



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Impacto de temperatura, pH y tiempo de inmersión en adherencia y resistencia a corrosión de fosfatizado de zinc bajo ASTM-D3359

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Presenta:

Carlos David Peña Olguin

Dirigido por:

Dra. Aurora Femat Díaz

Querétaro, Qro. a febrero del 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Impacto de temperatura, pH y tiempo de inmersión en adherencia y resistencia a corrosión de fosfatizado de zinc bajo ASTM-D3359

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad

Presenta:

Carlos David Peña Olguin

Dirigido por:

Dra. Aurora Femat Díaz

Dra. Aurora Femat Díaz
Presidente

Dr. Eduardo Morales Sánchez
Secretario

M. I. Javier García Pérez
Vocal

Dr. Adrián Sosa Domínguez
Suplente

M. I. Genaro Spíndola Barrón
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Febrero del 2021
México

RESUMEN

El control de la corrosión en materiales metálicos es indispensable en distintos sectores industriales para el buen funcionamiento y duración de éstos. En la actualidad existen varias técnicas y procesos para contrarrestar y controlar la corrosión en metales. Una de las técnicas más utilizadas tanto en materiales metálicos ferrosos y no ferrosos es el denominado “Tratamiento de conversión química” (TCQ) de fosfatizado de zinc. El TCQ de fosfatizado de zinc es una alternativa muy empleada en la industria automotriz debido a la simplicidad de su proceso, su bajo costo e impacto ambiental. Este se usa, entre otras cosas, para mejorar el anclaje de la película de pintura con un sustrato metálico.

Para que el proceso pueda funcionar de manera conveniente, es decir, para garantizar buenas propiedades de adherencia, masa de recubrimiento depositada, y de resistencia a la corrosión, es importante mantener las variables del proceso en rangos apropiados. Este trabajo se enfoca en realizar un diseño de experimentos involucrando las variables de temperatura y pH de la solución, y el tiempo de inmersión de los sustratos en el baño de fosfatizado de zinc. Se pretende demostrar el impacto que tienen las variables mencionadas en la adherencia de una pintura, en la masa depositada, y en la resistencia a la corrosión de los sustratos fosfatizados. Utilizando herramientas estadísticas como el análisis de varianza, diseño de experimentos, pruebas T-Student, y gráficas de efectos principales.

Con la elaboración del proyecto se analizará el impacto de las variables del proceso de fosfatizado de zinc y se definirá una combinación de valores en las variables de temperatura, pH, y tiempo de inmersión, con el objetivo de obtener resultados favorables de nivel de adherencia, masa de recubrimiento depositada, y resistencia a la corrosión. Utilizando análisis estadísticos para determinar la significancia de las variables de control y siguiendo las normativas técnicas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés *American Society for Testing and Materials*) para la obtención de resultados de las propiedades analizadas.

De acuerdo con los análisis de varianza aplicados a los resultados de las pruebas de adherencia, de masa de recubrimiento depositada, y de resistencia a la corrosión, el pH resultó tener el mayor y único impacto con respecto a las propiedades mencionadas, obteniendo constantemente valores significativos. Los resultados de las pruebas T-Student demuestran que el mejor nivel de pH con el que se obtuvieron los mejores resultados de las propiedades analizadas fue con un pH de 3. Y de acuerdo con las gráficas de efectos principales, la combinación de niveles de las variables que obtuvieron mejor desempeño fue con un pH de 3, una temperatura de 60 °C, y un tiempo de inmersión de 10 minutos.

En este trabajo se destaca la utilización de métodos estadísticos para determinar el impacto de las variables de control del proceso de fosfatizado de zinc, conforme a las normativas internacionales más utilizadas en el sector industrial para este tipo de recubrimientos, mismas que se utilizan en el área de investigación y desarrollo de materiales.

Palabras clave: Fosfatizado de zinc, adherencia, corrosión, ASTM, ANOVA.

SUMMARY

The corrosion control in metallic materials is essential in different industrial sectors for their proper functioning and duration. Currently there are several techniques and processes to counteract and control corrosion in metals. One of the techniques most used in both ferrous and non-ferrous metallic materials is the “Chemical Conversion Coating” (CCC) of zinc phosphatized. The zinc phosphatized CCC is an alternative widely used in the automotive industry due to the simplicity of its process, its low cost and environmental impact. This is used, among other things, to improve the anchoring of the paint film with a metallic substrate.

In order for the process to function properly, that is, to ensure good adhesion properties, deposited coating mass, and resistance to corrosion, it is important to keep the process variables within appropriate ranges. This work focuses on carrying out a design of experiments involving the variables of temperature and pH of the solution, and the immersion time of the substrates in the zinc phosphatizing bath. The aim is to demonstrate the impact that the mentioned variables have on the adhesion of a paint, on the deposited mass, and on the resistance to corrosion of phosphatized substrates. Using statistical tools such as analysis of variance, design of experiments, Student's t-tests, and main effects graphs.

With the elaboration of the project, the impact of the variables of the zinc phosphatizing process will be analyzed and a combination of values will be defined in the variables of temperature, pH, and immersion time, with the aim of obtaining favorable adherence level results, deposited coating mass, and corrosion resistance. Using statistical analysis to determine the significance of the control variables and following the technical regulations of the American Society for Testing and Materials (ASTM) to obtain the results of the analyzed properties.

According to the analysis of variance applied to the results of the adhesion tests, the deposited coating mass, and the corrosion resistance, the pH turned out to have the greatest and only impact with respect to the mentioned properties, constantly obtaining significant values. The results of the T-Student tests show that the best pH level with which the best results of the analyzed properties were obtained was with a pH of 3. And according to the main effect's graphs, the combination of levels of the variables that obtained the best performance were with a pH of 3, a temperature of 60 ° C, and an immersion time of 10 minutes.

This work highlights the use of statistical methods to determine the impact of the control variables of the zinc phosphatizing process, in accordance with the international regulations most used in the industrial sector for this type of coatings, which are used in the area research and development of materials.

Key words: Zinc phosphate, adhesion, corrosion, ASTM, ANOVA.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a Dios por permitirme tener esta oportunidad. Agradezco a toda mi familia que siempre me apoyó y alentó a ser cada vez mejor, en especial a mi madre por su amor incondicional. A mis amigos y compañeros que hice en el transcurso de la maestría ya que cada uno de ellos ayudó a forjar mi camino en este periodo de estudios. A mi pareja Mayela Karina García Villarreal por ser gran parte de mi crecimiento personal y profesional.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) del Gobierno de México por los financiamientos y apoyos recibidos, ya que sin su ayuda no hubiera podido vivir esta experiencia de investigación. A la Universidad Autónoma de Querétaro por los financiamientos y apoyos recibidos, por la oportunidad de entrar a esta gran casa de estudios y por el orgullo de ser egresado de esta institución.

También les dedico un gran agradecimiento al núcleo académico de la maestría, ya que cada una de las aportaciones, consejos, y conocimientos adquiridos en sus clases influyeron en el investigador que soy. En especial al coordinador C. a Dr. Eric Leonardo Huerta Manzanilla por todas sus clases, consejos y todas esas pláticas de colegas. Quiero agradecer a mi directora de tesis, la Dra. Aurora Femat Díaz, por todo el apoyo brindado, por ser mi guía en este periodo académico, por su paciencia, consejos y su trato, el cual siempre fue amable y profesional.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 MORFOLOGÍA.....	7
2.1.1 Microestructura de Aguja.....	9
2.1.2 Microestructura de Placa.....	9
2.1.3 Microestructura Cúbica.....	10
2.1.4 Microestructura Floral.....	11
2.1.5 Microestructura de Losa.....	12
2.2 EVALUACIÓN DE LA CAPA DE FOSFATIZADO DE ZINC.....	13
2.2.1 Masa de recubrimiento depositado.....	14
2.2.2 Prueba de adherencia.....	14
2.2.3 Prueba de polarización potenciodinámica.....	15
2.3 VARIABLES DE OPERACIÓN DEL BAÑO DE FOSFATIZADO DE ZINC.....	15
2.3.1 Tiempo de inmersión.....	18
2.3.2 Temperatura.....	18
2.3.3 pH.....	19
2.4 EFECTO DE VARIABLES DE OPERACIÓN EN LA MICROESTRUCTURA.....	20
2.4.1 Efecto de la temperatura.....	20
2.4.2. Efecto del tiempo de inmersión.....	21
2.4.3 Efecto del pH.....	22
2.4.4 Efecto del tipo de sustrato.....	23
2.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....	24
2.5.1 Diseño de Experimentos.....	25
2.5.2 Diseño Factorial 2^k	26
2.5.3 Análisis de la Varianza.....	26
2.6 SOCIEDAD AMERICANA PARA PRUEBAS Y MATERIALES.....	27
2.6.1 ASTM-D609.....	27
2.6.2 ASTM-D3359.....	27
2.6.3 ASTM-G59.....	28

2.6.4 ASTM-A90.....	28
2.6 JUSTIFICACIÓN	28
3. HIPÓTESIS	29
3.1 HIPÓTESIS	29
4. OBJETIVOS	30
4.1 OBJETIVO GENERAL	30
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	30
5. MATERIALES Y MÉTODOS	30
5.1 MATERIALES Y REACTIVOS.....	31
5.2 PREPARACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN	31
5.2.1 Preparación de sustratos.....	32
5.2.2 Preparación del baño de fosfatizado de zinc.....	33
5.3 EXPERIMENTACIÓN	35
5.4 EVALUACIÓN DE LA CAPA DE FOSFATIZADO DE ZINC	36
5.4.1 Determinación de masa de recubrimiento	36
5.4.2 Prueba de polarización potenciodinámica	37
5.4.3 Prueba de adherencia.....	37
5.4.4 Microscopia electrónica de barrido.....	38
5.5 ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE RESULTADOS.....	38
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	40
6.1 ANÁLISIS DE REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD	40
6.1.1 R y R en el sistema de medición de masa de recubrimiento	41
6.1.2 R y R en el sistema de medición de pH de la solución	42
6.1.3 R y R en el sistema de medición de nivel de adherencia	43
6.2 RESULTADOS DE MASA DE RECUBRIMIENTO.....	44
6.2.1 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo "A".....	45
6.2.2 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo "B".....	46
6.2.3 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo "C".....	46
6.3 RESULTADOS DE ADHERENCIA	49

6.4 RESULTADOS DE POLARIZACIÓN POTENCIODINÁMICA.....	53
6.5 RESULTADOS DE CORRELACIÓN DE PEARSON	59
6.6 RESULTADOS SEM.....	61
7. CONCLUSIONES.....	64
8. REFERENCIAS	66
9. ANEXOS	78
9.1 ANEXO 1. ESPECIFICACIÓN DE SUSTRATO SAE J403 1018.....	78
9.2 ANEXO 2. NOTA DE COMPRA DE SUSTRATO SAE J403 1018.....	79
9.3 ANEXO 3. FICHA TÉCNICA DE LA SOLUCIÓN DE FOSFATIZADO DE ZINC.....	80
9.4 ANEXO 4. RESULTADOS DE MASA DE RECUBRIMIENTO	81
9.5 ANEXO 5. RESULTADOS DE ADHERENCIA.....	82
9.6 ANEXO 6. RESULTADOS DE VELOCIDAD DE CORROSIÓN	82
9.7 ANEXO 7. ARTÍCULO DE FORMAS DE ESTRUCTURA CRISTALOGRÁFICA DE FOSFATIZADOS DE ZINC.	83

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1.</i> Composiciones químicas de algunos baños de fosfatizado de zinc.....	5
<i>Tabla 2.</i> Variables de algunos baños de fosfatizado de zinc.....	16
<i>Tabla 3.</i> Herramientas estadísticas utilizadas en distintas investigaciones de recubrimientos anticorrosivos.....	25
<i>Tabla 4.</i> Materiales y reactivos.....	31
<i>Tabla 5.</i> Especificaciones y composición del sustrato.....	32
<i>Tabla 6.</i> Características del baño de fosfatizado de zinc.....	33
<i>Tabla 7.</i> Diseño experimental 2 ³	34
<i>Tabla 8.</i> Especificaciones del proceso de fosfatizado de zinc.....	35
<i>Tabla 9.</i> Clasificación de resultados de adhesión para el método “A” según norma ASTM D 3359.....	38
<i>Tabla 10.</i> Detalle de las pruebas realizadas.....	39
<i>Tabla 11.</i> Detalle de los ANOVA.....	39
<i>Tabla 12.</i> Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición de masa de recubrimiento.....	41
<i>Tabla 13.</i> Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición de masa de recubrimiento.....	42
<i>Tabla 14.</i> Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición de pH.	42
<i>Tabla 15.</i> Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición de pH.	43
<i>Tabla 16.</i> Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición del nivel de adherencia.	44

<i>Tabla 17.</i> Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición del nivel de adherencia.	44
<i>Tabla 18.</i> ANOVA completo de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “A”.	45
<i>Tabla 19.</i> ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “A”.	46
<i>Tabla 20.</i> ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “B”.	46
<i>Tabla 21.</i> ANOVA completo de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “C”.	47
<i>Tabla 22.</i> ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “C”.	47
<i>Tabla 23.</i> ANOVA simplificado de resultados de adherencia de sustratos tipo “A”.....	51
<i>Tabla 24.</i> Resultados de potencial y velocidad de corrosión de los diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos en sustratos tipo “B”.	56
<i>Tabla 25.</i> ANOVA simplificado de resultados de velocidad de corrosión de sustratos tipo “B”.	56
<i>Tabla 26.</i> Resultados de correlación de Pearson.	59

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1.</i> Zonas de afectación por corrosión en México (Deacero, 2020).....	1
<i>Figura 2.</i> Micrografías SEM de morfologías del recubrimiento de fosfatizado de zinc de: (a) aguja (Chantorn et al., 2018), (b) placa (Rezaee et al., 2013), (c) cúbica (Abdalla et al., 2013), (d) floral (Li et al., 2010), y (e) losa (Li et al., 2006).....	8
<i>Figura 3.</i> Porcentajes de aparición de distintas morfologías en diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc. (Elaboración propia).	8
<i>Figura 4.</i> Micrografías SEM de morfologías tipo “aguja” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc, (a) (M. Golabadi et al., 2017), (b) (Chantorn et al., 2018), y (d) (Kumar et al., 2012).....	9
<i>Figura 5.</i> Micrografías SEM de morfologías tipo “placa” de diferentes investigaciones (a) (Arthanareeswari et al., 2018), b) (M. Tamilselvi et al., 2015), y (c) (Amini et al., 2016)..	10
<i>Figura 6.</i> Micrografías SEM de morfologías tipo “cúbica” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc (a) (B. Díaz et al., 2015), (b) (Zhang et al., 2014), (c) (Sinha et al., 2002), y (d) (Abdalla et al., 2012).....	11
<i>Figura 7.</i> Micrografías SEM de morfologías tipo “floral” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc (a) (Li et al., 2010), (b) (Amini et al., 2011), (c) (Xie et al., 2017), y (d) (Van Phuong et al., 2013).....	12
<i>Figura 8.</i> Micrografías SEM de morfologías tipo “losa” (a) (Li et al., 2006) y (b) (Arthanareeswari et al., 2018).	13
<i>Figura 9.</i> Micrografías SEM del sustrato de acero (A) y de las capas de fosfatizado de zinc obtenidas de baños con diferentes valores pH (B) 1.75, (C) 2.25 y (D) 2.75. Fuente: (Abdalla et al., 2012).....	20

<i>Figura 10.</i> Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de temperatura, de 20°C a 27°C (a), de 30°C a 45°C (b), de 50°C a 65°C (c), de 70°C a 85°C (d), y de 90°C a 200°C (e).....	21
<i>Figura 11.</i> Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de tiempo de inmersión, de 1.5 s a 60 s (a), de 120 s a 300 s (b), de 360 s a 600 s (c), de 840 s a 1200 s (d), y de 810 s a 3600 s (e).....	22
<i>Figura 12.</i> Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de pH, 1.5 a 1.75 (a). 2 a 2.5 (b), 2.59 a 2.9 (c), 3 a 3.5 (d), 3.56 a 4.05 (e), y 5 a 10 (f).....	23
<i>Figura 13.</i> Tipos de microestructuras encontradas en sustratos de, (a) acero, (b) aleaciones de aluminio, y (c) aleaciones de magnesio.....	24
<i>Figura 14.</i> Dimensiones del sustrato a fosfatizar. Elaboración propia.....	33
<i>Figura 15.</i> Diagrama de flujo del proceso de fosfatizado de zinc. Elaboración propia.....	35
<i>Figura 16.</i> Escala de adherencia de la norma ASTM D3359.....	38
<i>Figura 17.</i> Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto a la masa de recubrimiento depositado según el pH.....	48
<i>Figura 18.</i> Gráfica de efectos principales de resultados de masa de recubrimiento.....	49
<i>Figura 19.</i> Pruebas de adherencia a sustratos pintados con esmalte alquidálico (a) y pintura vinil-acrílica (b), donde los sustratos (0) en ambos incisos, no fueron fosfatizados, y los sustratos 1 al 4 fueron tratados con un pH de 1, y los sustratos 5 al 8 con un pH de 3.....	50
<i>Figura 20.</i> Nivel de adherencia conforme el desprendimiento de pintura.....	51
<i>Figura 21.</i> Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto al nivel de adherencia de pintura según el pH.....	52
<i>Figura 22.</i> Gráfica de efectos principales de resultados de adherencia.....	53

<i>Figura 23.</i> Curvas de polarización anódica (a), catódica (b), y completa (c).....	54
<i>Figura 24.</i> Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos en sustratos tipo “B”.....	55
<i>Figura 25.</i> Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto a los resultados de velocidad de corrosión.	57
<i>Figura 26.</i> Sustratos tipo "B" 30 días después de realizarles pruebas de polarización potenciodinámica.	58
<i>Figura 27.</i> Gráfica de efectos principales de resultados de velocidad de corrosión.....	59
<i>Figura 28.</i> Matriz de correlación de Pearson.....	60
<i>Figura 29.</i> Micrografías SEM a X250 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.....	62
<i>Figura 30.</i> Micrografías SEM a X500 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.....	62
<i>Figura 31.</i> Micrografías SEM a X1000 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.....	63
<i>Figura 32.</i> Micrografías SEM a X2000 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.....	64

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es la degradación que sufren varios materiales, especialmente los materiales metálicos, debido a la interacción con distintos entornos (Shaw, B. A., & Kelly, 2006). La corrosión en los materiales metálicos es un problema que genera costos globales de 4 trillones de dólares al año (Li et al., 2015), costos dedicados a pruebas, inspección y mantenimiento. En México, la estimación del costo generado por problemas de corrosión en el año de 2012 fue, según el producto interno bruto de ese año, de 285 a 381 billones de dólares (Deacero, 2020). Esto obliga a diferentes sectores a proteger estos materiales para una mayor durabilidad y eficiencia, teniendo que buscar alternativas para el control de la corrosión. En la Figura 1 se muestra las zonas del territorio mexicano afectadas por la corrosión de acuerdo con la severidad de la corrosión, indicada por colores.



Figura 1. Zonas de afectación por corrosión en México (Deacero, 2020).

La importancia de los materiales metálicos ha sido de interés para el avance tecnológico y científico en el sector industrial. Estos materiales se utilizan como materia prima, en estructuras y productos de sectores industriales como el automotriz, el aeroespacial, el marítimo, el energético, el de transporte, y el petroquímico, entre otros (Kavitha et al., 2014; M. Golabadi et al., 2017). En estos sectores algunas de las aleaciones usadas son las de magnesio AZ31 (Van Phuong and Moon, 2014) y AZ91D (Li et al., 2006b; L. Y. Niu et al., 2006; Li et al., 2010), el aluminio (Kavitha et al., 2014) y el acero ST-37 (Rezaee et al., 2013). Estos presentan propiedades como: baja densidad, alta relación resistencia/peso, alta conductividad térmica, y buenas características electromagnéticas (Maurya et al., 2018); sin embargo, también presentan corrosión.

Actualmente existen distintos métodos para controlar la corrosión de materiales metálicos, tales como el anodizado, galvanizado, cromado, niquelado, fosfatizado, entre otros. Sin embargo, algunos de estos tratamientos utilizan compuestos químicos dañinos para la salud y el medio ambiente, tales como en el caso del cromo hexavalente (Cr VI), un compuesto químico que produce daños a la salud. Este compuesto es altamente tóxico y puede llegar a ser causa de cáncer (Saha et al., 2011). Algunos investigadores estudian alternativas para remplazar el uso del Cr VI con el Cr libre como compuesto principal; el uso de Cr VI está estrictamente limitado por algunas regulaciones internacionales como las de RoHS, de REACH y de WEEE (Amini et al., 2016; Li et al., 2017; Boyer et al., 2018).

Uno de los tratamientos para proteger los metales de la corrosión son los Tratamientos de Conversión Química (TCQ) de fosfatos. En sustratos de acero, los TCQ de fosfato se encuentran clasificados en cinco tipos de sistemas, los de zinc, los de calcio y zinc, los de manganeso, los de hierro con manganeso y los de hierro (Phuong et al., 2013a; Pokorny et al., 2015). El TCQ de fosfatizado de zinc transforma la superficie de estos materiales, ferrosos y no ferrosos, en una capa con mejores propiedades contra la corrosión (Zhang et al., 2014; M. Golabadi et al., 2017). Este método de control de corrosión ha sido utilizado ampliamente como una alternativa amigable y no cancerígena, además de tener una secuencia de procesamiento sencilla y con baja tasa de costo-efectividad comparado con otros TCQ (Kavitha et al., 2014; Galvan-Reyes et al., 2016). Los procesos de TCQ de fosfato han

destacado en la industria automotriz, de electrodomésticos y de procesos, por los beneficios que ofrece. Entre estos se encuentran: la resistencia a la corrosión, adherencia, resistencia al desgaste y propiedades lubricantes (Tamilselvi et al., 2018).

El uso principal de los recubrimientos de fosfatizado de zinc es como un pretratamiento; ya sea para la aplicación de pinturas, adhesivos, etc. (Arthanareeswari et al., 2018; Boyer et al., 2018; Chantorn et al., 2018; Dinakaran et al., 2018; Maurya et al., 2018; Rey-García et al., 2018; Tamilselvi et al., 2018). Este proceso requiere de diferentes etapas esenciales para el aseguramiento de la calidad del recubrimiento de fosfatizado de zinc en el sustrato metálico. Las etapas siguen una línea de proceso que se empieza por: el desengrase, el decapado, el fosfatizado y el secado.

Desengrase

La primera etapa del proceso de recubrimiento de fosfatizado de zinc a un sustrato metálico es el desengrase. El desengrase consiste en la eliminación de residuos grasos derivados, muchas veces, de previa manipulación humana y de maquinaria. Para la eliminación de estos agentes, el sustrato se somete a este proceso de desengrase, utilizando agentes alcalinos como hidróxido de sodio, acetona y bórax (M Golabadi et al., 2017; Xie et al., 2017; Boyer et al., 2018).

Decapado

El decapado se realiza para contrarrestar y neutralizar residuos alcalinos que afectan en la deposición de la capa protectora de fosfatizado de zinc. En este paso se utilizan agentes ácidos para poder efectuar la neutralización de los residuos del proceso de desengrase y eliminar oxidación acumulada (B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015). Ambas etapas de desengrase y decapado se utilizan para garantizar la limpieza de grasas, aceites e impurezas de la superficie del sustrato, permitiendo una deposición efectiva de la capa protectora (Liu et al., 2015).

Enjuague

El enjuague se utiliza para limpiar los residuos de la superficie del sustrato. En el enjuague se emplea agua desionizada o destilada (M Golabadi et al., 2017; Li et al., 2017; Arthanareeswari et al., 2018). Previo a la etapa de fosfatizado, algunas veces se utiliza una etapa de activación (B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015). Ésta ayuda en la generación de zonas de nucleación de cristales, mejora la adherencia de la capa protectora con el sustrato y promueve la generación de una capa más fina en un corto tiempo (Zhang et al., 2015; Chantorn et al., 2018).

Fosfatizado

La etapa primordial en el proceso de fosfatizado de zinc es la de fosfatizado. En esta etapa es de vital importancia conocer y controlar sus variables involucradas, tales como: la temperatura, el pH, el tiempo de inmersión y las concentraciones de los reactivos. Para asegurar una buena capa de fosfato es indispensable controlar y parametrizar estas variables, ya que su modificación impacta directamente a la capa de fosfato depositada en el sustrato, afectando su morfología, su composición, su estructura cristalina, su espesor, y por consiguiente, su resistencia a la corrosión (B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015).

Secado

La etapa final es la de secado. Esta etapa final se utiliza aire caliente o a temperatura ambiente sobre el sustrato con el recubrimiento de fosfatizado de zinc para eliminar la humedad y restos de agua que pudieran oxidar el sustrato (Xie et al., 2017; Arthanareeswari et al., 2018; Maurya et al., 2018).

Los antecedentes de la investigación se presentan con el propósito de mostrar las principales morfologías de recubrimientos de fosfatizado de zinc encontradas en distintas investigaciones, seguido por las pruebas y técnicas de evaluación de características específicas que proveen calidad al recubrimiento, tales como la adherencia, la resistencia anticorrosiva, y la masa de recubrimiento depositada. Una vez conociendo los distintos tipos de morfología y de las características importantes de los recubrimientos de fosfatizado de

zinc, se mencionarán las variables de control del proceso más importantes y la afectación que ocasionan estas variables en la morfología final del recubrimiento. Terminando con algunas técnicas y herramientas estadísticas que fueron empleadas en distintas investigaciones sobre recubrimientos anticorrosivos.

2. ANTECEDENTES

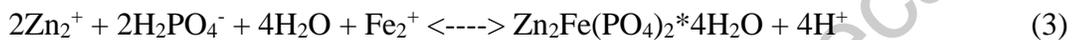
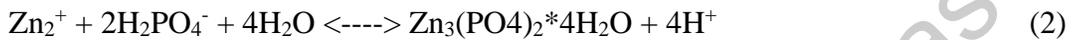
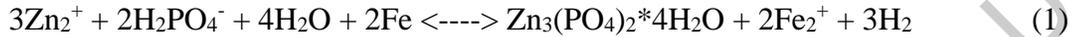
Los componentes esenciales del baño de fosfatizado de zinc son el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el óxido de zinc (ZnO). El proceso fue adquirido por Henkel Company en 1989 y hasta el 2007 año en el que la patente quedó libre (COMPANY, 1956). Se pueden incluir otros compuestos como nitrato y nitrito de sodio ($NaNO_3$ y $NaNO_2$, respectivamente), ácido nítrico (HNO_3) y fluoruro de sodio (NaF), que también benefician la resistencia a la corrosión y aceleran el proceso (Li et al., 2006b; L. Y. Niu et al., 2006; Banczek et al., 2010; Li et al., 2010; Rezaee et al., 2013; Kavitha et al., 2014; Van Phuong and Moon, 2014; B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015; M. Golabadi et al., 2017). En la Tabla 1 se muestran los compuestos químicos utilizados en algunos baños de fosfatizado de zinc.

Tabla 1. Composiciones químicas de algunos baños de fosfatizado de zinc.

Referencia	Unidad	H_3PO_4	ZnO	$NaNO_2$	$NaNO_3$	NaF	HNO_3	MEA	Otros
(M. Golabadi et al., 2017)	g/L mL/L	10	5.6	1.2	-	0.3	3 mL/L	-	$Ni(NO_3)_2$ $Co(NO_3)_2$
(B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015)	g/L	12.5	1.3	0.1	3	-	-	-	Ti_3^+
(Kavitha et al., 2014)	g/L mL/L	12	5	-	-	-	-	-	-
(Van Phuong and Moon, 2014)	mol/L	0.24	0.08	0.042	0.021	0.03	-	0.02	Titanio coloidal 4 g/L

(Rezaee et al., 2013)	g/L	11.3	5	1	-	-	-	-	Mn(NO ₃) ₂
(Banczek et al., 2010)	g/L	521.4	160	0.5	-	-	363.3	-	H ₂ O ₂ = .032, NiCO ₃ y Ti ₃ (PO ₄) ₂ = 3
(Li et al., 2010)	g/L	27.2	6.8	-	-	1.2	-	1.6	C ₄ H ₆ O ₆ NaClO ₃ = .028,
(Li et al., 2006b)	mol/L	0.065	0.029	-	-	0.04	-	-	Amina orgánica =.007, NH ₃ =.034 Y Zn(NO ₃) ₂ =.102
(L. Y. Niu et al., 2006)	g/L	17.5	3.2	0.83	0.17	1.7	-	-	Amina orgánica .18 y C ₄ H ₆ O ₆ 2.2 Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O =
(Van Phuong et al., 2013)	g/L	12.4	-	3	1.84	1	-	-	5 y NaH ₂ PO ₄ ·12H ₂ O = 20
(M. Fouladi and Amadeh, 2013)	g/L	17	2	-	-	-	-	-	NaOH = 7
(Abdalla et al., 2012)	g/L	15	2.5	-	-	0.66	25	-	-
(Arthanareeswari et al., 2018)	g/L	2.3	1.5	0.4	-	-	-	-	TiO ₂ = 0 a 3
(Xie et al., 2017)	g/L	8	-	-	-	-	-	-	Oxido de grafeno= 0 - 3.6, Zn(H ₂ PO ₄) ₂ =55

El mecanismo de reacción química del proceso de fosfatizado de zinc se basa en la producción de hopeíta ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fosfofilita ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) las cuales componen la capa final en el sustrato después del proceso de fosfatizado de zinc. Las reacciones para la formación de estos compuestos son las siguientes Ecs. (1-3) (Rezaee et al., 2013; B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015).



