

Efecto del carburo de silicio (SiC) en la síntesis de recubrimientos de fosfato de manganeso depositados sobre acero 1020

Effect of silicon carbide (SiC) on the synthesis of manganese phosphate coatings deposite don 1020 steel

O. A. Santos-Platero ^a, J. Reyes-Miranda ^{a,*}, D. Y. Medina-Velázquez ^a, M. Á. Barrón-Meza ^a,
A. Garrido-Hernández ^b, L. A. Flores-Escalona^a

^aUniversidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av San Pablo 180, Col Reynosa - Tamaulipas Azcapotzalco, CP 02200, CDMX, México

^bUniversidad Tecnológica de Tecámac. Carretera Federal México-Pachuca Km. 37.5 Predio Sierra Hermosa, Tecámac, Estado de México. C.P. 55740. México

Resumen

En este proyecto, se analiza el efecto de la incorporación de partículas de carburo de silicio (SiC) en un baño de fosfato de manganeso para la obtención de recubrimientos depositados sobre sustratos de acero 1020. Los depósitos se realizaron en un baño de fosfato de manganeso por el método de conversión química. Se llevó a cabo la caracterización mecánica, en particular de dureza Rockwell en escala T, para determinar la influencia de las partículas de SiC sobre esta propiedad. Asimismo, se determinó la concentración óptima de SiC (0 a 2 g/l) para obtener recubrimientos homogéneos y libres de fracturas. Finalmente los recubrimientos de fosfato de manganeso se analizaron por microscopía electrónica de barrido, con el objeto de estudiar la morfología de los recubrimientos y su homogeneidad. De acuerdo con los resultados de dureza Rockwell, la incorporación de partículas de SiC en los recubrimientos permite un incremento de dureza en un 13 %. Además, se determinó que con una concentración de 1.5 g/L de partículas de SiC se obtienen recubrimientos homogéneos.

Palabras Clave: Recubrimientos, fosfato de manganeso, dureza, carburo de silicio

Abstract

In this project, the effect of incorporating silicon carbide particles in a manganese phosphate bath is analyzed to obtain coatings deposited on 1020 steel substrates. The coatings were made in a manganese phosphate bath by the method of chemical conversion. Mechanical characterization was carried out, in particular Rockwell hardness on the T scale, to determine the influence of SiC particles on this property. Likewise, the optimal concentration of SiC (0 to 2 g/l) was determined to obtain homogeneous and fracture-free coatings. Finally, the manganese phosphate coatings were analyzed by scanning electron microscopy, in order to study the morphology of the coatings and their homogeneity. According to the Rockwell hardness results, the incorporation of SiC particles in the coatings allows a 13% increase in hardness. Likewise, it was determined that with a concentration of 1.5 g/L of SiC particles, homogeneous coatings are obtained.

Keywords: Coatings, manganese phosphate, hardness, silicon carbide

1. Introducción

Actualmente los metales y aleaciones ocupan un rol muy importante por las distintas aplicaciones que tienen y las propiedades físicas que ofrecen lo cual los hace indispensable para ciertos usos. Se parte de la necesidad de obtener recubrimientos superficiales que otorguen una mayor resistencia a la corrosión, una alta resistencia al desgaste y un

incremento en la dureza ¿Qué recubrimiento superficial es el más recomendable? Hay muchos tipos y procesos de revestimiento de metal, lo que significa que también existen diversos tipos de métodos para aumentar la resistencia a la corrosión, la dureza y la resistencia al desgaste (Zang et al., 2020).

Por lo anterior, surge la necesidad de desarrollar recubrimientos capaces de proteger las superficies de los

*Autor para la correspondencia: joremi@azc.uam.mx

Correo electrónico: al2133070329@azc.uam.mx (O. A. Santos-Platero), joremi@azc.uam.mx (J. Reyes-Miranda), dyolotzin@azc.uam.mx (D. Y. Medina Velázquez), bmma@azc.uam.mx (M. Á. Barrón-Meza), ari_teogh@hotmail.com (A. Garrido-Hernández), lafe@azc.uam.mx (L. A. Flores Escalona)

componentes metálicos a fin de incrementar su vida útil. Los recubrimientos de conversión química, de los cuales el fosfatado es uno de los más utilizados, debido a que es un proceso sencillo, económico y confiable. El fosfatado es un tratamiento de conversión química que produce una capa superficial porosa de fosfato cristalino (Chen et al., 2013).

