la superficie de las muestras activadas sirven como lugares idóneos para el crecimiento de los cristales de fosfato (figura 21). El hecho que únicamente se detecten señales de Ti en los microanálisis se puede deber a que los cristales de fosfato que están empezando a nuclear están constituidos principalmente por las partículas activadoras.



FIGURA 21. Microanálisis de una placa activada y fosfatizada durante 1 segundo 3500X. El microanálisis muestra la presencia de Fe y Ti.

Posteriormente a la nucleación de los cristales de fosfato, el equipo no fue capaz de detectar alguna señal del Ti y P presentes en esta parte del proceso (fig 22). Aparentemente tanto el activador como los cristales iniciales de fosfato se encontraban en tan pequeña proporción que quedaron enmascarados por la señal del sustrato.



FIGURA 22. Microanálisis de una placa activada y fosfatizada durante 1 segundo 3500X.

Al final de la conversión de partícula activadora a cristal de fosfato, debido a que los cristales de fosfato ya contaban con su estructura bien definida y se encontraban en mayor cantidad en las partículas analizadas, únicamente se detectaron las señales características de los cristales de fosfato en el microanálisis.



FIGURA 23. Microanálisis de una placa activada y fosfatizada durante 1 segundo. 3500X.

Continuando con el estudio, al hacer el microanálisis a las partículas encontradas en las muestras activadas y fosfatizadas 2 segundos, se observó que las señales obtenidas correspondían a P, Zn y Mn; correspondiente a los recubrimientos de fosfato; en consecuencia, se puede decir con toda certeza que estas partículas son los cristales de fosfato.





FIGURA 24. Microanálisis y micrografía de una placa activada y fosfatizada a 2 segundos. 3500X.

A tiempos mayores de fosfatizado, las señales características de los cristales de fosfato se volvieron más claras, integrando el oxígeno del ión fosfato de su estructura.
Con estos resultados, se decidió fosfatizar las placas activadas a diferentes concentraciones de Ti durante 2 segundos, para el estudio de la distribución de los cristales de fosfato, ya que ahí se obtenían las señales características de los mismos de una manera evidente.

Al hacer un blanco comparativo, para observar el efecto que tenía la solución fosfatizante en una placa sin activación, no se observó algún cambio en las superficies analizadas. Con esto, se corroboraba que las partículas de activador propiciaban los sitios de crecimiento para los cristales de fosfato.



FIGURA 25. Placa fosfatizada durante 2 segundos, sin la etapa de activación a 5000X.

Al analizar las imágenes obtenidas en el MEB de todas las muestras tratadas, a excepción del blanco, se pudo observar que los cristales encontrados seguían un crecimiento epitaxial, corroborando lo establecido por I. Van Roy y Tegehall[18, 21]; constatando que los cristales de fosfato crecen preferentemente siguiendo la forma de las partículas activadoras.

Continuando con el análisis de la distribución de los cristales de fosfato en muestras activadas y fosfatizadas a 2 segundos, las imágenes fueron tratadas de la siguiente forma:

 Las imágenes de 20 x 20 μm de lado fueron divididas en 8 secciones de 2.5 μm (distancia máxima promedio entre los cristales de fosfato).

- Se eligieron 10 zonas al azar mediante el uso de la herramienta =ALEATORIO.ENTRE de EXCEL.
- El análisis de distribución de cristales fue llevado a cabo tomando en cuenta la distribución de los cristales con respecto a uno central, debido a que no se encontró una diferencia significativa entre el uso de una partícula central y una partícula aleatoria en el análisis de distribución previo (ver tabla 6).



FIGURA 26. Malleo de una micrografía de una muestra activada y fosfatizada durante 2 segundos a 3500 X.

Al analizar los resultados y compararlos con los obtenidos previamente en el análisis de distribución de las partículas activadoras con respecto a una partícula central, se observó que no había una diferencia significativa entre las distancias encontradas a una concentración de 30 y 50 ppm de Ti.

TABLA 7.	Distancia	promedio	de	las	partículas	activadoras	У	distancia	promedio	los
cristales de fosfato a diferentes concentraciones de Ti.										

Ti / ppm	Distancia promedio de las partículas activadoras / μm	Distancia promedio de los cristales de fosfato /		
	Partícula central	μm		
10	44.6	1.38		
30	1.40	1.30		
50	1.50	1.28		

Es evidente, en la tabla anterior, que la distancia promedio de las partículas de activador para una concentración es muy diferente al de otras concentraciones y de lo encontrado con los cristales de fosfato, por lo que se considera una estimación errónea para esta coordenada. Es posible pensar que el error obtenido en la distancia promedio de las partículas activadoras a 10 ppm de Ti pudo deberse al hecho de que únicamente eran partículas aisladas unas de otras, y no cúmulos como los encontrados a concentraciones mayores de agente activador. La formación de estos cúmulos se debe aparentemente a un efecto de saturación de la superficie por la cantidad de agente activador utilizado, ya que el agente activador se adsorbía preferentemente en aquellos lugares donde ya había presencia de ellos.

Esta suposición es respaldada por el hecho que los cristales de fosfato mantienen aproximadamente la misma distribución a 10 ppm de Ti. El hecho de no poder ver las partículas activadoras a esa concentración no es prueba suficiente que no se encuentren en la superficie de las muestras. De igual manera, esto concuerda con lo establecido en la bibliografía, donde se propone que a concentraciones de 10ppm de Ti en el baño activador se pueden obtener buenos resultados [6].



FIGURA 27. Formación de los cúmulos de las partículas activadoras a diferentes concentraciones de Ti.