Esta reacción ocurre al disolverse parte del sustrato para aportar iones de hierro (Fe^{2+}) y producir hidrógeno gaseoso (H_2). En consecuencia, de la liberación de H_2 el pH del baño de fosfatizado de zinc se aumenta y promueve la generación PO_4^{3-} . Una vez que el Fe^{2+} y PO_4^{3-} se saturan, se forma un fosfato insoluble para después cristalizarse en hopeíta y fosfofilita (B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015)

2.1 Morfología

La identificación de las formas de los cristales depositados en un sustrato es un indicativo importante para relacionar las propiedades de la capa de fosfatizado de zinc, como lo son la uniformidad de la microestructura y su espesor. En una investigación anterior realizada sobre las diferentes formas de microestructuras de recubrimientos de fosfatizado de zinc (C. Peña y A. Femat, 2020), se encontraron 5 morfologías como las más comunes en este tipo de recubrimientos, las cuales fueron forma de aguja, de placa, cúbica, floral, y de losa. Ejemplos de estas microestructuras se muestran en la Figura 2. Esto concuerda con morfologías encontradas por otros investigadores, tales como lo son las formas de aguja (M Golabadi et al., 2017), formas florales (Van Phuong et al., 2013), formas de placas (Xie, Y., M. Chen, D. Xie, L. Zhong, and X. Zhang., 2017) y formas cúbicas (Arthanareeswari, M., P. Kamaraj, M. Tamilselvi, and S. Devikala., 2018).

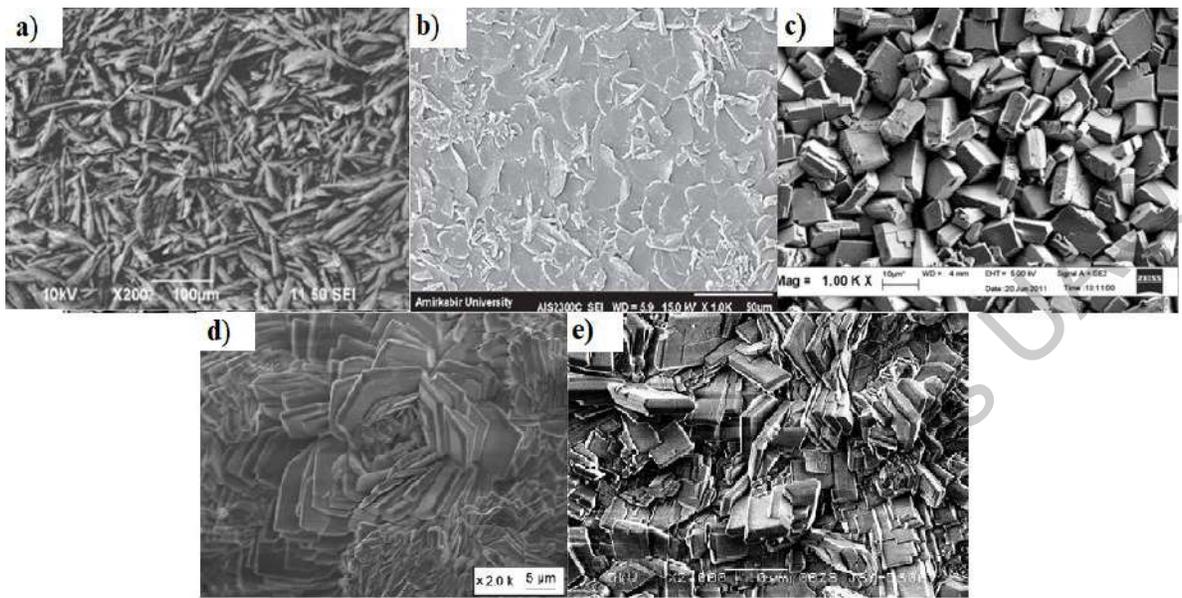


Figura 2. Micrografías SEM de morfologías del recubrimiento de fosfatado de zinc de: (a) aguja (Chantorn et al., 2018), (b) placa (Rezaee et al., 2013), (c) cúbica (Abdalla et al., 2013), (d) floral (Li et al., 2010), y (e) losa (Li et al., 2006).

Las características de la capa de fosfatado de zinc que se utilizan para determinar su calidad son la uniformidad, el tamaño y la forma de los cristales depositados; en las que se encuentran diversas microestructuras. En la Figura 3 se muestran porcentajes de aparición de microestructuras encontradas en diferentes recubrimientos de fosfatado de zinc.

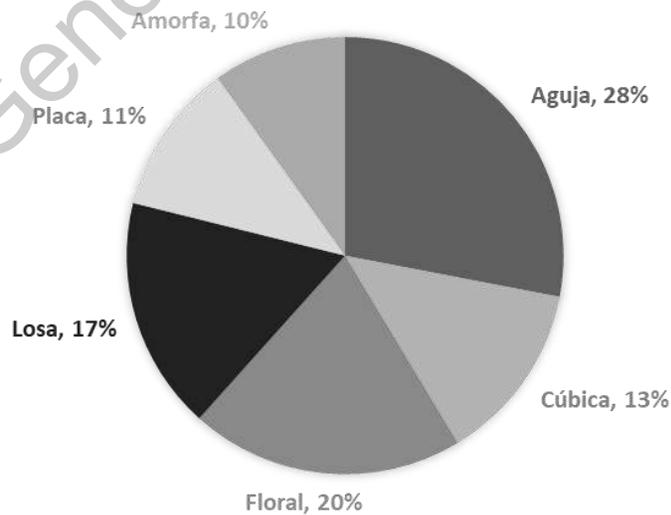


Figura 3. Porcentajes de aparición de distintas morfologías en diferentes recubrimientos de fosfatado de zinc. (Elaboración propia).

2.1.1 Microestructura de Aguja

La microestructura de tipo aguja se encuentra entre las más comunes en recubrimientos de fosfatizado de zinc (Chantorn *et al.*, 2018). La morfología es semejante a un puñado de agujas esparcidas en una superficie. Su fase característica es la de fosfolita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (C Kavitha *et al.*, 2014). En la Figura 4 se observan ejemplos de microestructuras de tipo aguja.

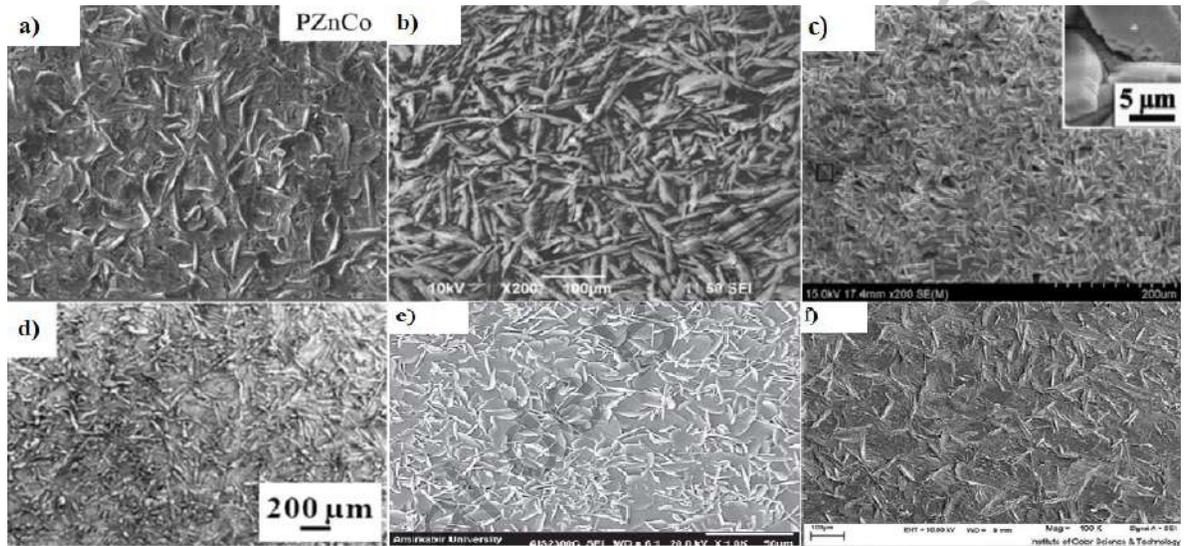


Figura 4. Micrografías SEM de morfologías tipo “aguja” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc, (a) (M. Golabadi *et al.*, 2017), (b) (Chantorn *et al.*, 2018), y (d) (Kumar *et al.*, 2012).

Este tipo de forma en los cristales de un recubrimiento de fosfatizado de zinc ayuda a obtener excelentes niveles de adherencia (Chantorn *et al.*, 2018). También provoca un mejor rendimiento de recubrimientos como pinturas y barnices, ya que se adhieren mejor a estructuras alargadas y delgadas. Se ha reportado que esta estructura provee buenos resultados anticorrosivos (Amini, *et al.*, 2016).

2.1.2 Microestructura de Placa

Las microestructuras de tipo placa son constituidos por cristales alargados con tamaños irregulares, las cuales se muestran en la Figura 5. Es importante no confundirlas con microestructuras de aguja, las cuales poseen tamaños uniformes. En este tipo de

microestructuras se reportó que mayormente se presenta en sustratos de acero. La fase de hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) predomina (C Kavitha *et al.*, 2014) y se obtiene muy poco porcentaje de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

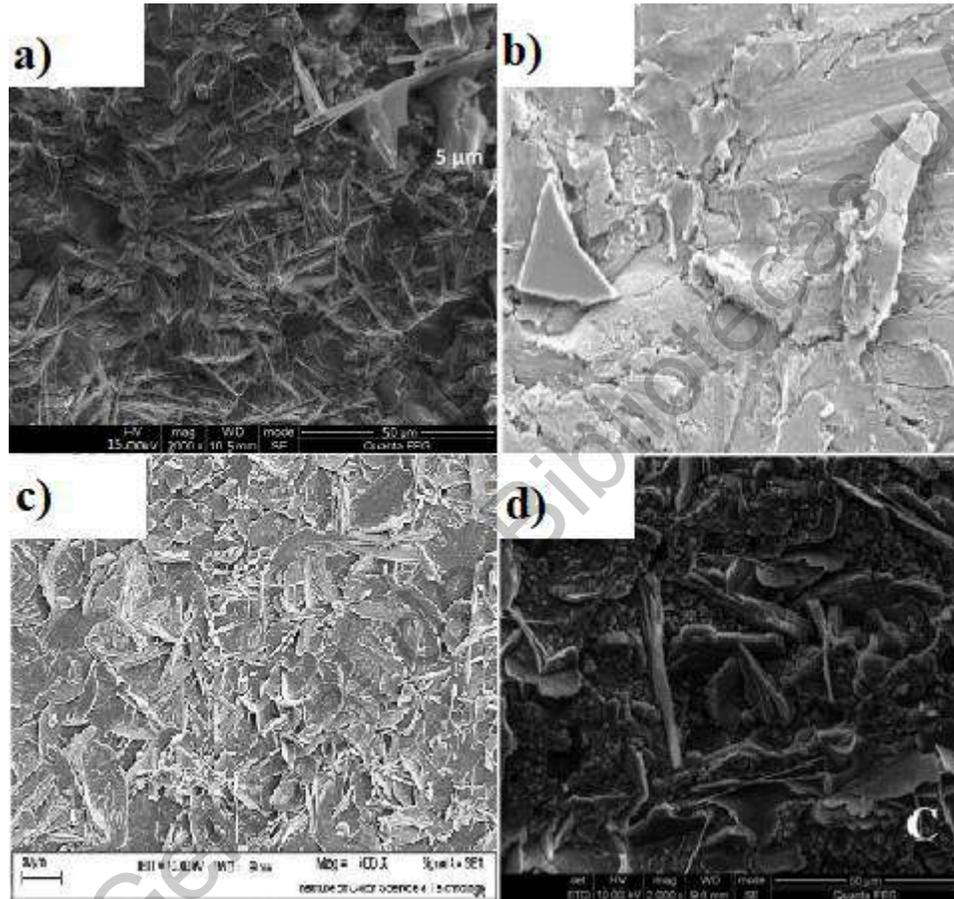


Figura 5. Micrografías SEM de morfologías tipo “placa” de diferentes investigaciones (a) (Arthanareeswari *et al.*, 2018), b) (M. Tamilselvi *et al.*, 2015), y (c) (Amini *et al.*, 2016).

2.1.3 Microestructura Cúbica

Esta microestructura está formada por cristales grandes y que poseen forma cuadrada; similar a la forma de granos de azúcar, tal como se muestra en la Figura 6. Las formas cúbicas son un indicativo de una presencia predominante de fosfofilita en la composición final del recubrimiento. A esta estructura se le atribuyen baños de fosfato ácidos (Abdalla *et al.*, 2012), utilizando pH menores a 3 (Tegehall *et al.*, 1991; Sinha *et al.*, 2002; Kouisni *et al.*, 2004; Jegannathan *et al.*, 2009; Valanezhad *et al.*, 2010).

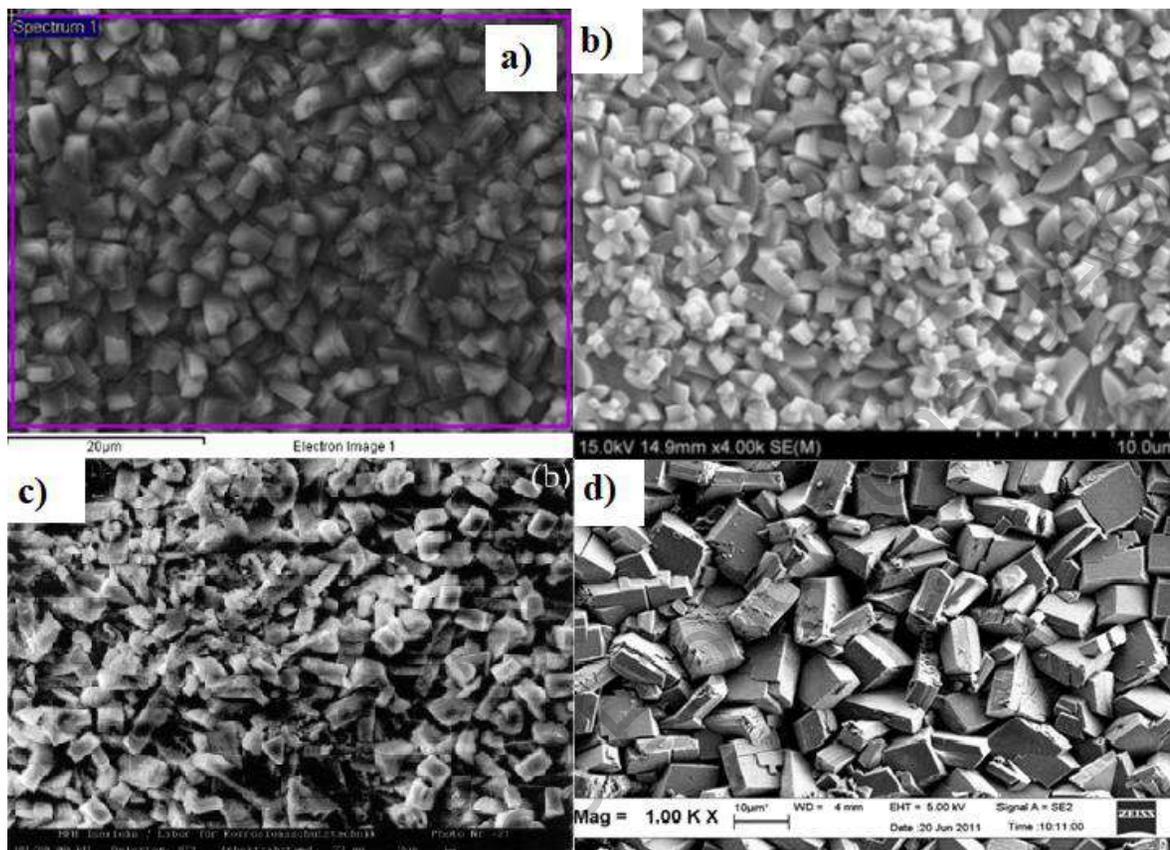


Figura 6. Micrografías SEM de morfologías tipo “cúbica” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc (a) (B. Díaz et al., 2015), (b) (Zhang et al., 2014), (c) (Sinha et al., 2002), y (d) (Abdalla et al., 2012).

2.1.4 Microestructura Floral

Las formas florales son un indicativo, al igual que las formas de placa, de una fase de hopeíta predominante. En la Figura 7 se pueden observar distintas morfologías tipo floral, las cuales se componen de cristales individuales que a su vez juntos le dan la forma floral. Los rangos de temperatura encontrados en este tipo de microestructuras fueron de 40°C a 50°C (Kouisni et al., 2004; Li et al., 2010; Amini et al., 2011). Algunos recubrimientos obtenidos por métodos electroquímicos demuestran que al aumentar la densidad de corriente el tamaño de cristales aumenta (C. Kavitha et al., 2014). Al igual que en las formas cúbicas, es mejor trabajar con un pH ácido, porque con el incremento del pH ocurre un decremento en las dimensiones y el tamaño de los cristales (Zhou et al., 2015).

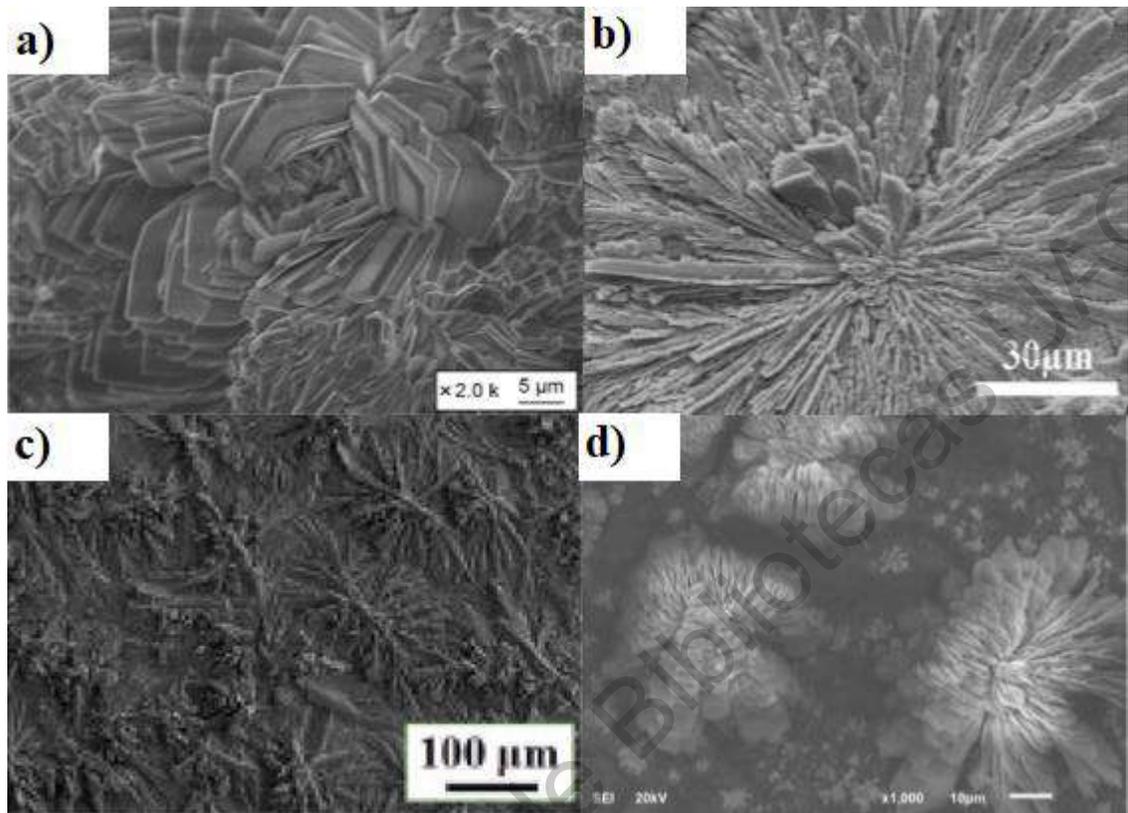


Figura 7. Micrografías SEM de morfologías tipo “floral” de diferentes recubrimientos de fosfatizado de zinc (a) (Li et al., 2010), (b) (Amini et al., 2011), (c) (Xie et al., 2017), y (d) (Van Phuong et al., 2013).

2.1.5 Microestructura de Losa

En este tipo de microestructuras se pueden encontrar incongruencias en la descripción de su forma en distintas investigaciones. En la investigación de Arthanareeswari et al., el autor y sus colaboradores reportan como tipo losa una estructura distinta a como la detallan otros autores. En la Figura 8 se observa una superficie irregular de cristales rectangulares y gruesos, parte (a), y en la parte (b) se puede ver una superficie regular de cristales amorfos.

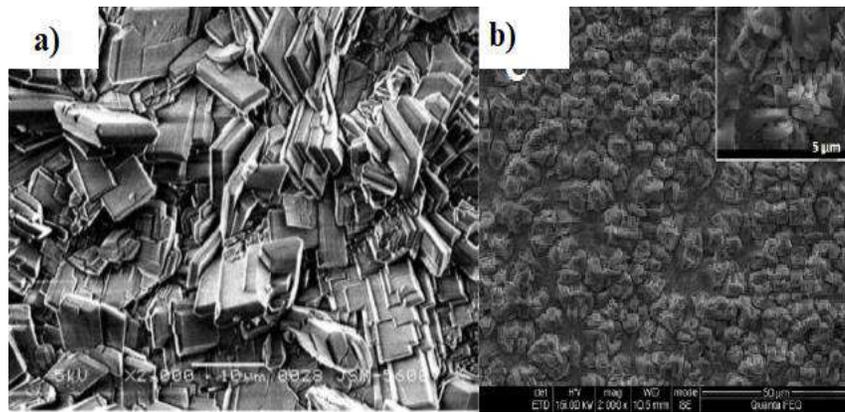


Figura 8. Micrografías SEM de morfologías tipo “loosa” (a) (Li et al., 2006) y (b) (Arthanareeswari et al., 2018).

2.2 Evaluación de la capa de fosfatizado de zinc

La determinación de la calidad del depósito de la capa de fosfatizado de zinc en el sustrato se evalúa mediante pruebas físicas, como pruebas destructivas en cámara salina, de adhesión y de corte de cruz, cuidando realizarlas en base a las normas ISO 2409 y ASTM D3359 (L. Y. Niu et al., 2006; International Organization for Standardization, 2013). Las pruebas de adhesión de *Pull-off* consisten en la medición de la fuerza necesaria para la separación de una cinta adhesiva sensible a la presión en la superficie del sustrato ya fosfatizado (Rezaee et al., 2013; M. Golabadi et al., 2017).

Por otro lado, la caracterización morfológica se determina, en algunos casos, por medio del depósito de cristales de esta capa. En ciertos casos se compara la forma de los cristales de la capa de fosfato, siendo las más comunes las formas de aguja, de pluma y cúbicas (Banczek et al., 2010; Rezaee et al., 2013; M Golabadi et al., 2017). De igual manera se evalúa la tonalidad del color y la uniformidad (Kavitha et al., 2014). Para esto se emplean diferentes técnicas de análisis. El uso de un Microscopio electrónico de barrido (SEM) por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*, es el equipo más utilizado para la observación morfológica de la capa de fosfato depositada. Apoyado por equipos de difracción de rayos X.

2.2.1 Masa de recubrimiento depositado

Las pruebas para la determinación del peso depositado que se realizan para determinar la cantidad de recubrimiento depositado en ellas. Esta prueba determina la cantidad de recubrimiento que se formó en la superficie del sustrato. Es un indicador muy importante ya que es un requisito de calidad internacional en cuestiones de recubrimientos de fosfatos (Banczek et al., 2009) La metodología para obtener la masa de recubrimiento en los sustratos se realiza de acuerdo a la norma ASTM-A90 mediante la Ecuación 4:

$$W_T = \frac{W_1 - W_2}{A_{Total}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

W_T : Es el peso de la capa depositada en la muestra expresada en gr/m^2 .

W_1 : Es el peso del sustrato sin recubrimiento en g.

W_2 : Es el peso del sustrato con recubrimiento en g.

A_{Total} : El área superficial total de la muestra en m^2 .

2.2.2 Prueba de adherencia

Las pruebas de adherencia están estandarizadas en las especificaciones del método “A X-CUT TAPE TEST” que la norma ASTM D3359 postula. Para ello se necesita una cinta transparente 3M scotch 600 de 24 mm, con respaldo de celofán y adhesivo base hule sensitivo a la presión. Una navaja de hojas desprendibles y un borrador.

El procedimiento se realiza únicamente a sustratos fosfatizados y pintados. Una vez que la pintura se ha curado completamente, lo cual varía según la hoja técnica de la pintura utilizada, se procede a realizar dos cortes de 40 mm aproximadamente, en forma de “X” con un ángulo entre 30 y 40°. Después se corta aproximadamente 75 mm de cinta y se coloca el centro de la cinta en el corte en forma de “X” asegurándose de cubrirla toda. Se remueve rápidamente la cinta en una sola dirección y se observa si existe o no desprendimiento de pintura.

2.2.3 Prueba de polarización potenciodinámica

Uno de los estudios que se realizan para evaluar la resistencia anticorrosiva son los de polarización potenciodinámica (Kavitha et al., 2014), estos se realizan utilizando la norma ASTM G59-97, realizadas en contacto con una solución de 3.5% de NaCl, teniendo en cuenta diferentes parámetros electroquímicos como el potencial de corrosión, la densidad de corriente, la pendiente anódica y catódica de Tafel y la velocidad de corrosión (Rezaee et al., 2013).

2.3 Variables de operación del baño de fosfatizado de zinc

En este proceso es de vital importancia conocer y controlar las variables involucradas, para asegurar una buena capa de fosfato. Además, existe la posibilidad de agregar aditivos como nitritos y nitratos (L. Y. Niu et al., 2006) para mejorar la microestructura de la capa final del fosfato y acelerar el proceso. La adición de Co^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} se utiliza para incrementar la resistencia a la corrosión (Rezaee et al., 2013; M. Golabadi et al., 2017), y la incorporación del fosfato de titanio o etanolamina para acelerar el proceso (Banczek et al., 2010; Li et al., 2010).

La determinación de los rangos de operación de las variables de temperatura, tiempo de inmersión y pH del baño de fosfatizado de zinc, es de vital importancia, puesto que la calidad del depósito de la capa de fosfatizado de zinc depende del buen manejo de estas variables, además de que existe la posibilidad de añadir aditivos para modificar y/o acelerar el proceso (M. Golabadi et al., 2017). En la Tabla 2 se observan algunos valores de variables de temperatura, tiempo de inmersión y pH de algunos baños de fosfatizado de zinc.

Tabla 2. Variables de algunos baños de fosfatizado de zinc.

Referencia	Tipo de sustrato	pH	Temperatura	Tiempo
(Bubert et al., 1987)	Acero	2.5	60	180
(Lazzarotto et al., 1999)	Acero 21B3	-	80	600
(Kok et al., 2001)	AA6061 Al	2	60	180
(Sinha and Feser, 2002)	Acero dulce	2.6	75	180
(Sun et al., 2002)	Al	3	60	180
(Susac et al., 2004)	2024-T3 Al	4	50	60
(Kouisni et al., 2004)	AM60 Mg	3	45	600
(L Y Niu et al., 2006)	AZ91D Mg	2	45	-
(Lian et al., 2006)	AZ91D Mg	2	45	180
(Jegannathan et al., 2006)	Acero dulce	2.9	27	3600
(Li et al., 2006b)	AZ91D Mg	2.4	45	1.5
(Li et al., 2006a)	AZ91D Mg	2.05	45	180
(Kouisni et al., 2004)	Acero	3	45	30
(Lin et al., 2008)	Acero Q235	3	45	600
(Simescu and Idrissi, 2008)	Acero dulce	2.1	55	600
(Banczek et al., 2008)	SAE 1010	-	25	300
(Zhang et al., 2008)	6061 Al	3	40	600
(Simescu and Idrissi, 2009)	Acero dulce	2.1	-	-
(Kellner et al., 2009)	Acero dulce	1.6	50	120
(Banczek et al., 2009)	SAE 1010	7	25	300
(Jegannathan et al., 2009)	Acero dulce	2.9	27	3600
(Farias et al., 2009)	Acero	-	-	53
(Fang et al., 2010)	Acero	-	30	840
(Arthanareeswari et al., 2010)	Acero dulce + Ti	2.7	27	30
(Li et al., 2010)	AZ91D Mg	2.8-3.3	45	120
(Valanezhad et al., 2010)	Acero inoxidable	-	80	86400
(Arthanareeswari et al., 2018)	Acero dulce	3	55	600
(Amini and Sarabi, 2011)	AZ31 Mg	2	45	300
(Sandu et al., 2012)	Acero	-	80	960
(Abdalla et al., 2013a)	Acero dulce	2.75	55	5

(Kumar et al., 2012)	Acero al carbono medio	-	90	180
(M Fouladi and Amadeh, 2013)	Acero bajo en carbono	2.8	65	1200
(Van Phuong et al., 2013)	AZ91 Mg	3	50	30
(Phuong et al., 2013b)	AZ31 Mg	2.1	50	600
(Abdalla et al., 2014)	Acero dulce	2.5	55	300
(Rezaee et al., 2013)	Acero St-37	3	25	1800
(Abdalla et al., 2012)	Acero dulce	1.75	55	300
(Van Phuong and Moon, 2014)	AZ31 Mg	3.2	45	1200
(Kavitha et al., 2014)	Al	3	27	-
(Zhang et al., 2014)	Acero	2	60	1800
(Zhao et al., 2014)	Ti	2.5	60	3600
(Tamilselvi et al., 2015b)	Acero dulce	3	27	1800
(Matin et al., 2015)	Acero St-37	3.1	20	1800
(Zhang et al., 2015)	Acero inoxidable 304	3	75	1800
(Tamilselvi et al., 2015a)	Acero inoxidable 304	2.75	75	900
(B. Díaz, L. Freire, M. Mojó, 2015)	Acero dulce	2.7	27	1800
(Tamilselvi et al., 2015a)	Acero	2.8	66	360
(Zhou et al., 2015)	Acero	2.6	-	-
(Asadi et al., 2015)	Acero	3	45	1800
(Amini et al., 2016)	Acero St-37	3.1	25	1800
(Xie et al., 2017)	Acero Q235	-	40	1200
(M. Golabadi et al., 2017)	Acero	2.5	85	600
(Arthanareeswari et al., 2018)	Acero dulce	2.7	27	1800
(Liu et al., 2015)	Acero dulce	2	40	600
(Tamilselvi et al., 2018)	Acero dulce	3	27	-
(Dinakaran et al., 2018)	Zinc electroplatinado	3.7	60	360
(Chantorn et al., 2018)	Acero SA335P22	3.5	50	600
(Su et al., 2019)	Zn	2	25	1800

El proceso de fosfatizado de zinc se puede trabajar con distintas temperaturas, tal como se observa en la Tabla 2, en la cual se observan temperaturas que van desde la temperatura ambiente de 27 °C hasta los 85 °C, siendo un factor importante en el costo de operación del proceso. Esta variable ha sido estudiada para poder fosfatizar materiales metálicos con poca reactividad química, como los aceros inoxidable tipo 316L, utilizando una temperatura de 90 °C y sustratos tratados térmicamente a temperaturas de 150 °C y 200 °C (Valanezhad et al., 2010). La alteración de la temperatura del baño de fosfatizado de zinc trae consigo consecuencias en la deposición de la capa protectora de fosfato, por ejemplo, en la reducción del temperatura del baño del proceso de recubrimiento de conversión de fosfatizado de zinc que contiene Ni²⁺ y Co²⁺ (M. Golabadi et al., 2017) trae consigo en la reducción del espesor de la capa de fosfato y por consiguiente la reducción de la protección anticorrosiva.

