



Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales

“Análisis estructural y tribológico de recubrimientos de fosfato de manganeso modificados con nanopartículas de ZrO_2 y WC”

Presenta:

Ing. Oscar Barrios Hernández
Matricula: 2212800641
al2212800641@azc.uam.mx

Directores de tesis:

Dr. Joan Reyes Miranda
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco
Asociado A
Departamento de Materiales
joremi@azc.uam.mx

Dr. Antonio Silvio de Ita de la Torre
Universidad Autónoma Metropolitana
Azcapotzalco
Profesor Titular C
Departamento de Materiales
add@azc.uam.mx

Fecha de defensa de tesis: 19/07/2024

DEDICATORIA

A Dios, principalmente por darme vida y permitirme seguir adelante en este camino, por darme la fuerza y por guiarme para cumplir mis metas, también por mandar personas a mi vida las cuales me han apoyado.

A mi madre Socorro Hernández Rosas, por su amor y apoyo en todo lo que hago, por su paciencia y por educarme de la manera correcta, por su cuidado y por todo su esfuerzo para que yo pueda concluir mi carrera, gracias por ser “la reina de mi vida”

A mi familia por su apoyo durante toda mi vida, en especial a mis sobrinos por ser lo mas valioso que Dios me ha dado

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Joan Reyes Miranda y al Dr. Antonio Silvio de Ita y de la Torre por su apoyo durante todo el proceso de la realización de mi posgrado

A la UAM-A por sus instalaciones las cuales me brindaron la oportunidad de concluir mi posgrado en “Ciencias e Ingeniería de Materiales”

A la Dra. Dulce Viridiana Melo Máximo por su apoyo en las caracterizaciones y la interpretación de resultados

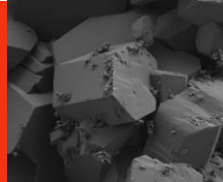

A el Tecnológico de Monterrey campus Estado de México por sus instalaciones para realizar caracterizaciones

A la M. en C. Gabriela Verenice Arredondo Martínez por su apoyo en mi preparación para la realización del examen de admisión.

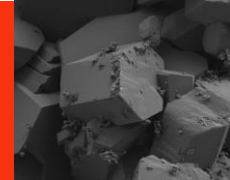
Al Ing. Christian Omar Hernández Chávez por su ayuda en la caracterización de las muestras

Contenido

Ilustraciones.....	5
Tablas	6
Resumen	7
Introducción.....	8
Conversión química	8
Recubrimientos de fosfato	9
Recubrimientos de fosfato de manganeso.....	9
Diseño experimental	11
Antecedentes.....	11
Tratamientos para recubrimientos.....	11
Métodos de depósitos de fosfato.....	12
Partículas cerámicas.....	13
Justificación	14
Hipótesis	14
Objetivo general	14
Objetivos específicos.....	14
Metodología.....	15
Resultados.....	18
Preparación del baño.....	18
Cálculos	18
Preparación de sustrato	20
Depósito de los recubrimientos.....	21
Caracterización de recubrimientos de fosfato de manganeso	23
Microestructuras.....	24
Microscopia electrónica de barrido	27
Tribología.....	28
Difracción de rayos X	33
Durezas.....	37
Rugosidad.....	39



Análisis de Varianza.....	40
Caracterización de recubrimientos de fosfato de manganeso modificados	43
Micrografías	43
Microscopía electrónica de barrido	45
Tribología.....	48
Difracción de rayos X	50
Conclusión.....	52
Referencias	54



Ilustraciones

Ilustración 1: Pesaje del MnO_2	19
Ilustración 2: MnO_2 disuelto en HNO_3	19
Ilustración 4: Solución final agregada en agua destilada	19
Ilustración 5: Medición de pH de la solución final	20
Ilustración 6: Sustrato cortado.....	20
Ilustración 7: Esmeril de banco marca WESTON.....	20
Ilustración 8: Sustrato sin rebabas	20
Ilustración 9: Cabina de Sand Blast modelo LJD-S	20
Ilustración 10: Sustrato limpiado mecánicamente.....	20
Ilustración 11: Muestras oxidadas	21
Ilustración 12: Sustrato sumergido en el baño de fosfato de manganeso	23
Ilustración 13: Las muestras del lado izquierdo (a, b, c y d) se realizaron con un pH=2, las muestras del lado derecho (e, f, g y h) se realizaron con un pH=4.....	23
Ilustración 14: Micrografías a 50X de los sustratos a) sustrato sin limpieza mecánica, b) sustrato limpiado mecánicamente.....	24
Ilustración 15: Micrografía a 50X de las muestras con el recubrimiento, del lado izquierdo (a, c y e) se realizaron con pH=2, las muestras del lado derecho (b, d, f, y g) se realizaron con pH=4	25
Ilustración 16: Fotografía de los recubrimientos hechos a las muestras 4 (a y b), 5 (c y d) y 7(e y f), del lado izquierdo se muestran a 500 X y del lado derecho a 5.00 K X.....	27
Ilustración 17: Esfera antes de la prueba de desgaste.....	29
Ilustración 18: Línea de desgaste en la muestra testigo y el desgaste generado en la esfera.....	29
Ilustración 19: Línea de desgaste de las muestras con el recubrimiento, del lado izquierdo (a, c, e y g) se realizaron con pH=2, las muestras del lado derecho (b, d, f, y h) se realizaron con pH=4	30
Ilustración 20: Cambio de coeficiente de fricción con respecto a la distancia de las muestras sin partículas cerámicas, del lado izquierdo se muestran la realizadas con pH=2 y del lado derecho las muestras realizadas con pH=4	31
Ilustración 21: Difractograma obtenido de la muestra de acero con limpieza mecánica	33
Ilustración 22: Difractogramas obtenido de las muestras sin partículas cerámicas realizadas con pH=2	34
Ilustración 23: Difractogramas obtenido de las muestras sin partículas cerámicas realizadas con pH=4	34
Ilustración 24: Micrografía a 50X de la muestra modificadas con WC (a, c y e) y ZrO_2 (b, d y f)	43

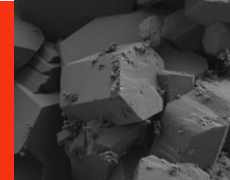


Ilustración 25: Fotografía de los recubrimientos modificados con 3 g/L (a y b), 2 g/L (c y d), y 1 g/L (e y f) de WC, del lado derecho se muestran a 500 X y del lado derecho a 5.00 K X 45