Con los resultados anteriores es fácil ver que industrialmente se ocupa una concentración de 20 ppm de Ti sólo debido a que al trabajar baños activadores de 10 ppm de Ti, el activador tendría que estar renovándose constantemente.

Continuando con el análisis de la cantidad de cristales presentes en la superficie de las muestras activadas y fosfatizadas, el análisis en las imágenes previamente divididas en secciones 2.5 µm fue de la siguiente manera:

 La cantidad de cristales se normalizó a 1 cm² de sustrato, al extrapolar la cantidad de cristales presentes en las zonas muestreadas de las imágenes obtenidas en MEB.



FIGURA 28. Cantidad de cristales en la superficie de muestras activadas y fosfatizadas durante 2 segundos

Al analizar los resultados se observó que la cantidad de cristales por cm² de superficie en las muestras activadas y fosfatizadas a 2 segundos, seguían un comportamiento lineal respecto a la concentración de agente activador. Esto mostraba directamente el efecto del agente activador en la formación de los recubrimientos de fosfato a tiempos cortos. Cabe señalar que hasta este momento esto no había sido planteado, ya que todos los estudios previos con el agente activador únicamente fueron hechos comparando placas con y sin su uso; y superficies con diferentes tipos de tratamientos.

El procedimiento de cálculo de la distribución y cantidad de cristales presentes en las imágenes obtenidas previamente son de cierta forma validados al encontrarse que la distribución de los cristales en todas las imágenes se comporta como una distribución normal, lo cual es lo esperado para un proceso aleatorio como el crecimiento de los cristales de fosfato.



FIGURA 29. Distribución de los cristales de fosfato a diferentes concentraciones de Ti en el agente activador. O 10 ppm, O 20 ppm y O 30 ppm

Enlistando los resultados obtenidos en esta parte de las pruebas se puede afirmar que los cristales de fosfato crecen preferentemente en aquellos lugares donde se encuentran ubicadas las partículas de fosfato de titanio y sodio:

- Microanálisis obtenidos a tiempos cercanos a 1 segundo de fosfatizado.
- Relación directa entre la cantidad de cristales de fosfato generados y la cantidad de Ti ocupada en el baño activador.
- Relación entre la distribución de las partículas activadoras y cristales de fosfato a 2 segundos de fosfatizado.
- Validación de los resultados de distribución mediante un análisis estadístico.

3.1.3. EFECTO DE LAS PARTÍCULAS DE FOSFATO DE TITANIO Y SODIO EN LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO

Con la etapa de detección y verificación del mecanismo de acción de los activadores terminada, se llevaron a cabo análisis mediante MEB a placas activadas a 20 ppm de Ti y fosfatizadas a tiempos de 2, 5, 10, 15, 45, 60 y 180 segundos, para determinar el efecto de las partículas activadoras en las características de los cristales de fosfato durante el proceso de fosfatizado.

De manera importante cabe resaltar que al llevar a cabo el análisis de las imágenes anteriores se observó un proceso de traslape de los cristales de fosfato, es decir, la unión de dos cristales pequeños para la formación de un cristal más grande. Aunque algunas investigaciones previas lo postulan, no profundizan en el tema, ni presentan evidencia experimental [19].



FIGURA 30. Traslape de los cristales de fosfato. 3500X

Este hallazgo es de gran importancia ya que la teoría de la formación de los recubrimientos de fosfato propuesta por Jernstedt establece que el crecimiento de cristales nucleados por las partículas activadoras no conlleva un efecto de traslape de los cristales, únicamente la delimitación del tamaño del cristal por efecto de una inhibición propia.

Al hacer el análisis del fosfatizado a tiempos de 1 a 5 segundos, se encontró que la cantidad y tamaño de cristales variaba constantemente, aumentando y disminuyendo de forma alternada. Ambos comportamientos habían sido reportados previamente en la bibliografía sin profundizar en el tema, atribuyéndoselo únicamente a la aleatoriedad del proceso.

Al analizar conjuntamente el comportamiento del tamaño de cristal y cantidad de cristales presentes en la superficie de nuestro proceso de fosfatizado, se encontró que las dos gráficas mostraban cuatro cambios de pendiente muy bien definidos y correlacionados:





- El primer cambio de pendiente (de 1 a 2 segundos) muestra que aunque no hay un aumento significativo en la cantidad de cristales presentes en la superficie de las muestras, si lo hay en su tamaño promedio; debido a esto, se puede proponer que la mayoría de los cristales originales continuaron su crecimiento. El hecho de que no se pueda ver un aumento en la cantidad de cristales presentes se puede deber a un ataque del medio a los cristales que apenas se estén generando (redisolución).
- En el segundo cambio de pendiente (2 a 3 segundos) se observa que aunque hay un aumento en la cantidad de cristales, su tamaño promedio se mantiene. Esto se puede interpretar como un ataque del medio a los cristales que se encuentran creciendo (redisolución), junto con una renovada formación de núcleos de crecimiento de los cristales de fosfato, por el efecto de las partículas activadoras presentes en la superficie de las muestras, similar a una nucleación progresiva.
- En el tercer cambio de pendiente (3 a 4 segundos) se observa una disminución notoria en la cantidad de cristales presentes en la superficie de las muestras activadas y fosfatizadas junto con un aumento en su tamaño. Este comportamiento puede interpretarse como un traslape de los cristales ya que, al estar uno muy cerca del otro, interactúan entre si generando un cristal más grande. Esto es corroborado por las micrografías (ver figura 30). Este punto es muy importante debido a que hasta este momento esto no se había reportado experimentalmente.
- En el ultimo cambio de pendiente estudiado (4 a 5 segundos), se vuelve a observar el mismo comportamiento que en la pendiente número dos, un efecto de redisolución y un efecto de nucleación progresiva. El hecho que la pendiente del tamaño de los cristales aumente puede ser debido nuevamente a un efecto de traslape de los cristales presentes en la superficie de las muestras.