En 1906, Thomas Wats Coslett, patenta un proceso de fosfatado (Donald M. Mattox, 1994), su proceso se basa en tratar piezas de hierro y de acero, que consistía en la inmersión de los metales en una solución de ácido fosfórico y sulfato ferroso, en su proceso tenía un control de temperatura y el tiempo de fosfatado era muy largo, de 2.0 a 2.5 horas. Con el paso del tiempo las investigaciones sobre el tema fueron aumentando, implementando mejoras en el recubrimiento, disminuyendo de la temperatura y tiempo de operación del baño, en la actualidad existen diversos procesos de fosfatado, donde se varían los tiempos, la temperatura y el tipo de fosfato (Gan et al., 1984).

El fosfato de manganeso tiene amplia aplicación en el sector industrial, generalmente se utiliza para dar resistencia a la corrosión, también para aplicaciones que requieren una excelente resistencia al desgaste y dureza elevada, el recubrimiento de fosfato de manganeso es excelente cuando existe alta fricción o donde hay contacto metal con metal (Galvan-Reyes et al., 2016). Esto tiene relevancia en la fabricación de herramientas y es usado normalmente en motores, engranajes, transmisiones, pistones y muchas otras aplicaciones (Zang et al., 2020).

En un proceso típico de fosfatado, el acero se sumerge en una solución que contiene sales de manganeso, ácido fosfórico y ácido nítrico. Sin embargo, en estudios recientes se ha demostrado que la incorporación de partículas cerámicas duras en el baño de fosfato actúan como reforzante al momento incorporarse junto con el fosfato de manganeso en la superficie metálica, provocando un aumento en la dureza del recubrimiento (Díaz et al., 2016). Por lo anterior, en el presente proyecto se analizará el efecto de la incorporación de partículas de SiC a la solución fosfatante, principalmente porque las partículas de SiC se caracterizan por tener un conjunto de propiedades físicas, químicas y mecánicas, que hacen que tengan una alta resistencia mecánica, elevada dureza, excelente resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y oxidación, esta propiedad se debe fundamentalmente al enlace covalente entre el silicio y el carbón, mejorando las superficies de metales (Tamilselvi et al., 2015). El acero 1020 con un contenido bajo de carbono, que va desde 0.18-0.23 % C por su alta tenacidad y baja resistencia mecánica es adecuado como elementos de maquinaria y usos convencionales de baja exigencia. Entre sus usos más comunes, se utiliza para ejes, cadenas, remaches, tornillos, pernos, sujetadores, engranajes, piñones, piezas de maquinaria, prensas, levas, etc. (Popić et al., 2011). Además, al tener contenidos bajos de carbono, tiene dureza y resistencia al desgaste relativamente baja, pero tiene buena tenacidad, el proyecto pretende que, aprovechando la buena tenacidad del acero, se haga el fosfatado de manganeso con partículas de SiC, para aumentar la dureza y, por ende, la resistencia al desgaste, haciendo muy útil el acero y muy adecuado para piezas de maquinaria como engranajes, ejes, bujes, levas, rodillo, etc. que debe tener la superficie muy dura para la resistencia al desgaste y soportar esfuerzos cortantes en los dientes y el núcleo muy tenaz para resistir bien los golpes que se producen en los engranajes.

2. Metodología experimental

Para la preparación de la solución fosfatante se utilizaron sales de manganeso, ácido fosfórico y ácido nítrico y posteriormente se agregó agua destilada para obtener un litro de solución. El pH se ajustó a 2 debido a que la solución de fosfato debe ser ácida y para que el compuesto sea soluble, el PH debe ser mínimo, entre 1 y 3. Un pH mayor a 3 promueve la precipitación de compuestos en el baño. Se cortaron 10 probetas de acero 1020 de 2 x 1 pulgadas, de calibre 20. La concentración de partículas de SiC se fijó en 0 (muestra S1), 0.5 (muestra S2), 1 (muestra S3), 1.5 (muestra S4) y 2 g/L (muestra S5).

