

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS  
INDUSTRIALES Y DE TELECOMUNICACIÓN

UNIVERSIDAD DE CANTABRIA



Trabajo de fin de carrera

**Influencia del contenido de hierro y activado en el  
tratamiento superficial de alambres fosfatados  
para el trefilado de alto carbono**

(INFLUENCE OF IRON CONTENT AND ACTIVATING BATH CONCENTRATION IN  
PHOSPHATED WIRES SURFACE TREATMENT FOR HIGH CARBON WIRE  
DRAWING)

Para acceder al título de  
**INGENIERO QUÍMICO**

Autor: Andrea Vela Gómez

Febrero-2015

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

*Sirvan estas líneas para mostrar mi más sincero agradecimiento a las personas que han supuesto un apoyo fundamental para la realización de este proyecto.*

*Agradezco la oportunidad brindada por la empresa Trefilerías Quijano S.A., poniendo a mi disposición todos los conocimientos y personal técnico que fueron necesarios durante mi período de prácticas, en especial a D. Luis Manuel Gutiérrez, jefe del departamento de Control de Calidad.*

*Desde aquí me gustaría agradecer a todos los profesionales de la empresa, que de una manera u otra, me ayudaron y animaron en la realización de este proyecto de fin de carrera, muy especialmente a D. Iván Díaz, jefe de producción, y D. David Díez, responsable de la empresa Chemetall en la zona norte, que fueron las personas que me propusieron el tema de este trabajo, con cuya experiencia y conocimientos pude contar siempre que fue necesario.*

*Agradecimientos también a mi tutor por parte de la Universidad de Cantabria, el señor D. Axel Arruti, por su dirección y paciencia durante todo el desarrollo del trabajo.*

*Por último y no menos importante, gracias a mi familia y amigos, que me han apoyado en todo momento.*

*Andrea Vela Gómez*

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

<b>TÍTULO</b>	INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO (INFLUENCE OF IRON CONTENT AND ACTIVATING BATH CONCENTRATION IN PHOSPHATED WIRES SURFACE TREATMENT FOR HIGH CARBON WIRE DRAWING)		
<b>AUTOR</b>	ANDREA VELA GÓMEZ		
<b>DIRECTOR</b>	AXEL ARRUTI FERNÁNDEZ		
<b>TITULACIÓN</b>	INGENIERÍA QUÍMICA	<b>FECHA</b>	FEBRERO- 2015

## PALABRAS CLAVE

Alambre, decapado, activado, fosfatado, peso de capa.

## PLANTEAMIENTO

El sector de tratamiento de superficies engloba una amplia variedad de procesos mediante los cuales se modifica la estructura inicial de una superficie proporcionándola nuevas propiedades. Dichos procesos están basados en reacciones de oxidación-reducción, dividiéndose en tratamientos electrolíticos y químicos. Los tratamientos químicos se basan en la presencia de metales autocatalíticos que favorecen la reacción.

Las instalaciones de tratamiento de superficies integran una serie de etapas cuyo objetivo es la preparación previa de la superficie para su posterior tratamiento. El tratamiento inicial conlleva diversas fases: (i) pretratamientos mecánicos y/o químicos para la eliminación de restos de grasas, aceites, taladrinas,..., y (ii) decapado químico. El decape químico se utiliza para la eliminación de la cascarilla de laminación, óxidos (mezcla de FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y otros materiales extraños al metal, por medio de la acción de ácidos inorgánicos diluidos. Estos ácidos causan la disolución puramente química de las capas de óxido, junto con la formación de las sales de hierro correspondientes, las cuales son eliminadas por lavado posterior con agua (MMAMMR,2006). El decape químico consiste en una serie de etapas en serie.

El presente Trabajo Fin de Carrera se centra en las etapas de activado y fosfatado. La activación es el contacto de la superficie metálica libre de óxidos, eliminados en las etapas previas del decapado, con una solución acuosa que activa la superficie metálica con gérmenes de cristalización. Durante la etapa de fosfatado se produce la adhesión del fosfato a la superficie del alambre, formándose una capa de cristales de fosfatos terciarios de zinc y fosfatos mixtos de zinc/hierro que constituyen una excelente pared separadora antigripaje. Esta capa actúa como portadora del lubricante (jabón) y barrera que evita el contacto y la fricción directa ente el alambre y la hilera del trefilado.

El presente Trabajo Fin de Carrera se ha realizado en colaboración con las empresas del sector químico Chemetall y Trefilerías Quijano S.A. El objetivo es la optimización de las condiciones de operación de las etapas de activado y fosfatado de la línea de decapado químico de una empresa perteneciente al sector de tratamiento de superficies. Para el correcto desarrollo de este objetivo principal se proponen las siguientes tareas: (i) selección y estudio de la evolución temporal de las principales variables de operación de la línea de decapado, (ii) optimización de las variables de operación de las etapas de activado y fosfatado bajo criterios de operación y de mejora de producto

## ANÁLISIS DE ANTECEDENTES

En Trefilerías Quijano S.A., empresa dónde se tiene lugar las actividades que dan origen al presente Trabajo Fin de Carrera, se han realizado diversos trabajos en colaboración Universidad-Empresa. Cabe destacar por su temática similar, el Proyecto Fin de Carrera de S. Laguillo (2012) llevado a cabo en colaboración con el Departamento de Ingenierías Químicas y Biomolecular El objetivo planteado es el control de los baños del decape de dos líneas de actuación, estampación y acero duro. Adicionalmente, se plantea un estudio sobre los análisis de capa de fosfato con diferentes calidades

## DESARROLLO

Inicialmente, y con el objetivo de establecer el caso base, se ha determinado las condiciones de operación de los baños de la etapa de decapado químico de la empresa sin realizar modificaciones.

En base a la experiencia previa de los colaboradores y al caso base planteado, para la optimización del proceso propuesto en el presente TFC, se selecciona en la etapa de activado las variables: (i) número de días de vida y (ii) concentración del baño. En el caso de la etapa de fosfatado, las variables estudiadas han sido: (i) concentración de zinc y hierro, (ii) temperatura y (iii) el punto de fosfato. Adicionalmente, también se ha planteado el estudio de la influencia de las propiedades del alambre (diámetro y aleación). La optimización del proceso se ha realizado en base a la variación del peso de capa; se define el peso de capa como la cantidad de capa de fosfato y de sal portadora existente en el alambón/alambre. La mejora del peso de capa, dentro de las especificaciones definidas por los colaboradores del proyecto, conlleva la mejora del proceso de trefilado.

Las variaciones planteadas para cada una de las variables del proceso seleccionadas son: (i) modificación de los criterios de renovaciones del baño de activado y un aporte continuo de materia prima, (ii) aumento de hasta un 10% del punto de fosfato, (iii) disminución de hasta un 30-40% la concentración de hierro en el baño de fosfatado y (iv) disminución de la temperatura del baño de fosfatado.

## CONCLUSIONES

Las modificaciones en las condiciones de operación planteadas en base a los resultados del presente TFC son:

- Renovaciones parciales y periódicas del baño de activado. De esta manera, la calidad de la capa es mayor, disminuye su rugosidad (cristales más homogéneos).

- Disminución de la concentración de hierro en el baño de fosfatado. Se reduce la cantidad de lodos generados en la cuba de fosfatado y mejora la calidad de la capa, ya que se favorece la incorporación del hierro disuelto. Se plantea la disminución de la concentración de hierro mediante una mejora en la instalación de aireación.

- Aumento del punto de fosfato. Se mejora la calidad de la capa, ya que aumenta la cantidad de hierro que puede ser adherida a la superficie del alambre.

- La temperatura de fosfatado no influye en la calidad de la capa. Por lo tanto, respetando el rango de operación propuesto por la empresa, se propone trabajar a la temperatura mínima para reducir el consumo energético.

Se ha determinado también que en los pesos de capa influyen varias características del tipo de acero trabajado. El diámetro y el porcentaje de carbono influyen de manera positiva en el peso de capa. Sin embargo, la presencia de microaleados como el cromo (Cr) y el vanadio (V) en la composición, tienden a disminuir el peso de capa del alambre.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Ministerio de Medio Ambiente, Medio Marino y Rural (MMAMMR). 2006. Documento de referencia de Mejores Técnicas Disponibles en la industria de Procesos de Metales Férricos. Prevención y control integrados de la contaminación. Documento BREF.
- [2] Laguillo S. 2012. Control de los baños del decape y estudio de la calidad del proceso de fosfatado. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Cantabria.

## ÍNDICE

<b>1. PLANTEAMIENTO</b>	<b>...8</b>
1.1.Introducción	... 8
1.1.1.Distribución geográfica del sector en Europa y en el territorio español	...10
1.2. Empresas colaboradoras	...11
1.3. Tratamiento de superficies	...15
1.3.1. Métodos de decapado	...16
1.3.2. Proceso de fosfatado	...23
1.4. Proceso productivo de Trefilerías Quijano , S.A.	...26
1.4.1. Decapado químico	...30
1.4.2. Calidad de los rollos después del proceso de decapado	...35
1.5. Productos	...36
1.6. Mercado	...40
1.7. Antecedentes	...43
1.8. Objetivo	...44
<b>2. DESARROLLO</b>	<b>...46</b>
2.1. Metodología experimental	...46
2.1.1. Selección de variables de estudio	...46
2.1.2. Técnicas analíticas	...47
2.2. Evolución de los parámetros del proceso	...52

2.2.1.Resultados del análisis de los baños de la instalación de decapado.	...53
2.2.2.Resultados de pesos de capa	...67
<b>3. CONCLUSIONES</b>	<b>...78</b>
<b>4. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>...81</b>

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

## 1. PLANTEAMIENTO

### 1.1. Introducción

El sector de tratamiento de superficies consiste en una amplia variedad de procesos mediante los cuales se modifica la estructura inicial de una superficie – metálica (hierro, aluminio,...) o plástica (principalmente ABS)- proporcionándoles nuevas propiedades como pueden ser un acabado decorativo, protector (mayor dureza, mayor resistencia a la corrosión) o funcional para favorecer tratamientos posteriores. La modificación de la superficie se puede dar mediante la aplicación de diferentes técnicas, bien por la deposición de capas de metal sobre la superficie a tratar o por las capas de conversión de dicha superficie (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural,2009*).

Los tratamientos de superficie están basados en reacciones de oxidación-reducción, dividiéndose en tratamientos electrolíticos y en tratamientos químicos.

Los *tratamientos electrolíticos* pueden modificar la superficie por conversión química de ésta o por deposición de un metal, en ambos casos esta modificación le conferirá las propiedades anticorrosivas, decorativas o funcionales deseadas. Algunos de los procesos electrolíticos son los siguientes: cincado, cadmiado, niquelado, cobreado, latonado y acabados en bronce, cromo duro y decorativo, estañado, metales preciosos, fabricación de circuitos impresos, metalizado de plástico, anodizado de aluminio, electropulido y tratamiento de fleje en continuo.

Los *tratamientos químicos* se basan en la presencia de metales autocatalíticos que permiten la realización de la reacción. Los principales tratamientos químicos efectuados por el sector: niquelado, cobreado, fosfatado, pavonado y lacado.

El sector de tratamiento de superficies metálicas y plásticas consume productos químicos, agua y energía para sus procesos productivos; como consecuencia de esta actividad se generan una serie de corrientes residuales que precisan de gestión.

Entre los aspectos ambientales más significativos del sector tenemos, por orden de importancia:

- Contaminación por aguas residuales.
- Producción de residuos peligrosos.
- Consumo de energía y agua.
- Uso eficiente de las materias primas.
- La emisión de contaminantes al aire

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Existe una gran dificultad para poder hacer comparaciones dentro del sector, tanto en el consumo de materias como en las emisiones, debido a la gran variación que existe entre instalaciones. Ello es debido, en buena parte, al gran número de opciones como consecuencia de la gran cantidad de parámetros de operación (tipo de sustrato, forma de las piezas, sistema de procesado de piezas, tecnología de pretratamiento y tratamiento de piezas, tecnología de enjuague, tecnología de depuración de aguas y gases, etc.).

En cuanto al consumo energético, se producen pérdidas de energía a través de la superficie de soluciones de procesos en caliente. Ese aspecto se acentúa cuando el baño está agitado y la cuba tiene un sistema de extracción de aire.

La electricidad es la principal fuente energética para el proceso productivo (electrodeposición); también es habitual su consumo para calentar baños, secar piezas, hacer funcionar bombas y equipos, etc. En la tabla 1 se muestra el consumo eléctrico en diferentes subsectores de tratamiento de superficies metálicas (MMAMMR,2009). El mayor consumo eléctrico se obtiene en el subsector del metalizado plástico seguido del estañado.

**Tabla 1. Consumo eléctrico de diferentes subsectores de tratamiento de superficies.**

Subsector	Metales preciosos/Lacado	Metalizado plástico	Cinc/Níquel	Metales preciosos/estañado
<b>KW/año</b>	150.000	4.745.736	506.630	800.000

También se pueden utilizar combustibles fósiles para calentar baños y secar piezas. En la tabla 2 se muestra el consumo de combustibles fósiles en varias empresas con diferentes tratamientos de superficie (MMAMMR,2009). El mayor consumo de combustibles fósiles también se obtiene en el metalizado plástico seguido del subsector cinc/níquel.

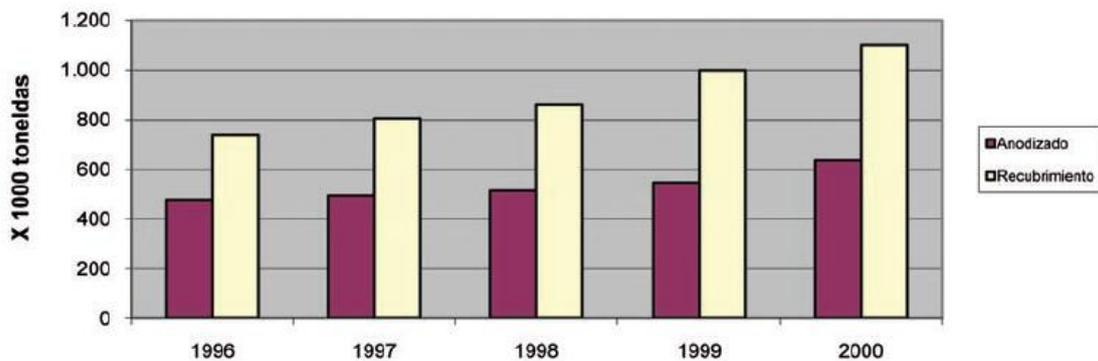
**Tabla 2. Consumo combustibles fósiles de diferentes subsectores de tratamiento de superficies.**

Subsector	Metales preciosos/Lacado	Metalizado plástico	Cinc/Níquel	Metales preciosos/estañado
<b>Gas (m<sup>3</sup>/año)</b>	5.000	81.540		5000
<b>Gasoil (l/año)</b>			20.000	

### 1.1.1. Distribución geográfica del sector en Europa y en el territorio español

En Europa, el sector de tratamiento y revestimiento de piezas metálicas y plásticas cuenta con, aproximadamente, un total de 18.300 instalaciones. Del total de empresas del sector en Europa, el 55% dedican su actividad principal al tratamiento y revestimiento de superficies, mientras que el resto, el 45%, desarrollan otra actividad principal, siendo una parte de su proceso el tratamiento y revestimiento de superficies (*European Commission, 2006*).

En la figura 1, se muestran los datos de producción (en miles de toneladas) tanto del anodizado de piezas como del total de recubrimientos. La evolución de la producción ha ido aumentando a lo largo de los años para el recubrimiento mientras que el anodizado se ha mantenido estable.



**Figura 1. Producción total para el recubrimiento de superficies y anodizado.**

Otro tipo de tratamiento en Europa que cabe destacar es el estañado electrolítico y posterior cromado de acero, muy utilizado en la fabricación de embalajes.

La distribución total del sector y del subsector de fosfatado en España se muestra en las figuras 2 y 3. La mayor influencia del sector se encuentra en Catalunya seguido por la zona norte (País Vasco, Comunidad Foral de Navarra y La Rioja). Cantabria supondría únicamente un 6% junto a Galicia y el Principado de Asturias.

En cuanto a la distribución geográfica del tratamiento de fosfatado, se presenta también principalmente en la zona norte y Catalunya. Cantabria supondría únicamente un 8% junto a Galicia y el Principado de Asturias. (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural, 2009*).

El tratamiento de superficies metálicas y plásticas da servicio a numerosas industrias como pueden ser la automoción (22%), construcción (9%), recipientes de comida y bebida (8%), industria eléctrica (7%), industria electrónica (7%), industria aeroespacial (5%) y otros como joyería, mobiliario, telas... (*European Commission, 2006*)

## DISTRIBUCIÓN DEL SECTOR EN ESPAÑA

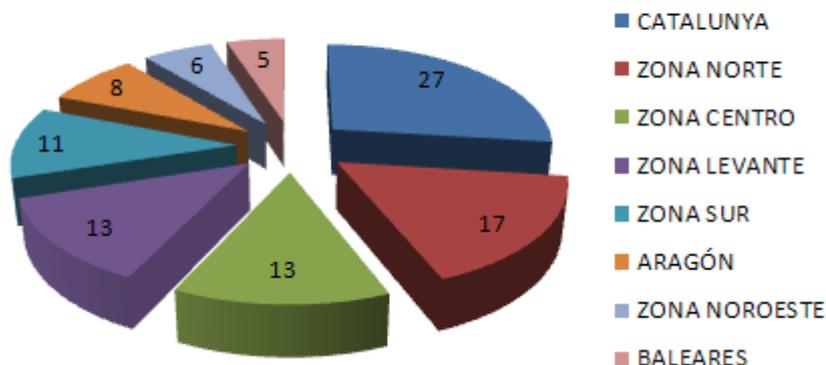


Figura 2. Distribución del sector de tratamiento de superficies por zonas.

## DISTRIBUCIÓN FOSFATADO

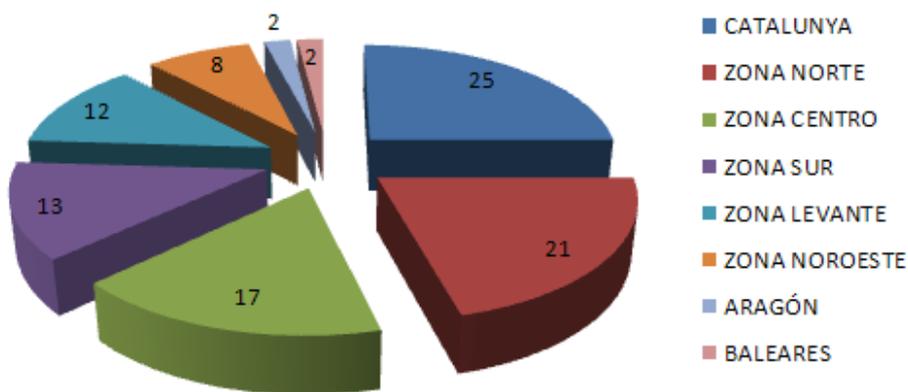


Figura 3. Distribución tratamiento de fosfatado por zonas.

### 1.2. Empresas colaboradoras

Las empresas involucradas en este Trabajo Fin de Carrera (TFC) son Trefilerías Quijano, S.A y Chemetall.

- Trefilerías Quijano, S.A

Trefilerías Quijano, S.A., situada en Los Corrales de Buelna (Cantabria) es una de las primeras empresas dedicadas al alambre y productos derivados del alambre en Europa. El alcance de su actividad es la fabricación de cables y trenzas de acero; la capacidad de producción anual de alambre trefilado es de 22.000Tn/año (*Gobierno de Cantabria, 2008*).

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Heredera del taller de puntas que creó D. José María Quijano en 1873, fue integrando la en etapas sucesivas la fabricación hacia el alambre y posteriormente hasta el mismo acero.

En 1987, el grupo Celsa se interesa por la empresa y divide en dos entidades separadas: una para la fabricación de alambros (Global Steel Wire, Santander) y otra dedicada a la fabricación de alambres de acero, cordones y derivados del alambre (Trefilerías Quijano, S.A, Los Corrales de Buelna) (Global Steel Wire, 2015).



**Figura 4. Trefilerías Quijano. Grupo Celsa.**

Bajo la marca CELSA GROUP™ operan ocho grandes compañías fabricantes de acero: Celsa Barcelona, Nervacero, Global Steel Wire (GSW), Celsa Steel UK, Celsa Huta Ostroviec, Celsa Nordic, Celsa Atlantic y Celsa France que se representan en la siguiente figura 5.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

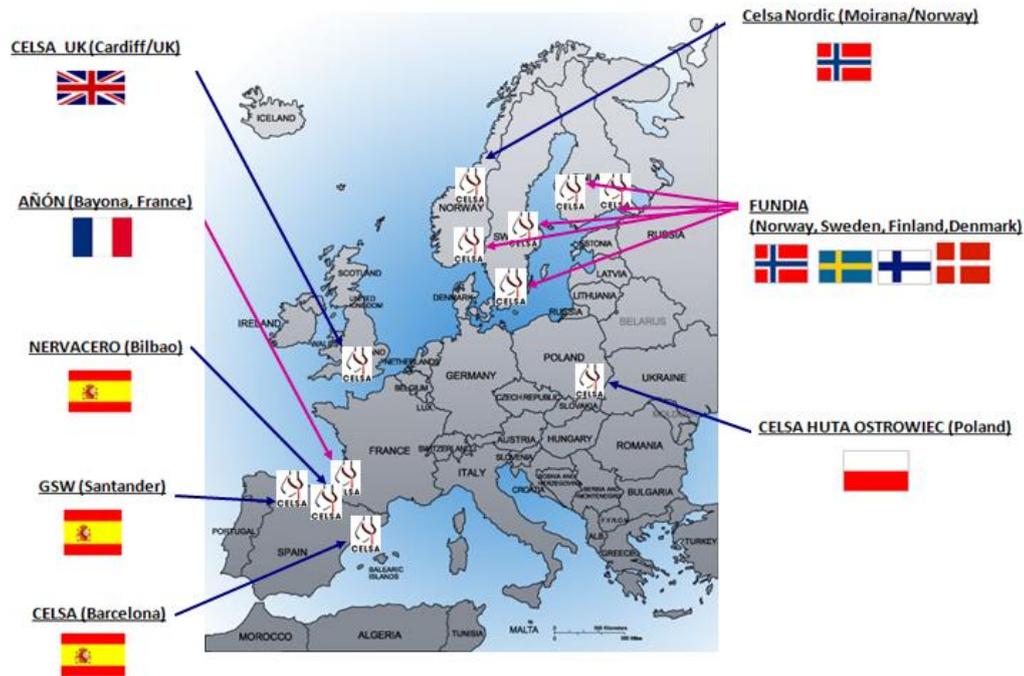


Figura 5. Compañías fabricante de acero del grupo Celsa.