Al hacer el análisis a tiempos mayores de fosfatizado, tomando en cuenta la distribución del tamaño de cristal generado y separándolos en tres clases, se obtuvo la gráfica siguiente.



FIGURA 32. Distribución de la cantidad de cristales presentes en la superficie de las muestras activadas y fosfatizadas a tiempos cortos de fosfatizado. Cristales de $\bigcirc 0 - 0.5 \ \mu m$, $\bigcirc 0.6 - 1.0 \ \mu m$ y $\bigcirc 1.1 - 1.5 \ \mu m$.

La cantidad de cristales de un tamaño entre 0 y 0.5 µm se encontraban en gran proporción con respecto a los de un tamaño de 0.6 a 1.5 µm. Al transcurrir el tiempo, la cantidad de cristales más pequeños disminuyó considerablemente a diferencia de los de mayor tamaño que aumentaron hasta alcanzar una estabilidad relativa.

Interpretando las tendencias conjuntamente con el análisis de las imágenes obtenidas en esta parte del proceso, se puede proponer que:

 Inicialmente ocurre un efecto de traslape de los cristales más pequeños (de 0 a 0.5 µm) y en parte una redisolución de ellos por el ataque químico del medio. Esto debido a que se observa una disminución significativa en la cantidad de cristales presentes en la superficie de las muestras y por el aumento de los cristales de un mayor tamaño (de 1.1 a 1.5 µm).

- Los cristales de tamaños medios (de 0.6 a 1.5 µm) alcanzan una estabilidad relativa debido a la constante nucleación y crecimiento de los cristales más pequeños. Estos cristales son generados constantemente por el efecto de las partículas activadoras y por los sitios naturales de nucleación.
- La presencia de cristales de un mayor tamaño (de 1.1 a 1.5 μm) se ve mantenida por el ataque del medio a ellos (redisolución) y por un efecto de traslape de los cristales de un tamaño medio (de 0.6 a 1.5 μm) con los cristales más pequeños (de 0 a 0.5 μm).

Con estos resultados, el traslape de los cristales de fosfato sobre la superficie de las muestras parece una etapa plausible durante el proceso de fosfatizado.

3.1.4. MECANISMO DE ACCIÓN DE LOS ACTIVADORES DE TI EN EL FOSFATIZADO DE ACEROS

Continuando con el estudio, al hacer el análisis de crecimiento y distribución de los cristales en las superficies fosfatizadas y activadas, se observó que la tendencia de variación con el tiempo del tamaño promedio de los cristales generados presentaba el comportamiento inverso de la tendencia de variación del número de cristales.



FIGURA 33. a) Cantidad y b) tamaño promedio de los cristales presentes en la superficie de las muestras activadas y fosfatizadas.

Al observar la gráfica anterior, notamos que este tipo de comportamiento ya había sido reportado previamente por Machu [31] en curvas potencial – tiempo, donde él había reconocido cinco zonas principales en la cinética del proceso de fosfatizado.

- a) Ataque electroquímico del sustrato metálico.
- b) Precipitación amorfa.
- c) Disolución de la base metálica.
- d) Cristalización y crecimiento.
- e) Reorganización cristalina.



FIGURA 34. Localización de las zonas típicas del fosfatizado propuestas por Machu en la gráfica de tamaño promedio de los cristales de fosfato [31].

Cabe recalcar que T. S. N. Narayanan señaló la dificultad de poder identificar claramente las zonas de precipitación amorfa y disolución del sustrato (b y c respectivamente) en las curvas potencial – tiempo [16].

Aunque las proporciones en las pendientes obtenidas en nuestras gráficas no son las mismas que las propuestas por Machu, las etapas principales propuestas en su modelo son fácilmente identificables, indicando la existencia de una correlación, a pesar de que son técnicas muy diferentes. Al dividir y graficar el tamaño de cristal generado tomando en cuenta su distribución en 5 diferentes clases en una gráfica tamaño de cristal - tiempo, observamos que se podían explicar de una manera más conveniente las etapas propuestas por Machu.



FIGURA 35. Distribución del tamaño de los cristales en las zonas típicas del fosfatizado.

Al analizar el comportamiento de los diferentes tipos de cristales en las etapas propuestas por Machu con los resultados obtenidos en el presente trabajo concernientes a la nucleación, crecimiento, traslape y redisolución de cristales podemos plantear que:

a) En la zona en la que Machu ve un ataque electroquímico al sustrato metálico, nosotros observamos una disminución de los cristales de tamaño de $0 - 1.0 \mu m$ junto con un aumento de los cristales de tamaño de $1.1 - 1.5 \mu m$. En esta parte nosotros proponemos que se está llevando a cabo un efecto combinado de traslape, redisolución y nucleación de los cristales presentes en la superficie de las muestras al mismo tiempo. Aquí, los cristales más pequeños están interaccionando entre si, generando los de un tamaño mayor, los cuales no pueden crecer más de lo permitido en esta etapa por un ataque que pueden estar

sufriendo a su estructura debido al medio ácido que los redisuelve parcialmente. También en esta etapa, los cristales más pequeños pueden ser susceptibles al ataque del medio, por lo que hay una competencia dinámica entre la precipitación y la redisolución.