Ilustración 26: Fotografía de los recubrimientos modificados con 3 g/L (a y b), 2 g/L (c y d), y 1 g/L (e y f) de ZrO₂, del lado derecho se muestran a 500 X y del lado derecho a 5.00 K X 46

Ilustración 27: Línea de desgaste de las muestras con recubrimientos modificados, del lado izquierdo las que contienen WC (a, c, y e), las muestras del lado derecho contienen ZrO₂ (b, d, y f) 48

Ilustración 28: Patrones de desgaste de las muestras con partículas cerámicas, del lado izquierdo se muestran las muestras que contienen WC y el lado derecho las muestras que contienen ZrO₂..... 49

Ilustración 29: Difractogramas obtenido de las muestras modificadas con partículas cerámicas de ZrO₂ 51

Tablas

Tabla 1: Factores a variar y sus valores 16

Tabla 2: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 2³ arrojador por Minitab..... 16

Tabla 3: Factores y niveles a considerar en el diseño experimental 3² 17

Tabla 4: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 3² arrojador por Minitab..... 17

Tabla 5: Factores a variar y sus valores 21

Tabla 6: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 2³ arrojado por Minitab 22

Tabla 7: Medidas promedio de las huellas de desgaste en las muestras con recubrimiento sin modificar 31

Tabla 8: Durezas obtenidas con el durómetro Wilson Tukon 1102/1202 Micro-Hardness Tester 37

Tabla 9: Promedio de los valores obtenidos de las pruebas de rugosidad realizadas a las muestras sin WC..... 39

Tabla 10: ANOVA 40

Tabla 11: Medidas promedio de las huellas de desgaste en las muestras con recubrimiento modificados 49

Resumen

En el presente trabajo se reporta el desarrollo de recubrimientos de fosfato de manganeso y fosfato de manganeso modificado con carburo de tungsteno en láminas de acero 1020, al igual que el estudio de sus propiedades estructurales y mecánicas que presentan bajo diferentes condiciones del baño de fosfato.

Los recubrimientos se hicieron en tres etapas, la primera etapa fue la preparación del baño en la cual se variaron los valores de pH usando un pH ácido (pH de 2 y 4), la concentración de manganeso (3 y 5 g/L) y la temperatura del baño (80 y 90°C). Posteriormente se pasó a la segunda etapa en la cual se realizó la preparación de los sustratos y el fosfatizado, en esta etapa se cortaron las láminas, se les retiraron las rebabas y se limpiaron mecánicamente, una vez realizado esto se introdujeron en el baño de fosfato y se dejaron sumergidas durante 35 min para realizar el recubrimiento mediante el método de conversión química. La última etapa fue la caracterización en la cual con ayuda de un durómetro Knoop/Vickers-Tukon 1102/1202 se realizó el ensayo de dureza en escala Rockwell C, con ayuda del difractor SIEMENS D-500 se observaron señales que sobresalen las cuales ayudaron a verificar si se trataba de un recubrimiento de fosfato de manganeso, mientras que la Microscopia Electronica de Barrido (MEB) se usó para el estudio de la superficie del recubrimiento.

En colaboración con la Dra. Dulce Viridiana Melo Máximo del Tecnológico de Monterrey campus Estado de México se realizaron las caracterizaciones de los recubrimientos tales como: pruebas de rugosidad con un rugosímetro Mitutoyo SJ-410, pruebas tribológicas con un tribómetro TRIBOMETER, se obtuvieron fotos del desgaste en la esfera con un microscopio Olympus, así como fotos del desgaste en la muestra con un Microscopio estereoscópico Leica WILD M3Z y una cámara MOTICAMPros5 Lite.

Introducción

Conversión química

Los recubrimientos de conversión química son muy útiles ya que permiten preparar las superficies de los metales para una mejor adherencia de los protectores anticorrosivos. Estos recubrimientos se llevan a cabo mediante procesos químicos o electroquímicos tales como, conversión de cromato que se utiliza principalmente como inhibidor de corrosión pasivando aleaciones, conversión de fosfato en donde se aplica una solución mediante inmersión la cual reacciona químicamente con la superficie que se está recubriendo y se utiliza para mejorar la resistencia a la corrosión, así como para mejorar la lubricación. Por otro lado, se tiene el anodizado el cual produce una capa de óxido usando un tratamiento electrolítico, esta técnica aumenta la resistencia a la corrosión y al desgaste, aunque se aplican más a aleaciones de aluminio también existen procesos para otros metales, los cuales ofrecen una superficie que permite que la pintura se adhiera mecánicamente y no solo se quede asentada teniendo como consecuencia descamación de la superficie del material [Alvarez., 2017].

Los recubrimientos de conversión química son capas de compuestos de baja solubilidad como óxidos, fosfatos o cromatos, los cuales se adhieren a la superficie metálica [UPDCE., 2006].

Estos recubrimientos son de gran ayuda para retardar el inicio de corrosión y fenómenos asociados al aplicar acabados de aceites o ceras orgánicos, al igual que mejora su resistencia al desgaste, pero sin cambiar su resistividad eléctrica.

Otra de las ventajas que ofrecen los recubrimientos de conversión química, es que, en muchos casos ofrece ahorros económicos sobre los métodos electrolíticos.

El procedimiento para la aplicación de un recubrimiento de conversión incluye etapas en las cuales primero se eliminan los contaminantes orgánicos, óxidos o productos de corrosión, posteriormente se acondiciona la superficie para hacerla susceptible a ser recubierta, una vez realizado estos pasos se realiza el recubrimiento por conversión, se enjuga la pieza y se seca para finalizar

Recubrimientos de fosfato

Como se ha mencionado en el apartado anterior, existen diversos tipos de recubrimientos. A continuación, se describirán los recubrimientos de fosfato, debido a que son de gran interés para el desarrollo del presente trabajo.

Los recubrimientos de fosfato son transformaciones de sustratos metálicos en nuevas superficies que tienen propiedades no-metálicas y no conductivas. Sus principales aplicaciones son:

- Mejorar la resistencia a la corrosión
- Pre-acondicionar superficies que van a ser transformadas por maquinado en frío
- Preparar superficies que van a recibir recubrimientos plásticos
- Pre-acondicionar superficies que van a recibir pintura

Recubrimientos de fosfato de manganeso

Los recubrimientos de fosfato de manganeso ayudan a reducir el desgaste en piezas metálicas al igual que permite evitar el contacto metal-metal aumentando la lubricación de la superficie ya que el recubrimiento absorbe el aceite y permite evitar daños al material, tales como los arañazos metálicos de las operaciones de mecanizado [UPDCE., 2006].