Trefilería Quijano cuenta con varias certificaciones de calidad, seguridad y medio ambiente, entre las que se encuentran la ISO 14001 o la ISO 188001, tal y como se muestra en la siguiente figura 6.



Figura 6. Certificaciones de calidad, seguridad y medio ambiente de Trefilerías Quijano.

El organismo más importante en España en certificación tanto de "Sistemas de Calidad" (ER-Empresa Registrada), como de producto, tiene acreditada a Trefilerías Quijano, S.A.

Trefilerías Quijano está en posesión del Registro de Empresa de AENOR (certificado nº ER 0187/2/95) que acredita que es conforme a las exigencias de la Norma Española UNE-EN-ISO 9002:1994 para la: "Producción de alambres de acero suave y acero duro, cordones y cables de acero y derivados de alambres de acero".

También posee la marca de producto "N" para la fabricación de alambres y cordones para armaduras de hormigón pretensado.

Esto significa que organismos acreditados realizan periódicamente toma de muestras y los ensayos correspondientes en laboratorios externos, lo cual es un índice y garantía de la idoneidad de estos productos.

Periódicamente se realizan ensayos de contrastación de los productos con organismos o departamentos de investigación de universidades que proporcionan un alto valor añadido a nuestros artículos.

Con más de 140 años de experiencia, Trefilerías Quijano ha conseguido un lugar líder en el mercado español y en el mercado internacional.

- **Chemetall**

Chemetall es una empresa fundada en el siglo XIX, cuando formaba parte del grupo Metallgesellschaft, antes de ser establecido como una empresa independiente en 1982.

Con sede en Frankfurt, Alemania, Chemetall es hoy una empresa líder en el tratamiento de superficies con filiales y centros de producción en todo el mundo.



**Figura 7. Chemetall.**

Su competencia es el tratamiento químico de superficies metálicas. Se centran sus actividades en el desarrollo e implementación de tecnología y soluciones para el tratamiento superficial.

Sus productos son desarrollados para limpieza, protección anti-corrosiva, sellado, mejora de adhesión de pinturas y facilitar el formado y tratamiento de metales. Algunos de sus productos, como por ejemplo Oxsilan®, Gardobond®, Ardrox® y Naftoseal® son usados en la mayoría de sectores de la industria desde automovilismo hasta aeroespacial, y han jugado un rol líder en el tratamiento de moldeo del metal (Chemetall, 2015).

En la figura 8, se muestran los diferentes centros de producción y distribución de Chemetall en el mundo.



**Figura 8. Centros de producción de Chemetall.**

### **1.3. Tratamiento de superficies.**

El tamaño y complejidad de las instalaciones para el tratamiento de superficies viene determinado por el tipo de tratamiento a realizar, los estándares de calidad, el tipo, tamaño y cantidad de piezas a tratar y el tipo de manipulación/almacenamiento de las piezas. Los factores enumerados determinarán, si el proceso se realiza de forma natural o automática y el tipo de transporte para las piezas que debe utilizarse en sus tratamientos (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural, 2009*). Todos los tratamientos tienen una serie de procesos en común que se detallan en la siguiente figura 9.

La figura 11 muestra que todo proceso está compuesto de una serie de etapas para la preparación previa de la superficie y su posterior tratamiento. El tratamiento inicial de la superficie conlleva diversas etapas: (i) pretratamientos mecánicos y/o químicos para la eliminación de restos de grasas, aceites, taladrinas, ..., y (ii) decapado para la eliminación de óxido metálicos (calamina) formados.

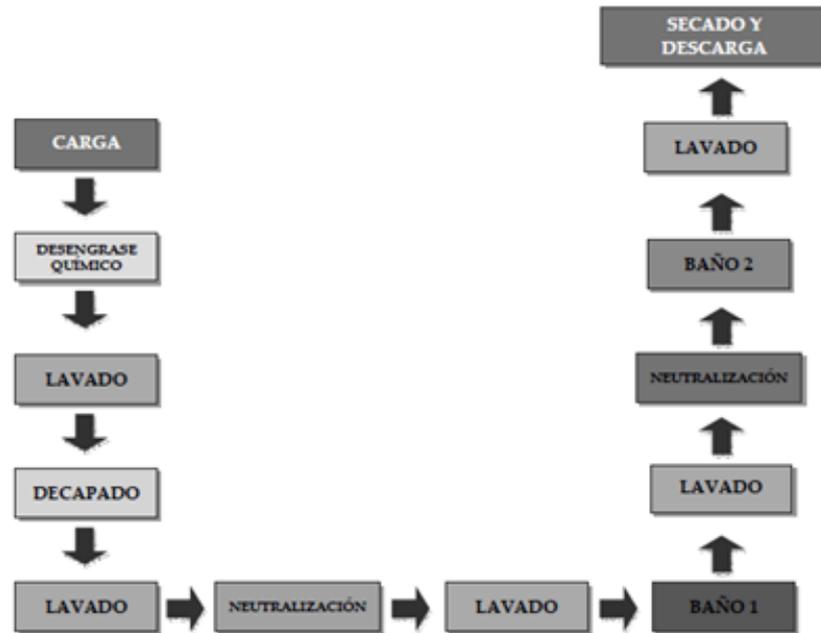


Figura 9. Esquema general de los procesos comunes del tratamiento de superficies.

### 1.3.1. Métodos de decapado

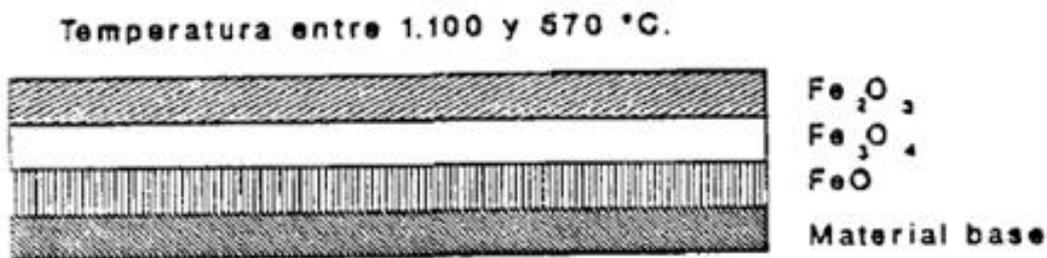
El primer paso del proceso de fabricación del alambre es el paso del alambcón por la línea automática de decapado. Para la eliminación de la cascarilla superficial se utilizan procesos físicos y químicos.

La calamina es dura, frágil y con un alto coeficiente de rozamiento ante otras superficies metálicas. Por lo tanto, debe ser eliminada antes de cualquier operación de trefilado para evitar gripaje entre acero e hilera. Las capas de la calamina en las superficies del acero presentan, según su formación, varias zonas con distinta composición, espesor y densidad. En general se superponen del interior al exterior las siguientes capas:

1. Material base, Fe
2. Wustita (FeO)
3. Magnetita(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)
4. Hematita(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

La hematita y magnetita (las más exteriores en el laminado) son óxidos de alta temperatura muy poco reactivos, prácticamente inertes y las capas más duras, de colores rojo y negro, respectivamente. Sin embargo, son prácticamente insolubles en los ácidos y solamente las

pequeñas fisuras formadas durante el enfriamiento del laminado (por diferentes dilataciones de las capas) permiten el paso del ácido hasta la capa atacable, de FeO. Dependiendo de la temperatura de recocido o de la temperatura final de laminación y de las correspondientes velocidades de enfriamiento, puede presentarse el caso de que algunas de las capas no se produzcan. Así, en función de las condiciones de obtención del rollo, se pueden formar distintos tipos de cascarilla, tal y como se muestra en la figura 10 (Negro Álvarez C. y López Mateos F., 1993).



**Figura 10. Capas de óxido que forman la cascarilla del acero.**

(i) Decapado mecánico

Los procesos físicos consisten en una limpieza mecánica mediante un raspado superficial, de esta manera se consigue una eliminación parcial de la cascarilla, este tratamiento no es suficiente para la eliminación total de la cascarilla siendo necesario un tratamiento posterior por vía química conocido con el nombre de decapado químico.

La limpieza mecánica de la superficie del alambón puede ser de dos tipos:

- Decapado mecánico por flexiones

Mediante lijas o poleas de reenvío que provocan el desprendimiento de la calamina. Consiste en flexionar el material a través de rodillos o poleas con el objeto de fracturar y desprender de la superficie del alambre la cascarilla, dura y frágil.

Las principales ventajas de este método son su coste, da solución al problema de eliminación de residuos, la reducción de la carga sobre los departamentos de decapado y la eliminación de la fragilidad por el hidrógeno.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

- Decapado mecánico por chorreado

Por granallado que consiste en proyectar mediante una turbina arena a altas presiones sobre la superficie del alambro. Este método permite aumentar la producción, disminuir los costes y , en muchos casos, mejorar la calidad del producto final.

Las principales razones para el cambio a este tipo de decapado adoptado por las trefilerías son el elevado coste de los ácidos del decapado químico y la dificultad para eliminar los residuos.

La producción de alambre decapado mecánicamente y destinado al mercado nacional es aún bastante limitada si se compara con el tonelaje producido por el decapado químico.

(ii) Decapado ácido.

El decapado químico consiste en la disolución de óxidos que constituyen la calamina por inmersión del metal en una disolución ácida, es una operación previa al revestimiento de superficies, necesaria para garantizar la buena adherencia del recubrimiento sobre la superficie del metal. La composición de la cascarilla tiene gran influencia sobre la velocidad de trabajo durante la preparación de superficies, sobre todo cuando ésta se realiza mediante el decapado químico en baños de ácido.

Los óxidos superiores o de mayor contenido en oxígeno son poco solubles en los ácidos utilizados en el decapado, mientras que el óxido ferroso se disuelve rápidamente; en este último caso, la porosidad de la cascarilla beneficia el proceso ya que el ácido penetra a través de los poros disolviendo el óxido ferroso y produciendo la separación y posterior depósito de los restantes en el fondo de la cuba.

Los ácidos utilizados normalmente para el tratamiento de superficies son: el sulfúrico, el clorhídrico (el caso de Trefilerías Quijano S.A.) y el fosfórico. También son utilizados, aunque mucho menos, el nítrico y el ácido fluorhídrico. El ácido fluorhídrico se utiliza principalmente para tratar hierro fundido. También se ha observado la utilización de dichos ácidos mezclados, y algunos activadores especiales de metales utilizan el bifluoruro amónico ( $F_2H_2NH_4$ ) como sustancia de activación (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural, 2009*).

Otro ácido utilizado como agente decapante es el fosfórico para el tratamiento de piezas moderadamente oxidadas, sin cascarilla. Se trata de un ácido relativamente débil, si se compara con el sulfúrico o el clorhídrico pero tiene la ventaja de no dejar residuos potencialmente peligrosos sobre el metal, ya que en los huecos y poros se suele depositar una capa de fosfatos de hierro complejos que no tienen influencia sobre la película de recubrimiento debido a su gran estabilidad. Tiene poca aplicación industrial comparado con el sulfúrico o el clorhídrico por su elevado coste y reducida eficacia.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

El consumo de ácido varía según si se regenera el ácido o no y del área específica decapada y del espesor de capa de óxido

En la práctica, no siempre se elimina la cascarilla totalmente en ninguno de los dos tipos de decapado (químico o mecánico). Existen cascarillas que requieren largos periodos de decapado en el baño, y así mismo, la cantidad de cascarilla presente en un rollo decapado mecánicamente puede variar de rollo a rollo a lo largo de un mismo rollo.

Puesto que el laminado debe estar relativamente libre de cascarilla, debemos emplear los métodos de eliminación más económicos y eficientes para cada tipo de laminado, que se explicaran a continuación.

La tabla 3 muestra las diferentes condiciones de trabajo de los principales ácidos que se utilizan en los baños de decapado de esta última etapa.

**Tabla 3. Ácidos decapantes.**

Decapante	Composición y condiciones de trabajo	Materia eliminada
<b>Ácido sulfúrico</b>	Concentración: 10%	Óxidos metálicos
	Temperatura: 60°C	
<b>Ácido clorhídrico</b>	Concentración: 18-22%	Óxidos metálicos
	Temperatura ambiente	

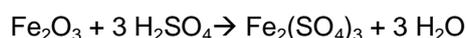
- Decapado con disoluciones de ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico se utiliza en concentraciones que varían entre el 5 y el 25%, aumentando la velocidad de ataque con la concentración (*Negro Álvarez C. y López Mateos F., 1993*).

Hasta una concentración de hierro del 2% la reacción es lenta, pero por encima de este valor la reacción parece ser catalizada por la presencia de hierro en la solución. Si se permite el desgaste del baño, la concentración del hierro pasa del 7%, y el baño es capaz de absorber aún más hierro, incluso teniendo una baja concentración de ácido.

La utilización de ácido sulfúrico permite la reducción del tiempo de decapado incrementando la temperatura y la concentración del baño. Regulando la temperatura del proceso es posible controlar el grado de ataque del ácido sobre el metal base.

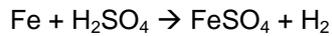
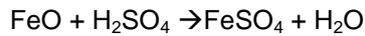
Los óxidos de hierro que constituyen la cascarilla se disuelven según las reacciones (*Negro Álvarez C. y López Mateos F., 1993*):



INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.



La velocidad aumenta desde las primeras reacciones hasta las últimas. Durante el tiempo que dure el decapado debe controlarse la relación ácido/óxido dentro del baño, controlándose por métodos físicos (densidad) o químicos (análisis) el contenido de materia activa de la solución y reponiendo el ácido consumido.

La solubilidad de la sal formada,  $\text{FeSO}_4$ , decrece al aumentar la temperatura y el contenido en ácido. Es poco soluble en el ácido. Las diferentes velocidades de enfriamiento entre el óxido y el metal base ocasionan la formación de pequeñas grietas en la cascarilla, a través de las cuales es posible el ataque por el ácido de la interfase hierro-óxido; por este ataque se forma sulfato de hierro, y se desprende hidrógeno con la suficiente presión para ocasionar el desprendimiento de la capa exterior no soluble.

La cascarilla se acumula en el fondo del baño y debe ser eliminada periódicamente.

Las ventajas que presenta el decapado con disoluciones sulfúricas son el bajo coste del líquido decapante, hay un menor desprendimiento de vapores que con otros ácidos y no es necesario manejar grandes volúmenes de ácido.

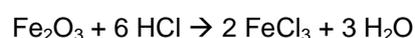
Sin embargo, es preciso resaltar los siguientes inconvenientes frente a otros ácidos como son la producción de superficies oscuras sobre acero de alto contenido en carbono, el gran efecto inhibitor sobre el ácido de las sales de hierro en el baño y el alto coste energético, ya que se necesita operar a altas temperaturas.

- Decapado con disoluciones de ácido clorhídrico

El decapado por ácido clorhídrico se produce por un doble efecto: la disolución de los óxidos en el ácido y el desprendimiento de partículas de cascarilla por efecto mecánico de las burbujas de gas hidrógeno formado por el ataque de ácido al metal base.

Se elimina aproximadamente el 80% de la cascarilla en los primeros tres minutos, pero el resto requiere tiempos muchos más largos.

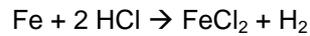
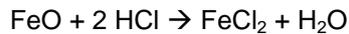
Los óxidos de hierro que forman que forman la cascarilla se disuelven con ácido clorhídrico siguiendo las reacciones (*Negro Álvarez C. y López Mateos F., 1993*):



INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.



La evolución de las propiedades del baño de ácido clorhídrico es la siguiente: al aumentar el contenido en hierro, la solubilidad de los óxidos disminuye, pero aumenta el ataque del acero.

Se puede utilizar ácido clorhídrico, pero si se supera el rango de temperatura indicado se incrementa significativamente la emisión de vapores y se provoca un mayor ataque del metal base con la consiguiente disolución del mismo.

El contenido final de hierro en el baño agotado determina el consumo de ácido clorhídrico comercial y el volumen total de baños agotados.

Aunque la cantidad de hierro aportada al baño depende del diámetro del alambro, de la cantidad de cascarilla que tiene y del tipo de decapado, aproximadamente 4 kg de hierro se aportan al baño del ácido y reduce el contenido de ácido libre. La vida útil del baño viene limitada por el aumento de hierro soluble. También aumentan los contenidos de manganeso (Mn), silicio (Si), cobre (Cu), nitrógeno (N), cromo (Cr), etc.

Las disoluciones de ácido clorhídrico se utilizan en todos los casos en que el sulfúrico es poco efectivo, como es el caso de la formación de óxidos en atmósferas altamente corrosivas si han sufrido algún tipo de deshidratación previa al decapado o cuando se desarrollan productos de corrosión sobre superficies recubiertas con aceites o grasas anticorrosivas de protección temporal con una larga exposición a la intemperie.

El decapado continuo del hierro procedente de la laminación en caliente se ha venido realizando tradicionalmente con disoluciones sulfúricas al ser más barato, pero desde 1960 se están reconvirtiendo algunas líneas sustituyendo el sulfúrico por el clorhídrico (Miriam Martínez Herranz M. ,2009). Este hecho se justifica por alguna de las siguientes razones:

- Incremento de las velocidades de decapado.
- Obtención de una superficie de decapado uniforme
- Reducción del volumen de la disolución decapante necesaria, sin disminuir la eliminación de la cascarilla de óxidos de hierro debido al aumento de sales de hierro en la solución.
- Disponibilidad de inhibidores efectivos que no interfieren en el proceso de decapado.
- Proporciona superficies brillantes y lisas.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

- Existe menor posibilidad de corrosión localizada (picado) que con otros ácidos.
- Las sales de cloruro ferroso no actúan como inhibidores del proceso hasta concentraciones superiores al 13%
- Los lavados son fáciles debido a la alta solubilidad de los cloruros.
- Las capas galvanizadas se adhieren mejor al metal, con mayor facilidad y son más uniformes
- Hay un menor coste energético debido a que la temperatura requerida es más bajo.
- Menor consumo de vapor porque permite trabajar a menores temperaturas.
- Posibilidad de regeneración del ácido agotado, permitiendo la recuperación de un elevado porcentaje de ácido y formación de un subproducto, el óxido de hierro que se puede emplear en otros procesos.

- Efecto de los inhibidores

En todo baño de decapado es imprescindible la presencia de inhibidores, ya que si las soluciones ácidas fuesen utilizadas sin ellos, ocurriría lo siguiente:

- El ataque sería rápido (dependiendo también de la temperatura y concentración de la cuba).
- Ocurrirían grandes desprendimientos de hidrógeno, con las consiguientes pérdidas de ácido y malas condiciones del puesto de trabajo.
- Desaparecería la cascarilla; sin embargo, el ataque sobre el acero sería muy severo.
- Se consumiría una enorme cantidad de ácido.
- Las propiedades físicas del acero podrían verse afectadas.

Los inhibidores tienen composiciones químicas muy variadas. Los más utilizados son los aldehídos, piridinas, piperidinas, quinoleínas, aminas etoxiladas, mercaptanos, sulfóxidos, tiocianatos, tioureas, proteínas y aminoácidos.

La trietilen tetramina (TETA) y la Hexametilentetramina (HMTA) son dos de los inhibidores más utilizados en los baños de decapado químico (*Cornu M.J et al. , 2013*)

Puesto que los inhibidores son compuestos orgánicos, su comportamiento en las soluciones ácidas está influenciado por la temperatura y concentración del baño, el tipo de ácido, el tiempo de inmersión del alambre y, en particular, la naturaleza de los constituyentes de la fórmula del inhibidor. Además, la clase del metal, su estado físico y la cantidad de hierro disuelto en el baño tienen efecto sobre el rendimiento de los inhibidores.

Para explicar el comportamiento de los inhibidores en baños ácidos, se cree que los inhibidores son absorbidos por la superficie metálica, dificultando el ataque por el ácido. El espesor de esta capa no suele ser mayor de una molécula. Otro factor importante es que se dispone sobre los lugares activos de la superficie metálica. Cuando un ácido ataca a un metal no lo hace sobre toda la superficie sino sobre los puntos activos. En consecuencia, un inhibidor solo necesita cubrir estos puntos.

Las moléculas de alto peso molecular que forman los inhibidores forman capas paralelas unas a otras y a la superficie metálica. Entre las cadenas de moléculas existen estrechos y largos canales, que hacen difícil el acercamiento a la superficie metálica. Esto explica las mejores características de los inhibidores de alto peso molecular y larga longitud de cadenas que forman.

El inhibidor empleado debe ser compatible con los posibles procesos posteriores; es decir, el inhibidor debe ser efectivo en la etapa de decapado pero inefectivo en etapas posteriores.