FIGURA 36. Nucleación, traslape, crecimiento y redisolución de los cristales de fosfato a tiempos cortos del proceso.

b) En la zona en la que Machu ve la precipitación amorfa nosotros observamos un aumento de los cristales de menor tamaño $(0 - 1.0 \mu m)$, comparable con un efecto de crecimiento de nucleación progresiva, que está tomando lugar debido al efecto del agente activador y aquellos lugares naturales de cristalización que están empezando a actuar. A la par, la cantidad de cristales de un tamaño de 1.1 a 1.5 μm aumenta ligeramente. Esto se puede deber a un ataque del medio a estos cristales que no les permite crecer completamente. En esta parte nosotros proponemos que se está llevando a cabo un efecto combinado de una nucleación constante junto con un efecto de ataque del medio a los cristales más grandes (redisolución), por el hecho de que están más expuestos a la solución; siendo menor el ataque a los cristales más pequeños.



FIGURA 37. Traslape y redisolución de los cristales de fosfato. Los cristales más grandes (traslapados) son más susceptibles a la redisolución del medio.

c) En la zona en la que Machu ve la disolución de la base metálica, nosotros observamos nuevamente la disminución de los cristales de menor tamaño junto con la aparición de algunos cristales de un tamaño de $1.6 a 2.5 \mu m$. En esta parte los cristales de un tamaño de $1.1 - 1.5 \mu m$ permanecen casi constantes. Interpretando los resultados, se puede suponer la desaparición de los cristales de menor tamaño por el hecho de que son integrados en la estructura de los cristales más grandes. En esta parte es probable que se pueda estar llevando a cabo también un efecto mínimo de nucleación y redisolución, aunque es más apreciable el efecto de traslape.



FIGURA 38. Generación de cristales de mayor tamaño por efecto de traslape.

d) En la zona en la que Machu ve la etapa de "cristalización y crecimiento de los cristales de fosfato nosotros observamos el crecimiento de los cristales anteriormente traslapados a la par de que los más grandes empiezan a sufrir el

efecto de disolución por efecto del medio. En esta etapa es improbable que pueda haber un efecto de traslape por el tamaño de cristal presente.





e) En la zona en la que Machu ve la etapa de reorganización cristalina, nosotros proponemos un efecto similar al propuesto por él, donde la reorganización de los cristales la asociamos al hecho de disminución en la cantidad de cristales de gran tamaño por el ataque del medio y el crecimiento de los cristales de menor tamaño presentes en la superficie de las muestras. En esta etapa, se observa nuevamente el ataque a los cristales de mayor tamaño debido a que se encuentran más expuestos al medio. En esta parte del proceso se llega a un momento tal que ni el traslape, ni la nucleación de cristales se puede estar llevando a cabo, con lo que se generan cristales de tamaño muy homogéneo.



FIGURA 40. Organización de los cristales de fosfato por efecto de la disolución de los cristales más grandes y crecimiento de los más pequeños hasta llegar a la homogenización del tamaño del cristal presente.

Con estos resultados podemos proponer que aquellas gráficas potencial – tiempo que no presenten las etapas de precipitación amorfa y disolución de la base metálica (b y c respectivamente) generarán cristales grandes y gruesos. Esto debido a que los cristales de fosfato al tener pocos centro de nucleación empiezan a crecer sin llevar a cabo un proceso de traslape, deteniéndose únicamente por inhibición propia.

Aquellas gráficas potencial – tiempo que presentan las etapas de precipitación amorfa y disolución de la base metálica generarán cristales muy pequeños y delgados debido a que incluyen en su proceso de formación el proceso de traslape de los cristales de fosfato.

En consecuencia, la cantidad de sitios de nucleación para la formación de los recubrimientos de fosfato presentes en la superficie de las muestras determinará si se lleva o no a cabo el proceso de traslape de cristales.

Generalizando, los cambios de pendiente positivos en el tamaño promedio de cristal de fosfato generado es debido al crecimiento de los cristales; cambios de pendiente negativos se deben a un efecto reorganización de los mismos. Las gráficas que muestren un proceso intermedio de reorganización y crecimiento podrán generar el traslape de los cristales desde el principio del proceso.

3.2 CONCLUSIONES

- Hay más bases para suponer que las partículas activadoras de fosfato de titanio y sodio sirven como sitios de crecimiento para los cristales de fosfato debido a que:
 - a) La técnica de "detección de sitios catódicos en la superficie de las muestras activadas" mostró que las partículas activadoras se comportan preferentemente como microcátodos en la superficie de las muestras activadas. En consecuencia, habrá más lugares para que se lleve a cabo la reduccion del H⁺ presente en el medio ácido y la posterior precipitación de las sales metálicas divalentes de fosfato.
 - b) La distribución de los cristales de fosfato generados en muestras activadas siguen preferentemente la distribución de las partículas activadoras encontradas en placas activadas únicamente.
 - c) El estudio de microanálisis obtenidos en cristales generados en placas activadas y fosfatizadas a tiempos cercanos a 1 segundo mostraron la presencia de Ti y de P, los componentes principales de las partículas activadoras y los cristales de fosfato respectivamente.

Por otro lado, se obtuvo la siguiente información concerniente al comportamiento del activador y su efecto en el mecanismo de formación y crecimiento de los cristales de fosfato.

- Es posible observar las partículas activadoras por medio de MEB a altas concentraciones de agente activador (>30 ppm de Ti).
- Las partículas activadoras tienen un tamaño promedio aproximado de 0.3 µm, coincidente con lo reportado por Tegehall.