Los recubrimientos de base fosfato se depositan sobre fundiciones de hierro, acero, aleaciones de aluminio y magnesio, en donde la superficie metálica reacciona dentro de un baño que contiene principalmente ácido fosfórico y óxidos o sales de hierro, zinc o manganeso, formándose un recubrimiento cristalino insoluble de fosfato en la superficie metálica [Donald M. Mattox, 1994].

Las características más importantes de los recubrimientos de fosfato de manganeso son:

- Presentan una estructura cristalina muy pesada, con cristales más gruesos y porosos que cualquier otro fosfato
- Retienen un mayor volumen de aceites lubricantes
- La solución fosfatizante tiene una buena vida media

El proceso que se recomienda para realizar un recubrimiento de fosfato de manganeso consta de 7 etapas [UPDCE., 2006].

Etapa 1: Limpieza para remover la suciedad, que sea de preferencia con limpiadores alcalinos en caliente. (Las condiciones alcalinas causan un “cortado” severo de la suciedad”)

Etapa 2: Enjuague con agua en exceso, de preferencia caliente para mantener la temperatura del metal elevada y así acelerar la reacción de fosfatación.

Etapa 3: Enjuague con agua caliente y con un sensibilizador, esto con el objetivo de preparar la superficie para el recubrimiento.

Etapa 4: Inmersión en la solución de fosfato de manganeso.

Etapa 5: Enjuague con agua a temperatura ambiente.

Etapa 6: Enjuague ácido, crómico fosfórico o no crómico, con el objetivo de fijar el recubrimiento formado.

Etapa 7: Secado con aire caliente de preferencia.

Es importante saber que los fosfatos de manganesos deben ser aplicados por inmersión debido a que si se ocupa una aplicación por rociado se obtendría un recubrimiento ligero.

Diseño experimental

Para la metodología del presente trabajo, se utilizó el método Taguchi, el cual es eficaz para el diseño y optimización de procesos, en especial aquellos que requieren el desarrollo de diversos experimentos. Este método se concentra en la identificación y evaluación de variables que más afectan el proceso y en la reducción de tiempos, de manera que el producto final sea funcional y de calidad.

Se desarrolla un modelo matemático de causa y efecto en la selección de las variables principales para reducir la cantidad de muestras en el proceso. Desde el punto de vista metodológico, se hace un análisis de varianza para asegurar aquellas muestras más eficientes y de alta calidad; utilizando arreglos ortogonales, los cuales son factoriales para realizar las muestras, también utiliza medidas de variabilidad para el análisis de resultados. Se hace una evaluación matemática del efecto de cada factor.

Para la tabulación de este método, se ha utilizado el software Minitab el cual permite elegir ya sea un producto o proceso que funciona con mayor consistencia en el entorno operativo. Existen factores que se pueden controlar (factores de control) y factores que no se pueden controlar (factores de ruido).

Cada columna representa un factor con dos o más niveles y cada fila representa una corrida.

Antecedentes

Tratamientos para recubrimientos

Una de las principales causas de la pérdida de material en la industria es por el paro de máquinas debido al desgaste y a la corrosión en sus componentes, por lo cual se busca realizar recubrimientos que aumenten la vida útil de los metales. Algunos de los recubrimientos que ayudan a incrementar tanto las propiedades mecánicas como la resistencia al desgaste de los componentes metálicos son, por ejemplo:

Borurado, el cual aumenta la dureza y baja el coeficiente de fricción usando un tratamiento superficial aplicado mediante deposición física de vapor [Gómez-Vargas et al., 2020].

Deposición electrolítica de aleaciones Ni-P, el cual aumenta la resistencia a la adhesión así como una excelente capacidad de soldadura, buena resistencia al desgaste y propiedades

magnéticas que se pueden controlar mediante un tratamiento térmico [Ahmadi et al., 2017; MacLean et al., 2019; Rabizadeh et al., 2010; Thakur et al., 2020].

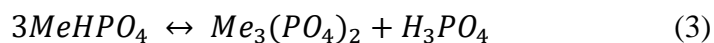
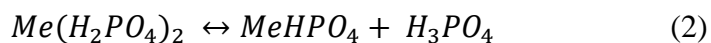
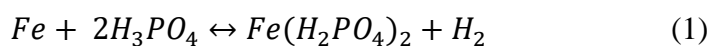
Electrodeposición, aumenta la microdureza, genera una superficie suave del recubrimiento y mejora las propiedades físicas y químicas [Jiang et al., 2019; Peelers et al., 2001] que también permite recubrir piezas metálicas con diversas aleaciones, incluidas las de Ni-P.

Conversión química para el depósito de fosfato de hierro, [Popić et al., 2011], fosfato de zinc [Díaz et al., 2015; Rezaee et al., 2013] o fosfato de manganeso [Galvan-Reyes et al., 2016].

Métodos de depósitos de fosfato.

Esencialmente, existen dos formas de realizar los depósitos de base fosfato; el primero es el método por inmersión y el segundo es el método por aspersión.

Ya sea que el proceso de aplicación del recubrimiento sea por inmersión o aspersión, se llevan a cabo las siguientes reacciones químicas en la interfase metal-baño de fosfato, considerando que el metal a recubrir sea acero [Kumar et al., 2012; UPDCE., 2006]:



En la reacción (1) el hierro de la superficie de la pieza de acero reacciona con el ácido fosfórico presente en el baño de fosfato, provocando la oxidación de Fe a Fe^{2+} y formando un fosfato ferroso primario soluble en el baño. A su vez, la formación de este fosfato de hierro primario provoca una disminución en el pH en la interfase, por lo que debe haber suficiente ácido fosfórico libre para evitar la formación de compuestos que precipiten fuera de la interfase metal-baño. En la reacción (2), el hierro del fosfato ferroso soluble es desplazado por el catión metálico presente en el baño ($Me = Zn^{2+}, Mn^{2+}$) y da lugar a la formación de un segundo fosfato insoluble en el baño de acero. La reacción (3) se desplaza a la derecha solo con el aumento de la temperatura, esto es, a partir de 60 °C y hasta 95 °C.