### **1.3.2. Proceso de fosfatado**

La fosfatación es un pre-tratamiento que consiste en la formación de capas de fosfatos metálicos, amorfos o cristalinos, sobre las superficies de los metales una vez realizado el decapado ácido (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural, 2009*). El fin principal de esta etapa es conseguir dos objetivos: (i) buena protección anticorrosiva y (ii) una buena base de anclaje para los tratamientos posteriores. Existen diferentes tipos de recubrimiento y cientos de fórmulas distintas para producir el fosfatado. Básicamente hay tres tipos de fosfatos: fosfato de hierro, fosfato de manganeso y fosfato de zinc. Se ha comprobado que el fosfato de hierro y manganeso tienen un menor rendimiento en el trefilado.

El aspecto químico de la formación del fosfatado de zinc es complejo. En esencia, consiste en el contacto de la superficie del acero con los fosfatos primario de Zn y ácido fosfórico libre en la solución acuosa. El ácido fosfórico libre ataca la superficie, de modo similar a como ocurre en los decapados, disolviéndose una delgada capa de hierro y desprendiéndose hidrógeno; entonces es cuando decrece la acidez de la solución cerca de la superficie metálica. La solubilidad del fosfato decrece en esta zona, precipitando sobre la superficie metálica como fosfatos mixtos de Zn y F. El recubrimiento formado es cristalino, rico en Fe cerca del acero y

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

en Zn cerca de la superficie. Por el fosfatado, la superficie del alambre pasa a ser insoluble en agua, de carácter cristalino no metálico y de color gris (*Ministerio de medio ambiente, medio marino y rural, 2009*).

La diferencia de las diferentes fórmulas de fosfatos de Zn residen en las características físicas de los recubrimientos: el peso del recubrimiento y los cristales formados (su forma, adherencia, tamaño, densidad y dureza). Estos factores se controlan mediante aditivos presentes en las distintas fórmulas para los fosfatados. Los principales aditivos son: agentes oxidantes tales como nitratos, nitritos y cloratos y combinaciones de estos con aceleradores tales como cobre (Cu), níquel (Ni) y calcio (Ca), entre otros. El porcentaje de estos aditivos en las fórmulas y las proporciones en sí afecta al carácter del fosfatado: su peso, estructura, velocidad y temperatura de formación. En general, cristales de fosfato menores en el recubrimiento son preferidos para el estire. La formación de cristales pequeños y densos puede ser ayudada por el uso de compuestos químicos, basados en sales de titanio, en el baño de aclarado que precede el fosfatado.

El principal constituyente en los baños es el fosfato primario de zinc  $(\text{PO}_4\text{H}_2)_2\text{Zn}$ , junto a los acelerantes y aditivos. La solución acuosa del producto fosfatante contiene fosfatos primarios, secundarios y terciarios de Zn, ácido fosfórico libre, nitratos y nitritos.

En el momento de la inmersión del alambre decapado, el ácido fosfórico libre ataca al acero y disuelve al hierro, formando fosfato ferroso soluble. Inmediatamente se producen varias reacciones:

- El nitrito oxida el fosfato ferroso a férrico, que es insoluble, y precipita formando lodos.
- El fosfato terciario de zinc formado se deposita sobre la superficie del alambre, formando una película muy adherente.
- El nitrito consumido se regenera a partir de los nitratos contenidos en el baño.

Estas reacciones se realizan correctamente siempre que las condiciones del baño (concentraciones y temperatura) sean adecuadas y la relación volumen de baño/m<sup>2</sup> de superficie fosfatada sea suficientemente alta.

El nitrito es inestable en soluciones ácidas a baja temperatura. Por eso es necesario añadirlo cuando se inicia el trabajo después de una parada del baño.

Un funcionamiento incorrecto del baño se traduce en capas de fosfato con alto contenido en hierro, capas más gruesas o capas poco adherentes de fosfatado que se desprenden al trefilar.

La capa de fosfato también puede parecer poco adherente si el alambre está mal decapado y hay restos de cascarilla que se desprenden al trefilar. El recubrimiento ha de ser cristalino, uniforme y de color gris oscuro sobre toda la superficie del alambre, y libre de depósitos más

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

claros de suciedad. La suciedad viene de los depósitos del baño y por lo general aparece en la parte superior e inferior del rollo. Esta suciedad o lodos es un abrasivo perjudicial para la duración de las hileras.

Los parámetros que son importantes de controlar en esta etapa son:

- *Temperatura*. Es fundamental para una correcta fosfatación que esté siempre dentro de los límites establecidos.
- *Parámetros químicos* (acideces: acidez libre, punto fosfato (PF), acidez total; acelerante; metales: Zn,Ca,Fe; etc.).
- *Eliminación en continuo de lodos (filtro prensa)*. De la cuba de fosfatado se recircula introduciendo el caudal por la parte inferior de un aireador del cual se forma un lodo que se recoge como residuo y otra parte vuelve a la cuba de fosfatado.

Se necesita un mínimo de solidez de los fangos para que el filtro prensa sea eficiente. Se realiza periódicamente a través de los conos inferiores o bien de la cuba de fosfato o bien de los conos del decantador de lodos del aireador para el control del hierro.

Para garantizar la calidad del pretratamiento y alargar el tiempo de vida del baño resulta de mayor importancia el funcionamiento continuo y eficiente del filtro prensa instalado, ya que la deposición de lodos sobre el alambre fosfatado disminuye la calidad del tratamiento. También disminuye la frecuencia de limpiezas químicas de la superficie intercambiadora de calor y mejora la eficiencia de la calefacción (Díez D., Nieves I., 2014).

- *Limpiezas químicas periódicas*
- *Tiempo de inmersión*.

### 1.4. Proceso productivo de Trefilerías Quijano,S.A.

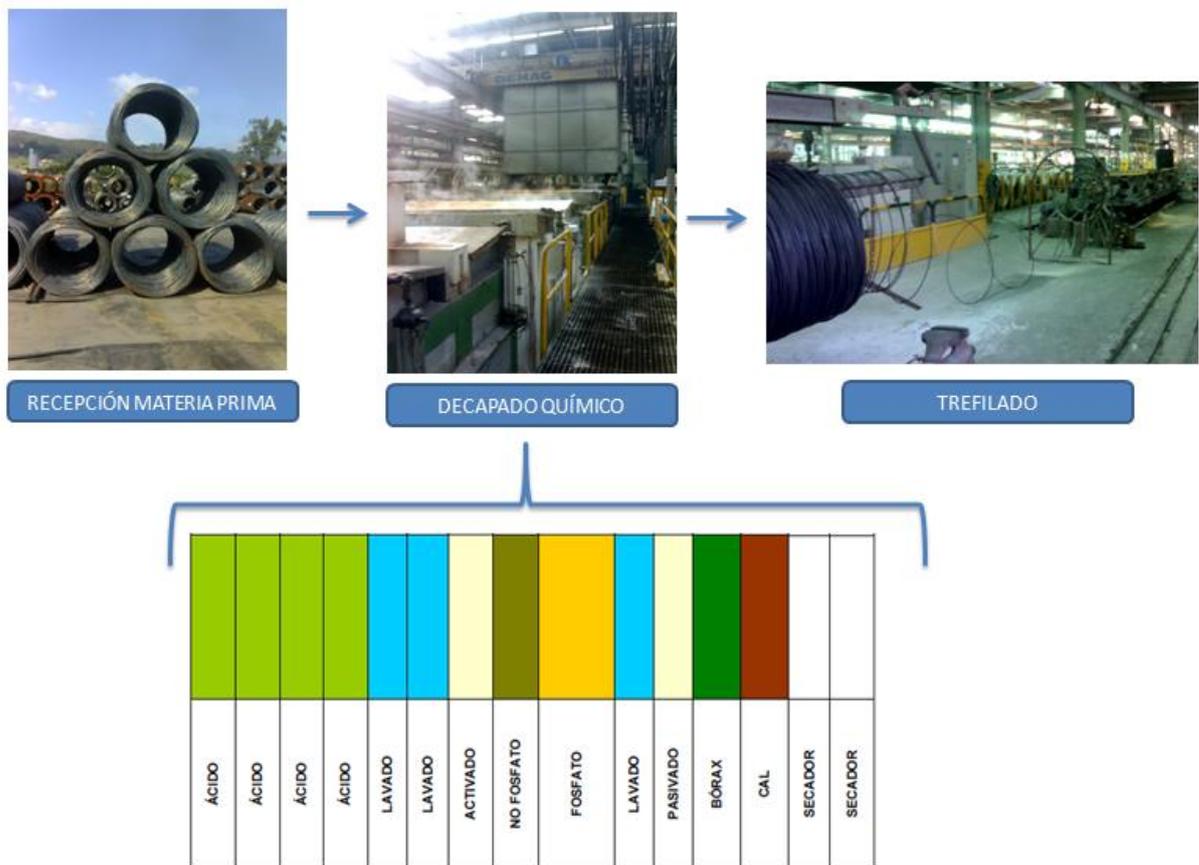


Figura 11. Diagrama de flujo del proceso productivo.

Trefilerías Quijano S.A. fabrica alambres por deformación en frío (trefilado) utilizando como materia prima alambroón de alto, medio y bajo carbono que irá transformándose en las distintas etapas de los procesos. En función del tipo de alambroón utilizado y de la utilización posterior del alambre fabricando se distinguirán dos secciones claramente diferenciadas: acero duro (caso de estudio) y estampación en frío.

Se define acero como el material en el que el hierro es predominante y cuyo contenido en carbono es, generalmente, inferior al 2% y contiene otros elementos. Aunque un limitado número de aceros puede tener contenidos en carbono superiores al 2% este es el límite habitual que separa el acero de la fundición (AENOR,2001). El Acero duro se puede clasificar según la cantidad de carbono en alto carbono, medio carbono y microaleados, tabla 4.

**Tabla 4. Clasificación Acero Duro.**

	<b>% Carbono</b>	<b>Diámetro (mm)</b>
<b>Alto Carbono</b>	$\geq 0,75$	$\leq 8,00$
<b>Medio Carbono</b>	0,50-0,75	$\leq 8,00$
<b>Microaleados: con cromo (Cr) y vanadio(V)</b>	$\geq 0,75$	8,00-13,00
		13,00-16,00

El proceso productivo, el cual se expone en la figura 11, comienza con la recepción y almacenamiento de las materias primas; Trefilerías Quijano cuenta con un parque de alambón al aire libre.

El alambón de acero de GSW llega en forma de rollos de 2.5/3 toneladas laminados. Estos rollos vienen identificados con la calidad, diámetro, colada y número de rollo. Se clasifican y se almacenan mientras esperan su paso al decape.



**Figura 12. Alambón almacenado.**

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

PESO Y DIMENSIONES DE BOBINA																		
Diámetro		Longitud		Peso														
Interior	Exterior																	
900	1210	1000		1500														
900	1210	1700		2600														
900	1210	2000		3000														

DIÁMETROS PARA ALAMBRÓN (mm)																							
															5,5	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5
10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	12,5	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0		16,0	16,5	17,0		18,0		19,0					
20,0		21,0	21,5	22,0		23,0		24,0		25,0		26,0		27,0		28,0		29,0					
30,0		31,0		32,0				34,0				36,0		37,0		38,0							
40,0				42,0				44,0						47,0									
				52,0																			

Figura 13. Especificaciones del alambón de GSW.

Posteriormente a su almacenado, el alambón pasa por la línea automática de decapado, el alambón es sumergido en una serie de cubas que contienen, por separado, diferentes soluciones (ácido clorhídrico, fosfato de zinc,...). La capacidad de decapado es de unas 250.000 toneladas al año entre las dos líneas presentes en la factoría (acero duro y estampación).

Para la deformación y estirado mecánico del alambón con el fin de reducir su diámetro se encuentran las instalaciones de trefilado en frío. El trefilado del alambón es la operación por la cual el acero adquiere las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, límite elástico, resiliencia, etc.) El trefilado es una deformación en frío, normalmente en máquinas múltiples, en las que se va reduciendo el diámetro inicial de la materia prima hasta llegar a un diámetro final en un proceso único, haciendo pasar el alambón por unas herramientas (hileras) de diámetros sucesivamente más pequeños.

El proceso de trefilado se efectúa normalmente en diversas etapas, ya que existe un límite en la reducción de sección máxima que el material puede sufrir. La disminución de sección en cada paso es del orden de un 20% a un 25%, lo que da un aumento de resistencia entre 10 y 15 kg/mm<sup>2</sup>.

Además, para ayudar al trefilado, y que no se produzcan tensiones superficiales o grietas por acritud, que producirían un alambre defectuoso, se adicionan lubricantes sólidos (jabones), de

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

tipo cálcico por ejemplo. Dichos lubricantes se aplican en la interfase herramienta- trabajo para reducir los perjudiciales efectos de la fricción.

Los beneficios que se obtienen de la aplicación de estos lubricantes son la reducción en la adherencia, en las fuerzas, en la potencia y en el desgaste de las herramientas y se obtiene un mejor acabado de la superficie en el producto final. Los lubricantes tienen también otras funciones como reducir el calor de las herramientas.

Uno de los parámetros más importantes a controlar durante el proceso del trefilado, además de que los lubricantes sean adecuados y estén en buen estado (no quemado), es que el alambre llegue frío a cada una de las pasadas. En cada paso, debido al estire en frío que se produce, el alambre sufre un calentamiento llegando a alcanzar temperaturas de hasta 100°C, si entrase a la siguiente hilera a esta temperatura se producirían grietas en la superficie que acabarían en roturas, para que esto no suceda el alambre es recogido en bobinas, las cuales son refrigeradas por agua o aire consiguiendo, de esta forma, enfriar el alambre antes del siguiente paso. Es importante controlar en todo momento que esta refrigeración sea correcta y suficiente para que el alambre no entre a más de 50°C en la siguiente hilera (Reda L., 2008).



Figura 14. Máquina de trefilar en funcionamiento

Trefilerías Quijano S.A. también utiliza el patentado y el recocido como tratamientos térmicos, con objeto de regenerar la estructura del acero para poder seguir trefilando y al mismo tiempo dar al material unas determinadas características mecánicas y estructurales.

#### 1.4.1. Decapado químico

En la línea de Acero Duro de Trefilerías Quijano S.A., el decape consiste en una serie de baños por los cuales van pasando los rollos de alambón durante un tiempo específico para cada uno de ellos.

A continuación, se explican las diferentes etapas del proceso de decapado, en la figura 15.

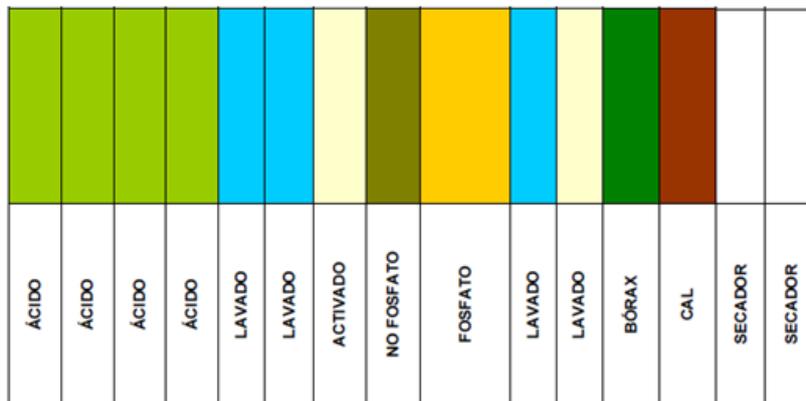


Figura 15. Etapas del proceso del Decape Químico para el Acero Duro.

En la figura 16, se muestra la instalación completa de decapado químico en la empresa de Trefilerías Quijano,S.A.



Figura 16. Instalación del decape químico de Trefilerías Quijano,S.A.

▪ **Cubas de ácido clorhídrico**

La acción del decapado consta de cuatro cubas, cada una de 7500 litros, que funcionan en cascada. En la primera se encuentra el ácido clorhídrico más viejo y en la cuarta el ácido clorhídrico nuevo comercial (HCl 33%) el cual se mezcla con agua en cantidades iguales para reducir la concentración hasta un 17% aproximadamente. El ácido clorhídrico principalmente se compra a la empresa Solvay.

Se elimina todo resto de óxido superficial existente en la superficie metálica mediante la transformación del óxido ferroso a óxido férrico, el cual precipita. Como se ha descrito en el apartado anterior, deben usarse inhibidores para evitar el sobredecapado. Al desprenderse la cascarilla, se forma una película protectora sobre el metal que impide todo nuevo ataque.



**Figura 17. Instalaciones decape químico.**

Como se ha descrito, la acción del ácido principalmente se centra en la capa más interna de la cascarilla, así como la misma superficie del acero. Por efecto del ataque se libera hidrógeno que hace estallar las capas externas de la cascarilla.

El poder decapante del baño de ácido depende fundamentalmente de la concentración de ácido clorhídrico libre, la temperatura del baño y la concentración de  $Fe^{2+}$ . En Trefilerías Quijano, se trabaja a temperatura ambiente y el tiempo de inmersión de cada rollo variará según la concentración del baño, ya que al ir decapando, la composición del baño varía,

## INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

aumenta el  $\text{Fe}^{2+}$  y disminuye el ácido clorhídrico, por lo que el rollo tendrá que estar más tiempo sumergido.

Los parámetros de control de esta etapa son la acidez total (concentración de ácido,) y la cantidad de hierro disuelto en la acción del decapado ( $\text{Fe}^{2+}$ ). Operativamente, la acidez más alta se encuentra en la cuba del ácido clorhídrico nuevo y en la que mayor parte del hierro se elimina. En la última ya no hay tanta reacción ya que el ácido es más débil. En las últimas dos cubas la acidez es parecida (Cuba 3 y 4).

En cuanto a la cantidad de hierro disuelto, se encuentra el máximo valor en la cuba 1 y decreciendo dicho valor hasta llegar a la cuba 4. La cantidad de hierro disuelto en el baño tiene mucha importancia. Si hay mucho hierro, significa que el ácido ha atacado, no sólo a la capa de óxidos, sino también al propio acero. En los baños en los que hay inhibidores, las pérdidas de metal son pequeñas.

### ▪ **Lavado**

Posteriormente a la etapa de decapado con ácido clorhídrico, se realizan dos lavados con agua. Estas cubas poseen la misma carga contaminante que en la cascada de ácido clorhídrico. Se utilizan para eliminar dicho ácido. Estas cubas son de 10000 litros y 7500 litros, respectivamente.

Se eliminan los restos de ácido arrastrados en el rollo de alambón y se evita la neutralización y contaminación del baño de activado. En estos baños el parámetro a controlar es únicamente el pH, el cual es muy ácido.

Se realiza un aporte continuo de agua de red para mantenerlo limpio y se cambia el baño semanalmente. En la instalación, hay caudalímetros para poder ajustar estos caudales y poder ajustar el pH. En el caso en el que se necesite elevar el pH, sólo se tendría que aumentar el caudal de agua introducido en el baño.

Es importante la gestión de las aguas de los lavados en la correspondiente planta depuradora.

### ▪ **Activado**

La activación es el contacto de la superficie metálica libre de óxidos en el baño anterior a la fosfatación, con una solución acuosa, que activa la superficie metálica con “gérmenes de cristalización” para el posterior desarrollo de la capa de fosfatos. Esta etapa sirve para que

# INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

se cristalice de manera homogénea ya que si los cristales son heterogéneos la capa de lubricante de la etapa posterior sería irregular (en ciertos sitios se necesitaría más).

Es una cuba de 7500 litros en la que se utilizan sales de titanio. El parámetro de control de esta etapa es el pH que se encuentra en un rango básico. Se trabaja a temperatura ambiente.

En la cuba de dicho activado se renueva diariamente una parte. La cantidad de activado a añadir depende de (i) la producción y (ii) del diámetro del alambón, cuanto mayor sean estos parámetros mayor concentración de activado se necesitará.

## ▪ Fosfatado

Es una cuba de 15000 litros en la que se produce la adhesión del fosfato a la superficie del alambre, formándose así una capa de cristales de fosfatos terciarios de zinc y fosfatos mixtos de zinc/hierro que le aportará diferentes características y la cual se ancla químicamente con el metal constituyendo una excelente pared separadora antigripaje. Esta capa actúa como portadora del lubricante (jabón) y barrera que evita el contacto y la fricción directa ente el alambre y la hilera.

Por otra parte, la superficie de acabado del alambre es más perfecta y su resistencia a la corrosión crece. Además, con el fosfatado pueden trefilarse alambres de mayor contenido en carbono y resistencia a mayores velocidades.

En la figura 18, se muestran los diferentes cristales que se obtienen por microfotografía con fosfato de cinc convencional y con un fosfato cinc-calcio.

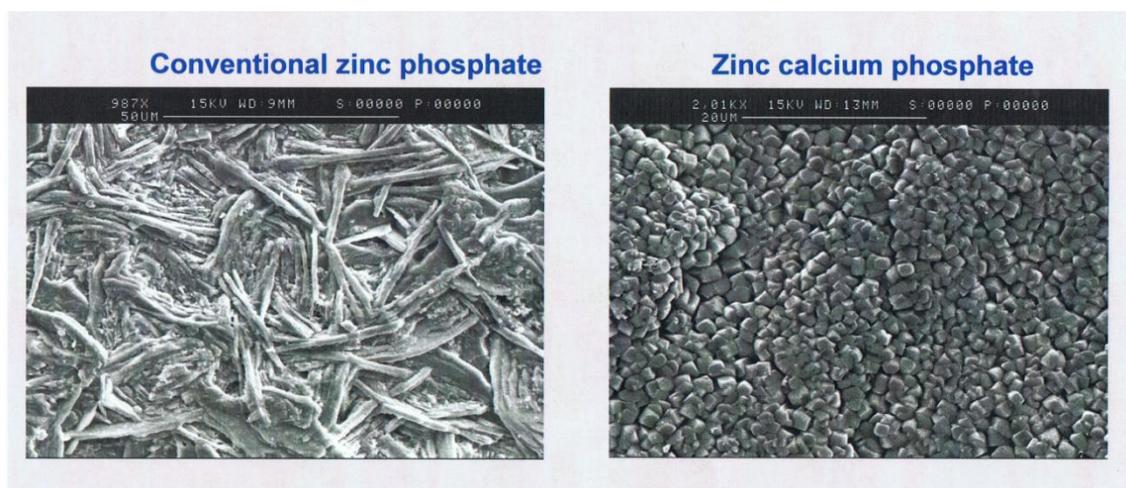


Figura 18. Cristales del fosfatado de Zn y fosfatato Zn-Ca.

# INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Los objetivos de la capa fosfática son la obtención de un determinado peso de capa por unidad de superficie (gramos/m<sup>2</sup>) y la obtención de una textura fina de los cristales. Las capas normales de fosfato en alambres para trefilar son de 8 a 10 g/m<sup>2</sup>.

## ▪ Lavados posteriores al fosfatado

Son dos cubas de 7500 litros en las que se utiliza también agua, como en los lavados post-decapado. Se arrastra y elimina de la capa fosfática los residuos salinos sobrantes y también se eliminan los lodos adheridos a la superficie y entre espiras.

Se realiza un aporte continuo de agua de red para mantenerlo limpio y se cambia el baño semanalmente. En la instalación, hay caudalímetros para poder ajustar estos caudales y poder ajustar el pH, el parámetro a controlar.

El baño de neutralización sirve para neutralizar el ácido residual sobre el fosfatado, evitando así la formación de estos óxidos.

## ▪ Sal portadora

La sal portadora, una cuba de 10000 litros, posee cualidades lubricantes además de otorgar a la superficie fosfatada la capacidad de agarre del jabón de trefilado y así no desgastar el material en el trefilado.

El bórax, como recubrimiento protector y base para los lubricantes ha desbancado a la cal (encalado de superficies) en muchos casos ya que su alcalinidad neutraliza cualquier resto de acidez presente en los alambres aun después del lavado, además de proteger al alambre de la oxidación y de tener buenas propiedades lubricantes.

Los parámetros de control de esta etapa son:

- Concentración. Definida por la capa de sal portadora especificada depositada en el alambre. Se controla mediante la determinación de la densidad.
- Temperatura. Fundamental para conseguir una capa de sal portadora adecuada y dentro de los rangos especificados. Se debe operar a la mayor temperatura posible para facilitar el secado.
- pH. Se consigue mantener constante con las adiciones del producto.
- Tiempo de inmersión

- **Secado**

Por lo general, después del proceso, los rollos se secan a una temperatura dentro del rango de trabajo con aire caliente. Si en el lavado final se usa bórax a temperaturas muy elevadas, el secado tiene lugar muy rápidamente, con lo que los excedentes pueden ser eliminados con resultados satisfactorios.

Si la temperatura de secado está por debajo de las condiciones de trabajo, se corre el riesgo de que el rollo no seque bien entre espiras, lo que dejaría humedad que acabaría siendo óxido con toda seguridad. Por otro lado, si la temperatura más alta de las condiciones de trabajo no supone un problema siempre y cuando no se supere una temperatura de deshidratación del cristal de fosfato ya que dañaría el rollo de alambón.

#### 1.4.2. Calidad de los rollos después del proceso de decapado

Se determina que el decapado es correcto cuando el material no tiene óxido residual, no tiene residuos de decapado, no está sobredecapado y presenta un aspecto general homogéneo.

La falta de homogeneidad de color entre rollos (rojos, amarronados, violetas), son originados por un decapado ácido inadecuado, que puede ser generado por dos causas: baños de decapado ácido fuera de especificación y la calidad de óxidos superficiales fuera de especificación. En la figura 19, se muestran varios ejemplos de defectos de homogeneidad de color.



**Figura 19. Ejemplos de defectos en la homogeneidad de color.**

## INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Sin embargo, un rollo puede estar subdecapado si presenta un aspecto general oscuro, sobre todo en los bordes; existen puntos de calamina localizados, dando lugar a la aparición de rugosidad o si existe óxido en la superficie, fundamentalmente en el borde.

La rugosidad nos indica de una forma rápida y sencilla si la capa de fosfatado es adecuada. Un exceso de rugosidad puede ser originada por diversos factores, si bien los principales son:

- Mal decapado ácido
- Temperatura por debajo de especificación
- Hierro muy alto ( en el fosfatado)
- Activado agotado o contaminado

Por el contrario, el rollo esta sobredecapado si existen pequeños cráteres de profundidad variable sobre el rollo, tiene una rugosidad fuerte, presenta una importante disminución del espesor o existen manchas blanquecinas sobre la superficie.

La presencia de polvo/óxido origina un mal aspecto estético y puede ser indicativo de alguna deficiencia en el proceso.

### 1.5. Productos

En Trefilerías Quijano, S.A se utiliza alambrones de alto y medio carbono como materia prima para fabricar alambres de acero duro de acuerdo a todas las normas internacionales (DIN, BS, UNE, ASTM, AFNOR...).

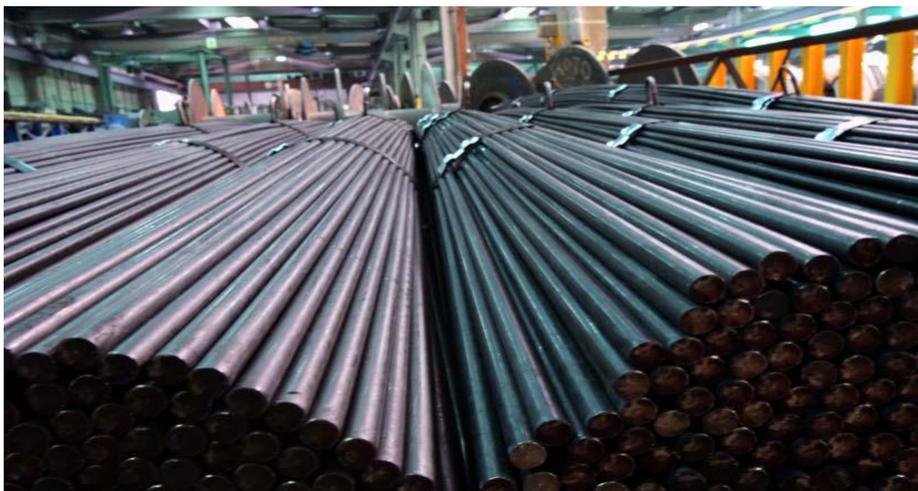


Figura 20. Varillas de acero.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Bajo la denominación de acero duro se incluyen alambres de acero al carbono con contenidos de carbono entre 0.24% y 0.75% y alambres de acero con muy alto contenido de carbono entre 0.75% y 0.88%, y en algunos casos micro-aleados con cromo y/o vanadio. La gama de diámetros en acero duro va desde 0.80 mm hasta 14.00 mm (*Trefilerías Quijano, 2015*).

Como el cromo y el vanadio hay otros elementos que aportan mejoras al acero duro, las cuales se reflejan en la siguiente tabla 5 (*Callister W.D, 2007*).

**Tabla 5. Elementos de aleación y propiedades transmitidas.**

Elemento de aleación	Propiedad que transmite al acero
Carbono (C)	- Dureza
Manganeso (Mn)	- Neutraliza el azufre - Buen desoxidante - Resistencia al desgaste - Aumenta la resistencia mecánica a la tracción - Eleva su límite elástico - Mejora la templabilidad
Silicio (Si)	- Desoxidación - Mejora del límite elástico y de la resistencia a la tracción - Aumenta la templabilidad - Aumento de la temperatura crítica en los tratamientos térmicos
Fósforo (P)	- En porcentajes pequeños, aumenta la resistencia tanto como el carbono
Azufre (S)	- Facilita la mecanización
Cromo (Cr)	- Reduce la templabilidad - Aumento dureza - Aumenta la resistencia a la tracción, el límite elástico y la tenacidad. - Limita el crecimiento del grano - Retarda la decarburación superficial - Aporta características de inoxidable y refractarios - Resistencia elevada a la corrosión (>5%)
Níquel (Ni)	- Mejora la tenacidad - Aumenta la resistencia y el límite elástico - Aumenta la resistencia a la corrosión
Molibdeno (Mo)	- Aumenta la templabilidad - Combate la fragilidad en el revenido - Aumenta la resistencia a la tracción, el límite elástico y dureza

**Tabla 5. Elementos de aleación y propiedades transmitidas(Continuación).**

Elemento de aleación	Propiedad que transmite al acero
Aluminio (Al)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Afinamiento del grano</li> <li>- Influye en la templabilidad del acero</li> <li>- Único capaz de modificar el módulo de Young</li> <li>- Mejora la resistencia a la corrosión del acero en contacto con el aire y con el agua de mar.</li> </ul>
Boro(Bo)	- Mejora la templabilidad
Cobalto (Co)	- Mejora la dureza en caliente
Nitrógeno (N)	- Promueve la formación de la austenita
Plomo (Pb)	- Mejora la maquinabilidad
Tungsteno o Wolframio (W)	- Triplica la velocidad de corte de los aceros al carbono para herramientas (14-18%)
Vanadio (V)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Acción desoxidante</li> <li>- Forma carburos complejos con el hierro</li> <li>- Resistencia a la fatiga y a la tracción</li> <li>- Poder cortante en los aceros para herramientas.</li> </ul>

Las aplicaciones más comunes del acero duro son: cables de acero, cordones ACSR y cables conductores, alambres para fibra óptica, muelles mecánicos, muelles de tapicería y colchonería, lana de acero, alambre para neumáticos, mangueras, etc., alambre para atado de algodón y otros, alambre para cordones de tirantes de puentes. A continuación, se detallan los diversos productos que se fabrican en la empresa:

- **Muelles técnicos (lavadoras).** Utilizados para su transformación en todo tipo de muelles mecánicos. Los muelles, grises, cobreados y galvanizados, están garantizados por una calidad que les aporta extraordinaria uniformidad tanto en la estructura del acero, como en el acabado superficial y gran facilidad de transformación.
- **Alambre para Cables.** Es un producto intermedio utilizado en la fabricación de cables de acero para su aplicación en transportes aéreos, pesca de arrastre, minería, ascensores, grúas, etc.
- **Armado de cables.** Alambre de acero de alto carbono destinado principalmente a la armadura de cables submarinos. Su principal característica es la fuerte protección anticorrosión dada por la gruesa capa de zinc, así como la alta resistencia a la rotura.
- **A.C.S.R. (Aluminium conductor steel-reinforced).** Es un producto intermedio utilizado para la fabricación de conductores eléctricos, cordones y riostras. Partiendo

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

de una moderna tecnología de galvanizado en caliente se consigue un alambre ACSR de muy alta calidad, presente y reconocido en todo el mundo.

- **Fundas.** Alambre de alto carbono especialmente destinado a planear y obtener como producto final "fundas" para el sector del automóvil (conjuntos para frenos, embragues...)
- **Alambre para aluminizar.** Alambre de acero para recubrir con aluminio. Su destino final será la utilización para cables de fibra óptica.
- **Traviesas.** Alambre de alta resistencia y alto contenido en carbono destinado a la fabricación de traviesas de ferrocarril. Para su fabricación, se sigue un proceso térmico de estabilización, el cual permite obtener el límite elástico deseado que da al alambre unas características técnicas ideales para su posterior pretensado o postensado.
- **Otros:** muelles para colchonería, alambres para cribas, lanas de acero y remaches, alambre para atar "balas" grises y galvanizados y alambres de retrefilar.

En la tabla 6, se especifican las diferentes aplicaciones del acero duro y los correspondientes diámetros utilizados.

**Tabla 6. Especificaciones Acero Duro según aplicación.**

Clasificación	Descripción	Diámetro (mm)	Normas Standard
<b>Muelles técnicos</b>	Alambre de medio y alto carbono destinado para la fabricación de todo tipo de muelles (automoción, electrodomésticos, agricultura, etc).	0.80-14.00	EN 10270-1 DIN 17223 ASTM A228
<b>Cable</b>	Producto intermedio utilizado en la fabricación de cables de acero para aplicación en transporte aéreo, pesca, offshore, minería, ascensores, grúas y más.	0.80-5.00	EN10264 DIN 2078 BS 2763
<b>Araweld</b>	Alambre de acero para recubrir con aluminio. Destino final utilizado para fibra óptica.	4.00-6.50	CLIENTES
<b>ACSR</b>	Producto intermedio utilizado para la fabricación de conductores eléctricos y cordones.	2.0-4.65	ASTM 8498 EN S0189 IEC 888 CEI 7.2

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Tabla 6. Especificaciones Acero Duro según aplicación (continuación).

Clasificación	Descripción	Díámetro (mm)	Normas Standard
<b>Cordón de ACSR</b>	Producto intermedio utilizado para la fabricación de conductores eléctricos.	1x7	ASTM 8500 EN 50182
		1x19	IEC 1086 CEI 7.2
<b>Cribas</b>	Alambre de alto y medio carbono utilizado para la fabricación de cribas destinados para la separación de áridos y otros usos.	1.00-14.00	ISO 8458 DIN 17223 EN 10270-1
<b>Alambre galvanizado agrícola</b>	Alambre galvanizado reforzado destinado para usos agrícolas (cercas, invernaderos, otros).	2.00-4.00	CLIENTES
<b>Atar</b>	Alambre de medio y alto carbono destinado para el atado de balas de algodón.	2.00-3.80	CLIENTES
<b>ZigZag</b>	Alambre de medio y alto carbono para la fabricación de muelles zig-zag y otras formas similares. Principalmente usado en la industria tapicera.	2.00-6.50	CLIENTES
<b>Lana de acero</b>	Producto ideado para obtener lanas desde el tipo más fino al más grueso, destinado principalmente a la limpieza industrial y lijados.	2.50-3.50	CLIENTES
<b>Remaches</b>	Alambre de medio y alto carbono para la fabricación de clavos de remaches.	2.00-3.00	CLIENTES
<b>Tomas</b>	Alambre de medio y alto carbono patentado para retrefilar.	2.00-6.50	CLIENTES
<b>Fundas</b>	Alambre de medio carbono destinado para planear y obtener como producto final "fundas" para el sector del automóvil (frenos, embragues, otros).	0.80-3.00	NFA 47301

## 1.6. Mercado

La Unión Europea tiene la mayor industria mundial de trefilado, seguida de Japón y Norteamérica. Produce alrededor de 6 millones de toneladas de alambre al año. El mayor productor de alambre de acero es Alemania, con el 32% de la producción de alambre de la UE, seguido de Italia (aprox. 22%), Reino Unido, Bélgica, España y Francia (*European Commission, 2006*).

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

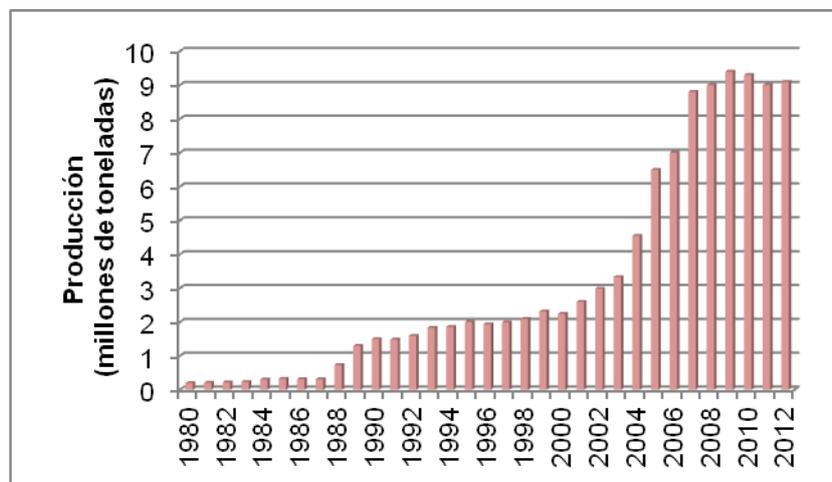
INGENIERÍA QUÍMICA.

En la tabla 7, se exponen las cifras de producción de alambre y productos derivados del alambre en la industria de trefilado de alambre de la Unión Europea.

**Tabla 7. Industria de trefilado de alambre en la UE (Año de referencia: 1996).**

País	Producción de alambre x10 <sup>3</sup> t	Productos de alambre x10 <sup>3</sup> t
Austria	120	115
Bélgica	619	246
Francia	406	102
Alemania	1908	89
Grecia	140	60
Italia	1250	300
Portugal	82	30
Suecia	135	63
España	463	138
Reino Unido	735	105
<b>Total</b>	<b>5858</b>	<b>1248</b>

La producción del grupo Celsa, en el cual Trefilerías Quijano se incluye, ha ido incrementándose a lo largo de los años, como se puede ver en la siguiente figura 21. La evolución a lo largo de los años ha sido favorable para dicha empresa ya que ha aumentado considerablemente desde el año 1980 hasta la actualidad, manteniéndose constante en los últimos años. Esto demuestra la importancia de la fabricación del alambre actualmente.



**Figura 21. Producción del grupo Celsa.**

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Trefilerías Quijano divide su actividad principal en tres grandes bloques: productos de altos carbono, Estampación en frío y servicios (Recocido-GSW, Decapado-GSW y tirantes-Tycsa). En la tabla 8, se muestra la producción en toneladas de las diferentes divisiones.

**Tabla 8. Producción de las diferentes divisiones de Trefilerías Quijano S.A.**

<b>Año 2013</b>	
<b>Productos de alto carbono</b>	28,02%
<b>Estampación en frío</b>	19,66%
<b>Servicios</b>	52,32%
<b>Recocido</b>	38,68%
<b>Decapado</b>	11,67%
<b>Tirantes</b>	1,96%

En el año 2010, clasificando según la aplicación y tipo de mercado, las ventas por producto se muestran en la tabla 9. Se puede comprobar que la aplicación con mayor importancia por la cantidad de toneladas producidas es la estampación en frío aunque los muelles técnicos tienen también una producción elevada. Por otro lado, hay aplicaciones como traviesas, remaches y tomas que tienen una cantidad de producción muy baja (*Trefilerías Quijano, 2010*).

**Tabla 9. Ventas por producto según aplicación.**

<b>Aplicación</b>	<b>%</b>
<b>Muelles técnicos</b>	27,60
<b>Colchonería</b>	3,44
<b>Lana Acero</b>	5,66
<b>Alambre atar</b>	3,43
<b>Tomas</b>	0,36
<b>Alambre cables</b>	2,61
<b>ACSR</b>	9,56
<b>Traviesas</b>	0,05
<b>Fundas</b>	1,44
<b>Remaches</b>	0,25
<b>Estampación en frío</b>	36,25

**Tabla 9. Ventas por producto según aplicación (continuación).**

Aplicación	%
Araweld	3,34
Cribas	4,98
Resto	1,02

En la tabla 10, se muestra la importancia del mercado Europeo para Trefilerías Quijano ya que supone el mayor tonelaje producido.

**Tabla 10. Ventas por producto según tipo de mercado.**

Tipo de mercado	Ventas
Mercado nacional	29,63%
Mercado europeo	60,46%
Mercado exportación	9,90%

## 1.7. Antecedentes

En Trefilerías Quijano S.A., empresa dónde se tiene lugar las actividades que dan origen al presente Trabajo Fin de Carrera, se han realizado diversos trabajos en colaboración Universidad-Empresa. Cabe destacar por su temática similar, el proyecto de fin de carrera llevado a cabo en colaboración con el Departamento de Ingenierías Químicas y Biomolecular (tabla 11) cuyo objetivo es el control de los baños del decape de las dos líneas de actuación (estampación y acero duro). Adicionalmente, se realiza un estudio sobre los análisis de capa de fosfato con diferentes calidades.

Los proyectos tienen en común el análisis de los diferentes baños del decape de la línea de acero duro y el análisis de las capas de fosfato. Sin embargo, el actual proyecto pretende mejorar la calidad de la capa de fosfato en el acero duro mediante el control de los diferentes parámetros de los baños del decape.

**Tabla 11. Principales antecedentes del TFC.**

Título	Autor	Año	Especialidad
Control de los baños del decape y estudio de la calidad del proceso de fosfatado	Saúl Laguillo Revuelta	2012	Ingeniero Técnico Industrial esp. en Química Industrial

## **1.8. Objetivos**

El presente proyecto realizado en colaboración con las empresas del sector químico Chemetall y Trefilerías Quijano tiene como objetivo final la optimización de las condiciones de operación y producto final de la línea de decapado químico de una empresa perteneciente al sector de tratamiento de superficies. Las etapas estudiadas en el TFC son el activado y fosfatado.

Para el correcto desarrollo de este objetivo principal se proponen las siguientes tareas:

- Selección y estudio de la evolución temporal de las principales variables de operación.
- Optimización de las variables de operación de las etapas de activado y fosfatado seleccionadas en base a criterios de operación.
- Optimización de las variables de operación de las etapas de activado y fosfatado en base a criterios de mejora del producto, para la mejora del peso de capa

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

## 2. DESARROLLO

### 2.1. Metodología experimental

#### 2.1.1. Selección de variables de estudio

El presente proyecto plantea el estudio de la influencia de variables en las etapas de activado y fosfatado del proceso de trefilado de la empresa Trefilerías Quijano. Las variables de estudio planteadas para cada etapa son:

-Activado: en la etapa de activado las variables estudiados son el número de días de vida y la concentración del baño

-Fosfatado: las variables estudiadas en la etapa de fosfatado son la concentración de zinc y hierro, la temperatura y el punto de fosfato. La tabla 12 resume el rango de valores estudiado en su influencia sobre el proceso.