- El comportamiento de la variación con el tiempo del tamaño promedio de los cristales generados en el proceso de fosfatizado es similar a la obtenida por Machu con gráficas potencial – tiempo.
- Se propone que las gráficas potencial tiempo que no presenten las etapas de precipitación amorfa y disolución de la base metálica generarán cristales grandes y amorfos, ya que no conllevan un proceso de traslape de cristales. En consecuencia, las gráficas potencial – tiempo que presenten estas dos etapas generarán cristales muy pequeños debido a un proceso de traslape en el proceso de formación de los cristales de fosfato. No obstante, la primera afirmación de esta propuesta queda aún por comprobarse.
- Una pendiente positiva en la gráfica de tamaño promedio de los cristales de fosfato indica crecimiento de los cristales de fosfato, la pendiente negativa indica reorganización de los cristales de fosfato. Las gráficas que presenten un proceso intermedio de reorganización y crecimiento generarán un efecto de traslape de cristales desde el inicio del proceso de fosfatizado.
- La cantidad de sitios activos para la nucleación de los cristales de fosfato determinará si se lleva o no a cabo el proceso de traslape de cristales.
- La cantidad de cristales a tiempos cortos de fosfatizado es directamente proporcional a la concentración de Ti contenido en el agente activador. A tiempos largos de fosfatizado este efecto se ve minimizado por el efecto del traslape de cristales.
- Los cristales de fosfato siguen preferentemente un crecimiento de forma epitaxial, con lo que se puede suponer que el efecto secundario de las partículas activadoras es el de dirigir el crecimiento ordenado del cristal.

- El "mecanismo de la activación química, con los coloides de fosfato de titanio, en la formación de los recubrimientos de conversión de fosfato de zinc" propuesto por Tegehall fue confirmado hasta cierto punto. Con base en los resultados obtenidos aquí, proponemos las siguientes modificaciones al mecanismo :
 - a) Las partículas activadoras parecen ser de forma semiesférica, y no en forma de disco, según lo observado en las imágenes en MEB.
 - b) El mecanismo debe contemplar el uso de las partículas activadoras como microcátodos para la precipitación de las sales metálicas divalentes de fosfato, según lo establecido en la teoría de la formación de los cristales de fosfato.
 - c) Debido a que por el nombre se entiende el efecto que tienen las partículas activadoras en el crecimiento de los cristales de fosfato y su trabajo no contempla la cinética de formación de los recubrimientos de fosfato, se propone elaborar un nuevo mecanismo que incluya las etapas de nucleación, crecimiento, traslape y redisolución de los cristales encontradas en el presente trabajo.
- Se propone el siguiente "mecanismo de acción de las partículas activadoras de Ti en la formación de los recubrimientos de fosfato".

"Mecanismo de acción de las partículas activadoras de Ti en la formación de los recubrimientos de fosfato":

El efecto activador de las soluciones coloidales de fosfato de titanio y sodio es causado por las partículas coloidales adsorbidas en la superficie de los materiales.

Estas partículas al ser expuestas a la solución fosfatizante sirven como microcátodos para la reducción del H⁺ presente en la interfase.

Los microcátodos creados generan la precipitación de las sales metálicas divalentes de fosfato sobre ellos debido al cambio de pH.

Los cristales de fosfato al nuclear inician su crecimiento de una manera epitaxial, siguiendo la orientación de las partículas activadoras.

El proceso de formación de los cristales de fosfato conlleva un efecto de nucleación progresiva debida al efecto de los sitios catódicos inducidos por las partículas activadoras y los naturales propios de los materiales.

Cuando hay una gran cantidad de centros de nucleación en la superficie de los materiales activados se puede llevar a cabo un proceso de traslape (unión) de cristales.

El proceso de formación de los recubrimientos de fosfato incluye básicamente etapas de crecimiento y redisolución dinámica (redisolución) de los cristales de fosfato que generan los recubrimientos homogéneos.

3.3 PERSPECTIVAS

- Debido a que es aún incierto afirmar que las partículas activadoras son de forma semiesférica, es necesario llevar a cabo más pruebas con otras técnicas para determinar la forma real de las partículas.
- Es necesario hacer pruebas electroquímicas de potencial tiempo de la cinética de crecimiento de los recubrimientos de fosfato junto con el análisis de su superficie por medio de MEB para corroborar las ideas planteadas en el presente trabajo respecto a las etapas planteadas por Machu.
- Pruebas con agentes activadores de diferentes tamaños servirán para determinar si el área marcada por ellas formarán cristales iniciales de tamaños semejantes a las semillas generadas en la superficie de las muestras.

4. ANEXOS

4.1 Anexo 1

Verificación del desempeño del agente activador comercial usado

Para verificar el buen funcionamiento del agente activador en el proceso del fosfatizado común, y que las pruebas fueran confiables, se obtuvieron imágenes de placas fosfatizadas con y sin la etapa de activación por medio del MEB a diferentes aumentos (200, 750 y 5000).

Al analizar las micrografías de las placas fosfatizadas con y sin la etapa de activación a 200X (figura 41) se pudieron observar diferencias significativas en las superficies a simple vista. Placas fosfatizadas sin la etapa de activación mostraban la presencia de cristales de gran tamaño en su superficie; en cambio, placas fosfatizadas con una etapa previa de activación mostraban una superficie con cristales muy finos apenas distinguibles.



a) Placa fosfatizada



b) Placa activada y fosfatizada

FIGURA 41. Fotomicrografias tomadas a 200X.