Partículas cerámicas

Por otro lado, recientemente se han abordado diferentes enfoques para incrementar aún más la dureza y reducir el desgaste de componentes metálicos en recubrimientos de aleaciones Ni-P obtenidos por el método de electrólisis, a través de la incorporación de partículas cerámicas duras tales como Al_2O_3 , ZnO , TiO_2 , WC , B_4C , entre otros. Esta práctica es poco común en recubrimientos de base fosfato, pero se ha demostrado que estas partículas cerámicas, dependiendo del tamaño de partícula y de su concentración permiten obtener recubrimientos compactos, gruesos y de grano fino. En ese sentido, M. Tamilselvi y col. [Tamilselvi et al., 2015] incorporaron nanopartículas de SiO_2 en recubrimientos de fosfato de zinc depositados en acero medio carbono. Ellos encontraron que el SiO_2 redujo la energía de activación del proceso de fosfatizado, lo que provocó un incremento en los sitios de nucleación y por lo tanto se obtuvieron recubrimientos más pesados con tamaños de grano pequeño.

Por otro lado X. Bo Chen y col. [Chen et al., 2013] desarrollaron recubrimientos de fosfato de manganeso sobre una aleación de magnesio AZ91D y evaluaron el efecto del pH y temperatura en la formación de recubrimientos dobles de hidróxido de magnesio-fosfato de manganeso; encontraron que a un $\text{pH} = 2$ se obtienen recubrimientos gruesos de aproximadamente $2.8 \mu\text{m}$ de espesor, pero el recubrimiento no exhibió buena resistencia a la corrosión. Compararon los resultados, a un $\text{pH} = 4$ se obtuvieron recubrimientos más compactos lo que permitió mejorar la resistencia a la corrosión.

Más tarde Young-Tai Noh y col. [Noh et al., 2018] investigaron un acero al carbono recubierto con fosfato de manganeso al cual le agregaron partículas de Al_2O_3 para observar los efectos que este tenía sobre sus propiedades anticorrosivas y tribológicas, encontrando un cambio de morfología, la dureza, la resistencias al desgaste y resistencia a la corrosión los cuales aumentaban conforme se incrementaba la adición de partículas cerámicas.

Justificación

Debido a la necesidad de recubrir piezas metálicas que permitan mejorar sus propiedades de resistencia al desgaste, y con ello aumentar la vida útil de los componentes, se desarrollan continuamente métodos para obtención de recubrimientos de mejor calidad. La investigación de este proyecto busca encontrar las condiciones óptimas para generar recubrimientos de fosfato de manganeso duros, a través de la incorporación de nanopartículas cerámicas.

Hipótesis

La incorporación de partículas cerámicas ZrO_2 y WC en los recubrimientos de fosfato de manganeso provocará cambios en la morfología, la dureza y la resistencia al desgaste en comparación con el recubrimiento sin partículas, debido al incremento de nucleación de cristales de fosfato de manganeso.

Objetivo general

Analizar las propiedades estructurales, mecánicas y tribológicas de recubrimientos de fosfato de manganeso depositados sobre sustratos de acero estructural modificados con nanopartículas cerámicas duras de ZrO_2 y WC.

Objetivos específicos

- a) Optimizar la síntesis de recubrimientos de fosfato de manganeso por el método de conversión química, estableciendo como variables el pH, la temperatura del baño de fosfatizado y la concentración de manganeso.
- b) Determinar el intervalo de concentración (ZrO_2 , WC) que permitan obtener recubrimientos de base fosfato homogéneos y libres de fracturas.
- c) Analizar el efecto de las partículas cerámicas sobre la estructura cristalina, la morfología y la composición química
- d) Analizar el efecto de las partículas cerámicas en las propiedades mecánicas (microdureza) y tribológicas de los recubrimientos de fosfato de manganeso.

Metodología.

Etapa 1. Preparación del baño de fosfato de manganeso

Para la preparación del baño de fosfato de manganeso se utiliza óxido de manganeso (MnO_2 , Sigma, 99%). Este precursor se disuelve en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Meyer, 85%) para alcanzar valores de pH entre 1 a 3. Posteriormente se agrega ácido nítrico (HNO_3 , Meyer, 68-70%), el cual actuará como aceleradores en la reacción de fosfatizado.

Una vez que se establezcan las condiciones de preparación del baño de fosfato de manganeso, se procederá a incorporar las nanopartículas cerámicas de ZrO_2 y WC dentro del baño, en donde se establecerá como variables la concentración de partículas a incorporarse dentro del baño de fosfatizado.

Etapa 2. Preparación de los sustratos a recubrir y fosfatizado

Los recubrimientos de fosfato de manganeso sin y con partículas cerámicas se depositan sobre láminas de acero 1020. Se cortarán sustratos de 5 cm de largo x 2 cm ancho, el calibre de la lámina será del número 12 (2.66 mm).

Una vez cortadas las hojas metálicas, se limpian mecánicamente con alúmina (Al_2O_3 , 80 mallas) haciendo uso de una cabina de arenado.

Los sustratos metálicos se sumergirán en el baño de fosfato de manganeso, a temperaturas entre 60 a 95 °C durante 35 minutos, seguido de un enjuague en agua corriente con el fin de remover parte de la solución remanente del baño adherido al recubrimiento y evitar la aparición de manchas blancas en la superficie de los recubrimientos.

Etapa 3. Caracterización de los recubrimientos

Los recubrimientos se caracterizan por difracción de rayos X (DRX), para determinar la estructura cristalina, haciendo uso de un difractómetro XPERT (radiación Cu- $K\alpha$ de 1.5418 Å).

La morfología, composición química y espesor de los recubrimientos se estudiarán mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y energía dispersiva de rayos X, utilizando un

microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva, marca ZEISS (modelo SUPRA, 55VP).

La dureza de los recubrimientos de fosfato de manganeso se determinará mediante microdureza Vickers, haciendo uso de un equipo MICROMET 2003 de Buehler.

La resistencia al desgaste de los recubrimientos de fosfato se determinará haciendo uso de un tribómetro *pin on disc* marca CSEM Instruments.

Diseño experimental 2^3 para dar cumplimiento con el objetivo particular (a):

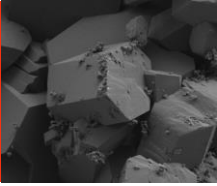
- a) Optimizar la síntesis de recubrimientos de fosfato de manganeso por el método de conversión química, estableciendo como variables el pH, la temperatura del baño de fosfatizado, y la concentración de manganeso.