-Alambre: en cuanto al alambre, las variables estudiadas son la aleación y el diámetro

Como se ha citado en el planteamiento, el presente estudio busca mejorar el proceso de trefilado mediante la optimización de las variables citadas para la mejora del peso de capa. Se define el peso de capa como la cantidad de capa de fosfato y de sal portadora existente en el alambón/alambre. La mejora del peso de capa, dentro de las especificaciones definidas por la empresa, conllevará la mejora del trefilado.

Como caso base se plantea inicialmente el estudio de las variables planteadas en la tabla 12 en condiciones normales de operación. De esta forma se podrá cuantificar la mejora del proceso en cada uno de los casos de estudio planteados.

**Tabla 12. Variables estudiadas en la etapa de fosfatado**

ETAPA	VARIABLES	RANGO DE VALORES
<b>Fosfatado</b>	-Concentración de hierro(Fe)	0,57-0,71
	-Concentración de zinc (Zn)	>0,44
	-Temperatura	0,83-0,88
	-Punto fosfato (PF)	0,80-0,83

La selección de las variables de estudio se ha realizado en base a la experiencia previa de la empresa y trabajos previos realizados.

En la etapa de activado se selecciona las variables de trabajo: (i) envejecimiento de los baños y (ii) concentración. La influencia de la concentración del baño de activado influye en el peso de capa. Se estima que el valor del peso de capa debe de disminuir ante incrementos de la concentración del baño, este efecto está asociado a un aumento del número de núcleos cristalinos con el aumento de la concentración, que posteriormente crecen en menor medida, cerrando la capa y limitando su peso. La influencia teórica del número de días de vida del baño de activado, está principalmente asociada al envejecimiento del baño. Se estima que su influencia en el proceso sea opuesta a lo planteado con el aumento de la concentración; así pues, se estima que un aumento del envejecimiento cause que el cristal sea de mayor tamaño y por lo tanto el peso de capa aumentará, siendo la calidad de la capa inferior.

Las variables de estudio de la etapa de fosfatado son principalmente las concentraciones de los metales Zn y Fe. La cantidad de hierro es directamente proporcional al peso de capa, si bien se conoce que un exceso aumentará la rugosidad. Las concentraciones de los metales hierro y el zinc están relacionadas; es muy importante mantener la concentración de hierro dentro de las especificaciones de diseño (0,36-0,78) , con el objetivo de poder formar una capa de calidad. Las variables de operación asociadas a la concentración de hierro en el baño son: (i) producción, cuanto mayor producción ( $m^2$ ), mayor es la cantidad de hierro ( $Fe^{2+}$ ) y (ii) aireación, cuanto mayor sea la aireación menor es la cantidad de hierro.

En la etapa de fosfatado, también se estudia la influencia del punto de fosfatación (PF); el punto de fosfatación viene dado por las sales de fosfato primaria ( $H_2PO_4^-$ ), secundaria ( $HPO_4^{2-}$ ) y terciaria ( $PO_4^{3-}$ ) y el ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). La influencia teórica de la variable PF en los pesos de capa es positiva, es decir, su aumento provoca un aumento del tamaño del cristal y por lo tanto también del peso de capa. La temperatura es otra variable cuya influencia en el proceso se desea determinar.

Hay otras variables según el tipo de acero que influyen en el peso de capa como son: (i) el diámetro, aumenta el peso de capa a medida que se aumenta el diámetro, (ii) la carburación, cuanto mayor cantidad de carbonos tenga el acero, mayor será el peso de capa y (iii) la existencia de cromo en la aleación, el cromo disminuye el peso de capa ya que pasiva el material.

### 2.1.2. Técnicas analíticas

En el presente trabajo fin de carrera se determina el valor de diferentes parámetros en varios puntos del proceso de trefilado; las determinaciones realizadas están asociadas a:

- (i) Control de la calidad de los baños para establecer un caso base
- (ii) Estudio de variables de operación y su influencia en el proceso.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.  
ANDREA VELA GÓMEZ INGENIERÍA QUÍMICA.

La tabla 13 muestra un resumen de los parámetros analizados en cada etapa.

**Tabla 13. Parámetros determinados en cada etapa.**

Parámetro	Etapas
<b>pH</b>	- Lavado post-decapado - Activado - Lavado post- fosfatado - Lavado-neutralizado - Sal portadora
<b>Acidez total</b>	- Decapado - Fosfatado
<b>Hierro</b>	- Decapado - Fosfatado
<b>Punto fosfato</b>	- Fosfatado
<b>Acidez libre</b>	- Fosfatado
<b>Cinc</b>	- Fosfatado
<b>Concentración sal portadora</b>	- Sal portadora
<b>Pesos de capa</b>	- Alambrón - Alambre trefilado

Las técnicas analíticas utilizadas se dividen en dos: (i) análisis de los parámetros de los baños del proceso de decapado, resumidas en la tabla 14 y (ii) determinación del peso de capa.

**Tabla 14. Métodos analíticos utilizados para cada parámetro a determinar.**

ETAPA	PARÁMETRO DETERMINADO	MÉTODO ANALÍTICO	OBSERVACIONES
<b>Decapado con ácido clorhídrico</b>	Acidez Total (AcT)	Volumetría ácido-base	Indicador: Fenolftaleína.
	Concentración de hierro	Permanganometría	
<b>Lavados</b>	pH		Tiras de pH
<b>Activado</b>	pH		Tiras de pH
<b>Fosfatado</b>	Punto fosfato (PF)	Volumetría ácido-base	Indicador: fenolftaleína.
	Concentración de hierro	Permanganometría	Indicador: Fenolftaleína.
	Acidez total (AcT)	Volumetría ácido-base	Indicador: Fenolftaleína.

Tabla 14. Métodos analíticos utilizados para cada parámetro a determinar (continuación).

ETAPA	PARÁMETRO DETERMINADO	MÉTODO ANALÍTICO	OBSERVACIONES
Fosfatado	Acidez libre (AcL)	Volumetría ácido-base	Indicador: Verde de bromocresol.
	Cinc (Zn)	Volumetría ácido-base	
Sal portadora	pH		Tiras de pH
	Concentración	Densimetría	Relación bibliográfica con tablas densidad- concentración.

**Análisis de los parámetros de los baños del proceso de decapado**

Las diferentes técnicas analíticas para la determinación de los parámetros a controlar son:

- Etapa de decapado

En la primera y última de las cuatro cubas de decapado con ácido clorhídrico, volumen unitario de 7500 litros, se controla la acidez total (AcT) y el hierro (Fe). La cuba 1 contiene mayor cantidad de hierro, mientras que en la cuba 4 la cantidad de ácido clorhídrico debe ser mayor. Los datos obtenidos de acidez total y hierro siempre tienen que estar por debajo de la curva isotérmica de solubilidad del  $F_2Cl$  de la figura 22.

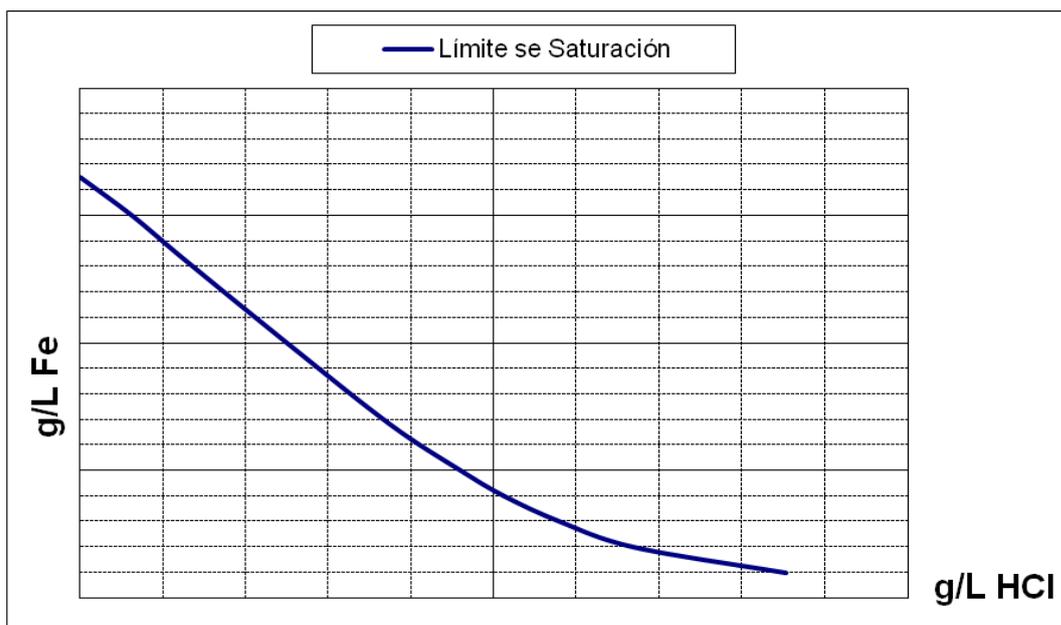


Figura 22. Curva isotérmica de solubilidad de  $F_2Cl$

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

- Etapa de lavados post-Decapado

Se controla el pH en las dos cubas de lavado post-decapado, volumen unitario de 7500 litros. El pH de las cubas es muy ácido, aumentando de una cuba a otra.

- Etapa de activado

En la cuba de activado, de volumen unitario de 7500 litros, se controla el pH. El pH de la etapa de activado debe de ser básico.

- Etapa de fosfatado Zn-Ca

En la cuba de fosfatado Zn-Ca, de volumen unitario de 15000 litros, se controla el punto fosfato (PF), la concentración de hierro ( $Fe^{2+}$ ), la acidez total (AcT), la acidez libre (AcL) y la concentración de zinc ( $Zn^{2+}$ ).

El PF viene dado por las sales de fosfato y el ácido fosfórico. La acidez libre (AcL) viene dada por la cantidad de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ). La acidez total (AcT) viene dada por la cantidad de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), sales de fosfato y otros metales. La ec (1) muestra la relación entre estos tres parámetros.

$$AcT = AcL + (PF - AcL) = PF + metales \quad (1)$$

Se define la variable R, como la relación entre el punto fosfato (PF) y la acidez libre (AcL), ec (2). A medida que aumenta dicho ratio, aumenta el peso de capa.

$$R = \frac{PF}{AcL} \quad (2)$$

- Etapa de lavado post-fosfatado

En la cuba de lavado post-fosfatado, de volumen unitario de 7500 litros, se controla el pH. El pH en esta cuba de lavado debe ser ácido.

- Etapa de Lavado-Neutralizado

En la cuba de lavado-Neutralizado, de volumen unitario de 7500 litros, se controla el pH. El pH en esta cuba de lavado debe ser básico.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

- Etapa de la sal portadora

En la cuba de sal portadora, de volumen unitario de 10000 litros, se controla: (i) pH, en esta cuba el pH debe ser básico y (ii) la concentración de la sal (gramos por litro), determinada a partir de la densidad del baño.

**Determinación del peso de capa**

El presente proyecto determina la calidad del alambión y alambre trefilado mediante la determinación del peso de capa o gramos de fosfato. Los pesos de capa son el parámetro básico que determina la calidad de tratamiento aplicado en la línea de pretratamiento.

Para la determinación correcta del peso de capa se muestrea el alambión decapado y alambre trefilado del mismo rollo, así como el que haya pasado por el baño analizado previamente. Se toman al menos tres trozos de cada muestra para determinar el peso de capa.

El proceso se divide en dos etapas:

- 1º. Determinación del jabón no reaccionado (película de lubricante)
- 2º. Determinación del peso de capa (gramos de fosfato)

A continuación, se explica en detalle el procedimiento de cada una de las dos etapas.

- Determinación del jabón no reaccionado: determinación de la película de lubricante.

Se pesa la muestra (P1) y se sumerge en agua desionizada hirviendo durante al menos 15 minutos.

Transcurrido dicho tiempo, se extraen las muestras, y una a una se frota bien con algodón impregnado en tolueno, eliminando de esta manera la película de lubricante. Es recomendable pasar las muestras por agua desionizada para que así no estén tan calientes.

Tras frotar las muestras con el algodón, se introducen en el horno, previamente calentado a 110°C aproximadamente, durante unos minutos, para así eliminar toda la humedad de las muestras.

Se sacan las muestras del horno y se introducen en el desecador, para que de esta manera enfríen y no cojan más humedad del aire de la atmósfera del laboratorio. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se extraen las muestras una a una y se van pesando en la balanza, anotando su peso (P2).

Finalmente, se determina la película de lubricante que contiene dicho alambre mediante la siguiente expresión (3)

$$\frac{gr}{m^2} = (P1 - P2)d \frac{1962,5}{P2} \quad (3)$$

siendo, P1 el peso inicial de la muestra, P2 el peso final de la muestra y d el diámetro inicial de la muestra

- Determinación del peso de capa: determinación de la capa de fosfato

Se sumerge la pieza en el reactivo comercial solución 83 durante 20 minutos a una temperatura entre 70 y 75°C. Se sacan las muestras de la disolución con pinzas y se lavan con agua de red en abundancia. Se enjuaga con agua desionizada y finalmente se lavan y frotan las muestras con alcohol (etanol). Se introducen las muestras en el horno aproximadamente calentado a 110°C durante unos minutos. Se sacan y se introducen en el absorbedor y se dejan enfriar hasta temperatura ambiente. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se vuelven a pesar las muestras en la balanza (P3). Para determinar la película de fosfato que contiene dicho alambre se utiliza la ecuación (4)

$$\frac{gr}{m^2} = (P2 - P3) d \frac{1962,5}{P3} \quad (4)$$

siendo, P3 el peso final de la muestra.

El porcentaje de reducción de diámetro se calcula mediante la expresión (5)

$$\% \text{ Reducción} = \frac{D_i^2 - D_f^2}{D_i^2} 100 \quad (5)$$

siendo  $D_i$  el diámetro inicial (antes del trefilado) y  $D_f$  el diámetro final (después del trefilado).

El porcentaje de pérdida de peso de capa se calcula mediante la expresión (6)

$$\% \text{ Pérdida Peso de capa}(PC) = \frac{PC_i - PC_f}{PC_i} 100 \quad (6)$$

siendo  $PC_i$  el peso de capa inicial (antes del trefilado) y  $PC_f$  el peso de capa final (después del trefilado).

## 2.2. Evolución de los parámetros del proceso

El proceso de trefilado se conduce ordinariamente mediante la dosificación temporizada desde el ordenador. Los gráficos de control estadísticos determinan los criterios de intervención para la dosificación preventiva de los reactivos. La conducción ordinaria bien supervisada debe

conducir a una situación de proceso permanentemente dentro de especificaciones, lo que derivará en una calidad de pretratamiento continuamente adecuada.

Es importante tener en cuenta que cada baño tiene unos límites de control y unos límites de actuación. Los límites de control indican los valores entre los que un baño debe encontrarse siempre (salvo que haya un problema) para que el proceso sea correcto. Por otro lado, los límites de actuación son los valores entre los cuales el proceso se realiza de forma óptima o ideal. A su vez, sirven de aviso cuando se sobrepasan para regular el baño para que el valor vuelva a estar dentro de los límites de actuación.

A continuación se muestran los resultados de los análisis de los baños durante la realización del presente proyecto fin de carrera. Se ha hecho un tratamiento de los datos, ya que es know-how de Trefilerías Quijano, para poder ser presentados en un documento público. El tratamiento de datos realizado es la adimensionalización de los valores; el valor de referencia es el valor máximo de control; en caso de ausencia de dicho valor, se considera el valor de referencia el valor máximo obtenido durante el período de análisis.

### 2.2.1. Resultados del análisis de los baños de la instalación de decapado

#### Análisis del baño de decapado con ácido clorhídrico

La tabla 15, muestra los valores adimensionales de los parámetros de desviación estándar y el promedio de los resultados obtenidos durante la realización del proyecto para la etapa de decapado con ácido clorhídrico.

**Tabla 15. Resultados parámetros analizados en la etapa de decapado con ácido clorhídrico.**

	AcT(Cuba 1)	AcT (Cuba 4)	Fe (Cuba 1)	Fe(Cuba 4)
<b>PROMEDIO</b>	0,38	0,69	0,75	0,49
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	0,14	0,13	0,16	0,28

- Acidez total

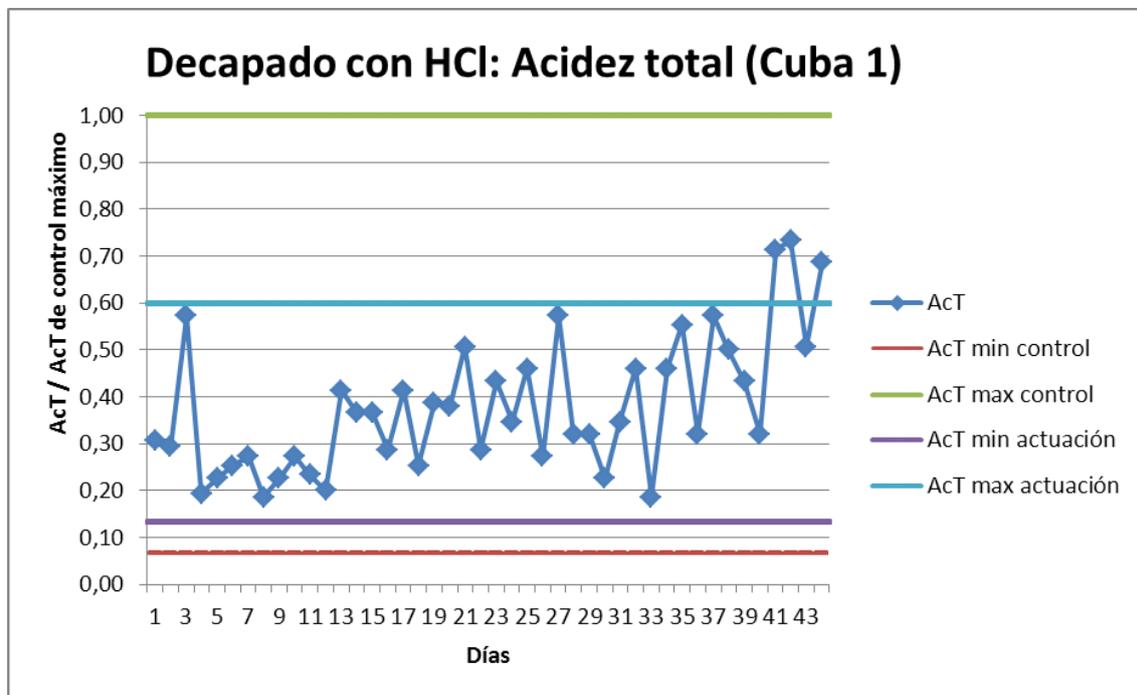
La tabla 16, muestra los límites de control y límites de actuación de la acidez total en la cuba de decapado 1 y 4.

**Tabla 16. Límites de control y actuación de la acidez total del decapado con ácido clorhídrico.**

Límites Cuba 1				Límites Cuba 4			
Control		Actuación		Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
0,07	1,00	0,13	0,60	0,50	1,00	0,69	0,81

La figura 23 muestra la evolución de la acidez en la cuba 1, se observa que el envejecimiento del baño hace que la acidez total vaya disminuyendo, por lo que es necesaria una renovación del baño cada cierto tiempo. La acidez total disminuye por el consumo de ácido clorhídrico durante el ataque a los óxidos que forman la calamina. Una acidez alta supone más ataque y una acidez baja hace que el poder decapante también sea menor.

Aunque se analiza la acidez total, la mayor parte es acidez libre ya que todas las especies que se neutralizan en la valoración son ácido clorhídrico en solución y algo de hierro. Lo que se gasta de la base para subir el pH es mínimo porque no hay especies intermedias con esos pHs.



**Figura 23. Variación de la acidez total en la cuba 1.**

Las figuras 23 y 24 muestran que la acidez total es mayor en la cuba 4 que en la cuba 1 ya que en la cuba 4 es donde se adiciona el ácido clorhídrico nuevo y al funcionar en cascada la cuba 1 tiene menor cantidad de ácido.

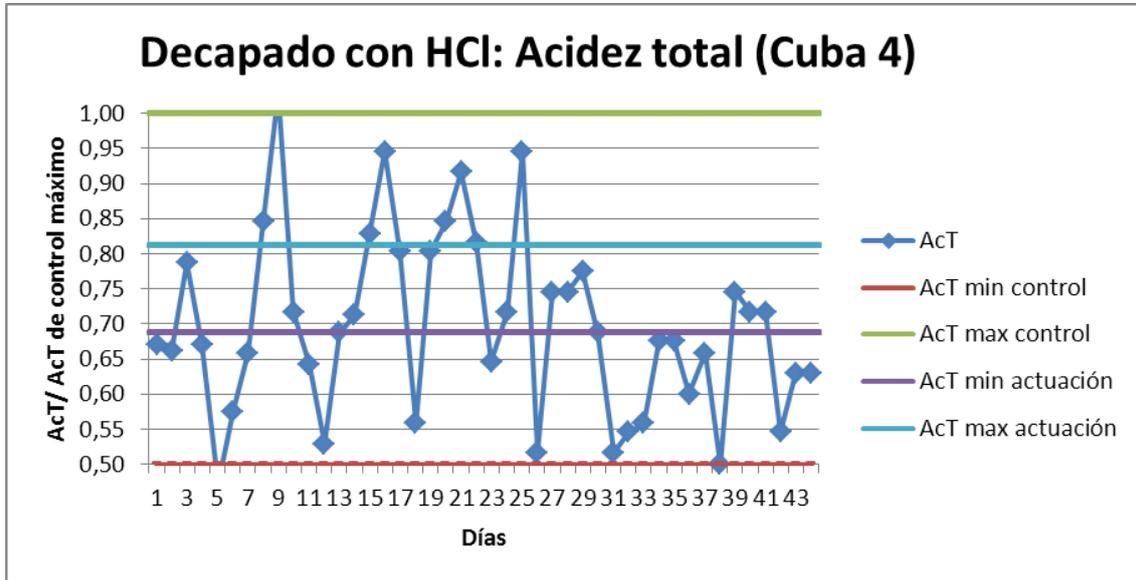


Figura 24. Variación de la acidez total en la cuba 4.