2.3.1 Tiempo de inmersión

El tiempo de inmersión del sustrato, en el baño del proceso de fosfatizado de zinc, es una variable que afecta en la deposición de la capa protectora de fosfatizado de zinc, por lo que se asume que los cambios de esta variable pueden ser de gran importancia a la hora de realizar las experimentaciones. Los tiempos de inmersión varían según se establezcan otras variables como la temperatura y el pH, véase la Tabla 3, teniendo tiempos de inmersión desde 3 minutos hasta 40 minutos, lo cual es un factor determinante en el elemento de consumo de energía con altas temperaturas, por lo cual se tiene la posibilidad de la adición de aceleradores, como el óxido de grafeno, al baño para la reducción de tiempo utilizado en el proceso de fosfatizado de zinc (Xie et al., 2017).

2.3.2 Temperatura

Las temperaturas del baño de fosfatizado de zinc varían entre los 25 y 85° C y con valores de pH entre 1.5 y 3.3. La modificación de estas variables, impactan directamente a la capa de fosfato depositada en el sustrato, afectando su morfología, su composición, su estructura cristalina, su espesor, y por consiguiente, su resistencia a la corrosión (B. Díaz, L. Freire, M. Mojío, 2015). Por ejemplo, en la reducción de la temperatura de proceso del baño,

tiene como consecuencia un depósito delgado de capa de fosfato y una reducción de la resistencia a la corrosión (Rezaee et al., 2013; M. Golabadi et al., 2017).

2.3.3 pH

Con la variación del pH se consiguen diversas formas de grano depositado y una capa compacta y densa (Van Phuong et al., 2013). La cantidad de depósito de la capa de fosfatizado de zinc se puede ver afectada por la modificación de pH del baño del proceso. En un baño de fosfatizado de zinc con valores de pH de 1.7 y 2.75 se demostró que se obtienen cantidades más grandes de recubrimiento con el pH de 2.75 (Abdalla et al., 2013b).

En el trabajo de Abdalla *et al* (2013) se observó una variación del tamaño de los granos de la capa de fosfatizado de zinc con respecto al valor del pH utilizado. En la Figura 9 se observa el tamaño de grano de la capa de fosfato en un sustrato de acero con diferentes valores de pH, el cual se puede notar que en el depósito con pH de 1.75 se depositaron pequeñas partículas cúbicas que no cubren por completo el sustrato, en la muestra con un pH de 2.25 la velocidad de deposición aumento y los granos se hicieron más finos. Finalmente, en la muestra con un pH de 2.75, la capa se ve más compacta y el sustrato fue casi completamente cubierto por los granos de fosfatizado de zinc (Abdalla, K., R. Azmi, and A. Azizan., 2012).

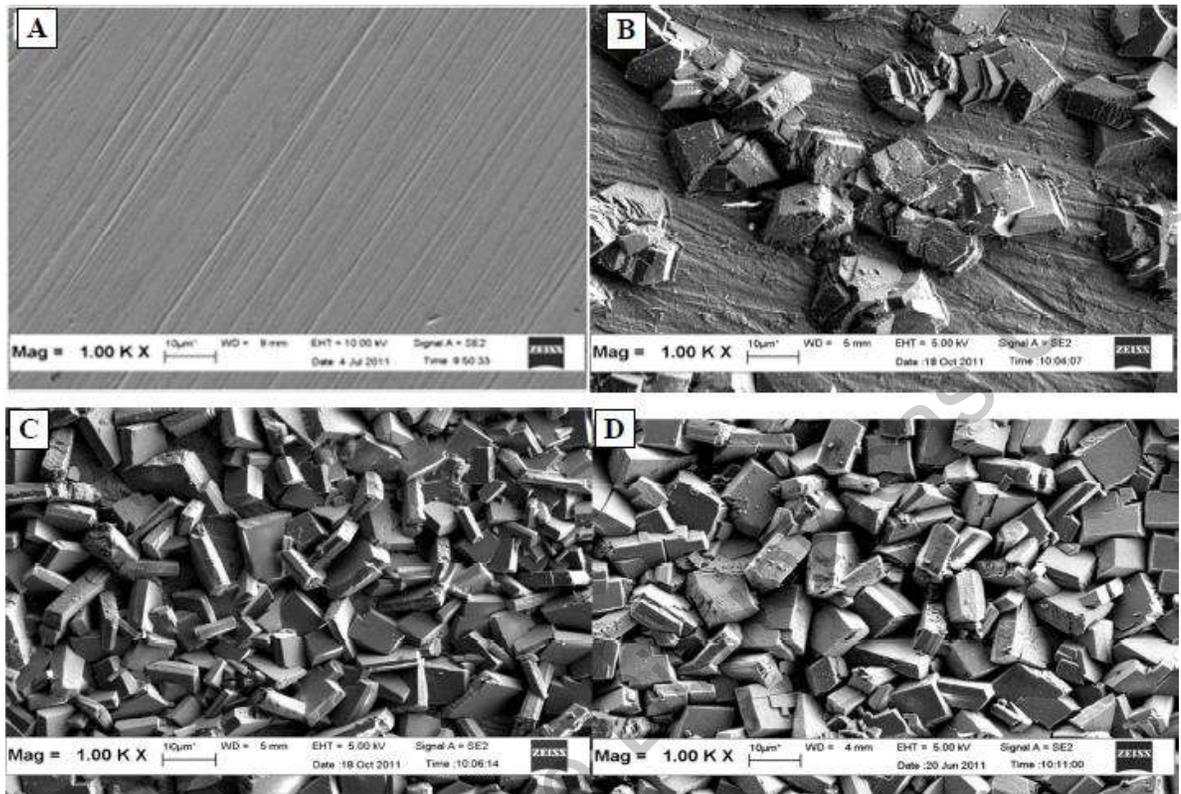


Figura 9. Micrografías SEM del sustrato de acero (A) y de las capas de fosfatizado de zinc obtenidas de baños con diferentes valores pH (B) 1.75, (C) 2.25 y (D) 2.75. Fuente: (Abdalla et al., 2012).

2.4 Efecto de variables de operación en la microestructura

Las variables de control del proceso de fosfatizado de zinc más importantes son, la temperatura, el pH, y el tiempo de inmersión. La variación de cada una de estas tiene como consecuencia un impacto directo en la microestructura final del recubrimiento de fosfatizado de zinc.

2.4.1 Efecto de la temperatura

La disminución de la temperatura en el baño de fosfatizado de zinc tiene como resultado un recubrimiento delgado y, por ende, una reducción en la resistencia a la corrosión (Rezaee *et al.*, 2013; M Golabadi *et al.*, 2017). En la Figura 10 se representa el porcentaje de presencia de las microestructuras encontradas en diferentes rangos de temperatura, de 20°C a 27°C (a), de 30°C a 45°C (b), de 50°C a 65°C (c), de 70°C a 85°C (d), y de 90°C a 200°C

(e). Las microestructuras de forma de aguja y cúbicas están presentes en todos los rangos de temperatura mostrados. Las microestructuras florales solo estuvieron presentes cuando se manejaron rangos de temperatura de 30°C a 65°C. Al superar los 90°C las microestructuras de losa y placa desaparecen.

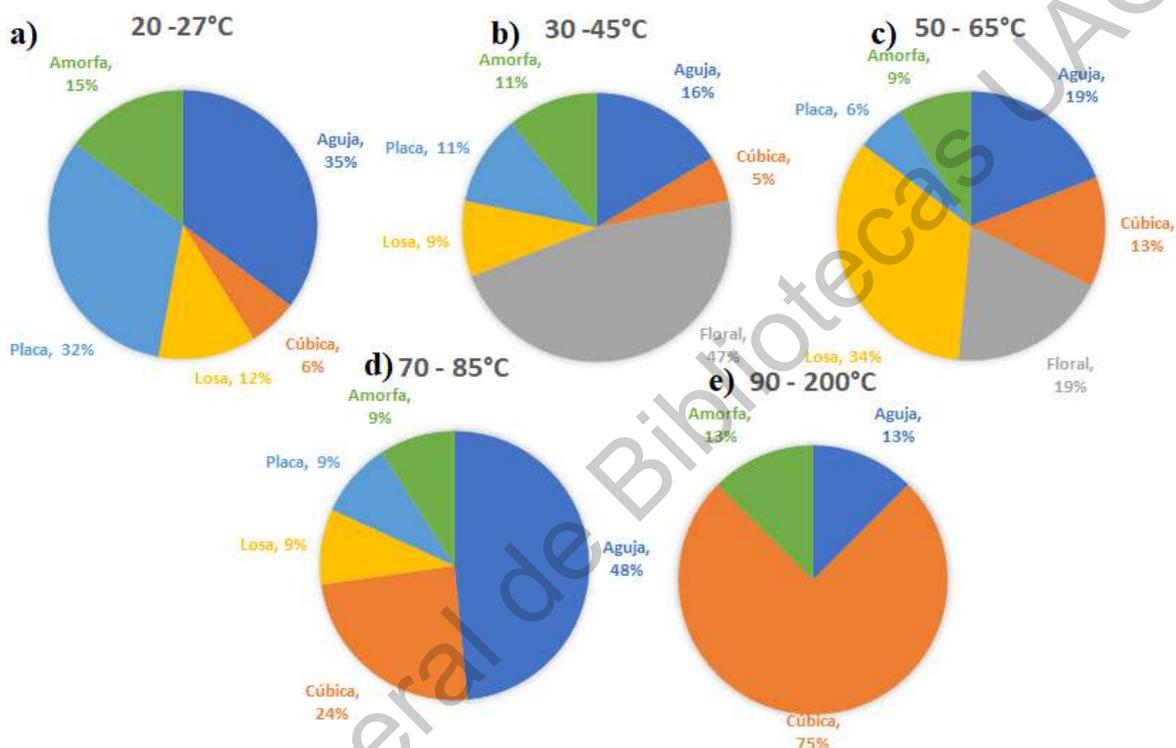


Figura 10. Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de temperatura, de 20°C a 27°C (a), de 30°C a 45°C (b), de 50°C a 65°C (c), de 70°C a 85°C (d), y de 90°C a 200°C (e).

2.4.2. Efecto del tiempo de inmersión

El tiempo de inmersión es una variable que se puede ajustar de manera en que se establecen otras variables como la temperatura y el pH. En la Figura 11 se observa gráficamente el porcentaje de microestructuras encontradas en diferentes rangos de tiempo, los cuales son de 1.5 a 60 segundos (a), de 120 a 300 segundos (b), de 360 a 600 segundos (c), de 840 a 1200 segundos (d), y de 810 a 3600 segundos (e). Los tiempos que se reportaron fueron desde 1.5 segundos hasta 40 minutos. Es por ello que la variable del tiempo de

inmersión repercute directamente al consumo de energía del proceso y la disponibilidad para fosfatar. Las microestructuras de aguja, losa y placa se encuentran presentes en todos los rangos reportados. En tiempos de inmersión menores de un minuto las formas cúbicas no se presentan. Las formas florales están presentes sólo en los primeros 20 minutos de inmersión.

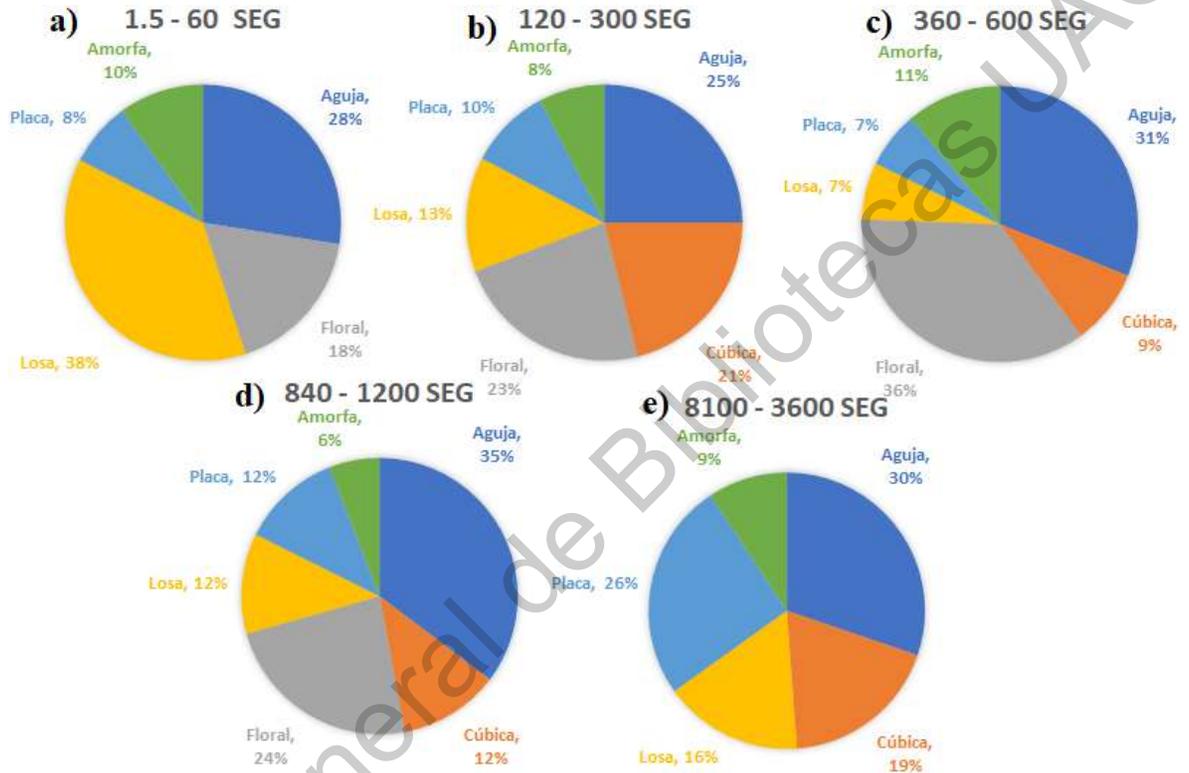


Figura 11. Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de tiempo de inmersión, de 1.5 s a 60 s (a), de 120 s a 300 s (b), de 360 s a 600 s (c), de 840 s a 1200 s (d), y de 810 s a 3600 s (e).

2.4.3 Efecto del pH

Esta variable se encuentra generalmente en valores ácidos (1.5 a 3.5). En la investigación de Van Phuong *et al.*, él y colaboradores demostraron que controlando el pH se consiguen diversas formas de microestructuras (Van Phuong *et al.*, 2013). El efecto que tiene la variación del pH del baño de fosfato en la morfología del recubrimiento se representa en la Figura 12, en la cual se muestran las microestructuras encontradas en distintos rangos de operación de pH.

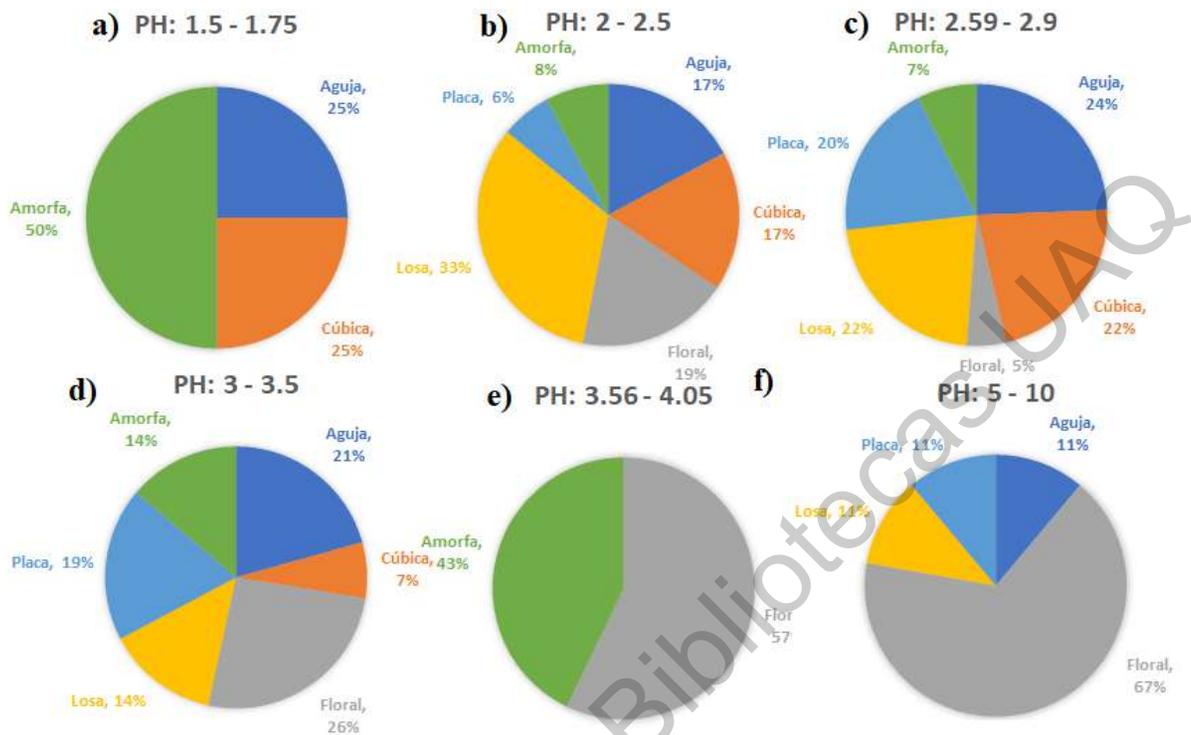


Figura 12. Tipos de microestructuras encontradas en diferentes rangos de pH, 1.5 a 1.75 (a), 2 a 2.5 (b), 2.59 a 2.9 (c), 3 a 3.5 (d), 3.56 a 4.05 (e), y 5 a 10 (f).

2.4.4 Efecto del tipo de sustrato

Una de las partes importantes a considerar en la composición final del recubrimiento de fosfatizado de zinc es el tipo de sustrato a fosfatar, ya que se mantiene en contacto directo con el baño de fosfatizado de zinc (B. Díaz et al., 2015). En la Figura 13 se observan los porcentajes de diferentes tipos de forma encontrados en tres tipos de sustratos, (a) acero, (b) aleaciones de aluminio, y (c) aleaciones de magnesio. En esta figura se observa un mayor número de formas en sustratos de acero. Esto puede deberse a que en sustratos de este material se presentan las fases de hopeíta y fosfofilita por igual. En sustratos de aleaciones de aluminio y magnesio predominaron las microestructuras de aguja y floral, respectivamente.

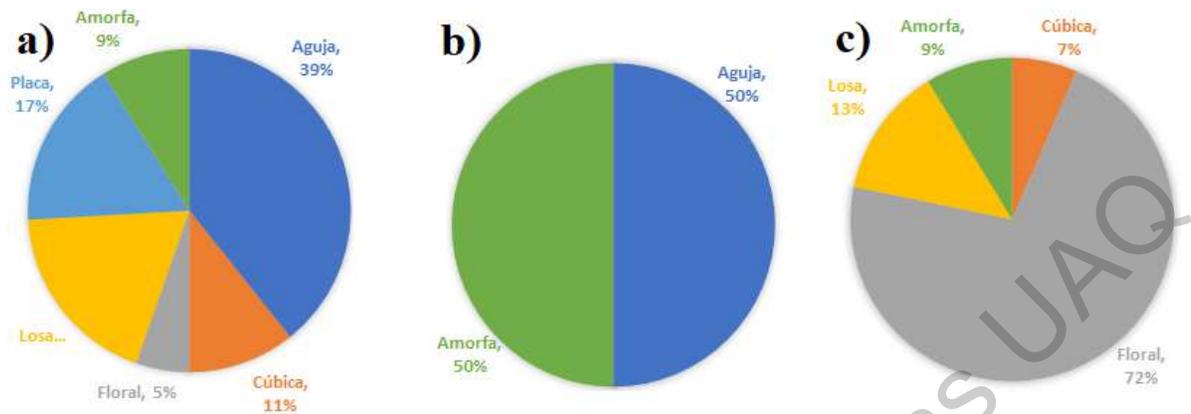


Figura 13. Tipos de microestructuras encontradas en sustratos de, (a) acero, (b) aleaciones de aluminio, y (c) aleaciones de magnesio.

2.5 Análisis Estadístico

En una experimentación para el mejoramiento de un proceso determinado es necesario tomar en cuenta la influencia simultánea de las variables independientes (variables de entrada) y las variables dependientes (variables de salida). El uso de herramientas estadísticas facilita el análisis de este conjunto de variables minimizando la influencia del error experimental y dando un panorama más claro del comportamiento independiente y combinado de este tipo de variables involucradas en un mismo proceso (Box et al., 2005).

Algunas investigaciones se han apoyado de herramientas estadísticas, tales como diseños factoriales, diseño central compuesto, diseño experimental de Taguchi L9, análisis de la varianza, entre otros. En la Tabla 3 se detalla por columna, la referencia del artículo, la herramienta estadística empleada, las variables que resultaron significativas, y la variable de salida. El criterio de búsqueda para el contenido de esta tabla fue que en el título y/o en las palabras clave del artículo existiera una palabra relacionada a algún método estadístico, como optimización, diseño factorial, ANOVA, etc.

Tabla 3. Herramientas estadísticas utilizadas en distintas investigaciones de recubrimientos anticorrosivos.

Referencia	Herramientas estadísticas	Variables significantes	Variable de salida
(J. F. Ying, 1995)	Optimización	N/A	Cobertura de recubrimiento
(Kircher et al., 1998)	Diseño factorial de 2 niveles y ANOVA	Temperatura y Tiempo de inmersión	Espesor de recubrimiento
(Onofre-Bustamante et al., 2010)	Optimización	Concentración de agente fosfatante	Resistencia anticorrosiva y adherencia
(Alibakhshi et al., 2013)	Diseño experimenta de Taguchi L9	Relación molar KOH / ZnCl ₂ .	Resistencia anticorrosiva
(Khanmohammadi et al., 2013)	Técnica Plackett Burman	Concentración de persulfato de amonio, HCl, y anilina	Adherencia
(Yaghoubinezhad and Afshar, 2015)	Diseño central compuesto	Densidad de corriente de pulso, duraciones de pulso catódico (Tc) y anódico (Ta)	Resistencia anticorrosiva
(B. Díaz, L. Freire, M. Mojó, 2015)	Optimización	Vibración ultrasónica	Resistencia anticorrosiva
(Boyer et al., 2018)q	Correlación estadística	Tiempo de duración del potencial de circuito abierto	Resistencia anticorrosiva

2.5.1 Diseño de Experimentos

Una de las herramientas más utilizadas para el análisis de datos de variables dependientes es el diseño de experimentos (DoE por sus siglas en inglés *Desing of Experiments*). El diseño de experimentos es una prueba o secuencia de pruebas, realizando de manera intencionada cambios en las variables independientes para observar e identificar los cambios correspondientes en la variable dependiente. Algunas de las ventajas de utilizar este tipo de metodología enfocada en el sector industrial son, una mayor facilidad de fabricación de productos, incremento en la confiabilidad, rendimiento de uso mejorado,

reducción en la variabilidad, etapas de desarrollo reducidos y por consiguiente, productos de calidad (Alagumurthi et al., 2006).

Este tipo de metodología da un enfoque poderoso para optimizar procesos químicos (Weissman and Anderson, 2015). El DoE se ha utilizado en investigaciones aplicadas en la optimización y mejoramiento de distintas técnicas de protección ante la corrosión (Sánchez Lasheras et al., 2010; Khanmohammadi et al., 2013; Yaghoubinezhad and Afshar, 2015).

2.5.2 Diseño Factorial 2^k

Un diseño factorial es un diseño de experimentos donde se selecciona un determinado número de niveles para cada una de las variables independientes involucradas en el proceso, para después realizar la experimentación con todas las combinaciones posibles. En el caso del diseño factorial 2^k , se tiene predeterminado dos niveles (2^k) para cada variable independiente (2^k). Para datos cuantitativos se pueden tener dos datos diferentes, dos temperaturas, dos presiones, dos concentraciones. Para datos cualitativos solo se pueden tener la presencia y la ausencia de alguna entidad (Box et al., 2005).

El uso de un diseño factorial de dos niveles ofrece varias ventajas para analizar procesos de recubrimientos anticorrosivos. Algunas de estas ventajas son, planificación y análisis de resultados bastante sencillos, diseño adecuado tanto para factores continuos como discretos, sistema equilibrado en todo el espacio factorial, y estima todos los efectos de los factores y los efectos de interacción, pero no efectos de curvatura (Kircher et al., 1998).

2.5.3 Análisis de la Varianza

El análisis de la varianza (ANOVA por sus siglas en inglés *ANalysis Of VAriance*) es un análisis de datos para determinar la influencia de factores principales involucrados en el proceso estudiado. Este análisis se guía por diversos datos necesarios para su ejecución, tales como en el caso de un ANOVA de un factor con N número observaciones compuestas de n número de valores de datos para cada uno de los k tratamientos.

El uso de este análisis es utilizado en distintas investigaciones relacionadas con optimización y mejora de procesos y productos relacionados con recubrimientos anticorrosivos (Kircher et al., 1998; Alagumurthi et al., 2006; Wang et al., 2009; Sánchez Lasheras et al., 2010; Olakanmi, 2016).

2.6 Sociedad Americana para Pruebas y Materiales

La mejor manera de evaluar las propiedades de resistencia a la corrosión, de masa de recubrimiento depositada, y de adherencia, de recubrimientos de fosfatizado de zinc es bajo las normativas internacionales de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés *American Society for Testing and Materials*). Esta organización dedicada al desarrollo y publicación de normas técnicas posee un firme liderazgo en la definición de materiales y métodos de prueba en la mayoría de los sectores industriales. En específico, los procedimientos de la ASTM para evaluar las propiedades de recubrimientos de fosfatizado de zinc son la ASTM-D3359 que evalúa el nivel de adherencia, la ASTM-D609 que establece la preparación de sustratos de prueba, la ASTM-G59 para pruebas de polarización potenciodinámica, la ASTM-A90 para determinar la masa del recubrimiento, y la ASTM-B117 para pruebas de cámara salina.

2.6.1 ASTM-D609

Esta norma técnica es la “Práctica estándar para la preparación de paneles de acero laminados en frío para probar pintura, barniz, recubrimientos de conversión y productos de recubrimiento relacionados”, donde se detallan los procedimientos para limpiar física y químicamente la superficie de los paneles, así como sus rangos de operación y las especies químicas sugeridas.

2.6.2 ASTM-D3359

La ASTM-D3359 describe los métodos de prueba estándar para medir la adhesión mediante prueba de cinta, arrojando resultados del nivel de adherencia del recubrimiento de fosfatizado de zinc, cuyos niveles de adherencia comprenden las clasificaciones 5A a 0A, donde la clasificación 5A representa el mejor nivel de adherencia y el 0A el más bajo. En el

documento se especifican los materiales a utilizar, los cuales son una cinta sensible a la presión de una pulgada de grosor, una herramienta de corte, una goma de borrar, y una regla.

2.6.3 ASTM-G59

El método de prueba estándar para realizar mediciones de resistencia de polarización potenciodinámica se detalla en la ASTM-G59, incluyendo información relativa al rendimiento del equipo de medición de la resistencia de polarización, incluidos electrodos de referencia, celdas electroquímicas, potenciostatos, generadores de barrido, dispositivos de medición y registro. Estas mediciones de resistencia a la polarización son una forma rápida y precisa de medir la tasa de corrosión general.