Tabla 1: Factores a variar y sus valores

Factor	Nivel 1	Nivel 2
<i>pH</i>	1.5	4
<i>Temperatura del baño [°C]</i>	80	95
<i>Concentración de manganeso [g/L]</i>	3	5

Tabla 2: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 2^3 arrojador por Minitab.

OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	pH	Temperatura del baño	Concentración de Mn
3	1	1	1	1.5	95	3
1	2	1	1	1.5	80	3
5	3	1	1	1.5	80	5
8	4	1	1	3.0	95	5
4	5	1	1	3.0	95	3
2	6	1	1	3.0	80	3
7	7	1	1	1.5	95	5
6	8	1	1	3.0	80	5



Diseño experimental 3^2 para dar cumplimiento con el objetivo particular (b):

- b) Determinar el intervalo de concentración (ZrO_2 , WC.) que permitan obtener recubrimientos de base fosfato homogéneos y libres de fracturas.

Tabla 3: Factores y niveles a considerar en el diseño experimental 3^2

Factor	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
<i>Partículas cerámicas</i>	ZrO ₂	WC	
<i>Concentración de partícula cerámica [g/L]</i>	1	2	3

Tabla 4: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 3^2 arrojador por Minitab

OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	Partícula cerámica	Concentración de partícula
12	1	1	1	WC	3
11	2	1	1	WC	2
7	3	1	1	ZrO ₂	1
4	4	1	1	WC	1
6	5	1	1	WC	3
3	6	1	1	ZrO ₂	3
9	7	1	1	ZrO ₂	3
5	8	1	1	WC	2
8	9	1	1	ZrO ₂	2
10	10	1	1	WC	1
1	11	1	1	ZrO ₂	1
2	12	1	1	ZrO ₂	2

Para este diseño de experimentos, la variable de respuesta es la dureza y la resistencia al desgaste.

Resultados

En este apartado se describirá la forma en la que se realizó cada etapa de la metodología, así como los resultados obtenidos mediante la caracterización de las muestras.

Preparación del baño

Cálculos

Cantidad de H_3PO_4

3.3 g/l de MnO_2 -----7.953 g/l de H_3PO_4

3 g/l de MnO_2 -----7.23 g/l de H_3PO_4

7.23 g/l de H_3PO_4 -----1000 ml

1.8075 g/l de H_3PO_4 -----250 ml

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{1.8075}{1.88} = 0.962 \text{ ml}$$

Cantidad de HNO_3

3.3 g/l de MnO_2 ----- 15.125 de HNO_3

3 g/l de MnO_2 -----13.75 de HNO_3

13.75 de HNO_3 -----1000 ml

3.4375 g/l de H_3PO_4 -----250 ml

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{3.4375}{1.51} = 2.276 \text{ ml}$$

Se realizó un baño de fosfato de manganeso siguiendo los siguientes pasos:

1. Se pesó el óxido de manganeso necesario con ayuda de una balanza analítica (3g/l y 5g/l) (Ilustración 1)
2. Se agregó ácido nítrico de una forma gradual para disolver el óxido de manganeso (Ilustración 2)
3. Se agregó ácido fosfórico a la solución formada (Ilustración 3)
4. La solución obtenida se agregó a agua destilada (Ilustración 4)
5. Se agregó hidróxido de sodio 2M hasta alcanzar el valor de pH necesario, el cual se midió con un medidor de pH marca sensION + PH1 (pH=2 y pH=4) (Ilustración 5)

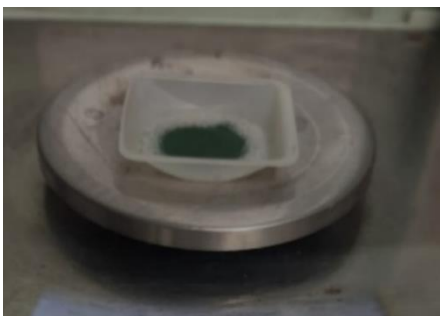


Ilustración 1: Pesaje del MnO_2



Ilustración 2: MnO_2 disuelto en HNO_3



Ilustración 3: solución con H_3PO_4



Ilustración 3: Solución final agregada en agua destilada



Ilustración 4: Medición de pH de la solución final

Preparación de sustrato

Con ayuda de una esmeriladora se cortaron sustratos de 5 cm de largo x 2 cm ancho (ilustración 6), una vez cortados se les quitaron las rebabas en un esmeril de banco marca WESTON (ilustración 7 y 8), posteriormente se limpiaron mecánicamente con ayuda de una cabina de Sand Blast modelo LJD-S la cual contiene Al_2O_3 , 80 mallas (ilustración 9 y 10)



Ilustración 5: Sustrato cortado



Ilustración 7: Esmeril de banco marca WESTON



Ilustración 8: Sustrato sin rebabas



Ilustración 6: Cabina de Sand Blast modelo LJD-S



Ilustración 7: Sustrato limpiado mecánicamente

Depósito de los recubrimientos

En esta etapa se modificó el valor del pH en el diseño experimental 2³ con el cual se cumpliría el objetivo particular (a):

La modificación del diseño experimental se debió a los malos resultados obtenidos con los pH menores que 2 ya que oxidaban el sustrato en lugar de recubrirlo, los valores se cambiaron a pH = 2 y pH = 4 respectivamente.



Ilustración 8: Muestras oxidadas

Tabla 5: Factores a variar y sus valores

Factor	Nivel 1	Nivel 2
<i>pH</i>	2	4
<i>Temperatura del baño [°C]</i>	80	95
<i>Concentración de manganeso [g/L]</i>	3	5

Tabla 6: Experimentos a realizar considerando un orden aleatorio, de acuerdo con el diseño experimental 2^3 arrojado por Minitab

OrdenEst	OrdenCorrida	PtCentral	Bloques	pH	Temperatura del baño	Concentración de Mn
3	1	1	1	2	95	3
1	2	1	1	2	80	3
5	3	1	1	2	80	5
8	4	1	1	4	95	5
4	5	1	1	4	95	3
2	6	1	1	4	80	3
7	7	1	1	2	95	5
6	8	1	1	4	80	5