- Cantidad de Hierro disuelto ( $Fe^{2+}$ )

Los límites de actuación y los límites de control de la cantidad de hierro disuelto en las cubas 1 y 4 del decapado con ácido clorhídrico se muestran en la siguiente tabla 17.

Tabla 17. Límites de control y actuación de la cantidad de hierro disuelto en el decapado con ácido clorhídrico.

Límites Cuba 1		Límites Cuba 4	
Control	Actuación	Control	Actuación
Max	Max	Max	Max
1,00	0,56	1,00	0,81

La concentración de hierro de las cubas de decapado 1 y 4 se muestra en las figuras 25 y 26. Se observa que el envejecimiento del baño aumenta la cantidad de hierro acumulado; es por lo que es necesaria una renovación del baño cada cierto tiempo, reflejado en las gráficas como un salto en la concentración de hierro.

La figura 25 muestra la evolución de la cantidad de hierro disuelto en la cuba 1. En esta cuba, el límite operativo a tener en cuenta es el límite de control máximo ya que pocas veces se

encuentran los valores de la cantidad de hierro por debajo del límite de actuación máxima. La evolución de las concentraciones muestra que la tendencia seguida en el presente TFC es la de minimizar la cantidad de hierro disueltos en los baños. De esta manera, se ha propuesto una etapa de decapado más efectiva ya que implica un consumo menor de ácido.

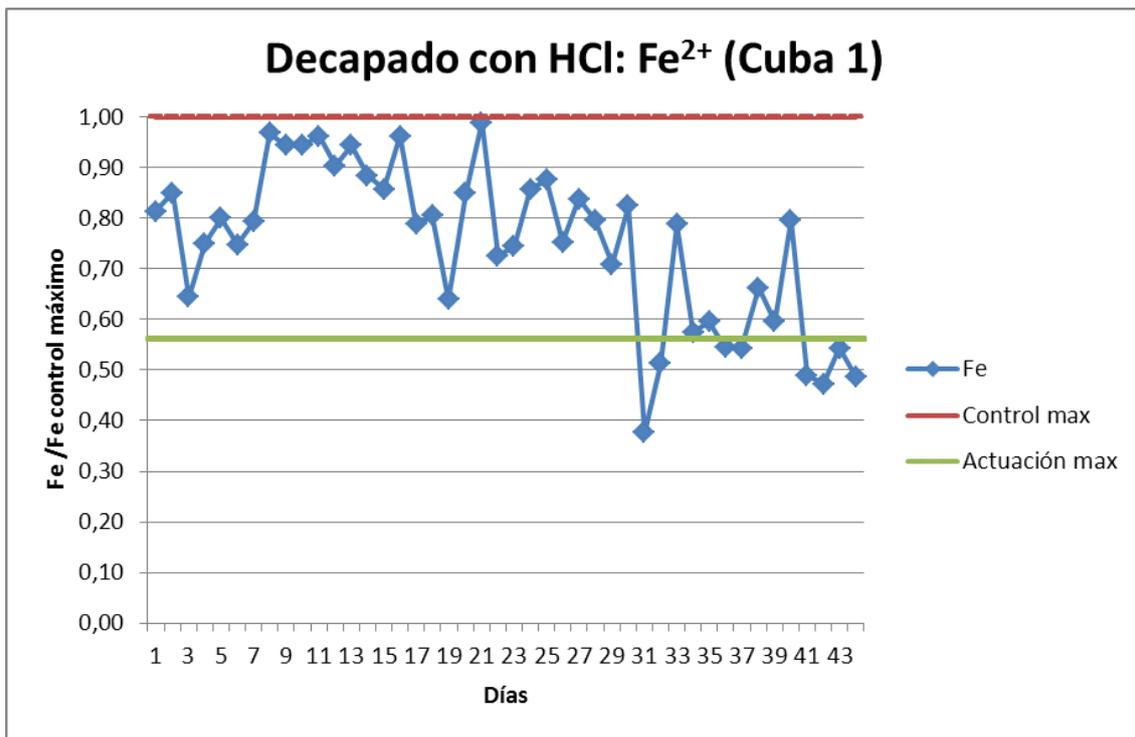


Figura 25. Variación de la cantidad de hierro en la cuba 1.

La evolución de la cantidad de hierro disuelto en la cuba 4 se grafica en la figura 26. En este caso, los límites de control y actuación son óptimos ya que salvo alguna excepción, los valores de la cantidad de hierro disuelto siempre se mantienen en el rango óptimo de trabajo. Se comprueba mediante las tendencias mostradas por las gráficas 25 y 26 que la cantidad de hierro acumulado es mayor en la cuba 1 que en la cuba 4. Este comportamiento está asociado a un arrastre en cascada de una cuba a otra y su almacenamiento en la cuba 1.

La gráfica 26 muestra un valor por encima del valor de control máximo. Este valor anómalo de funcionamiento puede estar asociado a: (i) una determinación analítica incorrecta o (ii) una producción elevada con rollos de diámetro alto.

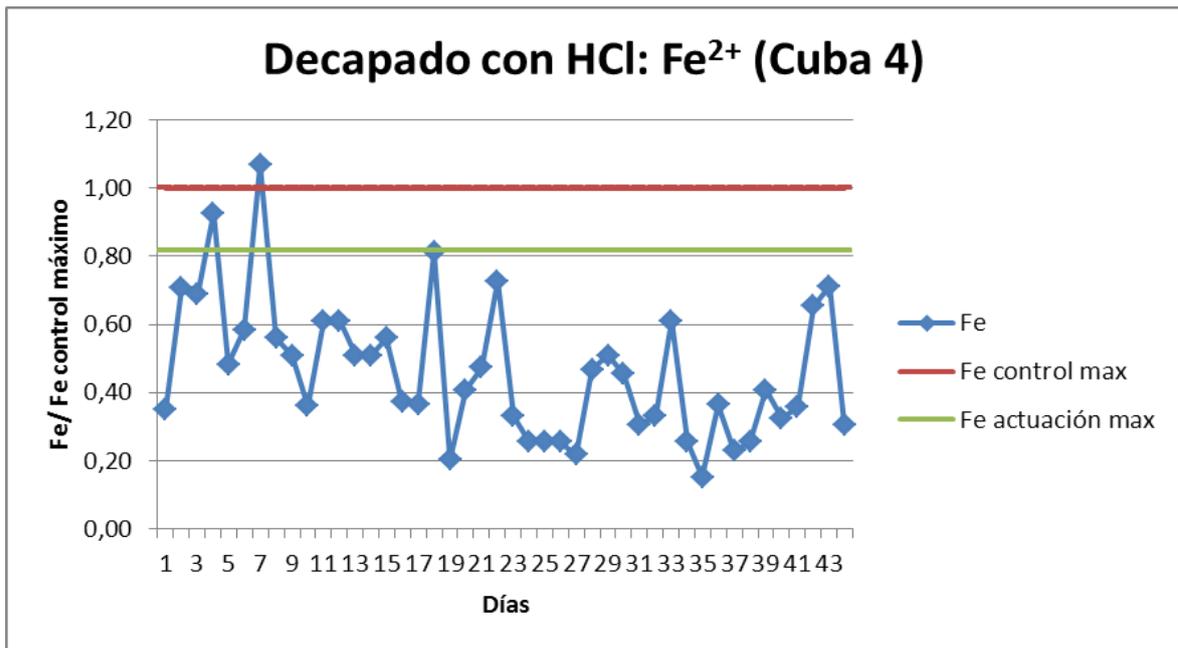


Figura 26. Variación de la cantidad de hierro disuelto en la cuba 4.

#### Análisis del baño de fosfatado

En la siguiente tabla 18, se muestran los valores adimensionales de desviación estándar y el promedio de los resultados correspondientes a los parámetros controlados en la etapa de fosfatado, como son la temperatura, el punto fosfato (PF), la cantidad de hierro disuelto, la acidez total, la acidez libre o la cantidad de zinc.

Tabla 18. Resultados del análisis del baño de fosfatado.

	T	PF	Fe	AcT	AcL	Zn
<b>PROMEDIO</b>	0,83	0,86	0,61	0,82	0,57	0,52
<b>DESVIACIÓN ESTÁNDAR</b>	0,05	0,11	0,10	0,11	0,15	0,22

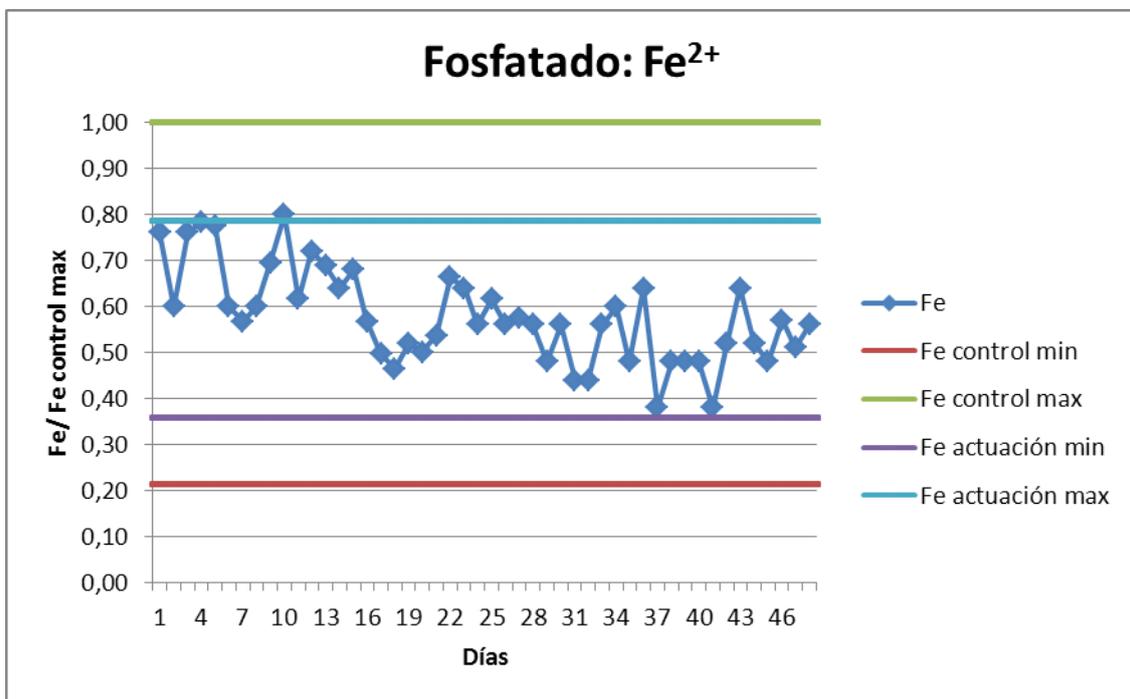
- Concentración de hierro disuelto (Fe<sup>2+</sup>)

En la siguiente tabla 19, se muestran los límites de actuación y los límites de control de la cantidad de hierro disuelto en el baño de fosfatado.

**Tabla 19. Límites de actuación y límites de control para la cantidad de hierro disuelto en la cuba de fosfatado.**

Fe <sup>2+</sup>			
Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max
0,21	1,00	0,35	0,78

La gráfica 27 muestra que los límites de actuación y control y la evolución de los valores obtenidos durante la realización del proyecto; la concentración de hierro en el baño de fosfatado se encuentran en los rangos especificados. El valor de la cantidad de hierro disuelto se mantiene constante aunque puede variar ligeramente a medida que el baño va envejeciendo. A pesar de que los valores de la cantidad de hierro son correctos, se ha estudiado la influencia al disminuir la cantidad de hierro entre un 30 y 40 %, valores mínimos representados en la gráfica. El estudio está asociado a que un exceso de hierro puede aumentar la rugosidad en el producto final.



**Figura 27. Variación de la cantidad de hierro disuelto.**

- Punto de fosfato (PF)

En la tabla 20, se muestran los límites de actuación y control del punto de fosfato para la cuba de fosfatado.

Tabla 20. Límites de control y de actuación para el PF.

Punto Fosfato (PF)			
Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max
0,70	1,00	0,80	0,90

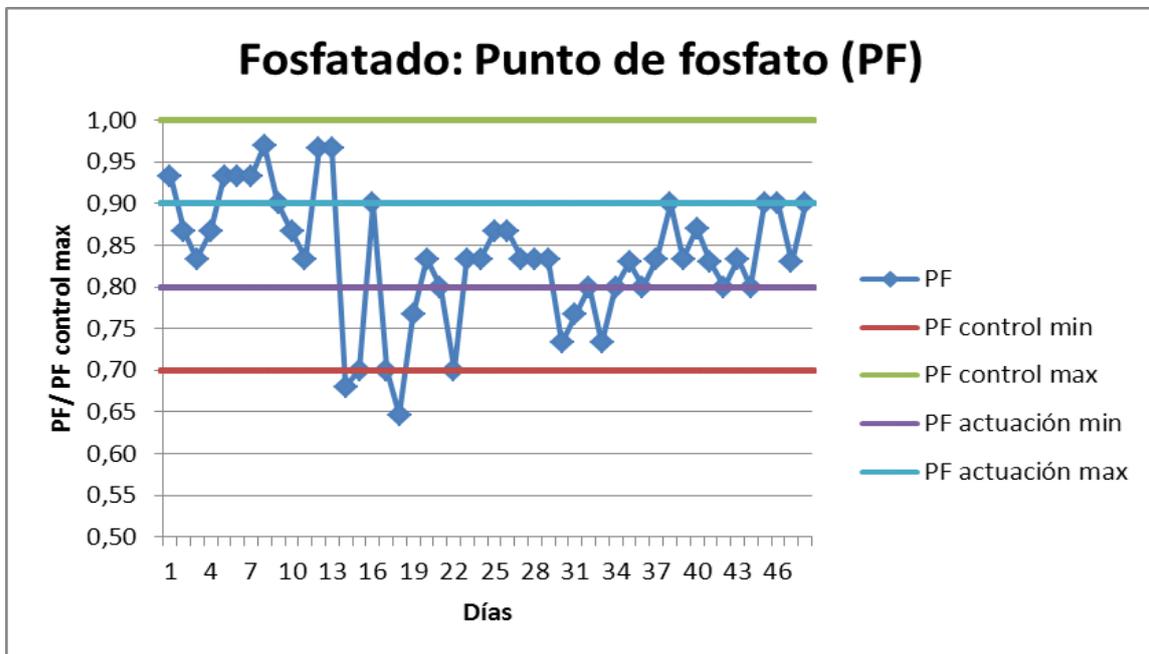


Figura 28. Variación del PF en la cuba de fosfatado.

La figura 28 muestra la evolución del punto fosfato durante la realización del proyecto. Se observa que el punto de fosfato durante el estudio ha variado mucho, por lo que es importante un control del mismo. Los valores se encuentran siempre entre los valores de control, sin embargo pocas veces se controla en los límites de actuación. En presente trabajo se ha pretendido mantenerlo en un rango específico de valores pequeños para poder mantener la calidad del producto final. Para ello, son importantes las renovaciones del baño de la cuba de fosfatado y la adición de fosfato de formación. La influencia de los valores del punto de fosfato en el peso de capa ha sido estudiada, ver apartado 2.2.2.

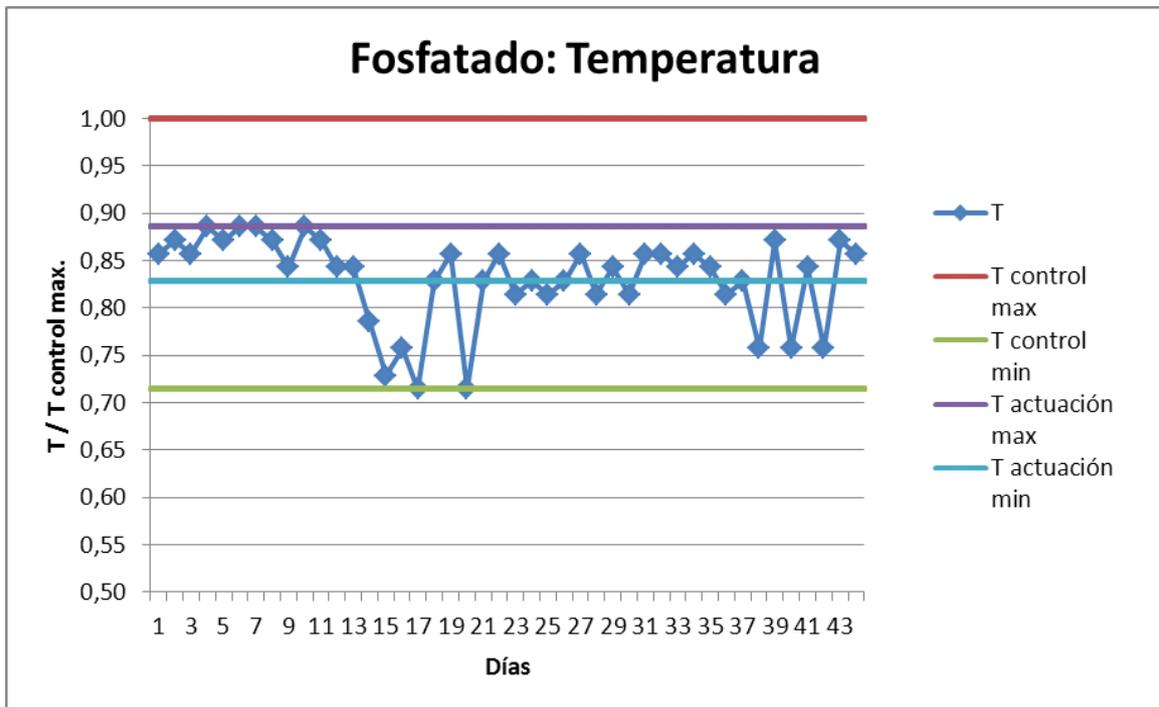
- Temperatura

Los límites de control y los límites de actuación de la temperatura en la cuba de fosfatado se exponen en la siguiente tabla 21.

**Tabla 21. Límites de actuación y control para la temperatura del baño de fosfatado.**

Temperatura			
Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max
0,71	1,00	0,83	0,88

Como se puede evidenciar en la figura 29, la temperatura se ha mantenido constante en el rango de trabajo, salvo algunas excepciones que pueden deberse al arranque del proceso tras una renovación del baño. Estos valores mínimos de temperatura está relacionados con valores mínimos de Fe en el baño.



**Figura 29. Variación de la temperatura en el baño de fosfatado.**

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

- Acidez total (AcT)

En cuanto a la acidez total no hay límites de control pero hay límites de actuación establecidos para dicho parámetro mostrados, tabla 22. La acidez total se ha mantenido prácticamente constante durante la realización de este proyecto, pudiéndose considerar un promedio de 0.82.

Tabla 22. Límites de actuación para la acidez total en el baño de fosfatado.

Límites de actuación	
AcT min	AcT max
0,71	1,00

En la figura 30, se muestra la evolución de la acidez total durante la ejecución de este trabajo fin de carrera. Se puede comprobar que la mayoría de los puntos cumplen las condiciones de trabajo. Sin embargo, hay excepciones que se encuentran por debajo del mínimo pudiéndose deber al arranque tras parada o influencia de otros parámetros de trabajo como el hierro. La influencia de la cantidad de hierro es directa en el valor de la acidez total.

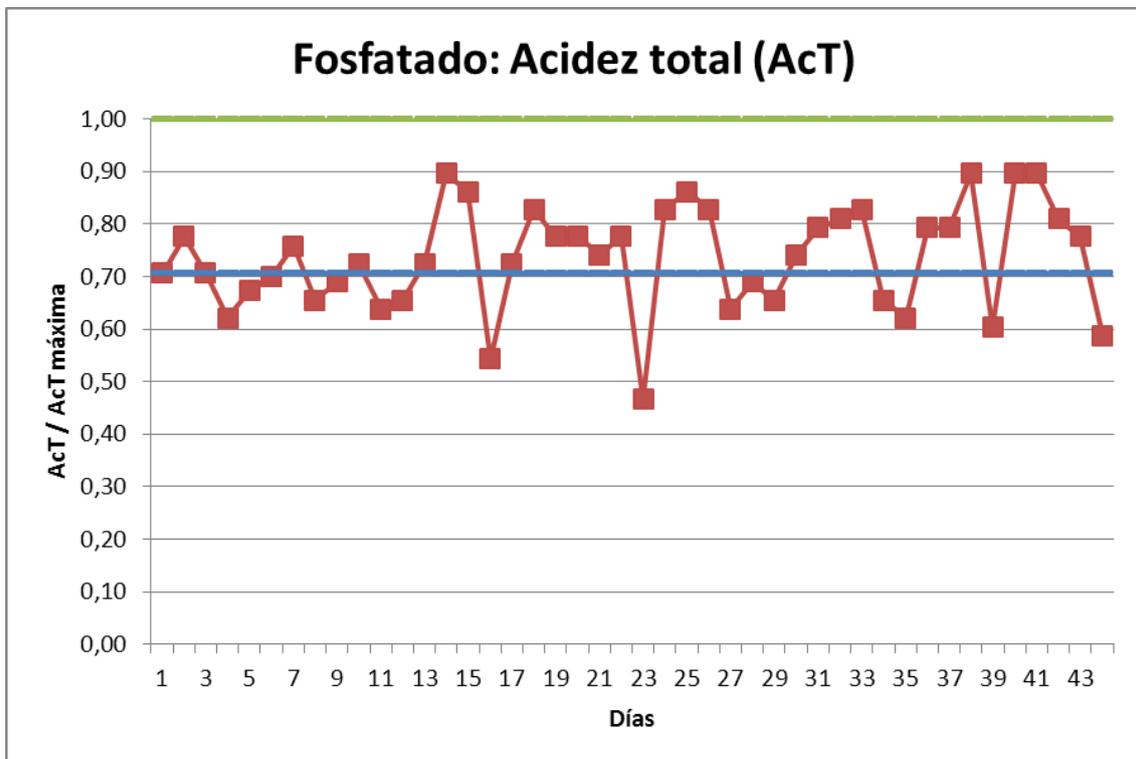


Figura 30. Variación de la acidez total en el baño de fosfatado.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

La acidez total engloba el contenido en metales y especies de fosfato. En los fosfatados donde se trabaja con hierro cero (no es el caso de Trefilerías Quijano) es un parámetro importante de la concentración de producto, pero en los fosfatados lado hierro puede ser engañoso, ya que un contenido en hierro alto sube dicha acidez total. Por esta razón, en Trefilerías Quijano, para el control del baño únicamente se analiza la concentración de hierro y el punto de fosfato (AcT-metales).