2.6.4 ASTM-A90

Para calcular la cantidad de masa de recubrimientos de fosfatizado de zinc se utiliza el método de prueba estándar para el peso [masa] del revestimiento en artículos de hierro y acero con revestimientos de zinc o aleaciones de zinc, en el cual se basa en una ecuación donde se resta, al peso de los paneles fosfatizados, el peso de los paneles antes de fosfatizar, cuya diferencia es el peso del recubrimiento que se generó.

2.6 Justificación

El uso de materiales metálicos en la industria requiere una alta protección contra la corrosión para la duración y funcionamiento de dichos materiales, ya que por naturaleza son muy propensos a corroerse debido a condiciones como la temperatura, la humedad y el oxígeno en el aire. Algunos de estos materiales son las aleaciones de magnesio AZ31 y AZ91D, el aluminio, el acero ST-37 y el acero al carbón.

Se utilizan diferentes tratamientos para mejorar la resistencia de los materiales contra la corrosión, en particular los sistemas de Tratamientos de Conversión Química (TCQ). Los TCQ con cromo hexavalente (Cr VI) son muy utilizados como componente principal, sin embargo, este compuesto es altamente tóxico para el ambiente y la salud. Por

ello se necesita promover tratamientos menos dañinos y que provean una buena protección contra la corrosión.

El TCQ de fosfatizado de zinc es una alternativa en la industria automotriz; este se usa, entre otras cosas, para mejorar el anclaje de la película de pintura con un sustrato metálico. El fosfatizado de zinc es uno de los TCQ más utilizados, debido a la simplicidad de su proceso, su bajo costo y su bajo impacto ambiental. El proceso de fosfatizado de zinc es empleado comúnmente como una base primaria para la aplicación posterior de un recubrimiento de pintura (Van Phuong and Moon, 2014), ya que mejora las propiedades de adhesión de los sustratos (Rezaee et al., 2013).

Es importante mantener las variables de control involucradas en el proceso de fosfatizado de zinc en rangos apropiados, para que el proceso pueda funcionar de manera conveniente, es decir, para garantizar un depósito uniforme. Entre estas variables se encuentran la temperatura, el pH, el tiempo de inmersión y la concentración de las sustancias utilizadas. Con la elaboración del proyecto se definirá un rango de las variables de temperatura, pH y tiempo de inmersión con el objetivo de obtener un buen rendimiento en las propiedades de adherencia, masa depositada, y resistencia a la corrosión de recubrimientos de fosfatizado de zinc, siguiendo los lineamientos que las normas internacionales de la ASTM dictan para cada tipo de prueba empleada en esta investigación.

3. HIPÓTESIS

3.1 Hipótesis

Al analizar la significancia de las variables de pH, temperatura, y tiempo de inmersión de un proceso de fosfatizado de zinc con respecto a las propiedades de adherencia, masa depositada, y resistencia a la corrosión, se podrá identificar el impacto que de las variables en las propiedades analizadas.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

Identificar los niveles de las variables de temperatura, pH y tiempo de inmersión de un proceso de fosfatizado de zinc que permitan obtener el nivel más alto de adherencia, la mayor cantidad de masa de recubrimiento depositada, y la velocidad de corrosión más baja, conforme las normas técnicas ASTM-D3359, G59, y A90.

4.2 Objetivos específicos

- Validar los sistemas de medición del nivel de adherencia, de masa depositada, y de pH, mediante un análisis de repetibilidad y reproducibilidad.
- Identificar por medio de análisis de varianza las variables significativas de un proceso de fosfatizado de zinc respecto a la masa de recubrimiento depositada, a la resistencia a la corrosión y a la adherencia del recubrimiento.
- Comparar la relación lineal entre variables de temperatura, pH y tiempo de inmersión con las propiedades de adherencia, masa depositada, y resistencia a la corrosión de recubrimientos de fosfatizado de zinc mediante correlación de Pearson.
- Determinar, mediante pruebas T-Student, diferencias entre las medias de los niveles de temperatura, pH y tiempo de inmersión del baño de un proceso de fosfatizado de zinc que obtengan el mejor desempeño de acuerdo al nivel de adherencia, a la masa de recubrimiento depositada, y a la velocidad de corrosión de recubrimientos de fosfatizado de zinc.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

La experimentación consistió en la generación de recubrimientos de fosfatizado de zinc bajo distintas condiciones en las variables del proceso. Una vez generado el recubrimiento en los sustratos se procedió a realizarles pruebas para obtener resultados de las propiedades de adherencia, de corrosión y de masa de recubrimiento.

5.1 Materiales y Reactivos

El material y especies químicas necesarias para llevar a cabo la experimentación se detalla en la Tabla 4. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico, el agente fosfatante FOSF-5012 B fue proporcionado por GRUPO STERK S.A. de C.V. La experimentación tuvo lugar en el laboratorio de fisicoquímica ubicado en el sótano del edificio biotecnológico de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Cerro de las Campanas.

Tabla 4. Materiales y reactivos.

Materiales	Especificación	Reactivos	Especificación
Vasos de precipitado	100, 500 y 1000 ml	Agua destilada	H ₂ O Destilada
Termómetro de alcohol	De -5°C a 110°C	Hidróxido de sodio	NaOH 0.5M
Vidrio de reloj	79 mm	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄ 0.5M
Probeta	10 ml	Agente fosfatante	FOSF-5012 B 7%
Pipeta	5 ml	Nitrito de sodio	NaNO ₂ 0.05%
Pizeta	250 ml	Aire comprimido	CH ₂ FCF ₃
Parrilla eléctrica	De 25°C a 200°C	Lamina de acero negro	SAE J403 1018

5.2 Preparación de la experimentación

La experimentación se realizó bajo los lineamientos de las normas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales. Estas establecen los procedimientos para la preparación de sustratos de prueba para recubrimientos de conversión ASTM D609-00. De igual manera se consultaron las normas adecuadas para las evaluaciones del recubrimiento de fosfatizado de zinc, como las de pruebas de adherencia ASTM D 3359-97, pruebas de cámara de niebla salina ASTM B117-11, pruebas de polarización potenciodinámicas ASTM G59-97, y pruebas de determinación de masa de recubrimiento depositada ASTM-A90.

5.2.1 Preparación de sustratos

El material que se utilizó para la elaboración de los sustratos fue una lámina negra rolada en frío bajo la clasificación de SAE J403 1018. Las especificaciones técnicas del sustrato se muestran en la Tabla 5, los detalles técnicos del proveedor y de la compra se encuentran en el Anexo 1 y 2. Las dimensiones del sustrato se ilustran en la Figura 14.

Tabla 5. Especificaciones y composición del sustrato.

Material	Presentación	Especificación	Calibre	Composición química (% máximo)			
				C	Mn	P	Si
Acero al cabrón	Lámina negra rolada en frío	SAE J403 1018	24 (0.610 mm)	0.15 - 0.20	0.60 - 0.90	0.03	0.05

La preparación y selección de dimensiones de los sustratos se eligieron de acuerdo con lo que las normas ASTM-D335, D609, y la A90. Estas dimensiones se establecieron considerando el tamaño del vaso de precipitado y de la balanza analítica. Como resultado se obtuvieron 3 muestras con diferentes dimensiones:

- Sustratos tipo “A”, **para pruebas de adherencia**, de 76 mm de ancho por 127 mm de alto y con espesor de 0.8 mm.
- Sustratos tipo “B”, **para pruebas de polarización potenciodinámicas**, de 50 mm de ancho por 50 mm de alto y con espesor de 0.8 mm.
- Sustratos tipo “C”, **para caracterización de microscopia electrónica de barrido**, de 20 mm de ancho por 20 mm de alto y con espesor de 0.8 mm.

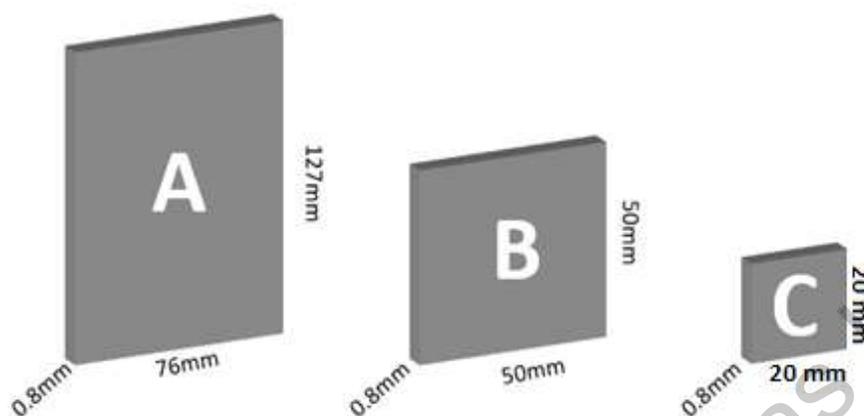


Figura 14. Dimensiones del sustrato a fosfatizar. Elaboración propia.

5.2.2 Preparación del baño de fosfatizado de zinc

La preparación del baño de fosfatizado de zinc se realizó en un laboratorio de química, utilizando el equipo adecuado y tomando las medidas de seguridad necesarias, tales como el uso de bata de laboratorio, lentes de seguridad, y guantes, ya que se trabajó con ácidos y equipo de calentamiento térmico. La composición y niveles de operación del baño químico se ilustra en la Tabla 6.

Tabla 6. Características del baño de fosfatizado de zinc.

Composición del baño		Condiciones de operación	
*FOSE-5012B	7%	Temperatura	60 y 80 °C
NaNO ₂	0.05%	pH	1 y 3
H ₂ O	92.95%	Tiempo de inmersión	5 y 10 minutos

*concentrado de fosfatizado de zinc (FOSF-5012 B) de la empresa GRUPO STERK S DE RL DE CV

Los niveles de las variables se establecieron de acuerdo a la ficha técnica de la solución de fosfatizado de zinc. Estas se documentan en el Anexo 3. Se tomaron en consideración los rangos de operación reportados en la Tabla 2, donde el rango de temperaturas varía desde los 20 °C hasta los 90 °C. Los niveles de pH varían de 1.6 hasta 7,

siendo los valores ácidos los que predominan en la tabla, con valores de 2 y 3. En los tiempos de inmersión se reportan valores de 1.5 segundos hasta 24 horas. De acuerdo con la información que se detalla en la ficha técnica de la solución, las condiciones para el baño de fosfatizado de zinc fueron, temperaturas con niveles de 60 a 80°C, pH de 1 a 3 y tiempo de inmersión de 5 a 10 minutos. Con estos niveles se realizó una matriz experimental 2³, para plantear el diseño de experimentos; este se muestra en la Tabla 7. Esta matriz experimental muestra las diferentes combinaciones de los niveles de las variables del proceso de fosfatizado de zinc.

Tabla 7. Diseño experimental 2³.

combinación	pH	t (minutos)	T (°C)
1	1	5	60
2	1	5	80
3	1	10	60
4	1	10	80
5	3	5	60
6	3	5	80
7	3	10	60
8	3	10	80

En este modelo, el comportamiento de la respuesta Y puede describirse mediante la

Ec. (5):

$$Y_{ijkl} = \mu + \alpha_i + \beta_j + \gamma_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\alpha\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijklm} \dots(5)$$

5.3 Experimentación

Los sustratos se procesaron en las etapas, cuatro principales y tres de servicio. Las primeras son desengrase, decapado, fosfatizado y secado. Las etapas de servicio son tres etapas intermedias de enjuague. La línea de procesamiento se ilustra en la Figura 15. Las condiciones de cada etapa se muestran en la Tabla 8, en la cual se detalla el propósito de cada etapa, así como los componentes y los valores de las variables involucrados.



Figura 15. Diagrama de flujo del proceso de fosfatizado de zinc. Elaboración propia.

Tabla 8. Especificaciones del proceso de fosfatizado de zinc.

Etapa	Objetivo	Componentes	Temperatura	Tiempo	pH
Desengrase	Eliminación de agentes grasos en el sustrato.	NaOH 0.5M	50 °C	5 minutos	-
Enjuague 1	Eliminación de residuos alcalinos provenientes del desengrase.	Agua destilada	25 °C	1 minuto	-
Decapado	Eliminación de óxidos y neutralización de restos alcalinos.	H ₂ SO ₄ 0.5M	50 °C	5 minutos	-
Enjuague 2	Eliminación de residuos ácidos provenientes del decapado.	Agua destilada	25 °C	1 minuto	-
Fosfatizado	Generación del recubrimiento.	*FOSF-5012B 7% NaNO ₂ 0.05% H ₂ O 92.95%	60 y 80 °C	5 y 10 minutos	1 y 3
Enjuague 3	Limpieza del sustrato.	Agua destilada	25 °C	1 minuto	-
Secado	Eliminación de humedad en el sustrato.	CH ₂ FCF ₃	25 °C	4 minutos	-

5.4 Evaluación de la capa de fosfatizado de zinc

Una vez generados los recubrimientos en todos los sustratos, se les determinó la masa de recubrimiento. A los sustratos tipo “A” se les realizaron pruebas de adherencia, a los tipos “B” se les hicieron prueba de polarización potenciodinámica, y a los tipos “C” se les tomaron imágenes mediante un microscopio electrónico de barrido.

5.4.1 Determinación de masa de recubrimiento

Las pruebas para determinar la masa del recubrimiento depositado en el sustrato se realizaron a todos los sustratos fosfatizados, realizando el procedimiento que la norma ASTM-A90 indica, utilizando la ecuación 4.

$$W_T = \frac{W_1 - W_2}{A_{Total}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde:

W_T : Es el peso de la capa depositada en la muestra expresada en gr/m^2 ;

W_1 : Es el peso del sustrato sin recubrimiento en g;

W_2 : Es el peso del sustrato con recubrimiento en g; y

A_{Total} : Es el área superficial total de la muestra en m^2 .

Para obtener los pesos de los sustratos con y sin recubrimiento se pesaron secos antes y después de fosfatizarlos, así se obtuvo W_1 y W_2 . El área total de superficie se calculó mediante las medidas de los sustratos. El área de cada tipo de sustrato se calculó y se utilizaron los siguientes valores:

- Área de sustratos tipo “A” = $19.96288 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
- Área de sustratos tipo “B” = $5.16 \times 10^{-3} \text{ m}^2$
- Área de sustratos tipo “C” = $2.34 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

5.4.2 Prueba de polarización potenciodinámica

En esta prueba ocho sustratos tipo “B” fueron evaluados mediante la técnica de polarización potenciodinámica utilizando una solución de NaCl al 3,5%. El potencial eléctrico E(V) y la densidad de corriente (A/m^2), fueron los parámetros electroquímicos involucrados. en esta prueba y a partir de estos se deriva la velocidad de corrosión. Para esta prueba se utilizó un potenciostato marca “Biologic”, modelo VSP-300. Los elementos del equipo son, un electrodo de trabajo en contacto directo con el recubrimiento a caracterizar para la obtención de datos electroquímicos; un contraelectrodo de grafito que junto con el de trabajo cierra el circuito; el electrolito; y un electrodo de referencia de Ag/AgCl que estableció el potencial al que se desarrolló el proceso, el cual es de -0.047 V de acuerdo a la solución utilizada. El potencial del electrodo de referencia es estable, conocido, y reproducible, este sirve, tal como su nombre lo indica, como referencia para estimar el verdadero valor del potencial del recubrimiento analizado, por lo que la medición no depende del usuario, lo que sugiere un sistema de medición confiable. Con los resultados de esta prueba se obtienen los resultados de velocidad de corrosión, la cual se expresan en milímetros por año, mmPY (por sus siglas en inglés *Millimeters Per Year*). Esta unidad expresa la pérdida de material o de masa en una superficie metálica a lo largo de ese periodo de tiempo.

5.4.3 Prueba de adherencia

Este procedimiento se llevó a cabo en los sustratos tipo “A”. Se realizaron dos pruebas, una con pintura vinil-acrílica y otra con un esmalte alquidálico, esto para ver las diferencias de adherencia con distintos tipos de pintura. En cada sustrato se realizaron 4 cortes; dos en cada lado. Se evaluó el nivel de adherencia tomando la escala que dicta la norma. Esta se puede ver en la Figura 16 y en la Tabla 9, la cual da una descripción de las dimensiones en cada una de las clasificaciones; siendo el 5A la clasificación más alta, donde no se presentan desprendimientos de pintura, y 0A como la clasificación más baja, que es cuando se haya removido la mayor parte sobre el área de la “X”.

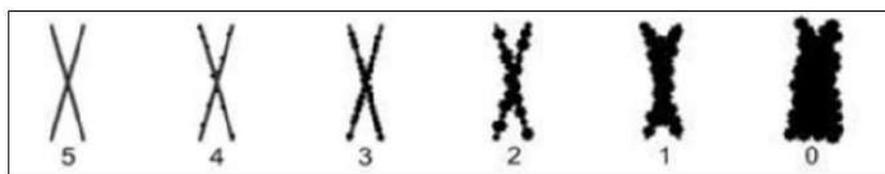


Figura 16. Escala de adherencia de la norma ASTM D3359.

Donde:

Tabla 9. Clasificación de resultados de adhesión para el método “A” según norma ASTM D 3359.

Clasificación	Descripción
5A	Sin desprendimiento ni remoción.
4A	Desprendimiento a lo largo de la incisión o intersección.
3A	Rasgado de 1.6 mm a lo largo del corte en uno u otro lado.
2A	Rasgado de 3.2 mm a lo largo del corte en uno u otro lado.
1A	Remoción de la mayor parte del área de la "X".
0A	Remoción sobre el área de la "X".

5.4.4 Microscopia electrónica de barrido

Para obtener imágenes de los cristales del recubrimiento de fosfatizado de zinc se tomaron micrografías con un microscopio electrónico de barrido (SEM) utilizando los sustratos tipo “C”. A través de estas imágenes se puede observar la estructura microscópica que forma el recubrimiento de fosfatizado y así identificar y diferenciar los tipos de microestructuras obtenidas.

5.5 Análisis estadístico de resultados

Se utilizaron análisis estadísticos para analizar los resultados de las propiedades de adherencia, masa de recubrimiento y velocidad de corrosión. Las herramientas empleadas fueron análisis de varianza, prueba T-Student, y correlación de Pearson, y estas se llevaron a cabo en el software de uso libre R studio. Para realizar los análisis de varianza se verificó que los datos tuvieran un comportamiento normal y se consideró un 95% en el nivel de confianza para el análisis. A las tablas obtenidas del ANOVA se les aplicó una reducción del

modelo, el cual consiste en la eliminación de los términos correspondientes a una variable o la interacción entre variables, para simplificar el modelo y aumentar la precisión del análisis de varianza. La prueba T.Student se les realizó a los resultados de los niveles de las variables que hayan tenido significancia en el análisis de varianza. Se realizaron pruebas de correlación de Pearson para ver la relación que existe entre una variable de entrada con los resultados de una propiedad en específico, teniendo un total de 9 estudios de este tipo.

Por último, se obtuvieron gráficas de efectos principales de las variables del proceso con respecto a los resultados de las pruebas de adherencia, masa de recubrimiento, y velocidad de corrosión. Esto para visualizar de mejor manera en qué niveles de los factores existe un mejor desempeño. La Tabla 10 y 11 detallan la información sobre las pruebas realizadas y los análisis de la varianza, respectivamente.

Tabla 10. Detalle de las pruebas realizadas

Pruebas y análisis	Tipo de sustrato	Cantidad de sustratos	Variable dependiente	Unidades
Masa de recubrimiento depositado	Todos	32	Masa de recubrimiento sobre área del sustrato	gr/m ²
Prueba de adherencia	Tipo "A"	16	Promedio en nivel de desprendimiento	0A - 5A
Polarización potenciodinámica	Tipo "B"	8	Velocidad de corrosión	mmPA
SEM	Tipo "C"	8	Imagen del recubrimiento	µm

Tabla 11. Detalle de los ANOVA.

ANOVA	Nombre de la prueba aplicada	Variables independientes	Variables dependientes
1	Determinación de masa de recubrimiento	pH, t y T	gr/m ²
2	Prueba de adherencia	pH, t y T	0A - 5A
3	Prueba de polarización potenciodinámica	pH, t y T	mmPA

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, se muestran los resultados obtenidos agrupados por la propiedad analizada. Se presentan los análisis de repetibilidad y reproducibilidad para confirmar la confiabilidad de los sistemas de medición del pH, de la masa de recubrimiento, y de los niveles de adherencia. Luego se muestran los resultados de masa de recubrimiento, de adherencia, y de polarización potenciodinámica; donde se incluyen los análisis de varianza, la prueba T-Student, y al final la gráfica de efectos principales para identificar las variables significativas. Después, para conocer si existe una relación lineal entre las variables independientes con las dependientes, se detallan los resultados de las correlaciones de Pearson. Al final se compara las micrografías SEM de los recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos.

6.1 Análisis de repetibilidad y reproducibilidad

Para confirmar la confiabilidad de los métodos de medición que utilizaron equipos de medición sin registro o certificado de calibración, se realizaron análisis de repetibilidad y reproducibilidad; con la finalidad de obtener los porcentajes de variación de cada fuente en el sistema. Para esto se consideraron 10 muestras distintas, 3 réplicas de cada medición y 3 operadores; obteniendo un total de 90 datos. Estos se dividen en variación “parte a parte”, y repetibilidad y reproducibilidad. También se determina cuantas partes es capaz de distinguir el sistema de medición. El Grupo de Acción de la Industria Automotriz (AIAG por sus siglas en ingles *Automotive Industry Action Group*) sugiere que si la variación del sistema de medición es inferior al 10% de la variación del proceso y el sistema puede diferenciar entre 5 o más categorías, es un sistema de medida aceptable (AIAG, 2010).

6.1.1 R y R en el sistema de medición de masa de recubrimiento

Los resultados del análisis de varianza del estudio R y R aplicado al sistema de medición de la masa de recubrimiento depositada se utilizan para identificar qué fuentes de variabilidad son importantes. El instrumento utilizado para las mediciones fue una balanza analítica marca “METTLER TOLEDO”, modelo XS204, con una tolerancia máxima de 220 g. Estos se presentan en la Tabla 12, y muestran una significancia en todas las variables.

Tabla 12. Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición de masa de recubrimiento.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Operador	2	0	0.00002	26.77	4.89E-09	***
Parte	9	2.2114	0.24571	273200	2.00E-16	***
Operador:Parte	18	0.0001	0.00001	9.195	2.55E-11	***
Residuos	60	0.0001	0			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

Los porcentajes de contribución de la variación al sistema de medición se muestran en la Tabla 13, donde la suma de los componentes de la varianza de Repetibilidad y de Reproducibilidad (Total RR) es de 1.193 % y la de parte a parte es 99.993 %. Los porcentajes de la repetibilidad y de reproducibilidad son de 0.574 % y 1.045 %, respectivamente. El sistema reporta una capacidad de distinguir entre 118 partes. Los resultados del análisis obtenido, de acuerdo con la AIAG, sugieren que el método de medición es aceptable.

Tabla 13. Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición de masa de recubrimiento.

Fuente	CompVar	CompVar Cont (%)	Desviación estándar	Varianza	Var Cont (%)
Total RR	3.88E-06	0.0142%	0.001971	0.01182	1.193%
Repetibilidad	8.99E-07	0.0033%	0.000948	0.00569	0.574%
Reproducibilidad	2.98E-06	0.0109%	0.001727	0.01036	1.045%
Operador	5.27E-07	0.0019%	0.000726	0.00436	0.439%
Operador:Parte	2.46E-06	0.0090%	0.001567	0.0094	0.949%
Parte a Parte	2.73E-02	100.0000%	0.165228	0.99137	99.993%
Variación total	2.73E-02	100.0000%	0.16524	0.99144	100.000%

Número de categorías distintas = 118

6.1.2 R y R en el sistema de medición de pH de la solución

Los resultados del análisis R y R al sistema de medición del pH se muestran en la Tabla 14. El instrumento utilizado para las mediciones fue un potenciómetro marca “PASCO”, modelo Xplorer GLX, con una precisión de 0.01 en la escala de pH. Estos indican que la “Parte” es la única variable con valores del P-Value significativos con un valor de 2.00E-16. Lo que sugiere que la variación que se debe a las partes y es la que contribuye más en el porcentaje de la suma de los componentes de la varianza.

Tabla 14. Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición de pH.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Operador	2	0	0	0.234	0.792	
Parte	9	671.9	74.65	425200	2.00E-16 ***	
Operador:Parte	18	0	0	1.486	0.128	
Residuos	60	0	0			
Códigos de significancia:		0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’ 1

En la Tabla 15 se muestran los porcentajes de contribución de la variación al sistema de medición del pH. en el cual observamos que el porcentaje “Total RR” es muy bajo, de 0.496 % y el de “Parte a parte” es de 99.999 %, lo que de acuerdo con la AIAG se considera un sistema aceptable. Los porcentajes de repetibilidad y de reproducibilidad son de 0.46 % y 0.185 % respectivamente, además de que el sistema es capaz de distinguir entre 285 partes.

Tabla 15. Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición de pH.

Fuente	CompVar	CompVar Cont (%)	Desviación estándar	Varianza	Var Cont (%)
Total RR	2.04E-04	0.0025%	0.01428	0.0857	0.4960%
Repetibilidad	1.76E-04	0.0021%	0.01325	0.0795	0.4600%
Reproducibilidad	2.84E-05	0.0003%	0.00533	0.032	0.1850%
Operador	0.00E+00	0.0000%	0	0	0.0000%
Operador*Parte	2.84E-05	0.0003%	0.00533	0.032	0.1850%
Parte a Parte	8.29E+00	100.0000%	2.88005	17.2803	99.9990%
Variación total	8.29E+00	100.0000%	2.88009	17.2805	100.0000%

Número de categorías distintas = 285

6.1.3 R y R en el sistema de medición de nivel de adherencia

En la tabla 16 se muestran los resultados del análisis al sistema de medición del nivel de adherencia. En estos, la “parte” muestra una significancia de 200E-16, siendo la única variable significativa en este sistema y por lo tanto la que contribuye más en el porcentaje de la suma de los componentes de la varianza. El instrumento utilizado para las mediciones fue un vernier digital marca “TRUPER”, modelo 14388, con una precisión de 0.01 mm.

Tabla 16. Análisis de la varianza del estudio R y R del método de medición del nivel de adherencia.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
Operador	2	0.07	0.033	1	0.374
Parte	9	121.96	13.551	406.52	<2e-16 ***
Operador:Parte	18	0.38	0.021	0.63	0.862
Residuos	60	2	0.033		
Códigos de significancia:	0 ****	0.001 ***	0.01 **	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’ 1

Los porcentajes de contribución de la variación al sistema de medición del nivel de adherencia se muestran en la Tabla 17. El porcentaje “Total RR” que obtuvo es de 11.12%, el mayor porcentaje que contribuye a la variación del sistema lo obtuvo la “parte a parte”, y el sistema es capaz de distinguir más de 5 partes, por lo que se sugiere que es un sistema de medición confiable.

Tabla 17. Componentes de la varianza del estudio R y R del método de medición del nivel de adherencia.

Fuente	CompVar	CompVar Cont (%)	Desviación estándar	Varianza	Var Cont (%)
Total RR	0.030579	0.01995	0.17487	1.0492	11.1240%
Repetibilidad	0.030484	0.019888	0.1746	1.0476	11.1020%
Reproducibilidad	0.000095	0.000062	0.00975	0.0585	0.7870%
Operador	0.000095	0.000062	0.00975	0.0585	0.7870%
Operador*Parte	0	0	0	0	0.0000%
Parte a Parte	1.502237	0.98005	1.22566	7.3539	98.9970%
Variación total	1.532816	1	1.23807	7.4284	100.0000%

Número de categorías distintas = 9

6.2 Resultados de masa de recubrimiento

El cálculo de masa de recubrimiento depositada se realizó a todos los sustratos fosfatizados. Estos presentaron una significancia del pH en cada ANOVA. De acuerdo con

las pruebas T-Student, el nivel de pH de 3, obtuvo las cantidades más grandes de masa de recubrimiento. Esto coincide con investigaciones donde se obtiene mayor masa de recubrimiento depositado con valores de pH entre 2.1 a 4.5 (Zhang et al., 2008; Phuong et al., 2013a). Sin embargo, con un pH de 2, se obtuvieron mejores resultados de protección contra la corrosión. A continuación, se detallan los resultados obtenidos de acuerdo con cada tipo de muestra, iniciando con los tipos “A”, después los tipos “B”, y finalmente los tipos “C”.

6.2.1 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “A”.

En la Tabla 18 se muestran los resultados del análisis de varianza de la masa de recubrimiento depositado en los sustratos tipo “A”. Estos muestran valores de P-Value significativos, es decir, menores a 0.05, en la variable del pH. Como se puede observar, debajo de cada tabla ANOVA se muestran los códigos de significancia, siendo nada ‘ ’ como la categoría donde no existe significancia y tres estrellas ‘***’ como la categoría más cercana a cero. Los datos utilizados para realizar los análisis de varianza se muestran en el Anexo 4.

Tabla 18. ANOVA completo de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “A”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
Temperatura	1	1.39	1.39	0.904	0.355
Tiempo	1	0.03	0.03	0.018	0.896
pH	1	68.81	68.81	44.636	3.87E-06 ***
Temperatura:Tiempo	1	0.09	0.09	0.06	0.809
Temperatura:pH	1	2.78	2.78	1.802	0.197
Tiempo:pH	1	0.72	0.72	0.468	0.503
Residuals	17	26.21	1.54		
Códigos de significancia:	0 ‘***’ 0.001 ‘**’ 0.01 ‘*’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1				

Aunque se tienen resultados significativos en el ANOVA de masa de recubrimiento de los sustratos tipo “A”, para un análisis completo se realizó una reducción del ANOVA, incluyendo únicamente los efectos de las variables. Se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 19. Donde nuevamente la variable fue significativa con respecto a la masa de recubrimiento depositada.