Una vez limpiadas mecánicamente las piezas a recubrir, se cepillaron para retirar el polvo y con una esponja y jabón se limpiaron, posteriormente se enjuagaron con agua, hecho esto se pasaron por una solución caliente de agua con jabón y se enjuagaron en agua destilada caliente, estas dos últimas a una $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, ya limpias se metieron al baño de fosfato de manganeso calentado a la temperatura necesaria ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$), se dejaron dentro del baño durante 35 min (ilustración 12), pasado el tiempo se sacaron los sustratos recubiertos y se enjuagaron con agua de la llave para después pasarlos por agua caliente y secados con una secadora de cabello



Ilustración 9: Sustrato sumergido en el baño de fosfato de manganeso

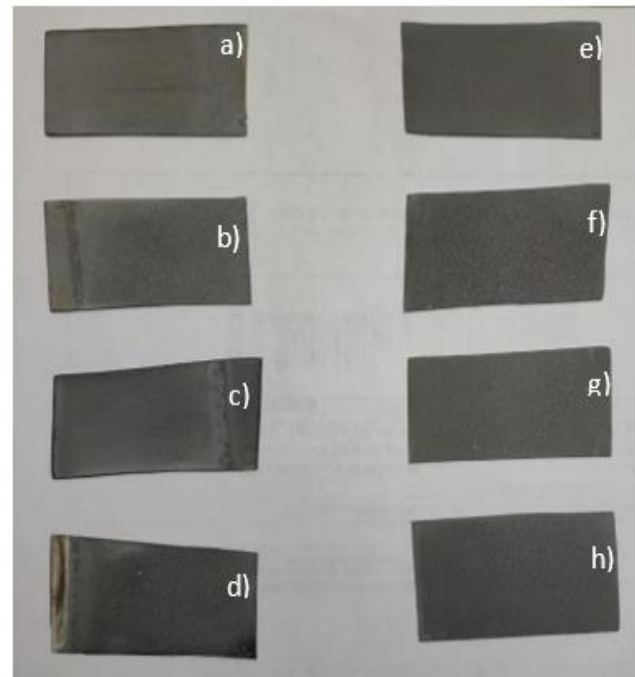


Ilustración 10: Las muestras del lado izquierdo (a, b, c y d) se realizaron con un pH=2, las muestras del lado derecho (e, f, g y h) se realizaron con un pH=4

Caracterización de recubrimientos de fosfato de manganeso

En esta sección se describen y analizan los resultados obtenidos en el durómetro Wilson Tukon 1102/1202 Micro-Hardness Tester así como las fotos tomadas a la microestructura con un aumento de 50X y el difractograma obtenido de las muestras 4, 5 y 7.

Microestructuras

Se obtuvieron micrografías a 50 X para cada muestra, incluyendo la muestra cortada, la limpiada mecánicamente y las piezas con recubrimiento para observar el cambio de la microestructura con la variación de los diferentes parámetros

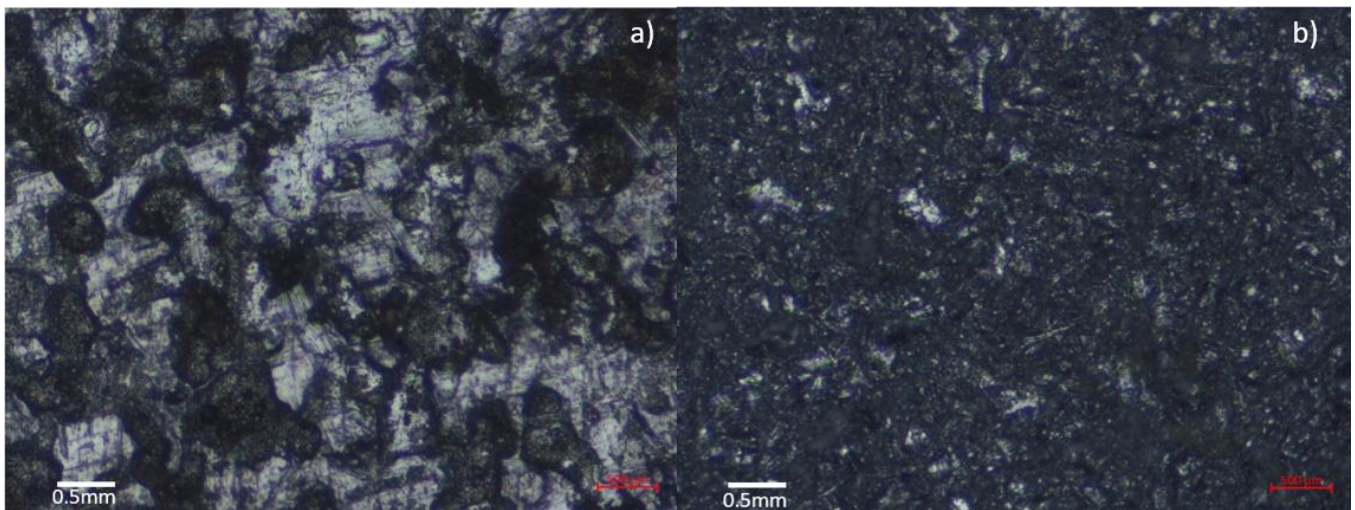


Ilustración 11: Micrografías a 50X de los sustratos a) sustrato sin limpieza mecánica, b) sustrato limpiado mecánicamente