- Acidez libre (AcL)

En cuanto a la acidez libre tampoco hay límites de control pero hay límites de actuación establecidos, tabla 23. El parámetro de la acidez libre se ha mantenido prácticamente constante durante la realización de este proyecto, pudiéndose considerar un promedio de 0.57.

Tabla 23. Límites de actuación de la acidez libre en el baño de fosfatado.

Límites de actuación	
AcL min	AcL max
0,64	1,00

En la figura 31, se muestra la evolución de la acidez libre durante la ejecución de este trabajo fin de carrera. Se pueden dar excepciones en la que la acidez libre no se encuentra dentro de las condiciones de trabajo. Si la acidez libre tiene un valor elevado es debido a que la concentración de ácido fosfórico es también alta lo que se traduce en un ataque a la superficie del alambón mayor.

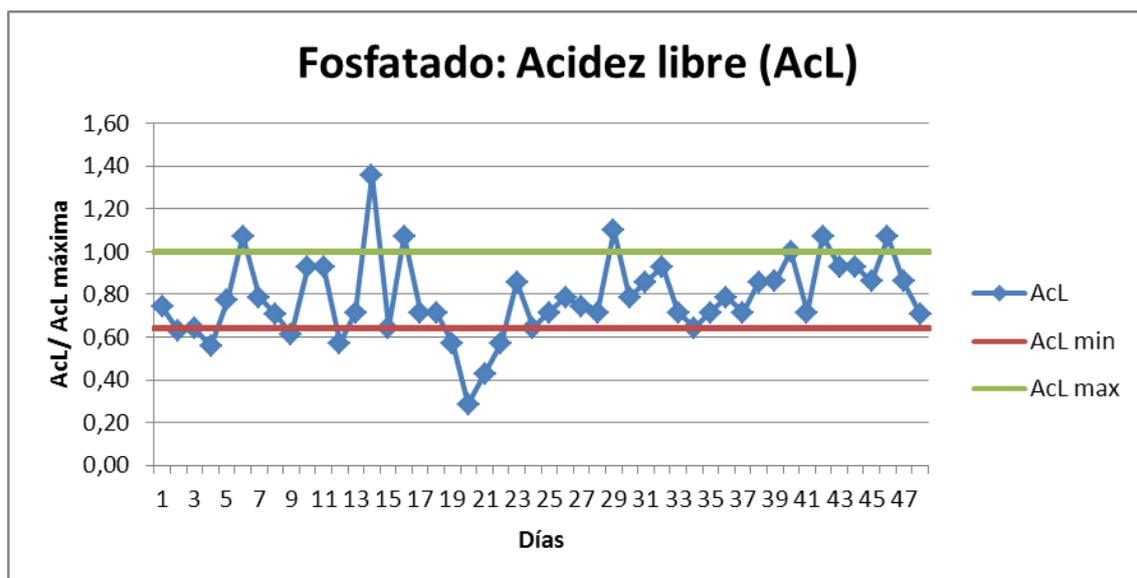


Figura 31. Variación de la acidez libre en el baño de fosfatado.

- Zinc (Zn)

En la figura 32, se muestra la evolución de la cantidad de zinc. La cantidad de cinc en el baño no tiene límites de control ni de actuación definidos.

La mayor concentración de zinc permite aumentar el peso de capa porque permite aumentar el contenido en hierro de la capa, lo que mejora mucho la calidad del cristal ya que se forman cristales de Zn-Ca y hierro. Cuando la cantidad de hierro en el baño de fosfatado es bajo, el zinc tiene de a subir por el equilibrio químico; dicha tendencia se muestra en las figuras 27 y 32. Con ese valor de zinc alto se consigue que la influencia del hierro sobre el peso de capa sea mucho mayor.

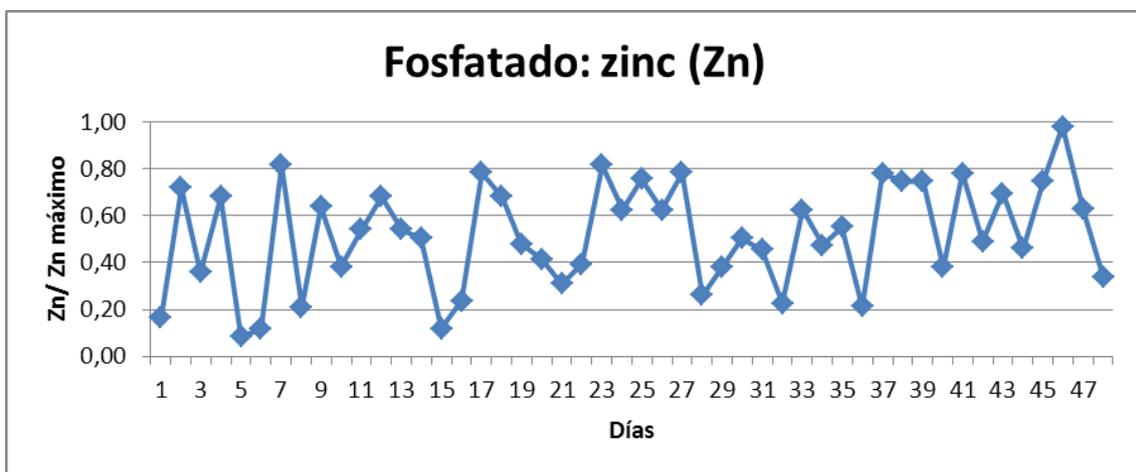


Figura 32. Variación de la cantidad de cinc en el baño de fosfatado.

**Análisis del baño de sal portadora**

En la siguiente tabla 24, se muestran los valores adimensionales de la desviación estándar y el promedio de los resultados correspondientes a la concentración y la temperatura de la cuba de sal portadora durante la ejecución del proyecto presente.

Tabla 24. Resultados del análisis de la sal portadora.

	Concentración	T
PROMEDIO	0,60	0,91
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,09	0,01

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

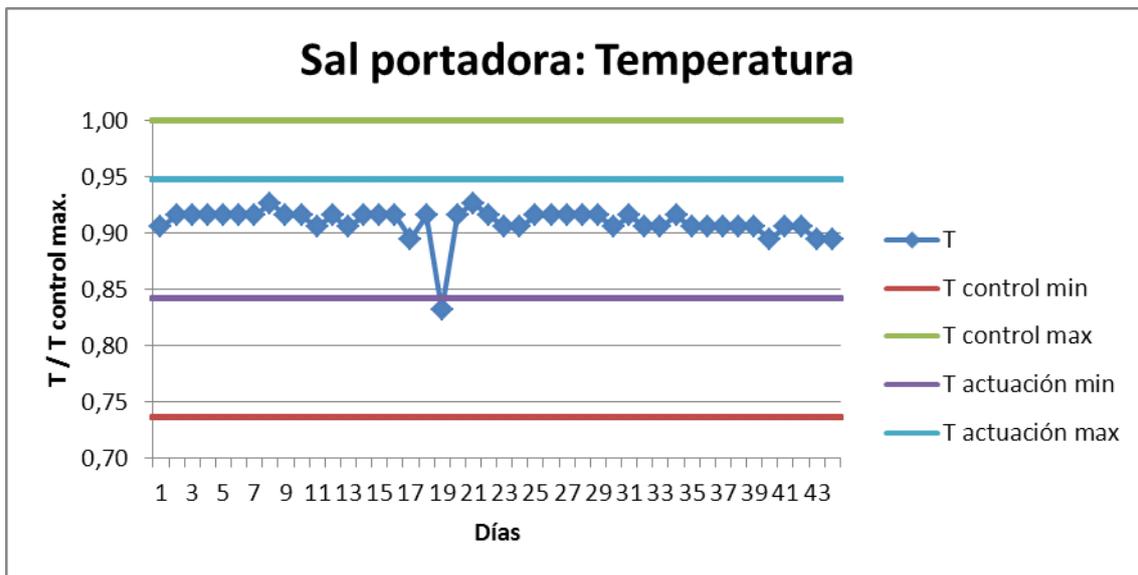
En la tabla 25, se muestran los límites de control y límites de actuación para la concentración de la sal portadora adicionada a la cuba y la temperatura de dicha cuba.

**Tabla 25. Límites de control y actuación del análisis de la sal portadora.**

Concentración				Temperatura			
Control		Actuación		Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
0,39	1,00	0,52	0,78	0,74	1,00	0,84	0,95

- Temperatura de la cuba de la sal portadora

La figura 33 muestra la evolución de la temperatura de la cuba de la sal portadora durante la ejecución del TFC. Se puede apreciar un valor constante de 0.92 en la temperatura salvo alguna excepción debida al arranque del proceso tras una renovación de dicho baño. Todos los valores están dentro del rango de control y de actuación por lo que se ha trabajado en condiciones de proceso óptimas.



**Figura 33. Variación de la temperatura en la cuba de la sal portadora.**

- Concentración de la sal portadora

La figura 34 muestra la evolución de la concentración de la sal portadora durante la ejecución del TFC. Se pueden apreciar tres partes diferenciadas en dicha evolución.

La primera parte, que corresponde a las fechas entre el 13 de Octubre y 3 de Noviembre, la concentración de la sal portadora no cumple con el rango de actuación establecido por la

empresa pero si dentro de los límites de control. Esto está asociado al arranque tras una parada o renovación del baño y que ha sido corregido mediante la adición de materia prima.

En las otras dos partes, la concentración de la sal portadora cumple con el rango de actuación establecido por la empresa, siendo mayor la concentración durante la segunda etapa que corresponde hasta el 21 Diciembre. Al disminuir ligeramente dicha concentración, valores de 0.56, no se ha percibido ningún cambio en la calidad del producto.

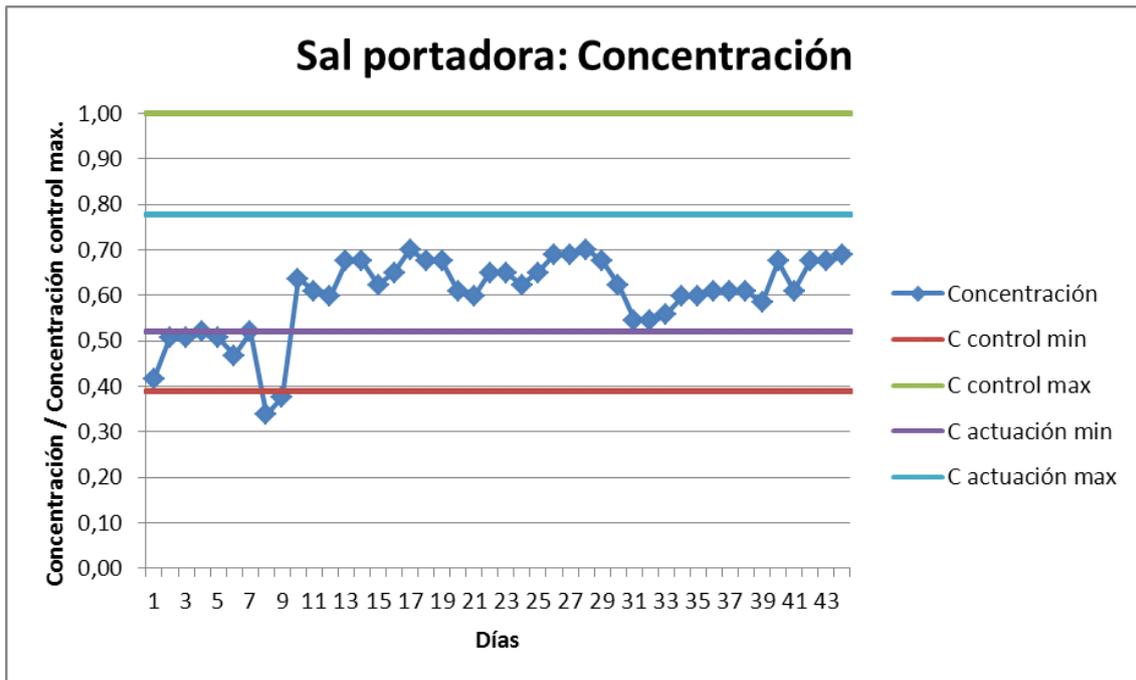


Figura 34. Variación de la concentración de la cuba de la sal portadora.

**Análisis de la temperatura de secado**

La tabla 26 muestra los límites de control y de actuación para la temperatura en la etapa de secado.

Tabla 26. Límites de control y actuación de la temperatura de secado.

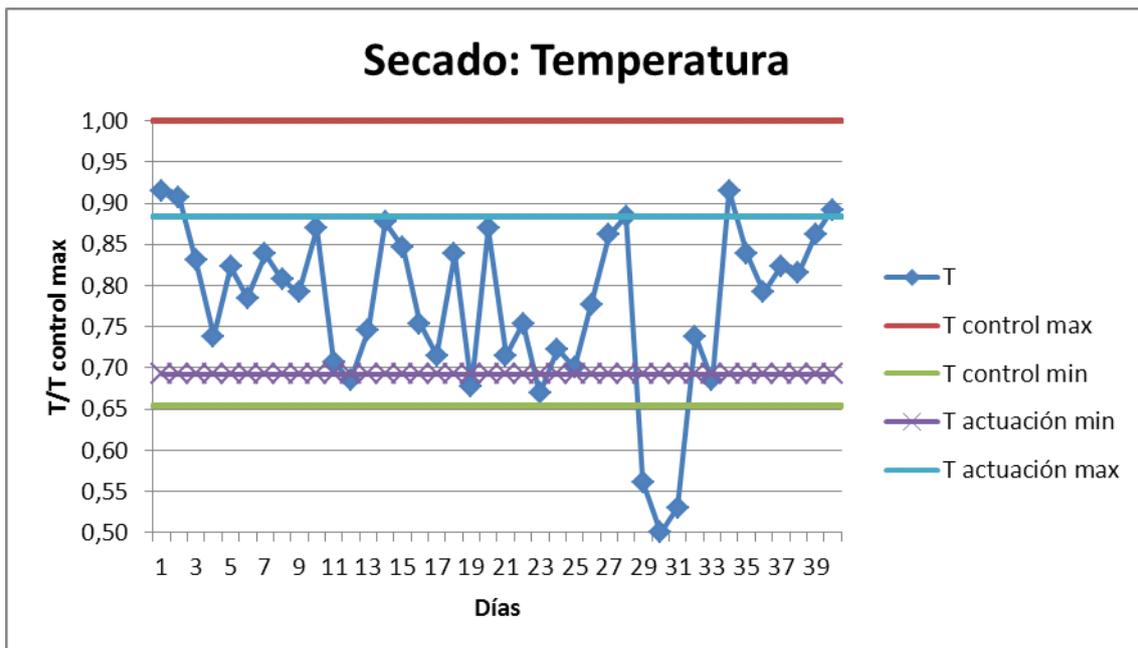
Temperatura de secado			
Control		Actuación	
Min	Max	Min	Max
0,65	1,00	0,69	0,80

La tabla 27 muestra los valores de desviación estándar y promedio de la temperatura de secado de los datos recogidos durante la realización de este TFC

**Tabla 27. Resultados del análisis de la temperatura de secado.**

T trabajo	
PROMEDIO	0,77
DESVIACIÓN ESTÁNDAR	0,10

La figura 35 muestra que la temperatura del secado se ha encontrado en su mayoría siempre entre los límites de actuación con alguna excepción debida al arranque del proceso tras la renovación de los baños, La temperatura ha sido corregida posteriormente para asegurar la calidad del producto final. Como se ha mencionado anteriormente, es importante mantener la temperatura del secado para asegurar un buen trefilado posterior.



**Figura 35. Variación de la temperatura de secado.**

Dentro del rango de temperaturas de trabajo de la etapa de secado, la calidad no se ve afectada al trabajar con una temperatura determinada. Por lo tanto, se propone trabajar a una temperatura menor, reduciendo el gasto energético total de la empresa.

### **2.2.2. Resultados de pesos de capa**

A continuación, se muestran en las tablas 28 y 29 los resultados correspondientes a los pesos de capa realizados durante el proyecto. Se han dividido por aleaciones con cromo y sin cromo. También se han incluido los parámetros de los baños asociados para poder establecer una relación entre los pesos de capa y los parámetros estudiados: punto de fosfato, hierro, acidez libre y zinc.

La mejora de la calidad se ha estudiado mediante el estudio de la estructura cristalina con microfotografías y con datos prácticos del proceso. Estos últimos evalúan la cantidad de capa de fosfato que se pierde durante el trefilado con respecto a otros alambres. El criterio utilizado es, para condiciones de operación dadas, la mayor densidad de fosfatado tras el trefilado está asociada a una mejor calidad. De esta manera, un elevado peso de capa no siempre significa una mejor calidad pero debe de ser lo suficientemente “grande” para permitir el trefilado, garantizando una capa residual de fosfato sobre el material acabado. Si la capa es pequeña (0,25-0,33), aunque tenga un cristal homogéneo, y en el trefilado quedara alguna zona de alambre sin fosfato griparía y rayaría el material.

Para demostrar la influencia del tipo de acero en el peso de capa sólo se tiene en cuenta los datos de alambón ya que en el alambre trefilado influyen otras variables en el peso de capa residual. Se puede tener un mismo acero con el mismo trefilado y las mismas capas de entrada y que las capas finales sean distintas por otras razones como son diferentes velocidades en el trefilado, estado de las hileras, tipo de jabón utilizado o la formación de diferentes cristales con el fosfatado.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Tabla 28. Resultados de pesos de capa para aleaciones con cromo.

Día muestreo	MATERIAL	PROCESO	D(mm)	g/m2 de Lubricante	g/m2 fosfato	PF	Acl	Fe	Zn	% Reducción de diámetro	% Pérdida capa de fosfato
6	C78CR3V2	ALAMBRÓN	11,00	0,26	0,89	0,93	1,07	0,6	0,12	79,34	61,82
		ALAMBRE TREFILADO	5,00	0,19	0,34						
8	C78CR3V2	ALAMBRÓN	8,00	0,34	1,00	0,97	0,71	0,60	0,21	80,86	71,00
		ALAMBRE TREFILADO	3,50	0,13	0,29						
12	C78CR3V2GALM	ALAMBRÓN	9,00	0,32	1,05	0,97	0,57	0,72	0,68	84,00	70,33
		ALAMBRE TREFILADO	3,60	0,18	0,29						
23	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	15,00	0,66	1,05	0,93	0,86	0,64	0,82	64,00	60,89
		ALAMBRE TREFILADO	9,00	0,30	0,38						
24	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	15,00	0,33	1,06	0,83	0,64	0,56	0,62	64,00	66,8
		ALAMBRE TREFILADO	9,00	0,56	0,35						
29	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	13,00	0,45	0,98	0,83	1,10	0,48	0,38	71,01	68,85
		ALAMBRE TREFILADO	7,00	0,29	0,27						
35	NC79CR4V9GAL	ALAMBRÓN	13,00	0,37	0,88	0,83	0,71	0,48	0,55	46,6	54,46
		ALAMBRE TREFILADO	9,50	0,42	0,28						
35	NC79CR4V9GAL	ALAMBRÓN	13,00	0,31	0,62	0,83	0,71	0,48	0,55	52,07	28,78
		ALAMBRE TREFILADO	9,00	0,32	0,41						
37	C78CR3V2GALM	ALAMBRÓN	9,00	0,47	0,58	0,83	0,71	0,38	0,78	82,17	16,31
		ALAMBRE TREFILADO	3,80	0,30	0,16						

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Tabla 28. Resultados de pesos de capa para aleaciones con cromo (continuación).

Día muestreo	MATERIAL	PROCESO	D(mm)	g/m2 de Lubricante	g/m2 fosfato	PF	AcL	Fe	Zn	% Reducción de diámetro	% Pérdida capa de fosfato
38	C75CR1GALM	ALAMBRÓN	14,00	0,46	0,86	0,90	0,86	0,50	0,75	45,87	40,93
		ALAMBRE TREFILADO	10,30	0,27	0,51						
40	C82CR3V2GALM	ALAMBRÓN	8,00	0,41	0,73	0,87	1,00	0,48	0,38	85,94	75,34
		ALAMBRE TREFILADO	3,00	0,27	0,18						
45	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	12,00	0,40	0,69	0,90	0,86	0,48	0,75	65,97	58,46
		ALAMBRE TREFILADO	7,00	0,24	0,29						
45	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	10,00	0,46	0,76	0,90	0,86	0,48	0,75	84,00	68,42
		ALAMBRE TREFILADO	4,00	0,35	0,24						
48	C78CR3V4GALM	ALAMBRÓN	14,00	0,30	0,88	0,90	0,71	0,56	0,34	63,14	47,73
		ALAMBRE TREFILADO	8,50	0,41	0,46						

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Tabla 29. Resultados de pesos de capa para aleaciones sin cromo.