Las probetas se limpiaron en una solución alcalina de NaOH a una temperatura de 50 °C durante 1 minuto, posteriormente se enjuagaron en agua a temperatura de 50 °C durante 30 segundos y luego se enjuagaron en agua a temperatura ambiente durante 30 segundos. Después se sumergieron en la solución fosfatante a una temperatura de 85 °C durante 15 minutos. Posterior al depósito, las probetas se enjuagaron con agua corriente durante 1 minuto.

2.1 Caracterizaciones

Se determinó el peso por unidad de área mediante la técnica del decapado, pesando inicialmente el sustrato de acero con el recubrimiento de fosfato de manganeso y posteriormente se decapó con ácido crómico a una temperatura de 70 °C, para posteriormente volver a pesar el sustrato ya sin recubrimiento. Posteriormente se determinó la diferencia de peso y se dividió entre el área del sustrato. Los análisis de dureza se realizaron en un durómetro Rockwell marca Mitutoyo, en escala T manejando una carga de 15 kg. La escala Rockwell T se eligió porque permite hacer indentaciones superficiales, ya que se busca conocer la dureza únicamente del recubrimiento, no del sustrato metálico. Para cada recubrimiento se realizaron 4 mediciones de dureza en diferentes zonas. Se llevaron a cabo análisis por microscopía electrónica de barrido utilizando un equipo SUPRA, modelo 55VP con una energía de operación de 20 keV.

3. Resultados

3.1 Dureza Rockwell

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos de 4 durezas que se tomaron a cada una de las muestras. Como se puede apreciar, la incorporación de partículas cerámicas provoca un incremento en la dureza de los recubrimientos a base de fosfato de manganeso. No obstante, a partir de la muestra S3 ese incremento de dureza se mantiene prácticamente constante hasta la muestra S5

Tabla 1. Durezas Rockwell HR-15T para cada uno de los recubrimientos.

| Muestra | D1 | D2 | D3 | D4 |
|---------|----|----|----|----|
| | | | | |

| | | | | |
|--------------|------|------|------|------|
| Sin recubrir | 64.2 | 65.7 | 62.3 | 64.6 |
| S1 (testigo) | 67.7 | 68.5 | 68.2 | 67.9 |
| S2 (0.5 g/l) | 75.6 | 78 | 77.7 | 77.4 |
| S3 (1 g/l) | 77.8 | 78.1 | 78 | 77.3 |
| S4 (1.5 g/l) | 78.1 | 78.5 | 78.4 | 78.1 |
| S5 (2 g/l) | 83.8 | 84.4 | 83.5 | 83.9 |

esto dado por las partículas pequeñas dispersas en la solución de fosfato, a más concentración de SiC el endurecimiento será mayor debido a que estas dificultan el movimiento de las dislocaciones y endurecen la superficie (Zhou et al., 2008). Al agregar el SiC en la matriz de la solución de fosfato de manganeso provocó que hubiera un refinamiento en el grano, o sea que hubiera mucha nucleación y poco crecimiento, haciendo que el grano de la partícula de fosfato de manganeso sea más pequeño, relacionando lo anterior, a que a un menor tamaño de grano, habrá una dureza mayor, entonces al ir aumentando la concentración de SiC se refinó cada vez más el tamaño de grano, dando como resultado un incremento considerable en la dureza conforme iba aumentando el contenido en g/l de SiC.

3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de barrido a 1000X de los recubrimientos de fosfato de manganeso, y los modificados con las partículas cerámicas de SiC. La muestra testigo presenta una morfología tipo placas de forma irregular (Figura 2a).