Tabla 19. ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “A”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Temperatura	1	1.39	1.39	0.935	0.345	
Tiempo	1	0.03	0.03	0.018	0.894	
pH	1	68.81	68.81	46.181	1.31E-06 ***	
Residuals	20	29.8	1.49			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

6.2.2 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “B”.

En el análisis de la varianza realizado a los sustratos tipo “B” no se obtuvieron valores significativos, debido a esto se procedió a realizar la reducción del modelo que se muestra en la Tabla 20. En este ANOVA reducido se obtuvo un valor de 0.0149 de p-value para el pH, mostrando nuevamente su significancia con respecto a la masa de recubrimiento depositada.

Tabla 20. ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “B”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Temperatura	1	0.96	0.96	1.009	0.3719	
Tiempo	1	0.323	0.323	0.34	0.5911	
pH	1	15.957	15.957	16.777	0.0149 *	
Residuals	4	3.804	0.951			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

6.2.3 Resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “C”.

Los resultados del análisis de varianza realizado a los sustratos tipo “C” continúan la tendencia de la significancia del pH, con respecto a la masa que se genera en la superficie del sustrato. En la Tabla 21 se muestran los resultados del ANOVA completo, donde el P-Value de 0.0335 correspondiente al pH. Estos resultados sugieren que el pH muestra una mayor afectación en la cantidad de recubrimiento que se genera.

Tabla 21. ANOVA completo de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “C”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Temperatura	1	4.55	4.55	49	0.0903 .	
Tiempo	1	11.24	11.24	121	0.0577 .	
pH	1	33.54	33.54	361	0.0335 *	
Temperatura:Tiempo	1	0	0	0	1	
Temperatura:pH	1	1.49	1.49	16	0.156	
Tiempo:pH	1	1.49	1.49	16	0.156	
Residuals	1	0.09	0.09			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

De igual manera se procedió a reducir el ANOVA. En la Tabla 22, se muestran los resultados, donde por primera vez apareció un valor significativo en una variable distinta al pH, es decir en el tiempo de inmersión.

Tabla 22. ANOVA simplificado de resultados de masa de recubrimiento de sustratos tipo “C”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Temperatura	1	4.55	4.55	5.939	0.07143 .	
Tiempo	1	11.24	11.24	14.667	0.01862 *	
pH	1	33.54	33.54	43.758	0.00271 **	
Residuals	4	3.07	0.77			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

Con los resultados obtenidos se puede notar la importancia de la variable de pH con respecto a la cantidad de recubrimiento depositada. Esta variable presentó significancia estadística en cada análisis, sin importar el cambio de dimensiones de los sustratos. Posteriormente, para conocer cómo afectan los niveles del pH en el baño de fosfatizado de zinc, se realizó una prueba T-Student. En ésta se comparan las medias para con pH de 1 y pH de 3, con los resultados de masa de recubrimiento. En la Figura 17 se muestra la gráfica de caja obtenida de los resultados de la prueba T-Student, la cual compara los resultados obtenidos con los dos niveles de pH. Donde se observa que, con un pH de 3, en la solución fosfatante, se tiene mayor cantidad de masa de recubrimiento de fosfatizado de zinc.

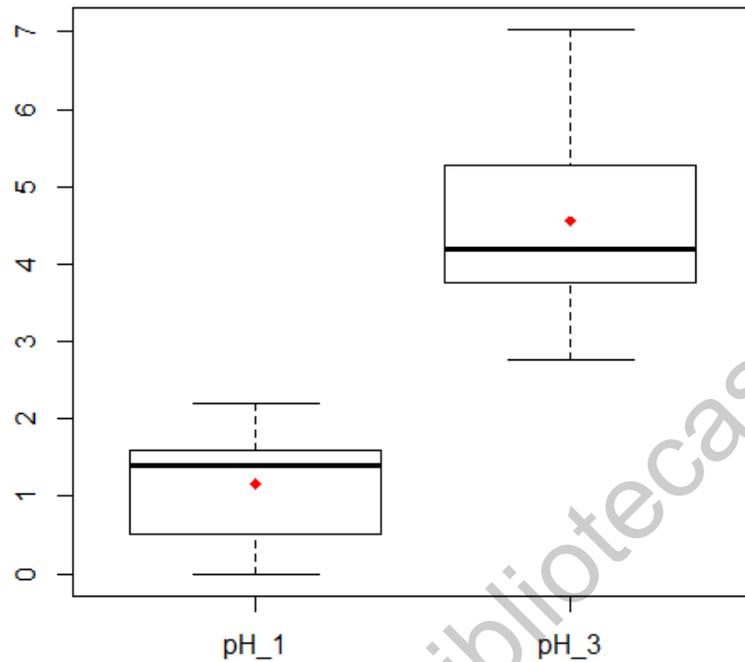


Figura 17. Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto a la masa de recubrimiento depositado según el pH.

Para una visualización de los efectos de las variables de control en la variable de masa depositada se generó una gráfica de efectos principales, la cual se puede observar en la Figura 18. Esta gráfica muestra los diferentes niveles utilizados en las variables y su desempeño de acuerdo a la masa de recubrimiento depositada en los sustratos fosfatizados. Los niveles que obtuvieron mayor cantidad de recubrimiento fueron, una temperatura de 60 °C, un pH de 3, y un tiempo de inmersión de 5 minutos.

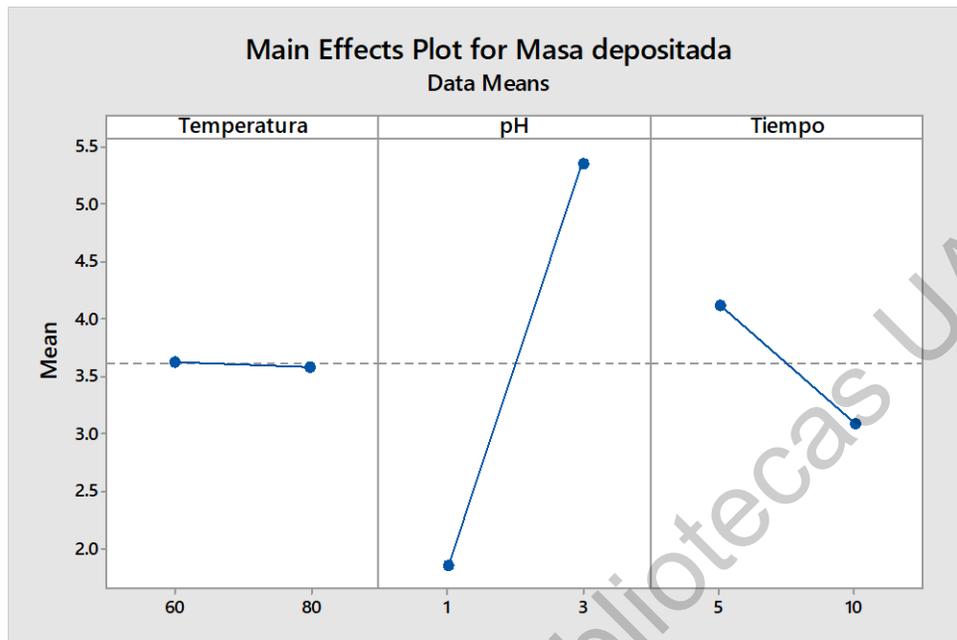


Figura 18. Gráfica de efectos principales de resultados de masa de recubrimiento.

6.3 Resultados de adherencia

Los resultados físicos de las pruebas de adherencia se presentan en la Figura 19. Donde se observan los 18 sustratos fosfatizados y pintados con un esmalte alquidático (a) y con una pintura vinil-acrítica (b). En cada inciso se enumeran las muestras de 0 al 8, la muestra (0) es de un sustrato que no fue fosfatizado, y las muestras 1-8 siguen el orden de combinación de variables que se detallaron en la Tabla 6 del diseño de experimentos 2³. En esta figura se ilustra la diferencia de desprendimiento sobre el área de corte en “X”, donde las muestras 1 a 4, de cada inciso, se trabajaron con un pH de 1, y las 5 a 8 con un pH de 3.

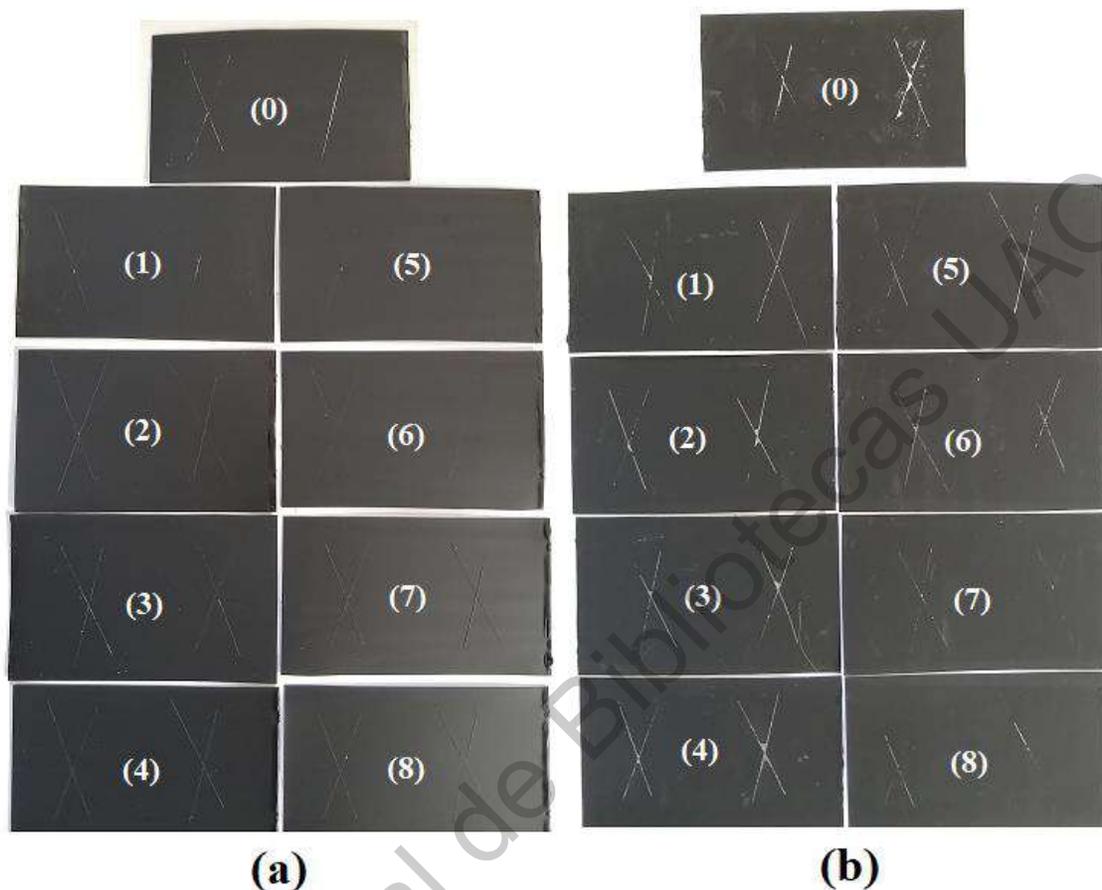


Figura 19. Pruebas de adherencia a sustratos pintados con esmalte alquidálico (a) y pintura vinil-acrítica (b), donde los sustratos (0) en ambos incisos, no fueron fosfatizados, y los sustratos 1 al 4 fueron tratados con un pH de 1, y los sustratos 5 al 8 con un pH de 3.

En la Figura 20 aparecen las mediciones de desprendimiento asociadas con el nivel de adherencia correspondiente a la normativa. Para esto se midió la longitud de desprendimiento de pintura sobre el corte "X", el cual a partir de 1.6 mm se considera nivel A3, con longitudes mayores de 3.6 mm se considera nivel A2, y cuando se remueve la mayor parte del corte en "X" corresponde al nivel A1.

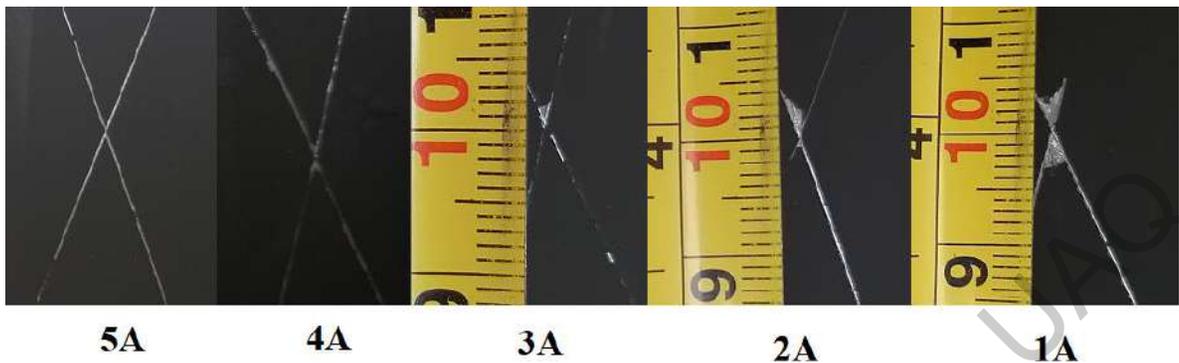


Figura 20. Nivel de adherencia conforme el desprendimiento de pintura.

Se promediaron los cuatro resultados de adherencia en cada sustrato y se utilizaron en un análisis de la varianza. En la Tabla 23, se muestra la matriz ANOVA reducida con significancia en la variable del pH y un valor en el P-Value de 0.0143. Los datos utilizados para los análisis de varianza se muestran en el Anexo 5.

Tabla 23. ANOVA simplificado de resultados de adherencia de sustratos tipo “A”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)	
Temperatura	1	0.0703	0.0703	0.429	0.5484	
Tiempo	1	0.3828	0.3828	2.333	0.2013	
pH	1	2.8203	2.8203	17.190	0.0143	
Residuals	4	0.6562	0.1641			
Códigos de significancia:	0 ‘****’	0.001 ‘***’	0.01 ‘**’	0.05 ‘.’	0.1 ‘ ’	1

Para verificar el nivel de pH donde se consiguieron los mejores resultados de adherencia, se realizó una prueba T de Student. En la Figura 21 se muestra la gráfica de caja representando las medias de los niveles de pH de 1 y de 3, el cual se observa que con un pH de 3 se obtuvieron mejores niveles de adherencia.

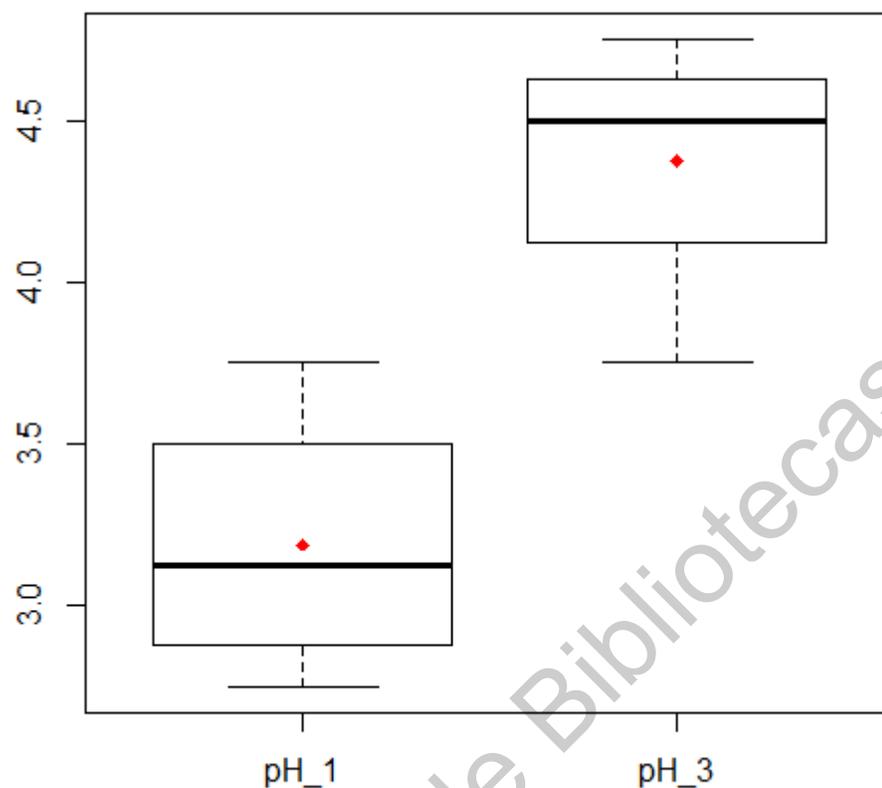


Figura 21. Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto al nivel de adherencia de pintura según el pH.

La gráfica de efectos principales con respecto a los resultados de adherencia se muestra en la Figura 22. Donde se muestra que se obtuvieron los mejores resultados de adherencia con los niveles de temperatura de 60 °C, pH de 3, y tiempo de inmersión de 10 minutos, coincidiendo con los niveles de temperatura y pH que generaron mayor masa de recubrimiento depositado.

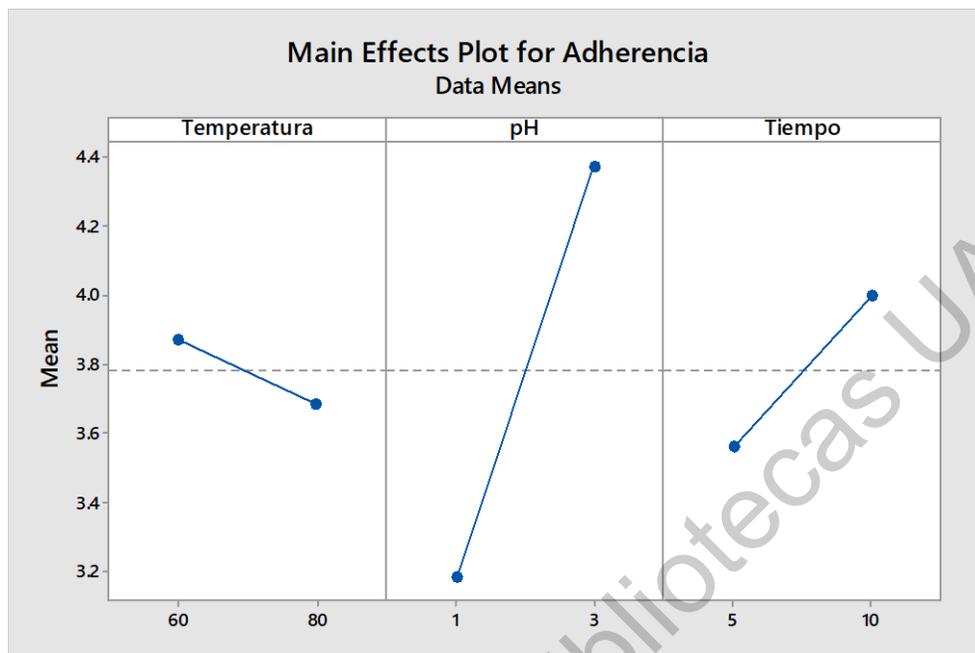


Figura 22. Gráfica de efectos principales de resultados de adherencia.

6.4 Resultados de polarización potenciodinámica

Con los resultados de la polarización potenciodinámica, se graficaron las curvas de polarización que representan el potencial eléctrico $E(v)$ frente al logaritmo de la densidad de corriente ($\log(i)$). En la Figura 23, se identifica la curva anódica (a), la cual representa un comportamiento de oxidación, es decir, cuando se pierden electrones; la curva catódica (b), representa el comportamiento de reducción; cuando se ganan electrones. Para identificar el potencial de corrosión de los recubrimientos, donde la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica, es necesario aplicar el método de intersección de las pendientes a las curvas anódica y catódica con una recta tangente. La intersección de estas pendientes, representa el potencial de corrosión del recubrimiento (c). Donde:

- A: Curva de polarización anódica.
- B: Curva de polarización catódica.
- E_a : Pendiente de la curva anódica.
- E_b : Pendiente de la curva catódica.

- E(V): Potencial de corrosión.
- I_c : Corriente de corrosión.

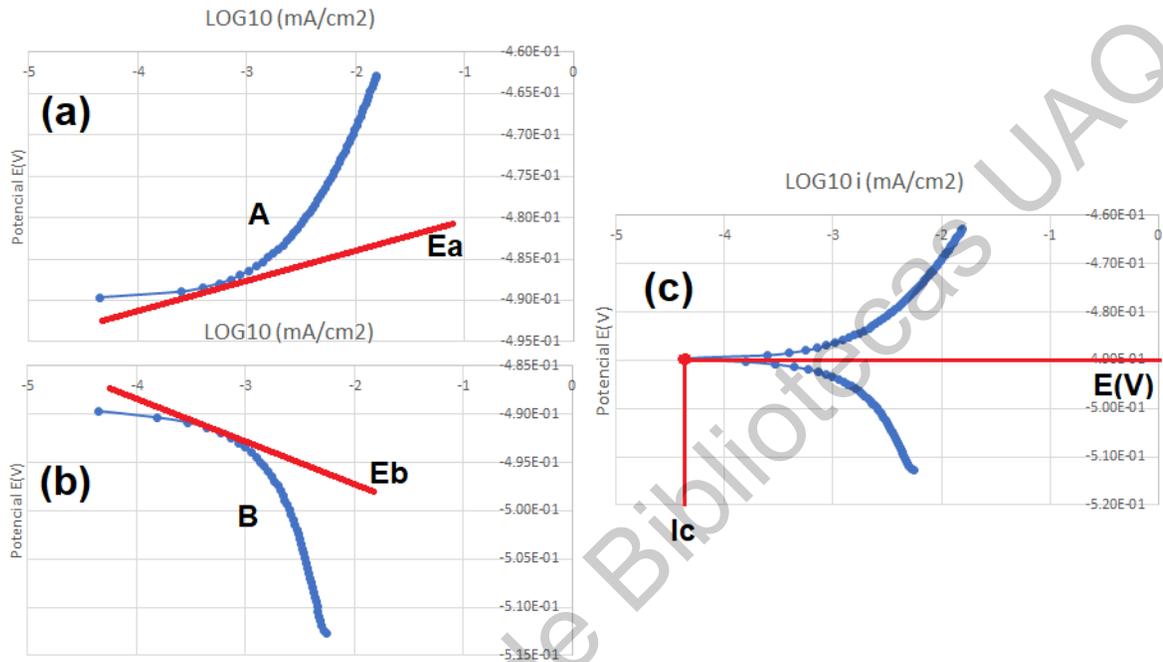


Figura 23. Curvas de polarización anódica (a), catódica (b), y completa (c).

En la Figura 24 se observan las curvas de polarización potenciodinámicas, las cuales, de acuerdo con el potencial de corrosión de cada curva, representan el desempeño anticorrosivo del recubrimiento obtenido a distintas condiciones. La unidad del potencial de corrosión es el voltio (E(V)), entre más negativo sea su valor es más propenso a oxidarse, por lo que las curvas posicionadas en la parte superior de la gráfica tienen mayor resistencia a la corrosión.

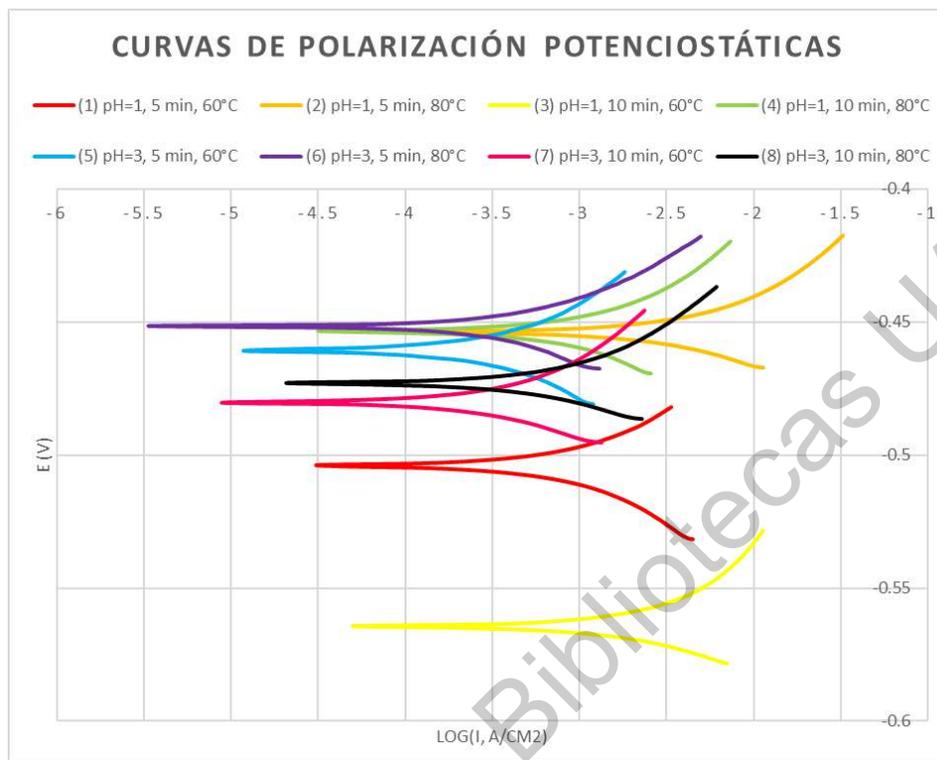


Figura 24. Curvas de polarización potenciodinámicas de los diferentes recubrimientos de fosfatado de zinc obtenidos en sustratos tipo “B”.

En esta figura se puede notar que la curva morada, la cual representa el desempeño anticorrosivo del recubrimiento obtenido con la combinación de variables de un pH de 3, una temperatura de 80 °C, y un tiempo de inmersión de 5 minutos, tuvo el mejor valor de potencial de corrosión, lo contrario con la curva amarilla (pH=1, Temp= 60 °C, y tiempo= 10 minutos), teniendo el menor valor de potencial de corrosión. Estos resultados difieren de los resultados de *Kavitha et al.* donde utilizaron valores de pH de 1.5, 2.3, y 3.0, y obtuvieron mejores resultados de potencial de corrosión utilizando un pH de 1.5 (*Kavitha et al.*, 2014). Sin embargo, los resultados concuerdan con el trabajo de *Kok et al.* donde con un pH de 4 se obtuvo mayor masa de recubrimiento generada y mayor resistencia a la corrosión que con un pH de 2 (*Kok et al.*, 2001). Los resultados de potencial de corrosión, velocidad de corrosión, y desviación estándar utilizados para la elaboración de las curvas de polarización y el análisis de la varianza se muestran en la Tabla 24. Las mediciones de la prueba de polarización potenciodinámica se muestran en el Anexo 6.

Tabla 24. Resultados de potencial y velocidad de corrosión de los diferentes recubrimientos de fosfatado de zinc obtenidos en sustratos tipo “B”.

combinación	Ecorr (mV)	Velocidad de corrosión (mmPY)	Desviación estándar
1	-0.50377184	0.012000	2.12E-05
2	-0.45344549	0.027000	7.00E-06
3	-0.56436294	0.014000	9.80E-05
4	-0.45318323	0.007899	9.40E-05
5	-0.46096474	0.000800	4.58E-05
6	-0.45158237	0.002920	3.97E-05
7	-0.48023769	0.001170	4.36E-05
8	-0.47297838	0.001210	2.39E-05

Las mediciones obtenidas de la polarización potenciodinámica fueron analizadas mediante un análisis de la varianza, dando como primer resultado la matriz ANOVA la cual no se obtuvieron valores significativos. Con la reducción del ANOVA, presentado en la Tabla 25, se muestra una significancia en la variable de pH, continuando como la variable más importante en la afectación de una variable de respuesta, es este caso afectando la resistencia a la corrosión del recubrimiento. Las unidades de medición son mmPA, el cual es directamente proporcional a la velocidad de corrosión, ente menor sea el resultado menor será la velocidad de corrosión, por lo tanto, tendrá una mayor resistencia a la corrosión. Los datos utilizados para realizar los análisis de varianza se muestran en el Anexo 6.

Tabla 25. ANOVA simplificado de resultados de velocidad de corrosión de sustratos tipo “B”.

Variable	Df	Sum Sq	Mean Sq	F value	Pr (>F)
Temperatura	1	0.0000153	0.0000153	0.41	0.5568
Tiempo	1	0.0000425	0.0000425	1.14	0.3458
pH	1	0.0003754	0.0003754	10.07	0.0338 *
Residuals	4	0.0001491	0.0000373		
Códigos de significancia:	0 ‘****’ 0.001 ‘***’ 0.01 ‘**’ 0.05 ‘.’ 0.1 ‘ ’ 1				

Realizando un análisis T-Student de comparación de medias con los resultados de velocidad de corrosión con pH de 1 y pH de 3, en la Figura 25 se muestra la gráfica de caja, interpretando que con un pH de 3 en la solución fosfatante se logra obtener una menor velocidad de corrosión en el recubrimiento de fosfatizado de zinc.