Con estos resultados, se resaltó la importancia del uso del agente activador como refinador de grano; ya que genera recubrimientos con cristales delgados y pequeños de bajo peso por unidad de área (peso de recubrimiento por unidad de área).

4.2 Anexo 2

Elaboración de una nueva metodología para la valoración del Ti presente en los baños activadores

Debido a que la valoración del Ti presente en los baños activadores es llevada a cabo mediante el uso de un kit comercial ("Henkel Surface Technologies Titanium Test"), la necesidad de no depender de los tiempos de este proveedor para disponer de los reactivos necesarios, hizo vital el desarrollo de una metodología propia. La determinación se basa en un método colorimétrico.

Se decidió elaborar una "solución sustitución" a partir de la bibliografía mediante la formación del ácido pertitánico H_2TiO_4 . Este compuesto tiene una longitud de onda característica a los 403 nm por la generación de un compuesto de Ti de color naranja – amarillo [32,33].

Al llevar a cabo estudios con la "solución sustitución" preparada, se encontró que a diluirla con 10 alícuotas del "baño activador" se desarrollaba el máximo color del ácido pertitánico, con lo que se pudo cuantificar la cantidad de Ti presente en los baños preparados en el presente trabajo.

Al construir una curva de calibración utilizando el equipo de UV – VIS, se observó un ajuste del 0,9986 (figura 42), con lo que se podía decir que el método era adecuado para los propósitos del proyecto, y que contábamos con una metodología propia para la valoración de la cantidad de Ti presente en los baños activadores.



FIGURA 42. Curva de calibración usando la "solución sustitución" en el equipo UV - VIS.

4.3 Anexo 3 Estabilidad de los baños activadores

Al llevar a cabo pruebas para determinar la estabilidad del baño activador, se encontró que alcanzaba una estabilidad a partir de los 30 minutos de preparado el baño en un medio de agua destilada con y sin agitación.



FIGURA 43. Estabilidad de la solución activadora en diferentes medios. O Agua destilada con agitación, O agua de red con agitación, O agua destilada sin agitación y O agua de red sin agitación.

4.4 Anexo 4

Desarrollo de la metodología para la detección de las partículas activadoras

La presente metodología se desarrolló debido a que pruebas preliminares en nuestro laboratorio han mostrado que es posible detectar las partículas activadoras por medio del MEB. Algunos autores proponen que no es posible hacerlo [21, 23]. Cabe destacar que este es el primer estudio en el que se logra detectar el activador de titanio mediante MEB, a pesar que algunos autores afirman que no es posible hacerlo directamente [21, 23, 24] o, hasta la fecha no hay documentos que establezcan lo contrario [16].

Inicialmente, se decidió homogenizar y disminuir el tamaño de partícula del agente activador hasta un tamaño no mayor a 45 µm, proponiendo que los coloides alcanzarían tamaños similares debido a un efecto de hidratación homogénea en cada partícula.

El tratamiento a las superficies tuvo un lijado con un número de grano de 1200 y un ligero y único daño final con un número de grano de 80 con el objetivo de crear lugares energéticamente favorables para la adsorción de las partículas coloidales.

Se ocupó una solución "fijadora" propuesta en la bibliografía [20] después del baño de activación. Al analizar los resultados se observó que no se podía elaborar una metodología confiable con el uso de este fijador, ya que se dañaba la superficie analizada y los resultados no eran consistentes a diferentes concentraciones del agente activador.



FIGURA 44. Presencia del agente activador con ayuda de la solución "fijadora". 10000X.

Al eliminar el uso de la solución fijadora y hacer el análisis sobre las placas activadas y secadas, se pudieron observar claramente las partículas activadoras de fosfato de titanio y sodio.

El tiempo transcurrido entre el secado y el análisis no fue mayor a 15 minutos.







4.5 Anexo 5

Identificación de sitios catódicos en la superficie de muestras activadas

Debido a que los cristales de fosfato crecen preferentemente en las zonas donde se lleva a cabo la reacción de reducción del H⁺ presente en el medio ácido, la detección de estos sitios sería de gran ayuda debido a que ubicarían de manera directa la localización del agente activador.

Esta prueba está basada en la detección de los sitios donde se lleva a cabo la desaparición de iones H⁺ por la reducción de los mismos. Esta técnica es una variación de una prueba comúnmente utilizada en metalurgia [34] donde se ocupa la fenolftaleína por ser un indicador que cambia de incoloro en medios ácidos a rosa intenso en medios alcalinos por la presencia de los iones OH⁻.

Reacciones en el ánodo:

 $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-1}$

Reacciones en el cátodo en un medio ácido:

 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}$

4.6 Anexo 6

El Microscopio Electroquímico de Barrido (SECM)

El Microscopio Electroquímico de Barrido (SECM por sus siglas en inglés) es un tipo de microscopio del tipo de barrido con punta, donde la obtención de la imagen depende de la interacción del sustrato con una especie electrogenerada.

En el SECM, la punta y a veces el sustrato son parte de una celda electroquímica que contiene un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar; donde, la corriente en la punta del electrodo es función de la composición de la solución, la distancia entre la punta y el sustrato, y la naturaleza del sustrato por si mismo.

El equipo ocupado para llevar a cabo las imágenes del SECM consta de un microelectrodo montado en un microposicionador que es conducido por un elemento piezoeléctrico que lo mueve en direccion X, Y y Z, un controlador de potencial por medio de un biopotensiostato y una computadora que almacena y grafica los resultados obtenidos.