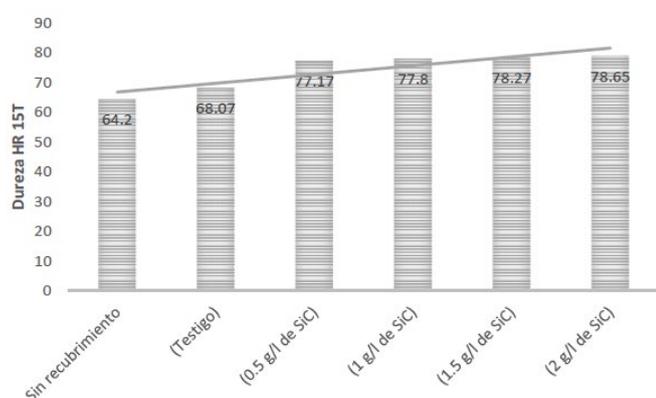


Figura 1. Promedio de las durezas HR 15T para cada sistema de recubrimientos de fosfato de manganeso con SiC

Los resultados de la Tabla 1 se presentan de manera gráfica en la Figura 1, en la cual se puede observar un patrón ascendente conforme aumentaba la concentración de SiC. Como se mencionó anteriormente, las cuatro indentaciones realizadas no muestran demasiada varianza, se indentó un sustrato que no contenía partículas de SiC ni fosfato de manganeso para poder tener un mayor contraste en los resultados. Se puede observar que el Sustrato 5 (S5) que contenía 2 (g/l) en concentración de SiC en el baño de fosfato dio como resultado una dureza mayor, con un promedio de dureza de 83.9 Rockwell 15 T (HR 15T), mientras que la muestra que no tenía recubrimiento dio una dureza promedio de 64.2 HR 15T. También se comparó con la muestra S1 que tenía un recubrimiento de fosfato de manganeso sin partículas cerámicas la cual mostró una dureza promedio de 68.07 HR 15T. Contrastando los valores de dureza, se asume que al modificar la concentración de partículas de SiC se modifica las propiedades mecánicas superficiales del recubrimiento, entre mayor sea la concentración de partículas, tendremos mejores propiedades mecánicas, en este caso, la dureza será mayor, tomando como base de que el tener un recubrimiento de fosfato de manganeso aplicado a una superficie ferrosa va a incrementar la dureza superficial del sustrato original. Al agregar partículas cerámicas de SiC ocurre un endurecimiento por dispersión,