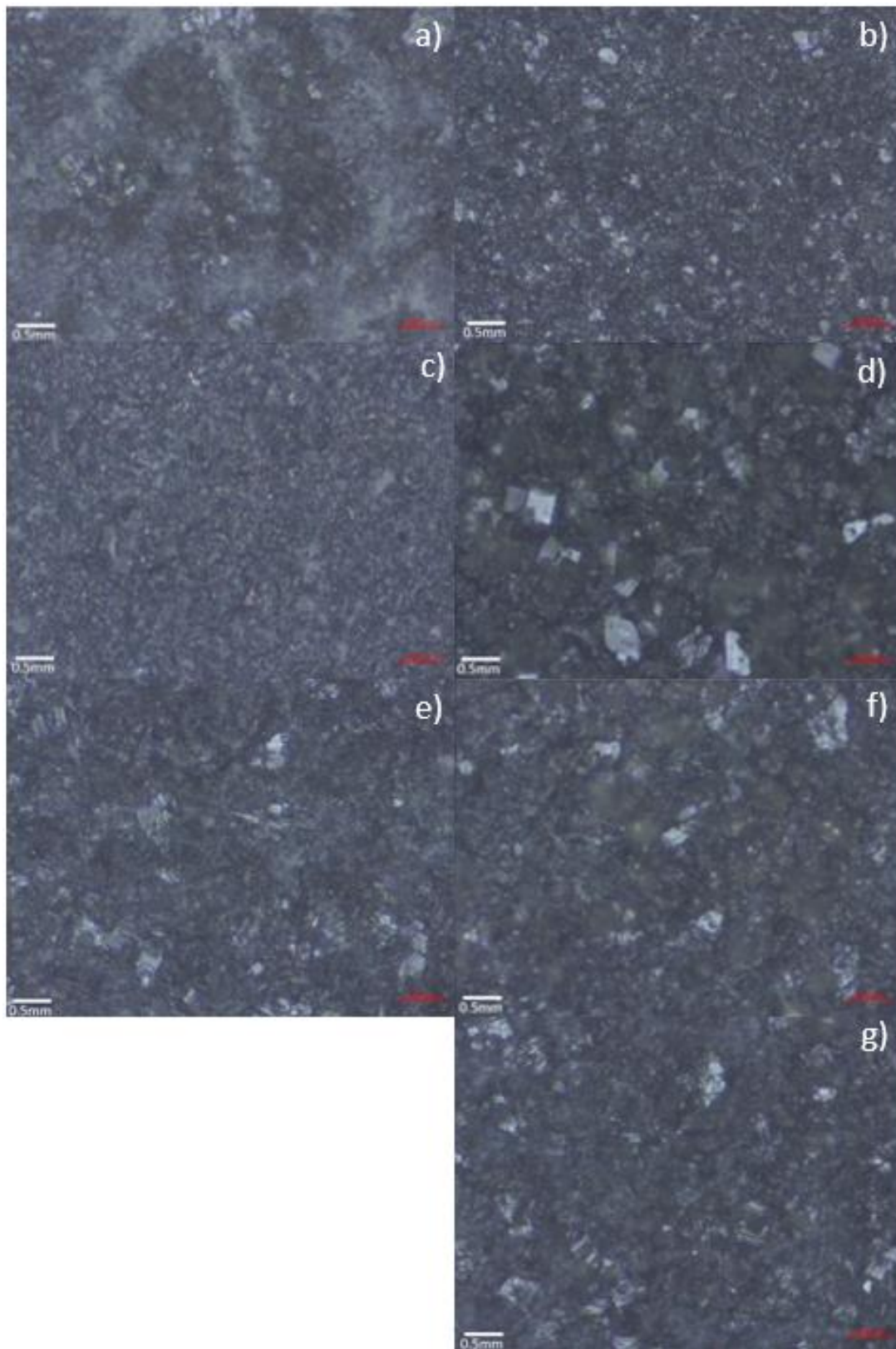
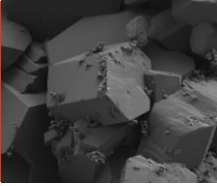


Ilustración 12: Micrografía a 50X de las muestras con el recubrimiento, del lado izquierdo (a, c y e) se realizaron con $pH=2$, las muestras del lado derecho (b, d, f, y g) se realizaron con $pH=4$



La micrografía del sustrato sin limpieza (ilustración 14.a) presenta granos de gran tamaño lo cual cambió al realizarle la limpieza (ilustración 14.b) debido a la abrasión generada por la alúmina usada en la cabina de sand blast generando granos pequeños.

Las micrografías obtenidas muestran 2 fases, de las cuales la fase más clara aumentó con respecto al aumento de la concentración de Mn lo cual puede señalar que esta fase corresponde al fosfato de manganeso que se adhirió a la superficie del sustrato, también se observa que el aumento del pH generó un tamaño de grano más grande en la fase clara.

Con respecto a la temperatura utilizada se ve que las muestras con $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan una mayor fase oscura respecto con las muestras que se realizaron a $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$, esto puede deberse a que la temperatura no fue suficiente para generar una buena reacción del sustrato dentro del baño lo cual no permitió una buena adhesión del fosfato de manganeso.

Comparando las muestras con recubrimiento y la muestra sin recubrimiento limpiada mecánicamente, se aprecian zonas no enfocadas lo cual puede ser un indicador de la porosidad característica de los recubrimientos de fosfato de manganeso.

Analizando la muestra 4 (ilustración 15.b) y la muestra 5 (ilustración 15.d) se puede observar como a mayor cantidad de Mn la distribución es mejor ya que genera más sitios de nucleación, al tener menor cantidad de Mn se presentan granos de mayor tamaño, pero sin una buena distribución en la superficie.

Wei Zai y sus colaboradores [Wei Zai, 2019] analizaron los efectos del pH y la temperatura en los recubrimientos de fosfato de manganeso, en su trabajo se puede corroborar que el aumento del pH y de la temperatura generaron cristales de mayor tamaño lo cual se puede ver en las Microestructuras presentadas en este trabajo en donde a mayor pH y mayor temperatura, los cristales van aumentando de tamaño, esto nos permite tener un mejor recubrimiento sin defectos ya que la distribución del recubrimiento se hace de mejor manera.

Microscopia electrónica de barrido

Se realizaron fotografías de la morfología superficial en un Microscopio Electrónico de Barrido ZEISS SUPRA 55VP de las muestras recubiertas con fosfato de manganeso usando un detector de electrones secundarios, un voltaje de 3 kV y aumentos de 500 X y 5.00 K X