El principio de detección de señales se basa en una especie electroactiva "O" (por ejemplo $Fe(CN)_6^{3-}$) y algún electrolito soporte donde se reduce la especie "O" a "R" cerca del microelectrodo a una velocidad limitada por difusión; donde, la corriente detectada será proporcional a la concentración de las especies O.

Con esto, las diferentes señales detectadas pueden ser:

Lejos del sustrato, la capa de difusión cerca del electrodo será esférica (figura 46).



FIGURA 46. Microelectrodo lejos del sustrato.

Cerca del sustrato, si este es aislante, parte de la película de difusión será bloqueada y la corriente en la punta disminuirá (figura 47).



FIGURA 47. Microelectrodo cerca de un sustrato no conductor.

En cambio, si el sustrato es un conductor y a ese potencial la especie R puede ser oxidada para regresar a O, la corriente en la punta aumentará debido al reciclaje de las especies O (figura 48).



FIGURA 48. Microelectrodo cerca de un sustrato conductor.

En resumen, aquellos lugares conductores generarán señales más grandes de corriente cuando el microelectrodo se encuentra cerca de una superficie conductora que cuando está lejos de ella; de modo inverso, las señales se verán enormemente atenuadas cuando se encuentre cerca de una superficie no conductora.

Este proceso (de memoria o "feedback") es una característica importante del SECM, ya que la dirección de la corriente indica la naturaleza de la superficie (conductor o aislante), mientras que la magnitud de la señal indica la distancia de la punta del sustrat. Aquí, las imágenes obtenidas generan gráficos donde los ejes X y Y muestran el recorrido de la punta, mientras que el eje z muestra la actividad química, electroquímica y topografía de la superficie analizada [29].

4.7 Anexo 7 Elaboración de la celda para el SECM

Al llevar a cabo las pruebas con el equipo SECM, se observó que al momento de agregar la molécula sonda a la celda de trabajo que se utiliza normalmente con el equipo, había una redispersión de las partículas activadoras, por lo que se propuso la construcción de una celda de trabajo adaptada para eliminar este problema.



FIGURA 49. Celda diseñada para las pruebas en el SECM. Vista aérea.



FIGURA 50. Celda diseñada para las pruebas en el SECM. Corte transversal.



FIGURA 51. Celda diseñada para las pruebas en el SECM. Vista de abajo.
4.8 ANEXO 8

Acercamiento del microelectrodo a la superficie de las muestras

Al momento de utilizar el equipo de SCEM, la forma de posicionar con precisión el microelectrodo con respecto a la superficie de las muestras analizadas no estaba bien establecida, ya que el propio mecanismo de desplazamiento provocaba incertidumbres de hasta 2µm. En consecuencia, se hizo necesario el desarrollo de una metodología que nos ayudara a conocer de una forma más precisa la posición del electrodo con respecto al sustrato, mediante la normalización de las señales de corriente de las curvas de acercamiento del microelectrodo.

Al normalizar la corriente con respecto a su valor máximo registrado, se detectaron dos cambios de pendiente importantes en las curvas de acercamiento, uno a un 10 y el otro al 90% del total de la corriente, respectivamente (figura 52).



FIGURA 52. Curva de acercamiento en muestras activadas usando el SECM. Ferrocianuro de potasio 0,1M.

 El primer cambio de pendiente está relacionado directamente con el viaje que hace el microelectrodo desde la distancia más alejada hasta una distancia de la superficie de la muestra donde la superficie empieza a tener un efecto en las señales de corriente obtenidas por el microelectrodo. El segundo cambio de pendiente está relacionado con el momento en que hay contacto del microelectrodo con la superficie analizada, por lo que la disminución de corriente cambia de manera diferente.

Con estos criterios se observó que había siempre un intervalo de 8 µm entre ambos cambios de pendiente, constante en todas las muestras llevadas a cabo.

Tomando como punto de referencia el segundo cambio de pendiente (contacto con la superficie a analizar), se efectuó el acercamiento y alejamiento de la punta del microelectrodo para los análisis posteriores. Este punto se tomo como el cero de alejamiento, ya que aquí era más evidente el cambio de pendiente en las curvas normalizadas y analizadas.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. R. Davis, (2000) Corrosion: understanding the basics. 2a ed. ASM Internacional. Ohio.

[2] ASM International Handbook, (1994) ASM handbook Vol. 5: surface engineering. 9a ed. ASM Internacional. Metals Park.

[3] British Patent 8,667

[4] D. B. Freeman, (1989) Phosphating and metal pre-treatment: a guide to modern process and practice, Woodhead – Faulkner • Cambridge in association with Pyrene Chemical Services Limited.
[5] Dr. Werner Rausch, (1990) The phosphating of metals", ASM INTERNATIONAL. Metals Park, Ohio.

[6] US PATENT 2,310,239

[7] US PATENT 3,741,747

- [8] US PATENT 2,462,196
- [9] RUSSIAN PATENT 2 213 804 C1

[10] Per – Erik Tegehall, (1989). Colloids and surfaces 42, 1989, 155 – 164.