Día muestreo	MATERIAL	PROCESO	D(mm)	g/m2 de Lubricante	g/m2 fosfato	PF	AcL	Fe	Zn	% Reducción de diámetro	% Pérdida capa de fosfato
7	K75G	ALAMBRÓN	8,00	0,30	0,82	0,93	0,79	0,57	0,68	79,75	72,70
		ALAMBRE TREFILADO	3,60	0,19	0,22						
10	K70M	ALAMBRÓN	9,00	0,23	0,77	0,87	0,93	0,80	0,38	84,00	69,51
		ALAMBRE TREFILADO	3,60	0,16	0,24						
12	K75G	ALAMBRÓN	9,00	0,39	0,97	0,97	0,57	0,72	0,68	82,17	74,28
		ALAMBRE TREFILADO	3,80	0,19	0,25						
13	K80G	ALAMBRÓN	6,50	0,38	1,16	0,97	0,71	0,69	0,54	68,29	72,78
		ALAMBRE TREFILADO	3,66	0,12	0,32						
13	K80G	ALAMBRÓN	6,40	0,30	1,07	0,97	0,71	0,69	0,54	67,30	66,09
		ALAMBRE TREFILADO	3,66	0,17	0,36						
20	K73G	ALAMBRÓN	5,50	0,36	0,61	0,83	0,29	0,50	0,42	57,16	63,93
		ALAMBRE TREFILADO	3,60	0,19	0,22						
39	K80G	ALAMBRÓN	6,50	0,34	0,64	0,83	0,86	0,48	0,75	68,64	73,88
		ALAMBRE TREFILADO	3,64	0,15	0,17						
41	K75G	ALAMBRÓN	8,00	0,28	0,62	0,83	0,71	0,38	0,78	79,75	58,79
		ALAMBRE TREFILADO	3,60	0,32	0,26						
42	K80G	ALAMBRÓN	6,50	0,37	0,64	0,80	1,07	0,52	0,49	68,29	65,83
		ALAMBRE TREFILADO	3,66	0,17	0,22						

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

**Tabla 29. Resultados de pesos de capa para aleaciones sin cromo (continuación).**

Día muestreo	MATERIAL	PROCESO	D(mm)	g/m2 de Lubricante	g/m2 fosfato	PF	AcL	Fe	Zn	% Reducción de diámetro	% Pérdida capa de fosfato
44	K80G	ALAMBRÓN	6,50	0,37	0,64	0,80	0,93	0,52	0,46	68,29	65,83
		ALAMBRE TREFILADO	3,66	0,17	0,22						
46	K75G	ALAMBRÓN	9,00	0,32	0,83	0,90	1,07	0,57	0,98	82,17	87,78
		ALAMBRE TREFILADO	3,80	0,46	0,10						
47	K75G	ALAMBRÓN	9,00	0,34	0,81	0,83	0,86	0,51	0,63	82,17	82,48
		ALAMBRE TREFILADO	3,80	0,12	0,14						

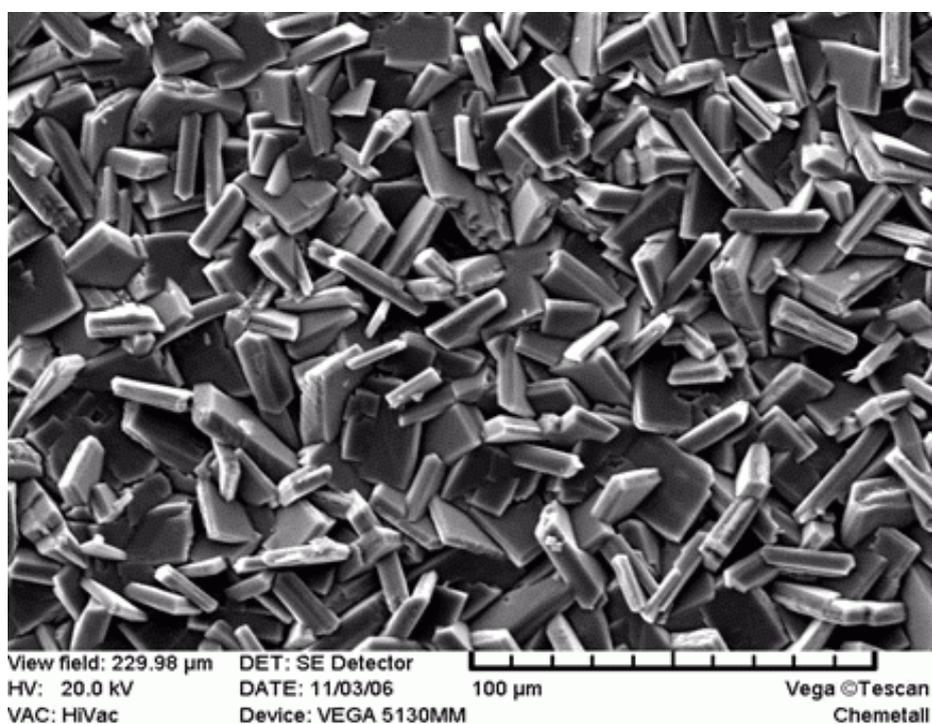
### ***Influencia del envejecimiento del baño de activado en el peso de capa.***

Durante el presente TFC se mejora la instalación de activado mediante la inclusión de un criterio de renovaciones del baño de activado periódicas y un aporte continuo controlado de materia prima. Durante la vida del baño de activado se logra una activación correcta y adecuada, según queda corroborado en los resultados presentados en las tablas de los pesos de capa realizados, desde el día de muestreo 13.

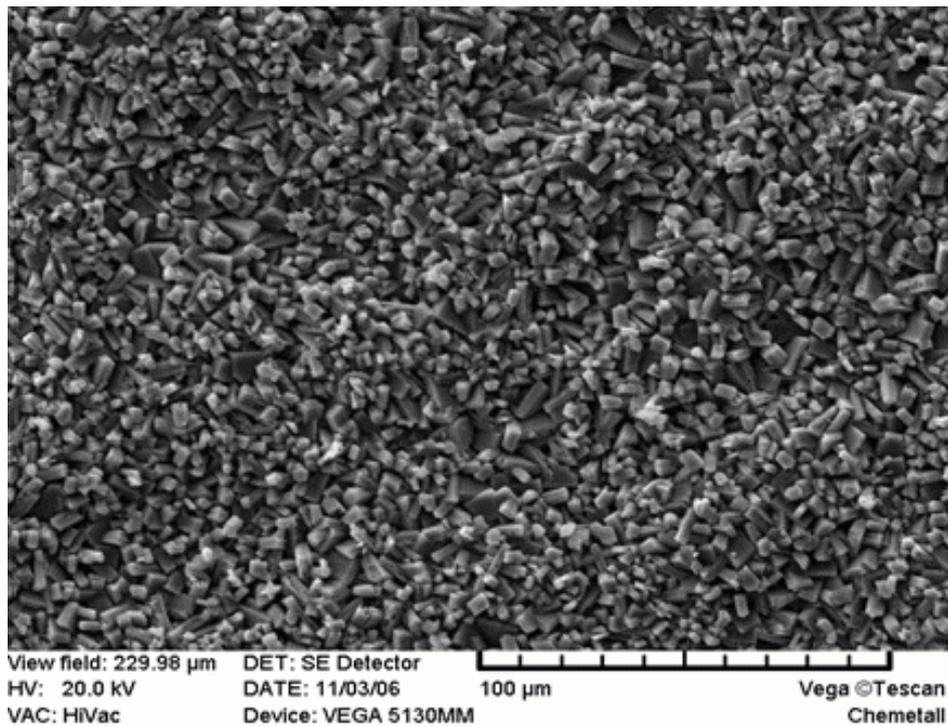
Con un proceso de activado correcto, se obtienen cristales homogéneos. En el caso de la presencia de cristales heterogéneos el peso de capa aumentará y estará asociado al cristal más grande. De esta manera pueden existir problemas a la hora del trefilar, pudiéndose producir el gripaje debido a su elevada rugosidad. Se observa el mismo comportamiento en aleaciones con cromo o sin cromo y para diferentes diámetros de acero.

Con una prueba cristalográfica se puede ver si existe una cobertura cristalina completa y la densidad de los cristales para determinar el tamaño. La prueba también sirve para ver contaminantes, como pueden ser lodos de fosfato no eliminados, los cuales se detectan con pequeños puntos blancos irregulares en la foto cristalográfica.

En las figuras 36 y 37, se muestra la influencia del activado en los cristales formados. La figura 36 muestra los cristales formados sin activado (cristales heterogéneos) y la figura 37 muestra los cristales formados con activación (cristales homogéneos).



**Figura 36. Cristalografía sin activación.**



**Figura 37. Cristalografía con activación.**

***Influencia de la concentración de hierro del baño de fosfatado en el peso de capa.***

Durante la realización del presente TFC se modificó la instalación para controlar mejor el contenido en hierro mediante una mejora en la aireación (a partir del día 15 de muestreo). Con este cambio, se consiguió la disminución de la concentración del hierro disuelto entre un 30% a un 40%, como se puede comprobar en las tablas 28 y 29 del presente TFC. La influencia de esta disminución del hierro ha supuesto una mejora en el trefilado, sin embargo los pesos de capa son menores.

En la fosfatación lado hierro (proceso de utilizado en Trefilerías Quijano), se mantiene el hierro en solución en forma de  $Fe^{2+}$ . De este modo se logran dos objetivos.

- Reducir los lodos generados en la cuba de fosfatado
- Favorecer la incorporación de dicho hierro disuelto en la capa de fosfato

Por lo tanto, al incrementar el contenido en hierro en el baño, se aumenta la capa de fosfato. Al igual que el punto fosfato, la cantidad de hierro ( $Fe^{2+}$ ) se puede considerar como el parámetros más importante de la fosfatación. Es importante que se mantenga el equilibrio de los cationes en el fosfatado, ya que si el aumento del contenido en hierro es incontrolado, la capa de fosfato depositada se resiente siendo más rugosa y perdiendo calidad. Su control viene dado por la aireación, que oxida parte de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  transformándolo en lodo y extrayéndolo del sistema.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Al tener un valor de hierro más bajo se enriquece el baño en zinc y con acciones en el activado la calidad cristalográfica de la capa mejora obteniéndose capas de fosfato más homogéneas, finas y uniformes. Esto se puede confirmar al analizar los pesos de capa sobre el alambón con valores más altos de fosfato residual que confirman un mejor comportamiento del proceso.

Por ejemplo, el día 10 el muestreo con una cantidad de hierro 0.56 el peso de capa del alambón fue un 19.8% mayor que el día 41 con una cantidad de hierro de 0.38, tabla 30.

**Tabla 30. Comparación de pesos de capa con diferentes cantidades de Fe para una aleación sin cromo.**

PF=0.83-0.87 D=8,00 - 9,00 mm			
Zn	Fe	PC	Día muestreo
0,38	0,56	0,77	10
0,78	0,38	0,62	41

La concentración de hierro aumentará si la acidez libre (AcL) es muy elevada (más ataque al acero) y sobre todo si se procesa mucha superficie. Cuando el baño llega al estado estacionario, la acidez libre se va consumiendo y aumenta la cantidad de hierro. La acidez libre disminuye cuando el hierro aumenta pero sólo bajo condiciones de operación con una concentración de punto de fosfato constante. Para mantener unas condiciones de operación correctas es necesario mantener el punto de fosfato y controlar el contenido en hierro para que sea constante; bajo estas condiciones de operación, el valor de la acidez libre es estable.

Este equilibrio debe considerar que al eliminar del baño hierro, aumenta la acidez libre. Cuando se produce la oxidación del  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , el férrico precipita en forma de lodo ( $FePO_4$  sol.) en presencia de fosfato, con lo que se liberan  $H^+$  en solución, que provienen de los equilibrios de disociación de las especies de ácido fosfórico en solución acuosa, donde se ha consumido el anión para formar el lodo. Dicho aumento de  $H^+$  se traduce en un aumento de acidez libre.

***Influencia del punto de fosfato (PF) del baño de fosfatado en el peso de capa.***

En cuanto al punto de fosfato, se ha variado dicho parámetro en un 10%, como se resume en las tablas 28-29 y la gráfica 28, desde el día de muestreo 16 para determinar su influencia en el peso de capa.

Tras varios ensayos, se puede asegurar que cuando el punto de fosfato aumenta, el hierro disuelto ( $Fe^{2+}$ ) en el baño aumenta lo que supone un peso de capa mayor, ya que se está adhiriendo a la superficie del alambón mayor cantidad de fosfato.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Por ejemplo, el día 7 el muestreo con un punto de fosfato de 0.93 el peso de capa del alambón fue un 24% mayor que el día 41 con un punto de fosfato de 0.83, tabla 31.

**Tabla 31. Comparación de pesos de capa con diferentes puntos de fosfato para una aleación sin cromo.**

D=8,00 mm			
Fe	PC	PF	Día muestreo
0,57	0,82	0,93	7
0,38	0,62	0,83	41

Lo mismo ocurre con una aleación con cromo, el día 8 el muestreo con un punto de fosfato de 0.97 el peso de capa del alambón fue un 36,3% mayor que el día 40 con un punto de fosfato de 0.87, tabla 32.

**Tabla 32. Comparación de pesos de capa con diferentes puntos de fosfato para una aleación con cromo.**

D=8,00 mm			
Fe	PC	PF	Día muestreo
0,6	1,00	0,97	8
0,48	0,73	0,87	40

***Influencia de la temperatura (T) en el baño de fosfatado.***

La influencia de la temperatura se ha estudiado en el presente proceso; al tener mayor temperatura se disuelve más hierro del acero, por lo que aumenta el hierro en el baño de fosfatado. Sin embargo, hay que controlar el valor de dicho parámetro ya que si la temperatura es alta, se fuerza la oxidación de  $Fe^{2+}$  del baño, transformándolo en lodo y bajando su concentración, además de aumentar la agresividad de la acidez libre. Dentro del rango de temperaturas de trabajo, la calidad no se ve afectada al trabajar con una temperatura u otra, por lo tanto las condiciones ideales de trabajo es la asociada a la menor temperatura posible, de esta manera se disminuye el gasto energético del proceso.

***Influencia del tipo de acero en el peso de capa***

Influencia del diámetro de acero en el peso de capa.

Para un mismo tipo de aleación, a medida que aumenta el diámetro del acero, al haber mayor superficie, aumenta el peso de capa o gramos de fosfato, tabla 33.

**Tabla 33. Ejemplo de pesos de capa para diferentes diámetros.**

D(mm)	PC
3,50	0,24
3,60	0,26
8,00	0,62
9,00	0,77

Influencia de la carburación del acero en el peso de capa.

La influencia de carburación (contenido en carbono) es que un aumento de ésta causará mayor reactividad superficial, por lo que es más fácil decaparlo y formar capa de fosfato. Por esta razón, el peso de capa aumenta con la carburación. En la siguiente tabla 34, se demuestra que para un mismo diámetro de acero, el peso de capa aumenta al aumentar la cantidad de carbonos que tiene dicho acero.

**Tabla 34. Ejemplo de la influencia de la carburación del acero en el peso de capa.**

D=8,00 mm		D=9,00mm	
%C	PC	%C	PC
C78	0,69	K70G	0,77
C82	0,73	K75G	0,97

Influencia del tipo de aleación del acero en el peso de capa.

Con el contenido en cromo ocurre lo contrario que con la carburación; es decir, cuanto mayor es el contenido en cromo, más difícil es tratar el material porque se vuelve menos reactivo. Por ejemplo, un acero inoxidable no se fosfata ya que su concentración mínima de cromo es del 11% (Setién J, y Varona J.M., 2003). En las siguiente tabla 35, si se considera que ambas aleaciones tienen igual carburación y diámetro, se demuestra que al introducir una cantidad determinada de cromo al acero se disminuyen los gramos de fosfato en un 40,2%.

**Tabla 35. Influencia del cromo en el peso de capa.**

Aleación	Diámetro(mm)	PC (Gr/m <sup>2</sup> )
K75G	9,00	0,97
C78CR3V2		0,58

Esta influencia no siempre se cumple ya que las aleaciones con cromo tienen a veces otros metales, como el aluminio, que aumentan el peso de la capa.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

### 3. CONCLUSIONES

El presente TFC plantea la optimización de las etapas de activado y fosfatado de la línea de decapado químico en una empresa perteneciente al sector de tratamiento de superficies. Para ello, se ha planteado la selección de las principales variables del proceso y su posterior optimización en base a criterios de operación y/o peso de capa.

Inicialmente, y con el objetivo de establecer el caso base, se ha estudiado las condiciones de operación de los baños sin realizar modificaciones. Se concluye que durante el periodo estudiado se han cumplido los límites de control para todos los parámetros fijados.

Los ensayos realizados han determinado la influencia de varios parámetros de los baños de activado y fosfatado del decapado químico en el peso de capa.

El aumento del número de renovaciones del baño de activado influye positivamente. De esta forma, a menor número de renovaciones la calidad de la capa es peor, más rugosa (cristales heterogéneos). Por ello, se propone renovaciones parciales y periódicas del baño de activado.

La concentración de hierro en el baño de fosfatado influye en el proceso. La disminución de su concentración entre un 30 y 40% aproximadamente respecto a los valores habituales ha supuesto: (i) la reducción de los lodos generados en la cuba de fosfatado y (ii) una mejora en el trefilado y en la calidad de la capa, ya que se obtiene una capa de fosfato más homogénea, fina y uniforme. La concentración de hierro se ha disminuido mediante una mejora en la instalación de aireación,

El aumento del punto de fosfato mejora la calidad de la capa. Se ha estudiado un aumento del 10% del punto de fosfato en el baño de fosfatado. De esta manera se mejora la calidad de la capa, ya que aumentando el punto de fosfato se aumenta la cantidad de hierro que puede ser adherida a la superficie del alambre, aumentando de esta forma su peso de capa.

La temperatura de fosfatado no influye en la calidad de la capa siempre que se trabaje dentro de las condiciones de operación descritas por la empresa. Por lo tanto, respetando el rango de operación se propone trabajar a la temperatura mínima para reducir el consumo energético.

Se ha determinado que en los pesos de capa influyen varias características del tipo de acero trabajado:

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Diámetro. A mayor diámetro de alambre, mayor es el peso de capa ya que la superficie a la que se puede adherir el fosfato aumenta.

Carburación. A mayor porcentaje de carbono en la composición del alambre, mayor peso de capa se obtiene.

Microaleados. La presencia de microaleados como el cromo (Cr) y el vanadio (V) en la composición del alambre, tienden a disminuir el peso de capa del alambre.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

#### 4. BIBLIOGRAFÍA

AENOR. 2001. UNE-EN 10020. Definición y clasificación de los tipos de acero.

Callister, W. D. 2007- Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Editorial Reverté.

Chemetall. 2015. Página web Chemetall. <http://www.chemetall.com/>. (Última visita: 16/2/2015)

Cornu M.J ,Koltsov A., Nicolas S., Colom L., Dossot M.. 2013. Behaviour of tetramine inhibitors during pickling of hot rolled steels. Applied Surface Science 293, 28, 24-36.

Díez D., Nieves I. 2014. Instrucciones de montaje, control y mantenimiento de la línea de superficies metálicas. Documento interno de la empresa Trefilerías Quijano S.A

European Comission. 2006. Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics.

Global Steel Wire. 2015. Página web Global Steel Wire. <http://www.globalsteelwire.com/>. (Última visita: 16/2/2015)

Gobierno de Cantabria. 2008. Autorización Ambiental Integrada al conjunto de instalaciones que conforman el proyecto "Planta para el trefilado en frío de alambre de acero, con una instalación para el tratamiento de superficie con un volumen de las cubetas de tratamiento de 255,3 m<sup>3</sup>". Boletín Oficial de Cantabria.

Laguillo S. 2012. Control de los baños del decapado y estudio de la calidad del proceso de fosfatado. Proyecto Fin de Carrera. Universidad de Cantabria.

Martínez Herranz M. 2009. Sistema de recuperación de condensados de una línea de decapado de bobinas laminadas en caliente. Máster Universitario en Seguridad Industrial y Medio Ambiente. Universitat Politècnica de València

Ministerio de Medio Ambiente, Medio Marino y Rural. 2006. Documento de referencia de Mejores Técnicas Disponibles en la industria de Procesos de Metales Féreos. Prevención y control integrados de la contaminación. Documento BREF.

Ministerio de Medio Ambiente, Medio Marino y Rural. 2009. Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del Sector de Tratamiento de Superficies Metálicas y Plásticas.

INFLUENCIA DEL CONTENIDO DE HIERRO Y ACTIVADO EN EL TRATAMIENTO SUPERFICIAL DE  
ALAMBRES FOSFATADOS PARA EL TREFILADO DE ALTO CARBONO.

ANDREA VELA GÓMEZ

INGENIERÍA QUÍMICA.

Negro Álvarez C., López Mateos F. 1993. Aprovechamiento de las lejías residuales resultantes del decapado de hierro con ácido clorhídrico para la obtención de pigmentos. Tesis doctoral. Universidad Complutense

Reda L. 2008. Introducción al proceso de Trefilación. Laboratorio Metalográfico. Instituto Argentino de Siderurgia.

Setién J. Varona J.M. 2003. Apuntes de fundamentos de ciencia y tecnología de materiales. Universidad de Cantabria.

Trefilerías Quijano. 2015. Página web <http://www.tquijano.com/>. (Última visita: 16/2/2015)