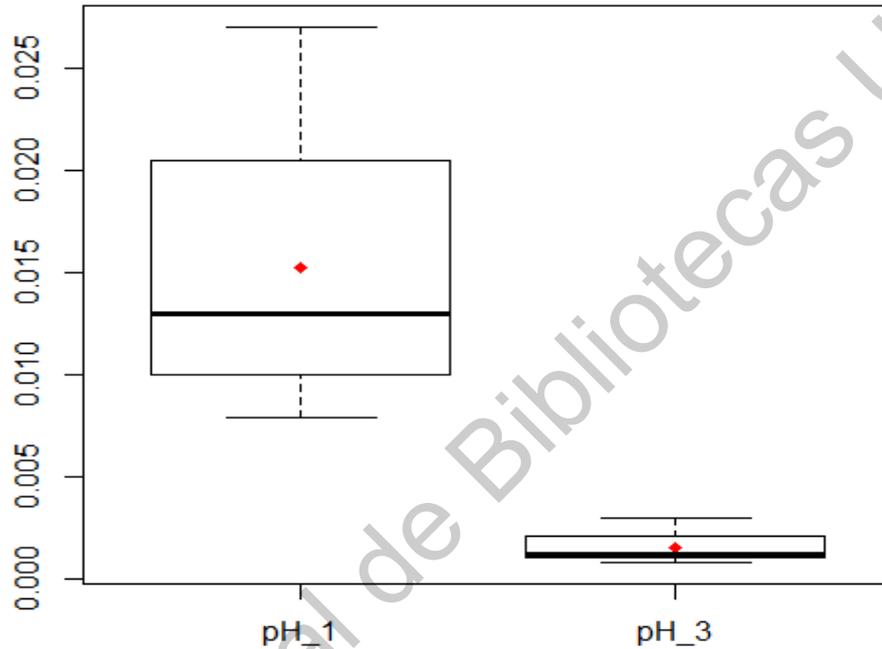


Figura 25. Diagrama de caja y resultados de la prueba T-Student respecto a los resultados de velocidad de corrosión.

La Figura 26 muestra en orden los ocho sustratos tipo “B” utilizados para pruebas de polarización potenciodinámica. El acomodo está en dos columnas para observar el efecto del pH en la resistencia a la corrosión. En la columna izquierda se muestran imágenes de los sustratos que utilizaron un pH de 1, y en la columna derecha los que utilizaron un pH de 3. Notando un mayor porcentaje de corrosión en aquellos sustratos fosfatizados con un pH de 1 que con uno pH de 3.

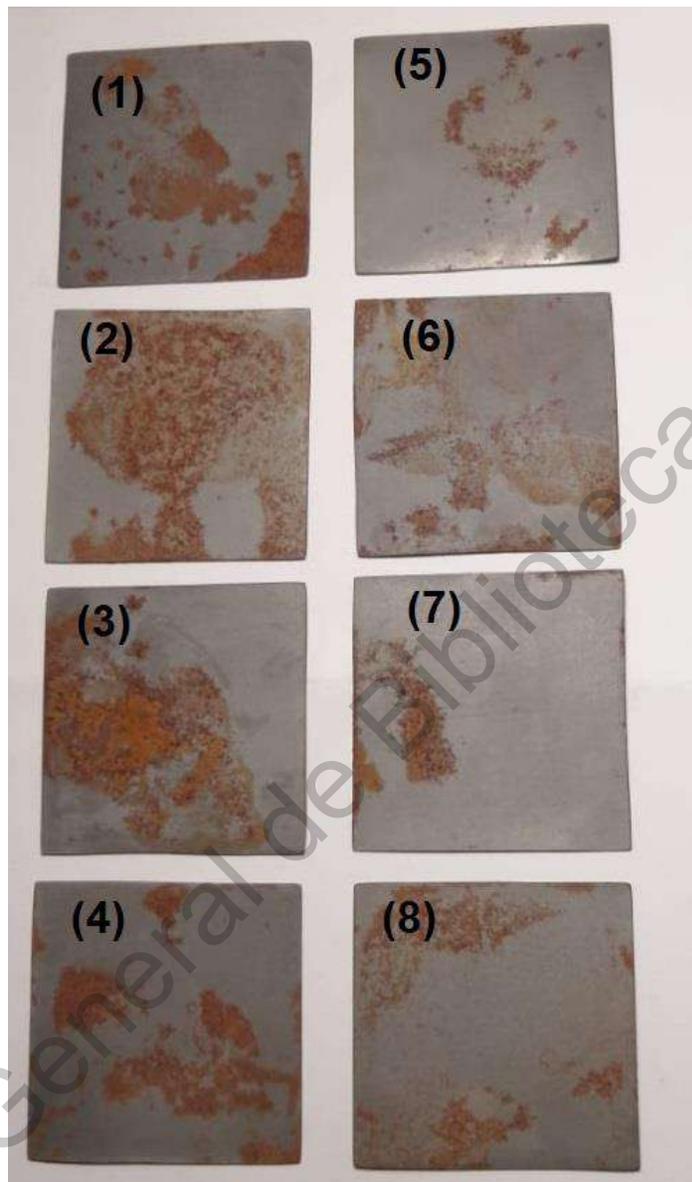


Figura 26. Sustratos tipo "B" 30 días después de realizarles pruebas de polarización potenciodinámica.

La gráfica de efectos principales de los resultados de velocidad de corrosión se muestra en la Figura 27. En ésta se observa el mismo comportamiento en los niveles de las variables con los resultados de adherencia, siendo la temperatura de 60 °C, el pH de 3, y el tiempo de 10 minutos, los que obtuvieron mejores resultados de velocidad de corrosión.

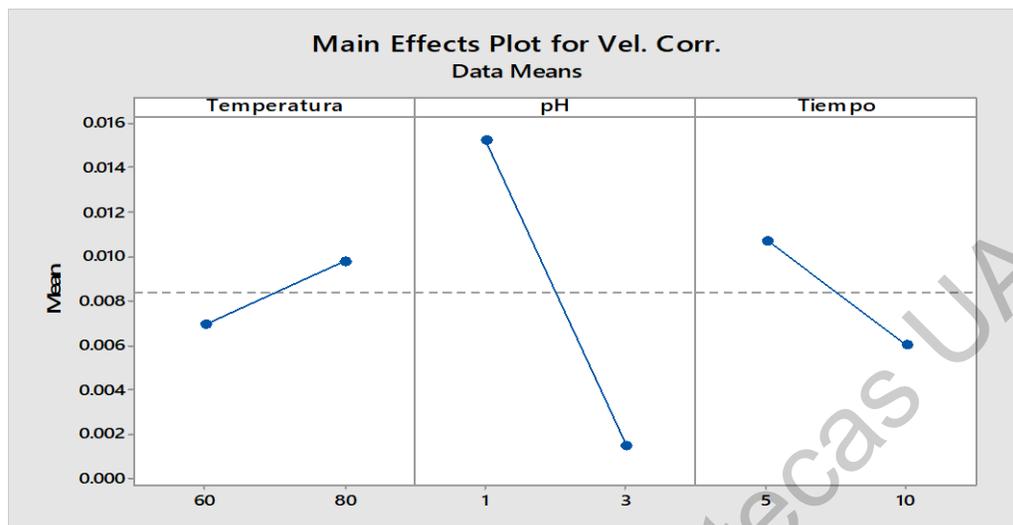


Figura 27. Gráfica de efectos principales de resultados de velocidad de corrosión.

6.5 Resultados de correlación de Pearson

Para estudiar la relación entre las variables de entrada con las variables de salida se utilizó la correlación producto-momento de Pearson. A partir de cual, en la Tabla 26, se muestra por columna las variables de entrada y salida analizadas, los valores de P-Value y el índice de correlación “r”.

Tabla 26. Resultados de correlación de Pearson.

Variable de entrada	Variable de salida	P-Value	r
Temperatura	Adherencia	0.752200	-0.1337634
Temperatura	Masa Dep.	0.979200	-0.0111209
Temperatura	Vel. Corr	0.701500	0.1620328
pH	Adherencia	0.007933	0.8471681
pH	Masa Dep.	0.001103	0.9223604
pH	Vel. Corr	0.016430	-0.8028968
Tiempo de inmersión	Adherencia	0.451700	0.3121146
Tiempo de inmersión	Masa Dep.	0.517900	-0.2699345
Tiempo de inmersión	Vel. Corr	0.517500	-0.2701914

En la Figura 28 se muestra la matriz de correlación de Pearson, en donde las variables se posicionan tanto en columnas como en filas, y en el punto de cruce se encuentra el valor correspondiente a la interacción. Esta es una matriz simétrica que utiliza valores entre 1 y -1; mientras más cercanos a ellos sea el valor del coeficiente, más fuerte será la relación entre las variables. El signo del coeficiente indica la dirección de la relación, teniendo una dirección lineal hacia arriba con el signo positivo y una dirección lineal hacia abajo con el signo negativo. Se puede notar que los valores más cercanos al 1 y al -1 se encuentran asociados con el pH.

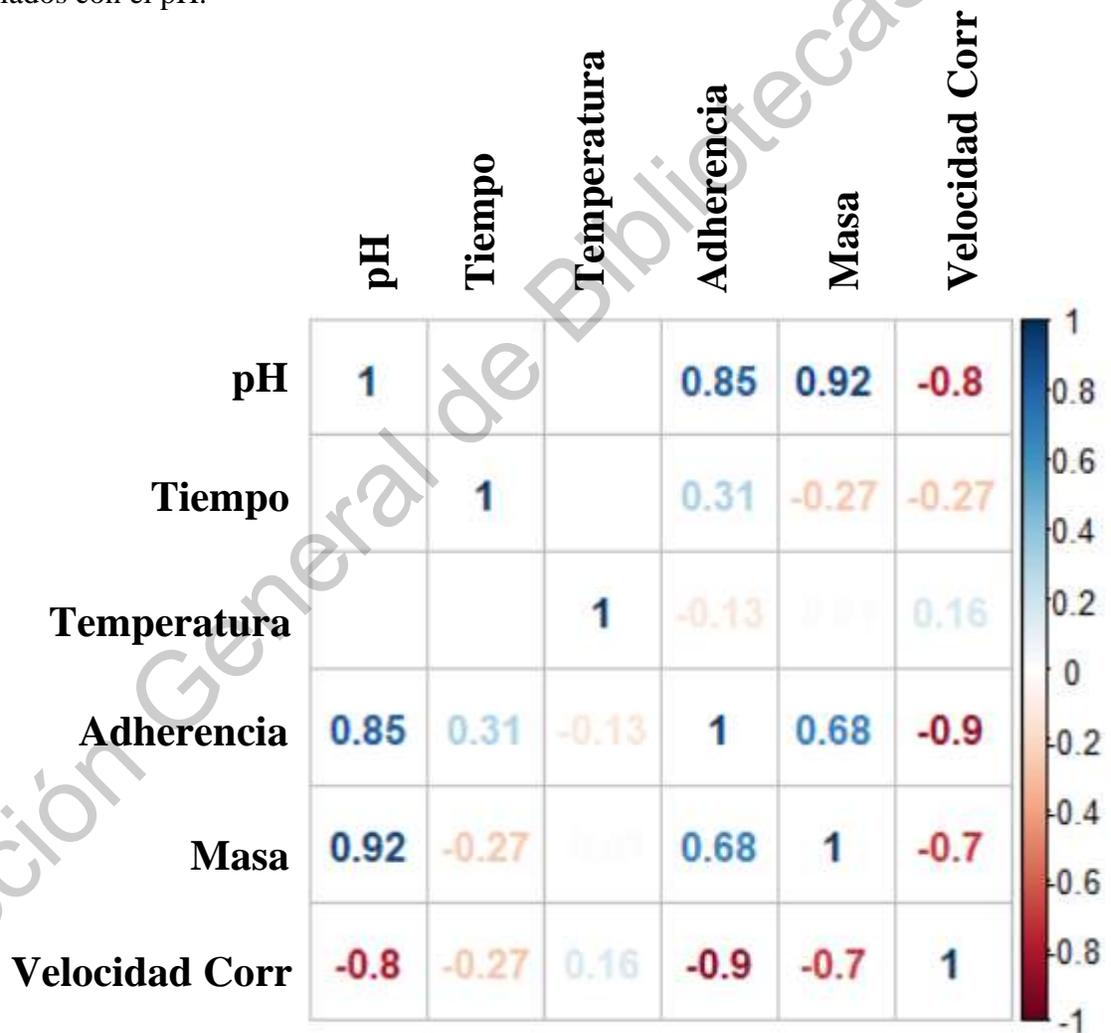


Figura 28. Matriz de correlación de Pearson.

Los resultados de correlación corroboran la influencia del pH en las propiedades de adherencia, masa de recubrimiento, y la protección ante la corrosión. De acuerdo a los valores obtenidos, el pH tiene una correlación negativa con la velocidad de corrosión. Lo que esto significa es que, al incrementar el pH, disminuye la velocidad en la que el metal se corroe; mientras que, con la adherencia y la masa de recubrimiento depositada presentan correlaciones positivas, lo que conlleva que al aumentar el pH aumenta el nivel de adherencia y de masa depositada, siendo esta última la que obtuvo el índice “r” más cercano al 1, lo que significaría una correlación positiva perfecta.

6.6 Resultados SEM

Las micrografías SEM de los recubrimientos de fosfatizado de zinc se presentan de la Figura 29 a la 32 en distintas escalas, manteniendo el mismo orden en cada figura, así como los valores de las variables de pH, de tiempo de inmersión, y de temperatura utilizadas para generar los recubrimientos mostrados. En la Figura 29 se comparan las microestructuras de los cristales a una escala de X250. En esta figura se aprecian formas de aguja, flor, y losa, en los cristales depositados. En las muestras 2, 3, y 8, se encuentran solo cristales de aguja y en las muestras 1, 4, y 5 se observa una combinación de cristales de aguja y flor. El tamaño de los cristales se vio reducido notoriamente en las muestras 3 y 7, ambos recubrimientos se generaron a 60 °C y con un tiempo de 10 minutos, sin embargo, con un pH de 1 se obtuvieron cristales alargados con formas de aguja, y con un pH de 3 fueron cristales anchos con formas rectangulares de losa.

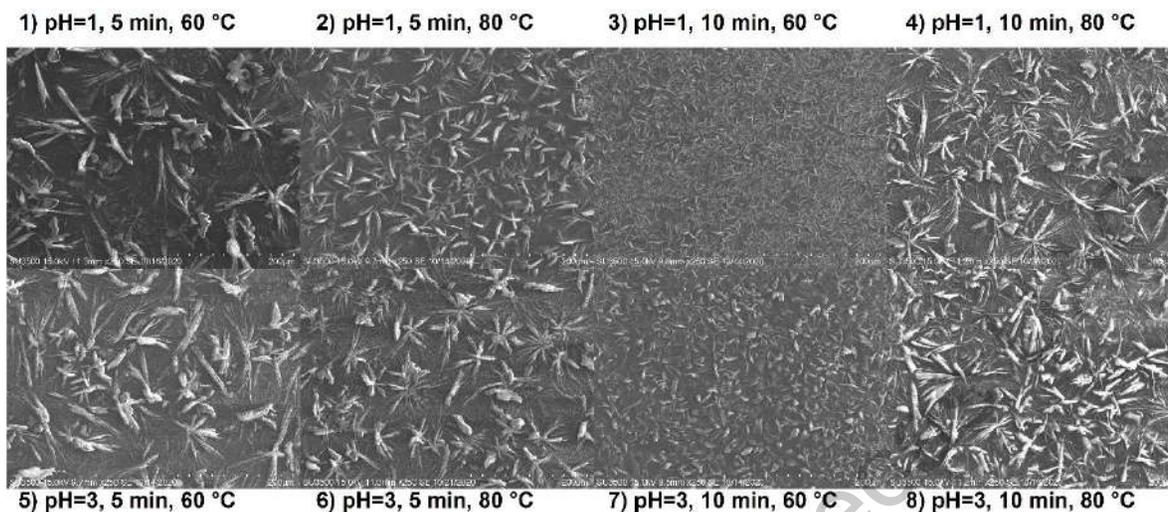


Figura 29. Micrografías SEM a X250 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.

En la Figura 30 se observan las microestructuras cristalinas a una escala de X500. Con esta escala se pueden observar de mejor manera las formas de los cristales de las muestras 3 y 7, siendo de aguja y de losa, respectivamente. En las muestras 4 y 6 se siguen notando cristales en forma de flor, mientras que en la muestra 8 se observa una combinación de cristales de aguja y flor; y en el resto de las muestras se componen por cristales de aguja. En esta figura se observa un mayor tamaño de cristales en las muestras 1, 5, 6, y 8.

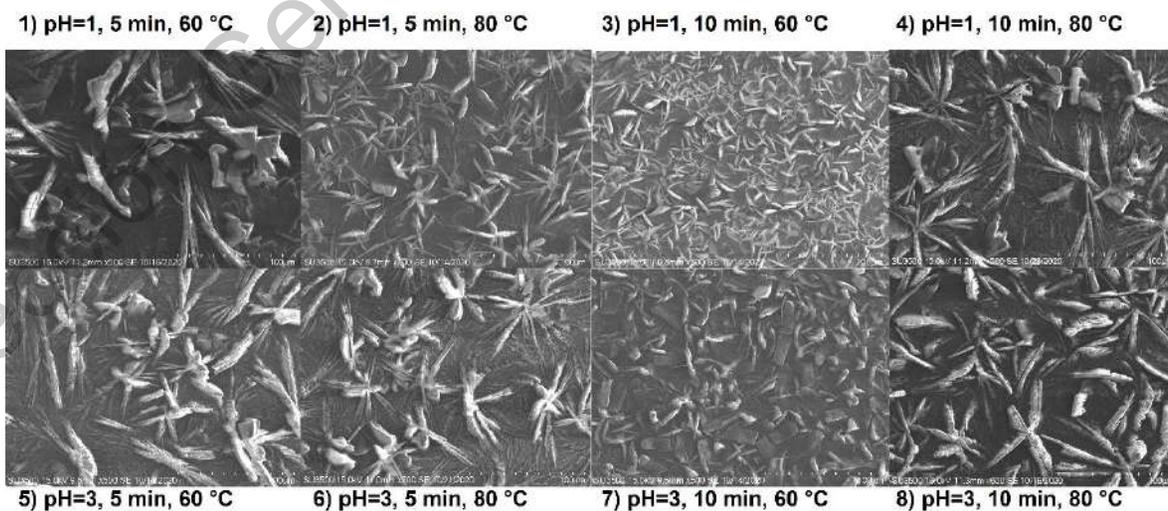


Figura 30. Micrografías SEM a X500 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.

En la Figura 31 se muestran las microestructuras a una escala de X1000. En la muestra 1 de esta figura se detalla la estructura de un cristal en forma de flor, en la cual se observa que se compone de un cristal central rodeado de otro cristal que sobresale y asemeja los pétalos de una flor (forma de rosa). Las muestras 5, 6, y 8 muestran formas florales, notando los cristales alargados que unidos le dan forma de flor (forma de margarita). En la muestra 4 se observan cristales amorfos de gran tamaño, mientras que en la muestra 7 se puede observar un cristal rectangular de forma de losa. En las muestras 2 y 3 se notan figuras de aguja, delgadas y alargadas.

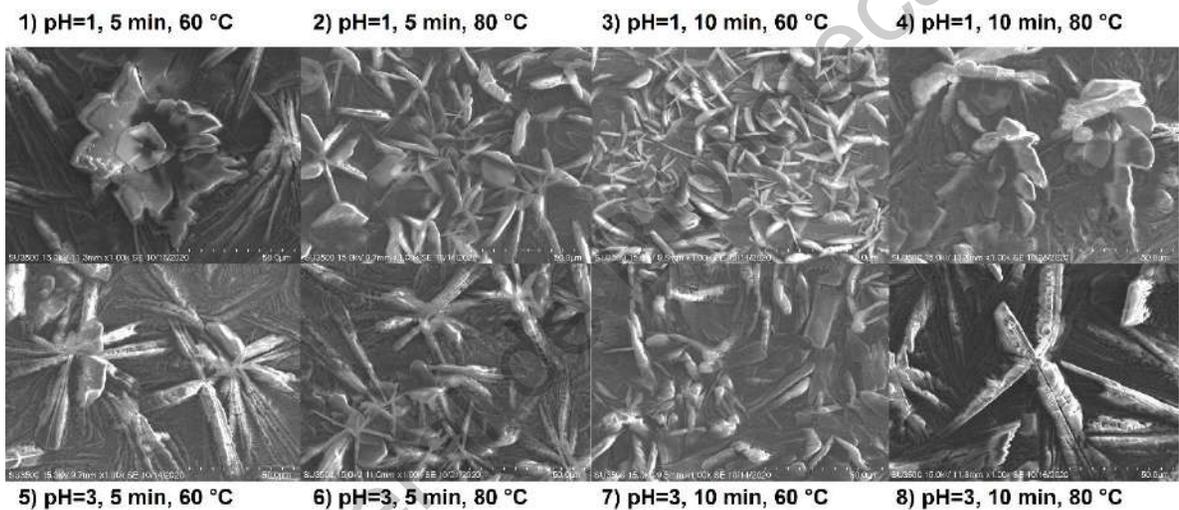


Figura 31. Micrografías SEM a X1000 de recubrimientos de fosfatado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.

La última escala presentada en las micrografías es de X2000, las cuales en la Figura 32 se muestran los recubrimientos en el mismo orden. Esta figura comparativa muestra de manera más detallada la forma de los cristales individuales que componen la microestructura de cada recubrimiento. En las muestras 1, 5, 6, y 8 se observan formas florales, teniendo la muestra 1 pétalos anchos y las muestras 5, 6, y 8 pétalos delgados. Las formas de aguja se presentaron en las muestras 2 y 3, siendo cristales muy delgados y largos. A pesar de que a escalas menores se notaron formas de cristales de aguja, flor y losa definidas, a una escala mayor a X1000 se observaron cristales amorfos en las muestras 4 y 7.

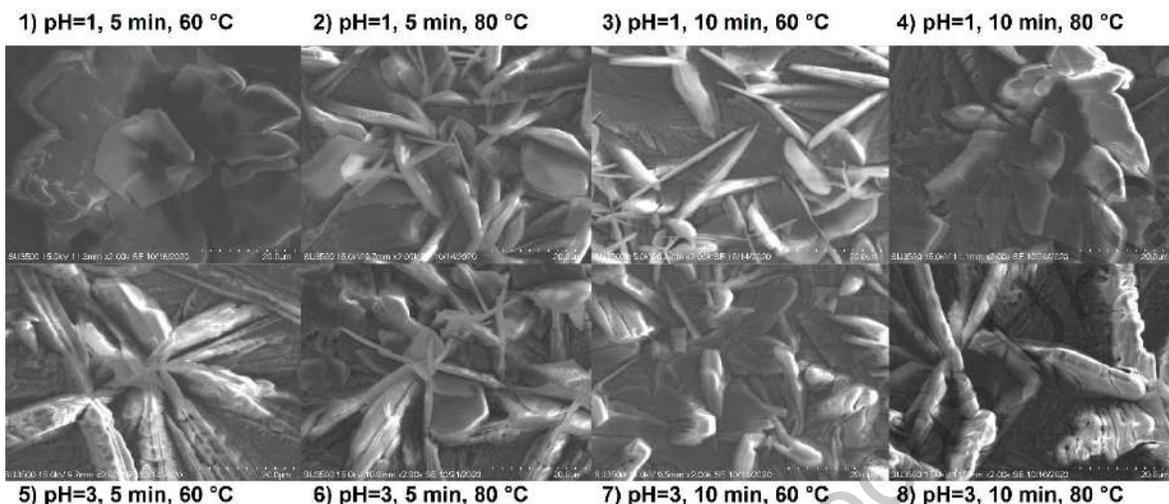


Figura 32. Micrografías SEM a X2000 de recubrimientos de fosfatizado de zinc obtenidos a con diferentes condiciones.

De acuerdo a las formas de cristales observadas en cada muestra y a las diferentes condiciones en sus variables de proceso, se encontró una mayor aparición de formas de aguja. La microestructura de tipo aguja es la más común en recubrimientos de fosfatizado de zinc y las figuras florales son más frecuentes cuando se utilizan valores de pH altos. Estos resultados coinciden con una investigación previa que relaciona los efectos de las variables de procesos de fosfatizado de zinc con la morfología del recubrimiento obtenida (C. Peña y A. Femat, 2020), artículo incluido como Anexo 7.

7. CONCLUSIONES

Después de realizar los diferentes análisis, estadísticamente podemos establecer que:

- El impacto de la variable del pH es significativo con respecto a la masa de recubrimiento depositada con un P-Value de 3.87E-06, a la resistencia a la corrosión con un P-Value de 0.0338, y al nivel de adherencia de los sustratos fosfatizados con un P-Value de 0.0143.

- El nivel de pH igual a 3 fue el que obtuvo el mejor desempeño en las propiedades analizadas, obteniendo en promedio 74.48 % más de masa de recubrimiento depositada, un 89.98 % en promedio de mayor resistencia a la corrosión, y un 27.14 % en promedio de mayor nivel de adherencia.
- De acuerdo con las gráficas de efectos principales y a los resultados de las pruebas realizadas, la combinación de variables de un pH de 3, una temperatura de 60°C, y un tiempo de inmersión de 10 minutos obtuvo, con respecto a los niveles contrarios, un 45.13 % mayor en la masa depositada, un 64.12 % mayor de protección a la corrosión, y un 15.44 % mayor en el nivel de adherencia.
- La variable del tiempo de inmersión sólo obtuvo un valor significativo de P-Value de 0.01862 con respecto a la masa depositada de los sustratos tipo “C”. A pesar de este único valor, esta variable y la de temperatura no fueron significativas con respecto a la masa de recubrimiento depositada, a la resistencia a la corrosión, y al nivel de adherencia de los sustratos fosfatizados.
- La microestructura de aguja observada en los recubrimientos fue la más abundante, seguida de la microestructura floral.

8. REFERENCIAS

Abdalla, K., R. Azmi, and A. Azizan. 2012. The Effect of pH on Zinc Phosphate Coating Morphology and its Corrosion Resistance on Mild Steel. *Adv. Mater. Res.* 626:569–574. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.626.569.

Abdalla, K., A. Rahmat, and A. Azizan. 2013a. Effect of copper (II) acetate pretreatment on zinc phosphate coating morphology and corrosion resistance. *J. Coatings Technol. Res.* 10:133–139. doi:10.1007/s11998-012-9423-9.

Abdalla, K., A. Rahmat, and A. Azizan. 2013b. The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel. 626:569–574. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.626.569.

Abdalla, K., A. Rahmat, and A. Azizan. 2014. Influence of activation treatment with nickel acetate on the zinc phosphate coating formation and corrosion resistance. *Mater. Corros.* 65:977–981. doi:10.1002/maco.201307009.

Alagumurthi, N., K. Palaniradja, and V. Soundararajan. 2006. Materials and Manufacturing Processes Optimization of Grinding Process Through Design of Experiment (DOE)—A Comparative Study Optimization of Grinding Process Through Design of Experiment (DOE)—A Comparative Study. *Mater. Manuf. Process.* 21:19–21. doi:10.1081/AMP-200060605. Available from: <http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=lmmp20%5Cnh> <http://dx.doi.org/10.1080/AMP-200060605>

Alibakhshi, E., E. Ghasemi, and M. Mahdavian. 2013. Optimization of potassium zinc phosphate anticorrosion pigment by Taguchi experimental design. *Prog. Org. Coatings.* 76:224–230. doi:10.1016/j.porgcoat.2012.09.009. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.09.009>

Amini, R., and A. A. Sarabi. 2011. The corrosion properties of phosphate coating on AZ31 magnesium alloy: The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an eco-friendly accelerating agent. *Appl. Surf. Sci.* 257:7134–7139.

doi:10.1016/j.apsusc.2011.03.072. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.072>

Amini, R., H. Vakili, and B. Ramezanzadeh. 2016. Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 58:542–551. doi:10.1016/j.jtice.2015.06.024.

Arthanareeswari, M., P. Kamaraj, M. Tamilselvi, and S. Devikala. 2018. A low temperature nano TiO₂ incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance. *Mater. Today Proc.* 5:9012–9025. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.349.

Arthanareeswari, M., T. S. N. Sankara Narayanan, P. Kamaraj, and M. Tamilselvi. 2010. Influence of galvanic coupling on the formation of zinc phosphate coating. *Indian J. Chem. Technol.* 17:167–175.

Asadi, V., I. Danaee, and H. Eskandari. 2015. The effect of immersion time and immersion temperature on the corrosion behavior of Zinc phosphate conversion coatings on carbon steel. *Mater. Res.* 18:706–713. doi:10.1590/1516-1439.343814.

B. Díaz, L. Freire, M. Mojó, X. R. N. 2015. Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties. *J. Electroanal. Chem.* 108–109:115–127. doi:10.1134/S207020511306021X. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.068>

Banczek, E. P., P. R. P. Rodrigues, and I. Costa. 2008. The effects of niobium and nickel on the corrosion resistance of the zinc phosphate layers. *Surf. Coatings Technol.* 202:2008–2014. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.08.039.

Banczek, E. P., P. R. P. Rodrigues, and I. Costa. 2009. Evaluation of porosity and discontinuities in zinc phosphate coating by means of voltametric anodic dissolution (VAD). *Surf. Coatings Technol.* 203:1213–1219.

doi:10.1016/j.surfcoat.2008.10.026. Available from:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.026>

Banczek, E. P., M. Terada, P. R. P. Rodrigues, and I. Costa. 2010. Study of an alternative phosphate sealer for replacement of hexavalent chromium. *Surf. Coatings Technol.* 205:2503–2510. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.09.053.

Box, G. E. P., J. S. Hunter, and W. G. Hunter. 2005. *Statistics for Experimenters.* 623.