- [11] US PATENT 2,874,081
- [12] US PATENT 2,743,205
- [13] US PATENT 2,490,062
- [14] US PATENT 5,160,551
- [15] US PATENT 2,342,738

[16] T. S. N. Sankara Narayanan, Surface Pretreatment by phosphate conversion coatings – A review, Artículo en línea http://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_2905/narayanan.html

- [17] US PATENT 2,456,947
- [18] Per Erik Tegehall, (1990). Colloids and surfaces, 49, 373 383.
- [19] P.-E. Augustsson, I. Olefjord and Y. Olefjord, (1983) Werkstoffe und Korrosion 34, 563 569.
- [20] P.-E. Tegehall and N.-G. Vannerberg, (1991) Corrosion Science, 32, No. 5/6, 635 652.
- [21] I. Van Roy, H Terryn, G. Goeminne, (1998) Colloids and surfaces, 136, 89 96.
- [22] H.-J. Kim, (1998) Surface Engineering 14(3), 265-267.
- [23] I. Van Roy, H Terryn, G. Goeminne, (1997) ATB Metallurgie 37(2-3-4).
- [24] M. Wolpers, J. Angeli, (2001) Applied Surface Science. 179, 281 291.
- [25] http://en.wikipedia.org/wiki/Epitaxy
- [26] Norma ASTM A36/A36M-00
- [27] Norma ISO 8407

[28] Allen J. Bard, Fu-Ren F Fan, Juhyon Kwak, and Ovalia Lev (1989) Anal. Cham, 61, 132 – 138.

[29] Juhyoun Kwak and Allen J. Bard, (1989) Anal. Chem, 61, 1221-1227.

[30] Goldstein, Joseph I, (1981) Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists. 2a ed. Plenum, New York.

[31] W. Machu, Die Phosphatierung (1950) Verlag- Chemie, Weinnharin.

[32] Determination of Hydrogen peroxide concentration (0.1 to 50 mg/L) Technical Data Sheet Solvay chemicals. Artículo en línea www.solvaychemicals.us/static/wma/pdf/6/6/2/5/XX-122.pdf
[33] George M. Eisenberg; "Colorimetric determination of hydrogen peroxide"

[34]

⁶ US PATENT 2,310,239

⁷ US PATENT 3,741,747

⁸ US PATENT 2,462,196

⁹ RUSSIAN PATENT 2 213 804 C1

¹⁰ Per – Erik Tegehall; "Colloidal titanium phosphate, the chemical activator in surface conditioning before zinc phosphating"; Colloids and surfaces 42; 1989; 155 – 164.

¹¹ US PATENT 2,874,081

¹² US PATENT 2,743,205

¹³ US PATENT 2,490,062

¹⁴ US PATENT 5,160,551

¹⁵ US PATENT 2,342,738

¹⁶ T. S. N. Sankara Narayanan; Surface Pretreatment by phosphate conversion coatings – A review"; Rev. Adv. Mater. Sci. 9 (2005) 130 – 177.

¹⁷ US PATENT 2,456,947

¹⁸ Per – Erik Tegehall; "The mechanism of chemical Activation with titanium phosphate colloids in the formation of zinc phosphate conversion coatings"; Colloids and surfaces; 49; 1990; 373 – 383.

¹⁹ P.-E. Augustsson, I. Olefjord and Y. Olefjord; "The influence of annealing on the phosphatability of steel sheets"; Werkstoffe und Korrosion 34, 1983, 563 – 569.

²⁰ P.-E. Tegehall and N.-G. Vannerberg; "Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel"; Corrosion Science, Vol 32, No. 5/6, 1991, 635 – 652.

²¹ I. Van Roy, H Terryn, G. Goeminne; "Study of the phosphating treatment of aluminium surfaces: role of the activating process"; Colloids and surfaces, 136, 1998, 89 – 96.

²² H.-J. Kim; "Variation of phosphatability with chemical composition and surface roughness of steel sheet";

¹ J. R. Davis; "Corrosion: understanding the basics". 2a ed. ASM Internacional; Ohio 2000.

² ASM International Handbook; "ASM handbook Vol. 5: surface engineering". 9a ed. ASM Internacional; Metals Park, Ohio; 1994.

³ British Patent 8,667

⁴ D. B. Freeman; "PHOSPHATING AND METAL PRE-TREATMENT: A GUIDE TO MODERN PROCESS AND PRACTICE"; Woodhead – Faulkner • Cambridge in association with Pyrene Chemical Services Limited; 1986.

⁵ Dr. Werner Rausch; "THE PHOSPHATING OF METALS"; ASM INTERNATIONAL; Metals PArk, Ohio, U.S.A; 1990.

²³ I. Van Roy, H Terryn, G. Goeminne; "Aluminium in car body panels: role of the activation before the phosphating process";

²⁴ M. Wolpers, J. Angeli; "Activation of galvanized steel surfaces before zinc phosphating – XPS and GDOES investigations"; Applied Surface Science 179 (2001) 281 – 291.

²⁵ http://en.wikipedia.org/wiki/Epitaxy

²⁶ Norma ASTM A36/A36M-00a Standard Specification for Carbon Structural Steel.

²⁷ Norma ISO 8407

²⁸ Allen J. Bard, Fu-Ren F Fan, Juhyon Kwak, and Ovalia Lev; Scanning Electrochemical

Microscopy. Introduction and principles. Anal. Cham. 1989, 61, 132 – 138.

²⁹ Juhyoun Kwak and Allen J. Bard; "Scanning Electrochemical Microscopy. Theory of the Feedback Mode" Anal. Chem. 1989, 61, 1221-1227

³⁰ Goldstein, Joseph I; "Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials Scientists, and geologists". 2a ed. Plenum; New York, N. Y. 1981 820 p.

³¹ W. Machu, Die Phosphatierung (Verlag- Chemie, Weinnharin, 1950).

³² Determination of Hydrogen peroxide concentration (0.1 to 50 mg/L) Technical Data Sheet Solvay emicals.

³³ George M. Eisenberg; "Colorimetric determination of hydrogen peroxide"......

34