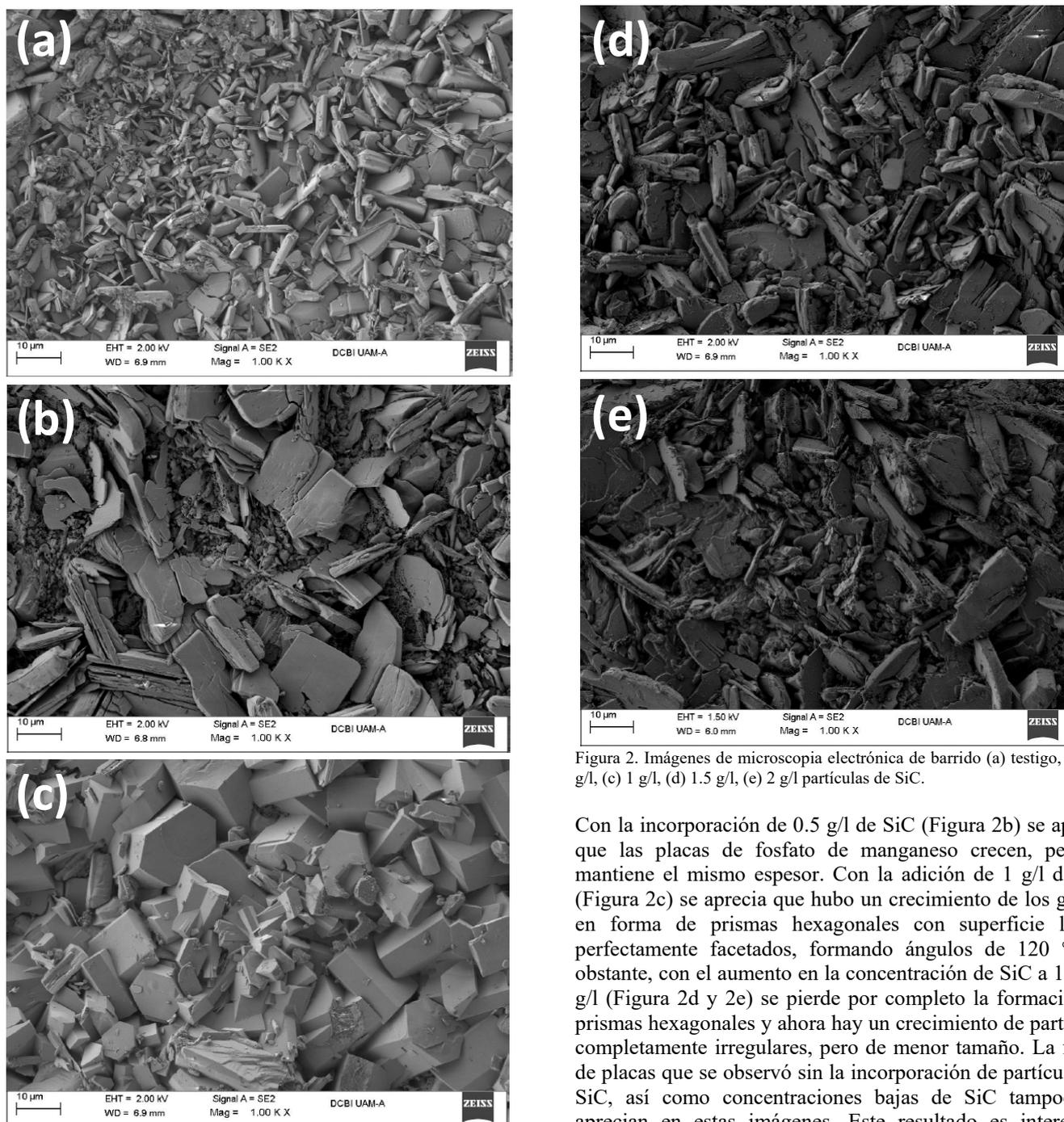


Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (a) testigo, (b) 0.5 g/l, (c) 1 g/l, (d) 1.5 g/l, (e) 2 g/l partículas de SiC.

Con la incorporación de 0.5 g/l de SiC (Figura 2b) se aprecia que las placas de fosfato de manganeso crecen, pero se mantiene el mismo espesor. Con la adición de 1 g/l de SiC (Figura 2c) se aprecia que hubo un crecimiento de los granos en forma de prismas hexagonales con superficie lisa y perfectamente facetados, formando ángulos de 120° . No obstante, con el aumento en la concentración de SiC a 1.5 y 2 g/l (Figura 2d y 2e) se pierde por completo la formación de prismas hexagonales y ahora hay un crecimiento de partículas completamente irregulares, pero de menor tamaño. La forma de placas que se observó sin la incorporación de partículas de SiC, así como concentraciones bajas de SiC tampoco se aprecian en estas imágenes. Este resultado es interesante debido a que a menor tamaño de grano, la dureza de los recubrimientos fue mayor, tal como se discutió en la sección 3.1.

3.3 Determinación de peso por unidad de área

Se analizó el peso por unidad de área a solo 2 sustratos, la muestra testigo S1 y la que presentó mayor dureza (muestra S5). Se determinó el peso por unidad de área de acuerdo con la descripción realizada en la metodología experimental. La muestra testigo presentó un peso por unidad de área de 1.45 g/ft^2 , mientras que con la muestra S5 se obtuvo un peso por unidad de área de 3.227 g/ft^2 . Se puede notar que a contenidos altos de SiC el peso del recubrimiento es mayor. Catherine y col (1994) reportan un espesor de recubrimientos de fosfato de manganeso que va desde 1 a 4 g/ft^2 , que coincidió con los

resultados obtenidos en este trabajo. A mayor concentración de SiC da un mayor peso depositado de recubrimiento.