Boyer, Q., M. R. Ortega Vega, C. de Fraga Malfatti, S. Duluard, and F. Ansart. 2018. Correlation between morphology and electrochemical behavior of chromium-free conversion coatings for aluminum alloys corrosion protection. *Surf. Coatings Technol.* 351:115–127. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.07.068. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.07.068>

Bubert, H., H. Pulm, and H. Puderbach. 1987. Investigations on hopeite- and phosphophyllite-containing phosphate coatings on steel. *Mikrochim. Acta.* 91:355–364. doi:10.1007/BF01199511.

Carlos, P., and F. Aurora. 2020. CRISTALOGRAFÍA DE FOSFATO DE ZINC CRISTALOGRAFÍA DE FOSFATO DE ZINC. *Acad. Journals.* 12:687–692.

Chantorn, R., T. Siripongsakul, T. Nilsonthi, S. Chaikan, and M. Amnuaysophon. 2018. Phosphating of Mn modified Zn for low alloy steels SA335P22. *Mater. Today Proc.* 5:9635–9641. doi:10.1016/j.matpr.2017.10.151.

Deacero, G. 2020. El efecto de la corrosión en la economía mexicana. 1–11.

Dinakaran, R., S. Karthikeyan, K. Raja, and P. A. Jeeva. 2018. Improvement in Corrosion Resistance of Mild Steel Using Phosphate Conversion Coatings on Electro-Deposited Alkaline Zinc. *Mater. Today Proc.* 5:13111–13118. doi:10.1016/j.matpr.2018.02.300. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.300>

Fang, F., Jing hua Jiang, S. Y. Tan, A. bin Ma, and Jian qing Jiang. 2010. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate. *Surf. Coatings Technol.* 204:2381–2385. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.01.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.01.005>

Farias, M. C. M., C. A. L. Santos, Z. Panossian, and A. Sinatora. 2009. Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear.* 266:873–877. doi:10.1016/j.wear.2008.10.002.

Fouladi, M., and A. Amadeh. 2013. Comparative study between novel magnesium phosphate and traditional zinc phosphate coatings. *Mater. Lett.* 98:1–4. doi:10.1016/j.matlet.2013.01.061.

Fouladi, M., and A. Amadeh. 2013. Comparative study between novel magnesium phosphate and traditional zinc phosphate coatings. 98:1–4.

Galvan-Reyes, C., J. C. Fuentes-Aceituno, and A. Salinas-Rodríguez. 2016. The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1 : The individual effect of NaOH and NH₄ OH. *Surf. Coatings Technol.* 291:179–188. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.02.012.

Golabadi, M, M. Aliofkhazraei, M. Toorani, and A. S. Rouhaghdam. 2017. Journal of Industrial and Engineering Chemistry Corrosion and cathodic disbondment resistance of epoxy coating on zinc phosphate conversion coating containing Ni²⁺ and Co²⁺. *J. Ind. Eng. Chem.* 47:154–168. doi:10.1016/j.jiec.2016.11.027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.11.027>

Golabadi, M., M. Aliofkhazraei, M. Toorani, and A. Sabour Rouhaghdam. 2017. Corrosion and cathodic disbondment resistance of epoxy coating on zinc phosphate conversion coating containing Ni²⁺ and Co²⁺. *J. Ind. Eng. Chem.* 47:154–168. doi:10.1016/j.jiec.2016.11.027.

International Organization for Standardization. 2013. ISO 2409:2013(E) Paints and varnishes — Cross-cut test. Int. Stand. ISO 2409. 2006.

J. F. Ying, B. J. F. 1995. Optimization of zinc phosphate coating on 7075-T6 aluminum alloy. *Prog. Surf. Sci.* 14:1461–1463. doi:10.1007/BF00462214.

Jegannathan, S., T. K. Arumugam, T. S. N. S. Narayanan, and K. Ravichandran. 2009. Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic. *Prog. Org. Coatings.* 65:229–236. doi:10.1016/j.porgcoat.2008.11.009.

Jegannathan, S., T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, and S. Rajeswari. 2006. Formation of zinc phosphate coating by anodic electrochemical treatment. *Surf. Coatings Technol.* 200:6014–6021. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.09.017.

Kavitha, C., T. S. N. Sankara Narayanan, K. Ravichandran, and M. H. Lee. 2014. Deposition of zinc-zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment. *Surf. Coatings Technol.* 258:539–548. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.08.040.

Kellner, F. J. J., K. Schütze, C. Kreuz, and S. Virtanen. 2009. Electrochemical and surface analytical study of the corrosion behavior of mild steel with cathodically produced zinc phosphate coating. *Surf. Interface Anal.* 41:911–917. doi:10.1002/sia.3118.

Khanmohammadi, M., F. Mizani, M. Barzegar Khaleghi, and A. Bagheri Garmarudi. 2013. Optimized synthesis of polyaniline-TiO₂ composites for corrosion protection of carbon steel using design of experiment (DOE). *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 49:662–668. doi:10.1134/S207020511306021X.

Kircher, T. A., B. G. McMordie, and K. Richards. 1998. Use of experimental designs to evaluate formation of aluminide and platinum aluminide coatings. *Surf. Coatings Technol.* 108–109:24–29. doi:10.1016/S0257-8972(98)00664-1.

Kok, W. H., X. Sun, L. Shi, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, and T. Foster. 2001. Formation of zinc phosphate coatings on AA6061 aluminum alloy. *J. Mater. Sci.* 36:3941–3946. doi:10.1023/A:1017970205276.

Kouisni, L., M. Azzi, M. Zertoubi, F. Dalard, and S. Maximovitch. 2004. Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1: Study of the formation and the growth of zinc phosphate films. *Surf. Coatings Technol.* 185:58–67. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.10.061.

Kumar, A., S. K. Bhola, and J. D. Majumdar. 2012. Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel. *Surf. Coatings Technol.* 206:3693–3699. doi:10.1016/j.surfcoat.2012.02.052.

Lazzarotto, L., C. Maréchal, L. Dubar, A. Dubois, and J. Oudin. 1999. The effects of processing bath parameters on the quality and performance of zinc phosphate stearate coatings. *Surf. Coatings Technol.* 122:94–100. doi:10.1016/S0257-8972(99)00307-2.

Li, G. Y., J. S. Lian, L. Y. Niu, and Z. H. Jiang. 2006a. Influence of pH of phosphating bath on the zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. *Adv. Eng. Mater.* 8:123–127. doi:10.1002/adem.200500095.

Li, G. Y., J. S. Lian, L. Y. Niu, Z. H. Jiang, and Q. Jiang. 2006b. Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.* 201:1814–1820. doi:10.1016/j.surfcoat.2006.03.006.

Li, Q., H. Lu, J. Cui, M. An, and D. Y. Li. 2017. Improve the performance of Cr-free passivation film through nanoelectrodeposition for replacement of toxic Cr6 +passivation in electrogalvanizing process. *Surf. Coatings Technol.* 324:146–152. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.05.081.

Li, Q., S. Xu, J. Hu, S. Zhang, X. Zhong, and X. Yang. 2010. The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with

ethanolamine on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim. Acta.* 55:887–894. doi:10.1016/j.electacta.2009.06.048.

Li, X., D. Zhang, Z. Liu, Z. Li, C. Du, and C. Dong. 2015. Share corrosion data. *Nature.* 527:441–442. doi:10.1038/527441a.

Lian, J. S., G. Y. Li, L. Y. Niu, C. D. Gu, Z. H. Jiang, and Q. Jiang. 2006. Electroless Ni-P deposition plus zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.* 200:5956–5962. doi:10.1016/j.surfcoat.2005.09.007.

Lin, B. L., J. T. Lu, and G. Kong. 2008. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel. *Corros. Sci.* 50:962–967. doi:10.1016/j.corsci.2007.12.002.

Liu, B., X. Zhang, G. Y. Xiao, and Y. P. Lu. 2015. Phosphate chemical conversion coatings on metallic substrates for biomedical application: A review. *Mater. Sci. Eng. C.* 47:97–104. doi:10.1016/j.msec.2014.11.038. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2014.11.038>

Matin, E., M. M. Attar, and B. Ramezanzadeh. 2015. Evaluation of the anticorrosion and adhesion properties of an epoxy/polyamide coating applied on the steel surface treated by an ambient temperature zinc phosphate coating containing Ni²⁺ cations. *Corrosion.* 71:4–13. doi:10.5006/1344.

Maurya, R., A. R. Siddiqui, and K. Balani. 2018. An environment-friendly phosphate chemical conversion coating on novel Mg-9Li-7Al-1Sn and Mg-9Li-5Al-3Sn-1Zn alloys with remarkable corrosion protection. *Appl. Surf. Sci.* 443:429–440. doi:10.1016/j.apsusc.2018.02.254. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.254>

Niu, L. Y., Z. H. Jiang, G. Y. Li, C. D. Gu, and J. S. Lian. 2006. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. *Surf. Coatings Technol.* 200:3021–3026. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.119.

Niu, L Y, Z. H. Jiang, G. Y. Li, C. D. Gu, and J. S. Lian. 2006. A study and application of zinc phosphate coating on AZ91D magnesium alloy. 200:3021–3026. doi:10.1016/j.surfcoat.2004.10.119.

Olakanmi, E. O. 2016. Optimization of the Quality Characteristics of Laser-Assisted Cold-Sprayed (LACS) Aluminum Coatings with Taguchi Design of Experiments (DOE). Mater. Manuf. Process. 31:1490–1499. doi:10.1080/10426914.2014.984306.

Onofre-Bustamante, E., A. Olvera, A. Barba, F. J. Rodríguez, M. Carboneras, M. Álvarez, M. C. García-Alonso, and M. L. Escudero. 2010. Optimización del tratamiento de fosfatado como método de protección frente a la corrosión. Rev. Metal. 46:360–369. doi:10.3989/revmetalm.0959. Available from: <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/view/991/1002>

Phuong, N. Van, K. Lee, D. Chang, M. Kim, S. Lee, and S. Moon. 2013a. Zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloys: A review. Met. Mater. Int. 19:273–281. doi:10.1007/s12540-013-2023-0.

Phuong, N. Van, K. H. Lee, D. Chang, and S. Moon. 2013b. Effects of Zn²⁺ concentration and pH on the zinc phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy. Corros. Sci. 74:314–322. doi:10.1016/j.corosci.2013.05.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corosci.2013.05.005>

Van Phuong, N., and S. Moon. 2014. Comparative corrosion study of zinc phosphate and magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 Mg alloy. Mater. Lett. 122:341–344. doi:10.1016/j.matlet.2014.02.065.

Van Phuong, N., S. Moon, D. Chang, and K. H. Lee. 2013. Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91. Appl. Surf. Sci. 264:70–78. doi:10.1016/j.apsusc.2012.09.119. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.119>

Pokorny, P., P. Szelag, M. Novak, L. Mastny, and V. Brozek. 2015. Thermal stability of phosphate coatings on steel. *Metalurgija*. 54:489–492.

Rey-García, F., F. M. Costa, A. J. S. Fernandes, F. J. Oliveira, L. Rino, and C. Bao-Varela. 2018. Grey scale promoted through laser ablation onto phosphate coated zinc commercial plates. *Opt. Lasers Eng.* 108:78–86. doi:10.1016/j.optlaseng.2018.04.018.

Rezaee, N., M. M. Attar, and B. Ramezanzadeh. 2013. Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn²⁺ on mild steel. *Surf. Coatings Technol.* 236:361–367. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.10.014.

Saha, R., R. Nandi, and B. Saha. 2011. Sources and toxicity of hexavalent chromium. *J. Coord. Chem.* 64:1782–1806. doi:10.1080/00958972.2011.583646.

Sánchez Lasheras, F., J. A. Vilán Vilán, P. J. García Nieto, and J. J. del Coz Díaz. 2010. The use of design of experiments to improve a neural network model in order to predict the thickness of the chromium layer in a hard chromium plating process. *Math. Comput. Model.* 52:1169–1176. doi:10.1016/j.mcm.2010.03.007. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mcm.2010.03.007>

Sandu, A. V., C. Coddet, and C. Bejinariu. 2012. A comparative study on surface structure of thin zinc phosphates layers obtained using different deposition procedures on steel. *Rev. Chim.* 63:401–406.

Shaw, B. A., & Kelly, R. G. 2006. What is Corrosion? *Interface-Electrochemical Soc.* 15:24–27. doi:10.1179/000705978798276131.

Simescu, F., and H. Idrissi. 2008. Effect of zinc phosphate chemical conversion coating on corrosion behaviour of mild steel in alkaline medium: Protection of rebars in reinforced concrete. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 9. doi:10.1088/1468-6996/9/4/045009.

Simescu, F., and H. Idrissi. 2009. Corrosion behaviour in alkaline medium of zinc phosphate coated steel obtained by cathodic electrochemical treatment. *Corros. Sci.* 51:833–840. doi:10.1016/j.corsci.2009.01.010. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.01.010>

Sinha, P. K., and R. Feser. 2002. Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method. *Surf. Coatings Technol.* 161:158–168. doi:10.1016/S0257-8972(02)00521-2.

Su, Y., K. Wang, J. Gao, Y. Yang, Y. X. Qin, Y. Zheng, and D. Zhu. 2019. Enhanced cytocompatibility and antibacterial property of zinc phosphate coating on biodegradable zinc materials. *Acta Biomater.* 98:174–185. doi:10.1016/j.actbio.2019.03.055. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.03.055>

Sun, X., D. Susac, R. Li, K. C. Wong, T. Foster, and K. A. R. Mitchell. 2002. Some observations for effects of copper on zinc phosphate conversion coatings on aluminum surfaces. *Surf. Coatings Technol.* 155:46–50. doi:10.1016/S0257-8972(02)00027-0.

Susac, D., X. Sun, R. Y. Li, K. C. Wong, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell, and R. Champaneria. 2004. Microstructural effects on the initiation of zinc phosphate coatings on 2024-T3 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.* 239:45–59. doi:10.1016/j.apsusc.2004.04.038.

Tamilselvi, M., P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, and S. Devikala. 2015a. Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel. *Appl. Surf. Sci.* 327:218–225. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.081. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.081>

Tamilselvi, M., P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, J. Arockiaselvi, and T. Pushpamalini. 2018. Effect of nano ZrO₂ on nano zinc phosphating of mild steel. *Mater. Today Proc.* 5:8880–8888. doi:10.1016/j.matpr.2017.12.321.

Tamilselvi, M., P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, and J. A. Selvi. 2015b. Development of nano SiO₂ incorporated nano zinc phosphate coatings on mild steel. *Appl. Surf. Sci.* 332:12–21. doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.177. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.177>

Valanezhad, A., K. Tsuru, M. Maruta, G. Kawachi, S. Matsuya, and K. Ishikawa. 2010. Zinc phosphate coating on 316L-type stainless steel using hydrothermal treatment. *Surf. Coatings Technol.* 205:2538–2541. doi:10.1016/j.surfcoat.2010.09.050. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.09.050>

Wang, J., Y. Chao, Q. Wan, Z. Zhu, and H. Yu. 2009. Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition. *Acta Biomater.* 5:1798–1807. doi:10.1016/j.actbio.2009.01.005. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.01.005>

Weissman, S. A., and N. G. Anderson. 2015. Design of Experiments (DoE) and Process Optimization. A Review of Recent Publications. *Org. Process Res. Dev.* 19:1605–1633. doi:10.1021/op500169m.

Xie, Y., M. Chen, D. Xie, L. Zhong, and X. Zhang. 2017. A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide. *Corros. Sci.* 128:1–8. doi:10.1016/j.corsci.2017.08.033.

Yaghoubinezhad, Y., and A. Afshar. 2015. Experimental design for optimizing the corrosion resistance of pulse reverse electrodeposited graphene oxide thin film. *J. Solid State Electrochem.* 19:1367–1380. doi:10.1007/s10008-015-2754-6.

Zhang, S. lin, H. hui Chen, X. lin Zhang, and M. ming Zhang. 2008. The growth of zinc phosphate coatings on 6061-Al alloy. *Surf. Coatings Technol.* 202:1674–1680. doi:10.1016/j.surfcoat.2007.07.037.

Zhang, X., G. yong Xiao, C. cong Jiang, B. Liu, N. bo Li, R. fu Zhu, and Y. peng Lu.

2015. Influence of process parameters on microstructure and corrosion properties of hopeite coating on stainless steel. *Corros. Sci.* 94:428–437. doi:10.1016/j.corsci.2015.02.021. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.021>

Zhang, X., G. yong Xiao, Y. Jiao, X. chuan Zhao, and Y. peng Lu. 2014. Facile preparation of hopeite coating on stainless steel by chemical conversion method. *Surf. Coatings Technol.* 240:361–364. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.12.054.

Zhao, X. C., G. Y. Xiao, X. Zhang, H. Y. Wang, and Y. P. Lu. 2014. Ultrasonic induced rapid formation and crystal refinement of chemical converted hopeite coating on titanium. *J. Phys. Chem. C.* 118:1910–1918. doi:10.1021/jp408444j.

Zhou, X., H. Bai, H. Ma, H. Li, W. Yuan, H. Du, P. Zhang, and H. Xin. 2015. Synthesis of zinc phosphate and zinc ammonium phosphate nanostructures with different morphologies through pH control. *Mater. Charact.* 108:22–28. doi:10.1016/j.matchar.2015.08.012.

9. ANEXOS

9.1 Anexo 1. Especificación de sustrato SAE J403 1018



Productos Laminados en Frío en Rollo

Aceros al Carbono sin Recocer (Full Hard)

Composición química

Especificación	Composición química (% máximo)			
	C	Mn	P	S
JIS G 3141 SPCC	0.15	0.60	0.040	0.050
SAE J403 1006	0.08	0.45	0.030	0.050
SAE J403 1008	0.10	0.50	0.030	0.050
SAE J403 1010	0.08 - 0.13	0.30 - 0.60	0.030	0.050
SAE J403 1012	0.10 - 0.15	0.30 - 0.60	0.030	0.050
SAE J403 1018	0.15 - 0.20	0.60 - 0.90	0.030	0.050
SAE J403 1035	0.32 - 0.38	0.60 - 0.90	0.030	0.050
SAE J403 1527	0.22 - 0.29	1.20 - 1.50	0.030	0.050

Nota: En aceros para galvanizado, el contenido de Silicio será negociado con el cliente previa factibilidad.



(Rangos por Espesor / Ancho)

Lámina Cruda para Calidad Comercial y Troquelado Medio. - Ancho mínimo = 28"			
Anchos máximos	Rango o espesor		
	Pulgadas	Milímetros	Milímetros
39.5	1003.3	0.0093 - 0.1046	0.236 - 2.657
43	1092.2	0.0125 - 0.1046	0.318 - 2.657
46	1168.4	0.0130 - 0.1046	0.330 - 2.657
49	1244.6	0.0140 - 0.1046	0.356 - 2.657
51.5	1308.1	0.0150 - 0.1046	0.381 - 2.657
52	1320.8	0.0150 - 0.0988	0.381 - 1.519
55	1397	0.0170 - 0.0988	0.432 - 1.519
58	1473.2	0.0210 - 0.0988	0.533 - 1.519
60	1524	0.0220 - 0.0988	0.568 - 1.519

Nota: Para Lámina "Cruda" en espesores de 0.0077" a 0.0092" se requiere solicitar factibilidad de producción

Lámina Cruda para Calidad "Full Hard - Full Hard". - Ancho mínimo = 40"			
Anchos máximos	Rango o espesor		
	Pulgadas	Milímetros	Milímetros
41	1041.4	0.0125-0.022	0.318-0.559
42	1066.8	0.0130-0.022	0.330-0.559
43	1092.2	0.0140-0.022	0.365-0.559
44	1117.6	0.0145-0.022	0.368-0.559
45	1143.0	0.0150-0.022	0.381-0.559
46	1168.4	0.0156-0.022	0.396-0.559
47	1193.8	0.0160-0.022	0.406-0.559
48	1219.2	0.0166-0.022	0.422-0.559
49	1244.6	0.0170-0.022	0.432-0.559



Lámina Cruda			
Calidad	Rango de Ancho	Espesor mínimo	Espesor máximo
Grado 50 (D)	36"-50"	0.0299"	0.0598"

9.2 Anexo 2. Nota de compra de sustrato SAE J403 1018



FERRETERIA Y ACEROS DE QUERETARO S.A DE C.V.

RFC: FAQ-920222-LCA

Domicilio fiscal y lugar de expedición:
 CARRETERA CAMPO MILITAR No.4
 COL. SAN ANTONIO DE LA PUNTA
 CP. 76135 QUERETARO, QRO.
 TELS. (442) 2157507, 2157508,
 2157509, 2157510 FAX. 2151174

CFDI
 Serie: B
 Folio: 269881
 Fecha: 2019-11-07T17:30:09
 Forma de pago: (01)Efectivo

Facturado a: 11 R.F.C. XAXX01010000

Domicilio:
 No. Col. CP. 76235
 Tel.

Metodo de pago (PFD) Pago en parcialidades o dif.
Uso de CFDI: (003)Gastos en general
Elaboró: 30
Vendedor: 30

Cantidad	Unidad	Clave	Descripción	% Desc	PIU	Importe
9.00	KG	11-3624	LAM. NEGRA R.F [3X 6]CAL24 (9) J403-1018	0.00	19.01	171.09
Subtotal						171.09
Descuento						0.00
I.V.A.						27.37
Total						198.46

IMPORTEANTE

- Revise que sus datos fiscales sean correctos. No se harán refacturaciones posteriores.
- Toda devolución causara un cargo del 10% del importe facturado.
- Con cargo mínimo \$100.00 (Cien Pesos 00/100 M.N. Entregando al cliente, la mercancía, en nuestro almacén en un plazo máximo de 3 días. Solo se recibe mercancías en perfecto estado.
- Revisar la mercancía al momento de recibirla. No se aceptarán reclamaciones posteriores.
- Los pesos marcados en nuestra factura se rigen por nuestra balanza.
- Este documento es valido con sello y/o firma de quienes emiten y/o quienes reciben.
- Cheques devueltos por causas imputables al librador, causaran un cargo del 20% de pena legal en terminos del artículo 152 de la ley general de títulos y operaciones de crédito.
- La tenencia de este documento no acredita su pago.

CIENTO NOVENTA Y OCHO PESOS 46/100 M.N.

Fecha y hora de certificación: 2019-11-07T17:30:21

Folio fiscal: F410C8BD-4165-984A-B61D-258A91AFD354

Sello digital del CFDI:
 InP3rBXRJgRAA/HnRjcaYloRST+YVvDYwKVHsvO4jFRGCLCwQmmRoxSg2SEI2ACDTowgut1VWw/srxo3vBkQMyp5ca
 XdyfRl8VnJdEEfVwKndf9f4vQiem511IdKWVW5dAZrPGD6KIC0B9aKDHPhGQPzP83BRogpB9p3z+UksuOnDCEPaqd
 4IbzVreQ+VCl005oRQ5hDccWYRPD9wxbV8T3nDhuuRQzZncX8aIh9qK0nKwYgHUV7mRZm555SR3NY9nHGMjD43NgLc7HHtcubIQ00Z7ELC5x4yF6w19kt40XnMhTVA==

Número de serie del Certificado de Sello Digital: 60001000000404250967

Número de serie del Certificado de Sello Digital del SAT: 00001000000401041203

Cadena original del complemento de certificación digital del SAT:
 [1] 1JF410C8BD-4165-984A-B61D-258A91AFD354/2019-11-07T17:30:21[SCD110105654]
 InP3rBXRJgRAA/HnRjcaYloRST+YVvDYwKVHsvO4jFRGCLCwQmmRoxSg2SEI2ACDTowgut1VWw/srxo3vBkQMyp5ca
 Sello digital del SAT: Jiem511IdKWVW5dAZrPGD6KIC0B9aKDHPhGQPzP83BRogpB9p3z+UksuOnDCEPaqd
 u7LP/8m3Gd501gs7Xh1Ph58tvefFsthdLwN8TOMv41HEzXkqbdvqQ0IP+ghu1KIGH5R49cQmzHlMfYd1f5nBkY
 7V50p6UuHRTjgR9nZ5UdA1+GNJ7F0lmsU08NACpKvMP7DccF05dH6QUFaEa3zCvkkXCD0EHJd2CX1e98UKLUF5W099g
 H04VxSP7Pz5w7EDMEgUCkS8WMejLDNfne4YxvDvrvPdvkZ4CKuYgcp0DY7TKPqvveBC0krGD5S8KA6nANQG9Y7ZKA6aYqNbuURARarkBjPpzyzRZacCVmYZJCAh1g89yZv5w==





PAGARE No. B 269881 lugar de expedición: Querétaro, Qro. Fecha: 07/11/2019. Bueno por: 198.46

Debemos y pagaremos incondicionalmente y sin pretexto este pagare en el lugar y fechas citadas donde eija el tenedor el día de su vencimiento, a la orden de:
FERRETERIA Y ACEROS DE QUERETARO S.A. DE C.V. La cantidad de: **CIENTO NOVENTA Y OCHO PESOS 46/100 M.N.**

valor recibido a mi muestra entera satisfacción. Este pagare es unico y esta sujeto a la condicion de que de no pagarse a su vencimiento sera exigible de acuerdo al artículo 79 de la Ley General de Títulos y Operaciones de Crédito y causara intereses moratorios del 5% por cada mes o fraccion pagadero juntamente con el principal. Dichos intereses se causaran sobre el capital insoluto conforme a lo dispuesto por el artículo 152 inciso I, II, III y IV de la Ley General de Títulos y Operaciones de Crédito.

FIRMA DEL AVAL

FIRMA DEL DEUDOR

Agradecemos expedir cheque a nombre de:
 FERRETERIA Y ACEROS DE QUERETARO S.A. DE C.V.
 EFECTOS FISCALES AL PAGO PAGO EN UNA SOLA EXHIBICION

* FABRICANTES DE LAMINA GALVANIZADA LISA Y ACANALADA * LOSACERO * DISTRIBUIDOR DE PERFILES TUBULARES *
 * ESTRUCTURALES * LAMINA NEGRA * PLACA * VIGUETA Y PLACA CORTADA A LA MEDIDA *

ORIGINAL

9.3 Anexo 3. Ficha técnica de la solución de fosfatizado de zinc



DE MEXICO®

“EXPERIENCIA AL SERVICIO DE LA INDUSTRIA”

FOSF-5012 B

FOSFATO DE ZINC INMERSIÓN

DESCRIPCIÓN

FOSF-5012 B, es un líquido claro de viscosidad media mezcla de productos fosfatizantes como ácido fosfórico, óxido de zinc, nitritos de sodio, y aceleradores de base ácida. Este producto es totalmente soluble en agua y además proporciona un grano uniforme de gran adherencia. Brinda protección al material y el baño es de fácil control siendo de una duración prolongada.

USOS

Se usa para depósitos en capas de fosfatizado de zinc dejando un grano uniforme que sirve como anclaje de pintura o retención de aceites de lubricación en materiales ferrosos tales como lamina negra, fierro o acero y en no ferrosos como aluminio.

Se usa para la protección contra la corrosión como acabado, siendo económico ya que la solución dura mucho con simples adiciones evitando costosos cambios totales.

APLICACIÓN

Las piezas por tratar deben de estar previamente limpias libres de cualquier impureza u óxido. Este producto se aplica por inmersión en tanque caliente a una concentración del 7% en volumen de agua con temperatura de 60 a 80 °C y un tiempo de contacto de 5 a 10 minutos, seguido de un enjuague y secado.

PRECAUCIONES

Mantenga el envase cerrado y en lugar seguro y seco. Evite el contacto con ojos, piel y ropa.

En caso de contacto lave de inmediato con agua abundante a presión.