Conclusiones

Se incrementó la dureza del recubrimiento adicionando partículas cerámicas de SiC, a partir de ello, se puede aseverar que conforme incrementa la concentración de SiC aumenta la dureza, alcanzando valores de hasta 83.9 Rockwell 15T, aumentando por más de 20 unidades el valor obtenido solo con recubrimiento de fosfato. Se puede justificar que el aumento de dureza está directamente relacionado con la adición de la partícula cerámica ya que esta funge como refinador de grano generando que haya mucha nucleación y poco crecimiento, reduciendo el tamaño de grano y aumentando la dureza misma que está en función del aumento de la concentración de SiC. De acuerdo con la literatura consultada y los experimentos realizados en este trabajo, fue posible establecer las mejores condiciones de síntesis para la preparación de los recubrimientos de fosfato de manganeso reforzados con partículas de SiC, tales como el tiempo de depósito (15 minutos), temperatura (85 °C) y concentración de partículas de SiC (1-5 – 2 g/L) para obtener recubrimientos uniformes, libres de grietas y con buena adherencia. Se obtuvo un depósito de fosfato de manganeso y de las partículas adecuado, los cálculos de peso por unidad de área no excedieron los límites reportados en la literatura y el espesor no fue exagerado, mantuvo un patrón ascendente según aumentaba el contenido de SiC. La caracterización por Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) confirmó la presencia de fosfato de manganeso la cual se visualizó en cristales de forma prismática con formas irregulares y con tendencia a formar hexágonos tal como la literatura cita es la estructura a esperar de los cristales de fosfato de Manganeso. En el caso de los sustratos que tenían partículas de SiC, se observó que los prismas formados por el fosfato perdían forma ante el aumento de contenido de SiC, dando lugar a la aparición de nuevos cristales con morfología puntiaguda correspondiente a la partícula cerámica, lo cual concluyó en una correcta adición del fosfato y de las partículas de SiC, aumentando considerablemente la dureza superficial de los recubrimientos.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de la Universidad Autónoma Metropolitana por facilitar los espacios físicos para llevar a cabo los experimentos y caracterizaciones realizadas en este proyecto.

Referencias

- Chen, X. B., Zhou, X., Abbott, T. B., Easton, M. A., & Birbilis, N. (2013). Double-layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D: Insights into coating formation, growth and corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, 217, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.005>
- Díaz, B., Freire, L., Mojó, M., & Nóvoa, X. R. (2016). Effect of carbon on the corrosion and wear performance of Zn-phosphate layers. *Electrochimica Acta*, 202, 299–309. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.083>
- Donald M. Mattox. (1994). Handbook ASM 5 Surface Engineering. *American Standard Materials, ASM*, 5, 900–908.
- Galvan-Reyes, C., Fuentes-Aceituno, J. C., & Salinas-Rodríguez, A. (2016). The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1: The individual effect of NaOH and NH₄OH. *Surface and Coatings Technology*, 291, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.012>
- Gan, L. M., Ong, H. W. K., & Tan, T. L. (1984). Surface Treatment of Cold Rolled Steel by Phosphating. *The Journal of Adhesion*, 16(3), 233–244. <https://doi.org/10.1080/00218468408074918>
- Popić, J. P., Jegdić, B. V., Bajat, J. B., Veljović, D., Stevanović, S. I., & Mišković-Stanković, V. B. (2011). The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. *Applied Surface Science*, 257(24), 10855–10862. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.122>
- Tamilselvi, M., Kamaraj, P., Arthanareeswari, M., & Devikala, S. (2015). Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel. *Applied Surface Science*, 327, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.081>
- Zang, L., Chen, Y., Wu, Y., Zheng, Y., Chen, H., You, D., Li, L., & Li, J. (2020). Comparative tribological and friction behaviors of oil-lubricated manganese phosphate conversion coatings with different crystal sizes on AISI 52100 steel. *Wear*, 458–459, 203427. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2020.203427>
- Zhou, G. Hong, Ding, H. Yan, Zhou, F., & Zhang, Y. (2008). Structure and Mechanical Properties of Ni-P-Nano Al₂O₃ Composite Coatings Synthesized by Electroless Plating. *Journal of Iron and Steel Research International*, 15(1), 65–69. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(08\)60014-X](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(08)60014-X)