Use el equipo de seguridad adecuado, siga las normas de seguridad establecidas.



www.mcndemexico.com

www.gruposterk.com

OCOYOACAC MZ.10 B LT.12 SOLIDARIDAD 3ª SECCION TULTITLAN, EDO. DEMEX. TEL. 5867-0286 / 5867-0287

9.4 Anexo 4. Resultados de masa de recubrimiento

combinación	Tipo de sustrato	T (°C)	pH	t (min)	Masa de recubrimiento	Unidad
1	A	60	1	5	1.650635800	gr/m ²
2	A	80	1	5	2.104051190	gr/m ²
3	A	60	1	10	1.941025432	gr/m ²
4	A	80	1	10	1.757621454	gr/m ²
5	A	60	3	5	6.571975872	gr/m ²
6	A	80	3	5	6.138938702	gr/m ²
7	A	60	3	10	4.345655364	gr/m ²
8	A	80	3	10	4.340560809	gr/m ²
1	B	60	1	5	1.627906977	gr/m ²
2	B	80	1	5	0.717054264	gr/m ²
3	B	60	1	10	1.298449612	gr/m ²
4	B	80	1	10	2.189922481	gr/m ²
5	B	60	3	5	5.562015504	gr/m ²
6	B	80	3	5	2.771317829	gr/m ²
7	B	60	3	10	4.379844961	gr/m ²
8	B	80	3	10	4.418604651	gr/m ²
1	C	60	1	5	10.77586207	gr/m ²
2	C	80	1	5	8.189655172	gr/m ²
3	C	60	1	10	7.327586207	gr/m ²
4	C	80	1	10	5.172413793	gr/m ²
5	C	60	3	5	12.93103448	gr/m ²
6	C	80	3	5	12.50000000	gr/m ²
7	C	60	3	10	11.63793103	gr/m ²
8	C	80	3	10	10.77586207	gr/m ²

9.5 Anexo 5. Resultados de adherencia

combinación	Tipo de sustrato	T (°C)	pH	t (min)	Adherencia
1	B	60	1	5	3.25
2	B	80	1	5	2.75
3	B	60	1	10	3.00
4	B	80	1	10	3.75
5	B	60	3	5	4.50
6	B	80	3	5	3.75
7	B	60	3	10	4.75
8	B	80	3	10	4.50

9.6 Anexo 6. Resultados de velocidad de corrosión

combinación	T (°C)	pH	t (min)	Replica 1	Replica 2	Replica 3	Prom Vel. de Corr.
1	60	1	5	0.011976	0.01201	0.012015	0.012000
2	80	1	5	0.02699	0.027001	0.027003	0.027000
3	60	1	10	0.013904	0.0141	0.014	0.014000
4	80	1	10	0.0078	0.00791	0.007987	0.007899
5	60	3	5	0.00075	0.00081	0.00084	0.000800
6	80	3	5	0.00289	0.002965	0.002905	0.002920
7	60	3	10	0.00112	0.00119	0.0012	0.001170
8	80	3	10	0.001191	0.001237	0.001203	0.001210

9.7 Anexo 7. Artículo de formas de estructura cristalográfica de fosfatizados de zinc.

CLASIFICACIÓN DE FORMAS DE ESTRUCTURA CRISTALOGRAFICA DE FOSFATO DE ZINC

Ing. Carlos David Peña Olguin¹ y Dra. Aurora Femat Díaz²,

Resumen— Para caracterizar y evaluar algunos recubrimientos anticorrosivos puede ser un aspecto relevante considerar la forma que toma su microestructura. En este trabajo, se revisaron aproximadamente 60 investigaciones de un periodo de 32 años y se categorizó la microestructura de alrededor de 200 micrografías. Las imágenes utilizadas fueron de S.E.M. (Scanning Electronic Microscopy por sus siglas en inglés). Todas ellas de recubrimientos de fosfato de zinc. Las micrografías se agruparon de acuerdo al arreglo de los cristales. Se consideraron cinco tipos de forma, “aguja”, “placa”, “cúbica”, “floral”, y “losa”. Se tomó como base la descripción establecida en la literatura, las características del baño de fosfato y las formas geométricas y sus diferencias. Los resultados muestran que la microestructura tipo “aguja” es la más común, que las microestructuras tipo “aguja” y “cúbica” se componen principalmente de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), y las tipo “placa” y “floral” se componen, en su mayoría, de hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

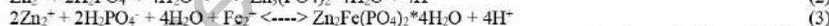
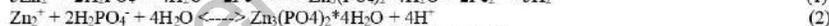
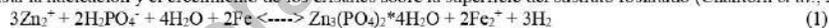
Palabras clave—Microestructura, fosfato de zinc, hopeíta, fosfofilita, corrosión.

Introducción

Los cristales son estructuras sólidas formadas en un medio sobresaturado. La formación de una estructura cristalina consta de dos etapas, la nucleación y el crecimiento de cristales (Li *et al.*, 2006). La nucleación es la formación de cuerpos sólidos microscópicos a los que se les llama cristales. Estos se generan como consecuencia de una sobresaturación de los elementos que interactúan en un medio (Kok *et al.*, 2001). Su crecimiento ocurre mientras están en contacto con un medio sobresaturado (Kumar *et al.*, 2012). Este fenómeno se emplea en algunos procesos anticorrosivos para generar recubrimientos como el fosfato de zinc.

Los recubrimientos de fosfato de zinc son muy utilizados en la industria porque tienen una secuencia de procesamiento sencilla y una baja tasa costo-efectividad (Galvan-Reyes *et al.*, 2016). Su proceso consiste en generar una capa cristalina sobre un material metálico, para mejorar las propiedades anticorrosivas, de adherencia y de lubricación (Tamilselvi *et al.*, 2018). En este proceso se pueden encontrar diferentes morfologías en la microestructura. Estas están relacionadas con los parámetros y los componentes del baño de fosfato.

El mecanismo de reacción química del proceso de fosfato de zinc se puede representar a través de las ecuaciones (1-3). Este se basa en la producción de hopeíta ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) y fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), quienes componen la capa final del sustrato (Rezaee *et al.*, 2013). Las reacciones 2 y 3 progresan continuamente hasta la nucleación y el crecimiento de los cristales sobre la superficie del sustrato fosfatado (Chantom *et al.*, 2018).



La ecuación 3 ocurre cuando se disuelve parte del sustrato para aportar iones de hierro (Fe^{2+}) y producir hidrogeno gaseoso (H_2). Como consecuencia de la liberación de H_2 , el pH del baño de fosfato de zinc aumenta y promueve la generación de PO_4^{3-} . Una vez que el Fe^{2+} y el PO_4^{3-} se saturan, se forma un fosfato insoluble para después cristalizarse en hopeíta y fosfofilita (B. Díaz *et al.*, 2015).

Descripción del Método

En este estudio se analizan las formas cristalinas generadas en diferentes procesos de fosfato de zinc. Se recopilaron 232 micrografías de S.E.M., a partir de 60 investigaciones de un periodo de 32 años. Las principales formas encontradas fueron aguja, placa, cúbica, floral, y losa. Imágenes de muestra de cada una de estas formas se pueden observar en la Figura 1. De estas imágenes la (a) corresponde a la forma de aguja, la (b) a la de placa, la (c) a la cúbica, la (d) a la floral y la (e) a la de losa.

Para establecer los criterios de clasificación se consideraron las especificaciones establecidas en la literatura, así como la geometría de los cristales y su agrupación en el recubrimiento. La forma de aguja es descrita como una superficie irregular de cuerpos alargados y delgados, donde su extremo final generalmente termina en punta. La forma de placa pertenece a estructuras planas e irregulares con volúmenes grandes; esta se confunde fácilmente con la forma de aguja porque en ocasiones sólo sobresale el contorno del cristal y no su forma entera. La

¹El Ing. Carlos David Peña Olguin es estudiante de la Maestría en Ingeniería de Calidad y Productividad, en la Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería, Qro, Qro. cdpo1995@gmail.com (autor correspondiente)

²La Dra. Aurora Femat es Profesora-Investigadora en la Facultad de Ingeniería en la Universidad Autónoma de Querétaro, Qro, Qro. afemat@uaq.mx

microestructura cúbica tiene arreglos de cristales en forma de cubos uniformes. Es una estructura visualmente despejada y sencilla de identificar. La forma floral se compone de cristales individuales rectangulares o alargados, que a su vez constituyen una microestructura floral. La forma de losa es identificada como estructuras rectangulares planas sobrepuestas entre sí. En la Figura 2 se observa la distribución porcentual de cada una de las formas encontradas, con el 28% para la forma de aguja, 20% para la floral, 17% para la forma de losa, 13% para la forma cúbica, 11% para la forma de placa y 10% para la forma amorfa. Esta última categoría se refiere a aquellas microestructuras que presentaron una forma irregular.

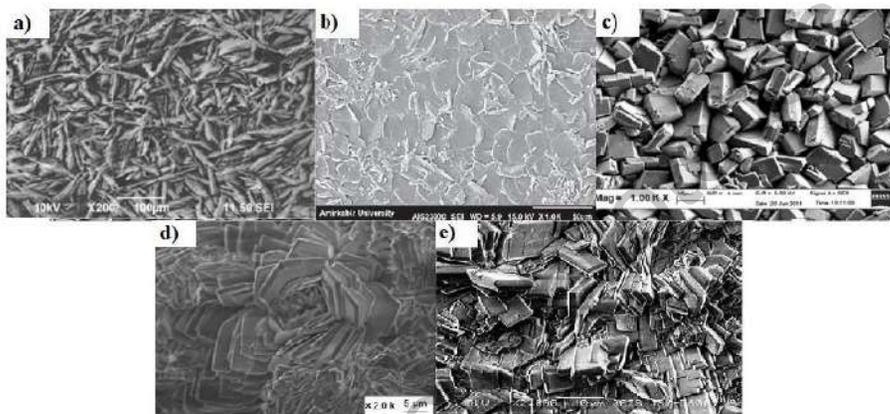


Figura 1. Micrografías S.E.M. de morfologías del recubrimiento de fosfato de zinc de: (a) aguja (Chantorn *et al.*, 2018), (b) placa (Rezaee *et al.*, 2013), (c) cúbica (Abdalla *et al.*, 2013), (d) floral (Li *et al.*, 2010), y (e) losa (Li *et al.*, 2006).

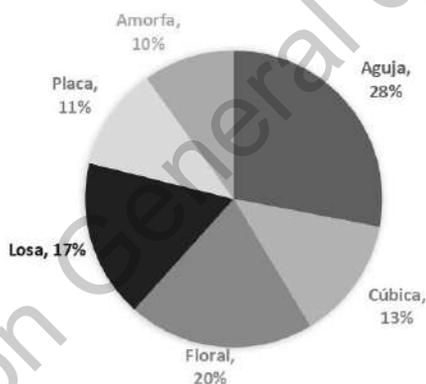


Figura 1. Gráfica de pastel de las distintas formas recopiladas.

compuestos como manganeso, níquel, cobalto, y aceleradores de nitrato y nitrito de sodio (Tegehall *et al.*, 1991; Palraj *et al.*, 2005; M. Golabadi *et al.*, 2017).

Tipo Placa

La microestructura de forma de placa se compone de elementos alargados con tamaños de cristales irregulares, como se muestran en la Figura 4 (a-c). En algunos casos puede confundirse con estructuras de aguja. Se

Tipo Aguja

La microestructura más encontrada fue la de tipo aguja. Esto concuerda con lo mencionado por Chantorn *et al.*, como la más común en recubrimientos de fosfatos de zinc (Chantorn *et al.*, 2018). Esta forma es característica de la fase de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (C Kavitha *et al.*, 2014). Su descripción morfológica es semejante a un montón de agujas esparcidas en una superficie plana.

Este tipo de microestructura es muy útil para obtener excelentes niveles de adherencia (Chantorn *et al.*, 2018). Los recubrimientos orgánicos como pinturas y barnices se adhieren mejor a las superficies de este tipo, debido a su estructura delgada y alargada. De igual manera esta microestructura presenta buena resistencia anticorrosiva (Amimi, *et al.*, 2016). En la Figura 3 se observan algunos ejemplos de morfologías de aguja. El baño tradicional de fosfato de zinc se compone de ácido fosfórico, óxido de zinc, y agua (Kok *et al.*, 2001). Una parte de las microestructuras de tipo aguja se debe a la incorporación de

identificó que el acero fue el único sustrato donde crece este tipo de cristales. Un tercio de los aceleradores empleados contenían sodio en distintas formas, como molibdato de sodio, nitrito, y nitrato de sodio. A pesar del hierro contenido en el sustrato, en la composición de los cristales predomina la fase de hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) (C Kavitha *et al.*, 2014) y se obtiene muy poco porcentaje de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).

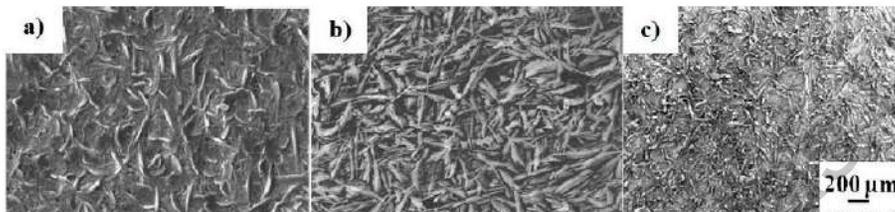


Figura 3. Micrografías S.E.M. de morfologías tipo "aguja" de diferentes recubrimientos de fosfato de zinc, (a) (M. Golabadi *et al.*, 2017), (b) (Chantom *et al.*, 2018), y (d) (Kumar *et al.*, 2012).

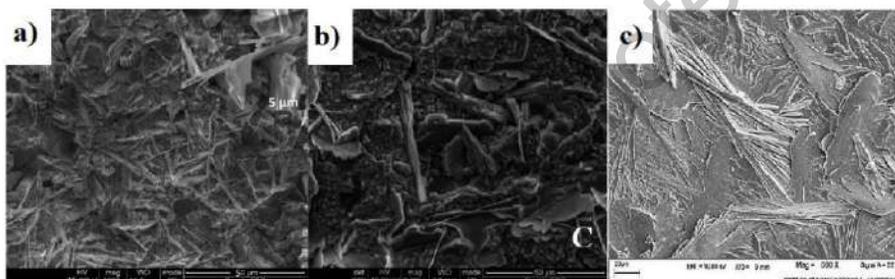


Figura 4. Micrografías S.E.M. de morfologías tipo "placa" de diferentes investigaciones (a) (Arthanareeswari *et al.*, 2018), b) (M. Tamilselvi *et al.*, 2015), y (c) (Amini *et al.*, 2016).

Tipo Cúbicas

Las formas cúbicas son cristales grandes y de forma cuadrada que poseen forma de granos de azúcar, como se puede ver en Figura 5 (a-d). Son un indicativo de la presencia de fosfofilita predominante en el recubrimiento de fosfato de zinc (B. Díaz *et al.*, 2015). Su estructura se asocia con un baño de fosfato ácido (Abdalla *et al.*, 2012), identificando baños del recubrimiento con pH menores a 3 (Tegehall *et al.*, 1991; Sinha *et al.*, 2002; Kouisni *et al.*, 2004; Jegannathan *et al.*, 2009; Valanezhad *et al.*, 2010).

Una característica de este tipo de microestructura es que, al aumentar el tiempo de inmersión, se logra aumentar el volumen de los cristales en forma de cubo, y así se obtiene un recubrimiento más compacto y denso (Kumar *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2014). Esta característica ha demostrado promover resistencia anticorrosiva (Abdalla *et al.*, 2012).

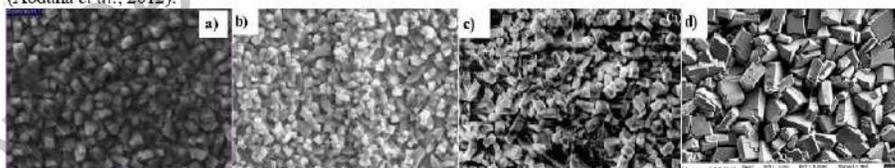


Figura 5. Micrografías S.E.M. de morfologías tipo "cúbica" de diferentes recubrimientos de fosfato de zinc (a) (B. Díaz *et al.*, 2015), (b) (Zhang *et al.*, 2014), (c) (Sinha *et al.*, 2002), y (d) (Abdalla *et al.*, 2012).

Tipo Floral

De igual manera que en las formas de placa, la fase de hopeita se presenta en formas florales (C Kavitha *et al.*, 2014). En la Figura 6 se observa que los cristales florales se componen de cristales individuales rectangulares (a,d) o alargados (b,c) y estos constituyen la microestructura floral. En los trabajos analizados con estas formas se

utilizaron temperaturas en un rango de 40° a 50°C (Kouisni *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2010; Amini *et al.*, 2011). Algunas de estas se han conseguido a través de métodos electroquímicos, demostrando que al aumentar la densidad de corriente, el tamaño de los cristales crece (C. Kavitha *et al.*, 2014). Al igual que en las formas cúbicas, es mejor trabajar con un pH ácido, porque con el incremento del pH ocurre un decremento en las dimensiones y el tamaño de los cristales (Zhou *et al.*, 2015).

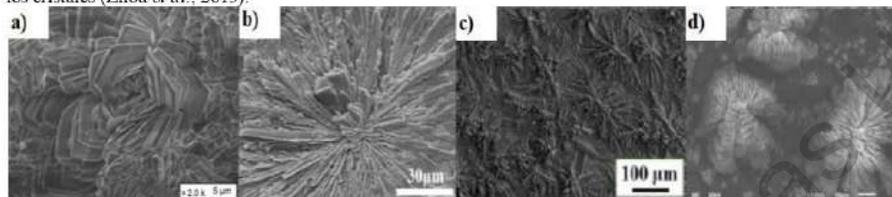


Figura 6. Micrografías S.E.M. de morfologías tipo "floral" de diferentes recubrimientos de fosfato de zinc (a) (Li *et al.*, 2010), (b) (Amini *et al.*, 2011), (c) (Xie *et al.*, 2017), y (d) (Van Phuong *et al.*, 2013).

Tipo Losa

Para la categorización de la microestructura tipo losa se encontraron algunas incongruencias. En el trabajo de Arthanareeswari *et al.*, el autor y sus colaboradores categorizan como tipo losa una estructura distinta a como la detallan otros autores. Como se puede observar en la Figura 7, existe una diferencia en la morfología de ambas micrografías, en la Figura 7 (a) se observa una superficie irregular de cristales rectangulares y gruesos, y en la (b) se puede ver una superficie regular de cristales amorfos. Para esta investigación se consideró la Figura 7 (a) como referencia para la clasificación. Esta estructura no debe confundirse con la forma cúbica que engloba formas cuadradas, la de losa abarca formas rectangulares.



Figura 7. Micrografías S.E.M. de morfologías tipo "losa" (a) (Li *et al.*, 2006) y (b) (Arthanareeswari *et al.*, 2018)

Sustratos

El tipo de sustrato a fosfatar es importante en la composición final del recubrimiento, ya que interactúa directamente con el baño de fosfato de zinc (B. Díaz *et al.*, 2015). La Figura 8 representa gráficamente el porcentaje de tipos de forma encontrados en tres tipos de sustrato, (a) acero, (b) aleaciones de aluminio, y (c) aleaciones de magnesio. Hubo una mayor diversidad de formas en sustratos de acero que en sustratos de aluminio y magnesio, puede deberse a que en acero se presentan las fases de hopeita y fosfofilita por igual. En sustratos de aluminio sólo se encontró la forma de aguja. En sustratos de magnesio se obtuvo un mayor porcentaje de la categoría floral, debido a que la fase de hopeita aparece comúnmente en las formas de placa o flor (C. Kavitha *et al.*, 2014). Esta fase, como se observa en su composición ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$), no requiere de hierro (Fe).

En el baño de fosfato de zinc, las variables de control más importantes son la temperatura, el tiempo, y el pH. La especificación de estos parámetros se relaciona con la forma cristalográfica generada en el recubrimiento. Analizando los rangos de sus valores en la literatura, se elaboró la Tabla 1. En esta se indica por línea las formas de microestructura, por columna el rango de trabajo de cada una de las variables estudiadas, y como dato en la tabla el porcentaje de la forma con respecto al rango establecido en la columna correspondiente.

Temperatura

La temperatura es una variable importante en la generación del recubrimiento. La reducción de la temperatura tiene como consecuencia un depósito delgado de capa de fosfato y una reducción de la resistencia a la corrosión (Rezaee *et al.*, 2013; M Golabadi *et al.*, 2017). En este estudio las temperaturas del baño de fosfato de zinc oscilaron en el rango de 25° a 90° C. En la Tabla 1 se observa la presencia de formas de aguja y cúbicas en todos los rangos de temperatura reportados, a excepción de las formas florales que sólo aparecieron en un rango de 30 a 65°C. Las formas de losa y placa desaparecen cuando la temperatura supera los 90°C.

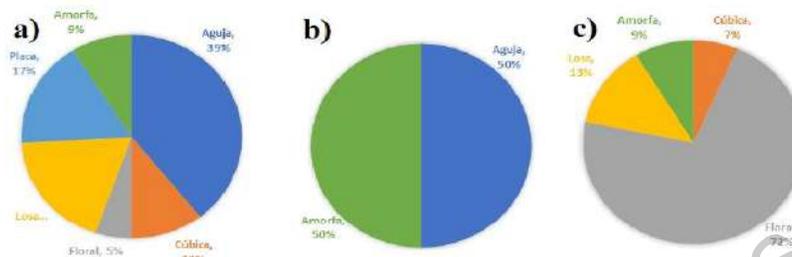


Figura 8. Gráficas del porcentaje de tipos de forma encontrados en sustratos de, (a) acero, (b) aleaciones de aluminio, y (c) aleaciones de magnesio.

Tabla 1. Porcentajes de formas encontradas en diferentes rangos de temperatura, tiempo de inmersión y pH.

Forma	Temperatura (°C)					Tiempo (Segundos)					pH (1-14)					
	20	30	50	70	90	1.5	120	360	840	8100	1.5	2	2.59	3	3.56	5
	27	45	65	85	200	60	300	600	1200	3600	1.75	2.5	2.9	3.5	4.05	10
Aguja	35%	16%	19%	48%	13%	28%	25%	31%	35%	30%	25%	17%	24%	21%	0%	11%
Cúbica	6%	5%	13%	24%	75%	0%	21%	9%	12%	19%	25%	17%	22%	7%	0%	0%
Floral	0%	47%	19%	0%	0%	18%	23%	36%	24%	0%	0%	19%	5%	26%	57%	67%
Losa	12%	9%	34%	9%	0%	38%	13%	7%	12%	16%	0%	33%	22%	14%	0%	11%
Placa	32%	11%	6%	9%	0%	8%	10%	7%	12%	26%	0%	6%	20%	19%	0%	11%
Amorfa	15%	11%	9%	9%	13%	10%	8%	11%	6%	9%	50%	8%	7%	14%	43%	0%

Tiempo

Los tiempos de inmersión varían dependiendo de la manera en que se establecen otras variables como la temperatura y el pH. Se tuvieron tiempos de inmersión desde 1 minuto hasta 40 minutos; lo cual es un factor determinante en el consumo de energía con altas temperaturas. En la Tabla 1 se muestran los porcentajes de formas en diferentes intervalos de tiempo. Las formas tipo aguja, losa y placa están presentes en todos los intervalos, siendo las de aguja entre 25 y 35% de las formas clasificadas. Las formas cúbicas no se presentan en tiempos de inmersión menores de un minuto. Las formas florales están presentes sólo en los primeros 20 minutos de inmersión.

pH

La variación del pH afecta el peso depositado y la morfología de la capa protectora. Esta variable se encuentra generalmente en valores de 1.5 a 3.5. Se ha demostrado que controlando el pH se consiguen diversas formas de grano depositado y una capa compacta y densa (Van Phuong *et al.*, 2013). También en la Tabla 1, se puede notar la influencia del pH en la forma de la estructura cristalina del recubrimiento de fosfato de zinc. En esta tabla se observa un aumento en la presencia de las formas florales al incrementar el pH. Las cinco formas estuvieron presentes en un rango de pH de 2 a 3.5.

Comentarios Finales

Resumen de resultados

A partir del análisis de la información de los diferentes artículos se obtuvo lo siguiente:

- La microestructura de tipo aguja es la más común en los recubrimientos de fosfato de zinc, con un 28% del total de las formas identificadas.
- Las microestructuras cúbicas y de tipo aguja se componen principalmente de fosfofilita ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).
- Las microestructuras de tipo placa y floral se componen principalmente de hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$).
- En sustratos de magnesio predominan las formas florales y en sustratos de aluminio las formas de aguja.
- Las formas de aguja y cúbicas están presentes en todos los rangos de temperatura.
- Las formas florales aumentan conforme aumenta el pH de la solución fosfatante.

Referencias

- Abdalla, K., Azmi, R. and Azizan, A. (2012) 'The effect of pH on Zinc Phosphate Coating Morphology and its Corrosion Resistance on Mild Steel', *Advanced Materials Research*, 626, pp. 569–574. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.569.
- Abdalla, K., Rahmat, A. and Azizan, A. (2013) 'The effect of pH on zinc phosphate coating morphology and its corrosion resistance on mild steel', 626, pp. 569–574. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.626.569.
- Amiri, R. and Sarabi, A. A. (2011) 'The corrosion properties of phosphate coating on AZ31 magnesium alloy. The effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an eco-friendly accelerating agent', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 257(16), pp. 7134–7139. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.03.072.
- Amiri, R., Vahidi, H. and Ramezanzadeh, B. (2016) 'Studying the effects of poly (vinyl) alcohol on the morphology and anti-corrosion performance of phosphate coating applied on steel surface', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. Elsevier Ltd., 58, pp. 542–551. doi: 10.1016/j.jtice.2015.06.024.
- Arthanasewari, M. et al. (2018) 'A low temperature nano TiO₂ incorporated nano zinc phosphate coating on mild steel with enhanced corrosion resistance', *Materials Today: Proceedings*, 5(2), pp. 9012–9025. doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.349.
- B. Diaz, L. Freire, M. Mojio, X. R. N. (2015) 'Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties', *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier Ltd, 108–109(5), pp. 115–127. doi: 10.1134/S207020511306021X.
- Chantom, R. et al. (2018) 'Phosphating of Mn modified Zn for low alloy steels SA335P22', *Materials Today: Proceedings*, 5(3), pp. 9635–9641. doi: 10.1016/j.matpr.2017.10.151.
- Galvan-Reyes, C., Fuentes-Acetituno, J. C. and Salinas-Rodriguez, A. (2016) 'The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1. The individual effect of NaOH and NH₄ OH', *Surface and Coatings Technology*, 291, pp. 179–188. doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.02.012.
- Golabadi, M. et al. (2017) 'Corrosion and cathodic disbondment resistance of epoxy coating on zinc phosphate conversion coating containing Ni²⁺ and Co²⁺', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, pp. 154–168. doi: 10.1016/j.jiec.2016.11.027.
- Golabadi, M. et al. (2017) 'Journal of Industrial and Engineering Chemistry Corrosion and cathodic disbondment resistance of epoxy coating on zinc phosphate conversion coating containing Ni²⁺ and Co²⁺', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47, pp. 154–168. doi: 10.1016/j.jiec.2016.11.027.
- Jegannathan, S. et al. (2009) 'Formation and characteristics of zinc phosphate coatings obtained by electrochemical treatment: Cathodic vs. anodic', *Progress in Organic Coatings*, 65(2), pp. 229–236. doi: 10.1016/j.porgcoat.2008.11.009.
- Kavitha, C. et al. (2014) 'Deposition of zinc-zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment', *Surface and Coatings Technology*, 258, pp. 539–548. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.040.
- Kavitha, C. et al. (2014) 'Surface & Coatings Technology Deposition of zinc – zinc phosphate composite coatings on aluminium by cathodic electrochemical treatment', 258, pp. 539–548.
- Kok, W. H. et al. (2001) 'Formation of zinc phosphate coatings on AA6061 aluminum alloy', *Journal of Materials Science*, 36(16), pp. 3941–3946. doi: 10.1023/A:1017970205276.
- Kousni, L. et al. (2004) 'Phosphate coatings on magnesium alloy AM60 part 1. Study of the formation and the growth of zinc phosphate films', *Surface and Coatings Technology*, 185(1), pp. 58–67. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.061.
- Kumar, A., Bhole, S. K. and Majumdar, J. D. (2012) 'Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel', *Surface and Coatings Technology*, 206(17), pp. 3694–3699. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.02.052.
- Li, G. Y. et al. (2006) 'Growth of zinc phosphate coatings on AZ91D magnesium alloy', *Surface and Coatings Technology*, 201(3–4), pp. 1814–1820. doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.03.006.
- Li, Q. et al. (2010) 'The effects to the structure and electrochemical behavior of zinc phosphate conversion coatings with ethanolamine on magnesium alloy AZ91D', *Electrochimica Acta*, 55(3), pp. 887–894. doi: 10.1016/j.electacta.2009.06.048.
- Palraj, S., Selvaraj, M. and Jayakrishnan, P. (2005) 'Effect of phosphate coatings on the performance of epoxy polyamide red oxide primer on galvanized steel', *Progress in Organic Coatings*, 54(1), pp. 5–9. doi: 10.1016/j.porgcoat.2004.03.012.
- Van Phuong, N. et al. (2013) 'Effect of microstructure on the zinc phosphate conversion coatings on magnesium alloy AZ91', *Applied Surface Science*, 264, pp. 70–78. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.119.
- Rezaee, N., Attar, M. M. and Ramezanzadeh, B. (2013) 'Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn²⁺ on mild steel', *Surface and Coatings Technology*, 236, pp. 361–367. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.10.014.
- Sinha, P. K. and Feser, R. (2002) 'Phosphate coating on steel surfaces by an electrochemical method', *Surface and Coatings Technology*, 161(2–3), pp. 158–168. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00521-2.
- Tamilselvi, M. et al. (2015) 'Applied Surface Science Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 327, pp. 218–225. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.081.
- Tamilselvi, M. et al. (2015) 'Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 327, pp. 218–225. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.081.
- Tamilselvi, M. et al. (2018) 'Effect of nano ZrO₂ on nano zinc phosphating of mild steel', *Materials Today: Proceedings*, 5(2), pp. 8880–8888. doi: 10.1016/j.matpr.2017.12.321.
- Tegehall, P. E. and Vannerberg, N. G. (1991) 'Nucleation and formation of zinc phosphate conversion coating on cold-rolled steel', *Corrosion Science*, 32(5–6), pp. 635–652. doi: 10.1016/0010-938X(91)90112-3.
- Valanezhad, A. et al. (2010) 'Zinc phosphate coating on 316L-type stainless steel using hydrothermal treatment', *Surface and Coatings Technology*. Elsevier B.V., 205(7), pp. 2538–2541. doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.050.
- Xie, Y. et al. (2017) 'A fast, low temperature zinc phosphate coating on steel accelerated by graphene oxide', *Corrosion Science*, 128(November 2016), pp. 1–8. doi: 10.1016/j.corsci.2017.08.033.
- Zhang, X. et al. (2014) 'Facile preparation of hopelite coating on stainless steel by chemical conversion method', *Surface and Coatings Technology*, 240, pp. 361–364. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.054.
- Zhou, X. et al. (2015) 'Synthesis of zinc phosphate and zinc ammonium phosphate nanostructures with different morphologies through pH control', *Materials Characterization*, 108, pp. 22–28. doi: 10.1016/j.matchar.2015.08.012.