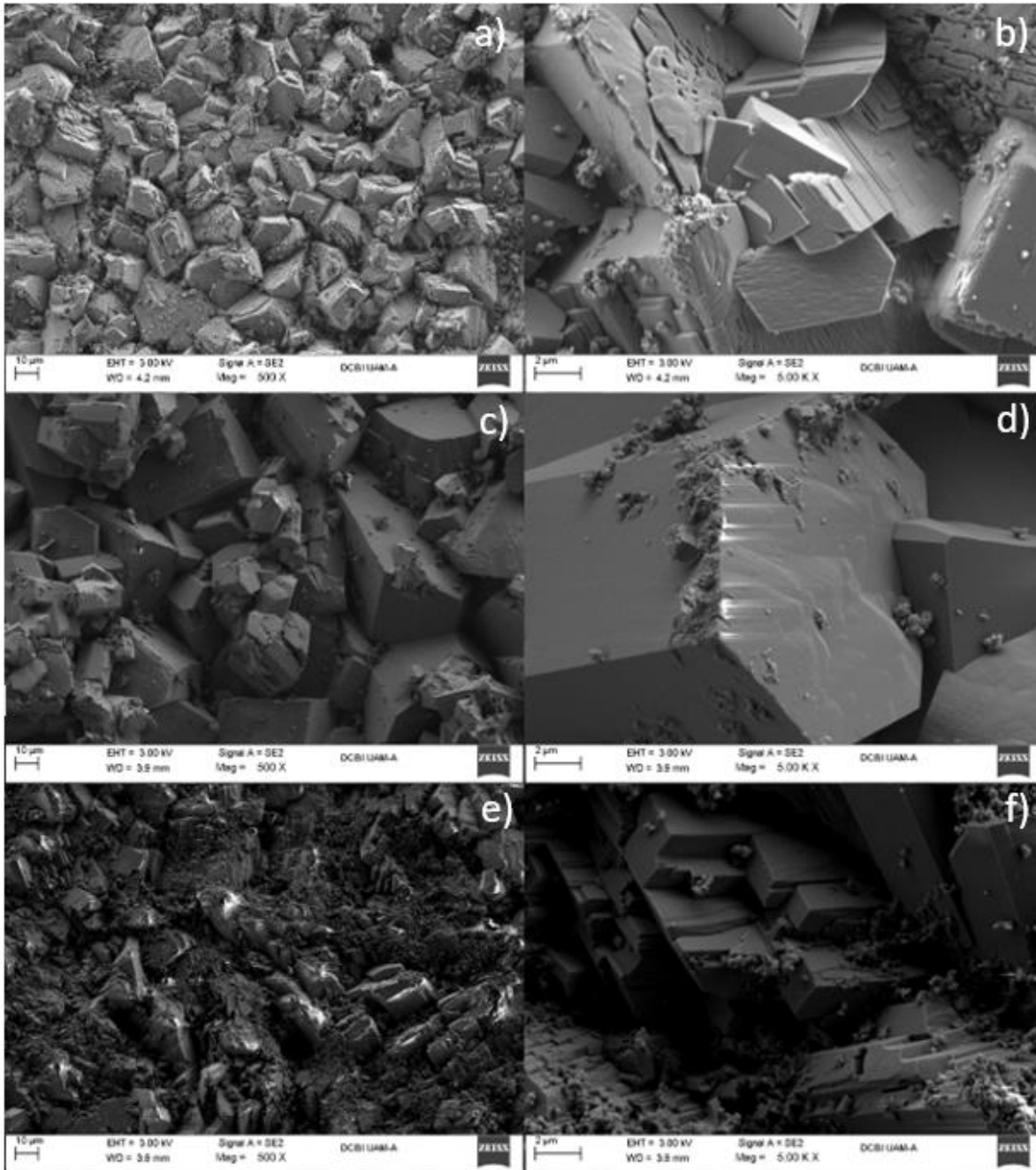
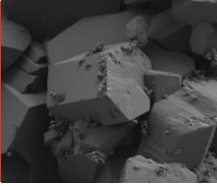


Ilustración 13: Fotografía de los recubrimientos hechos a las muestras 4 (a y b), 5 (c y d) y 7(e y f), del lado izquierdo se muestran a 500 X y del lado derecho a 5.00 K X



Gracias a las fotografías obtenidas mediante MEB se aprecia un cambio significativo en la morfología de la superficie tanto en la definición de los granos como en la formación de un precipitado en la superficie respectivamente.

Se observa en las ilustraciones 16.a y 16.b que en la muestra 4 los granos no están bien definidos y son de menor tamaño en comparación a las otras muestras analizadas, al igual que presentan una especie de descamación, pero presenta un tamaño más uniforme.

La muestra 5 (ilustración 16.c y 16.d) presenta granos grandes y pequeños, los cuales se ven mejor definidos en comparación con las otras muestras, pero a cambio la distribución de granos no es uniforme, se observa algunos granos que muestran una forma hexagonal, pero son los de menor tamaño.

La muestra 7 (ilustración 16.e y 16.f) presenta una mayor cantidad de material precipitado en la superficie esto debido al pH que no permite bien la disolución del manganeso por lo cual no se aprecia bien el tamaño de los granos.

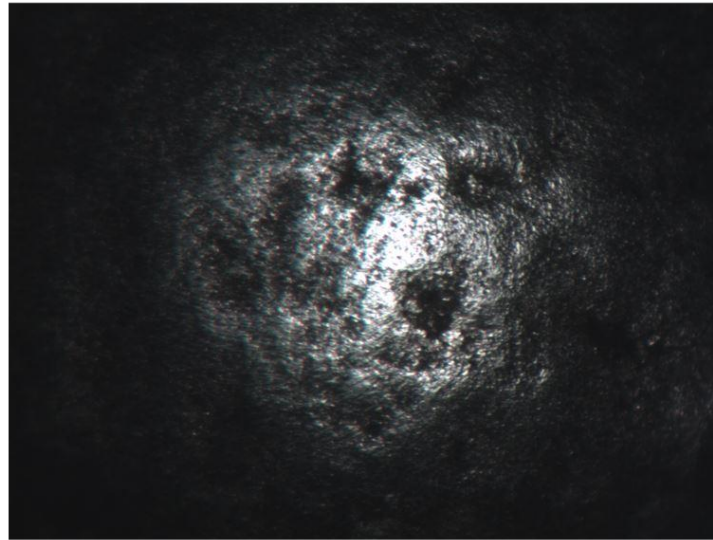
Sheila Silva Fernández y su colaboradores [S. Silva Fernández, 2023] estudiaron la influencia del pH en los recubrimientos de fosfato, usando un pH de 2.4 a 2.9 encontrando que entre mayor pH el refinamiento de los cristales era mejor, ya que entre más ácido sea el baño, este tiene menor eficiencia, los resultados de este trabajo muestran que el pH mayor que se usó (pH = 4) generó granos mejor definidos en comparación con el pH bajo (pH = 2) el cual generó granos no definidos además de lodos en la superficie del material.

Tribología

Con ayuda de la Dra. Dulce Viridiana Melo se realizaron las pruebas tribológicas en el Tecnológico de Monterrey campus Estado de México haciendo uso de un tribómetro TRIBOMETER.

Para las pruebas tribológicas se usó una esfera de WC de 5.41mm de diámetro y se realizaron con los siguientes parámetros: distancia de 200 m, carga de 2 N, radio de 7.50 mm y velocidad de 0.08 m/s.

Las fotos del desgaste de la esfera se obtuvieron con un microscopio Olympus, a su vez las fotos del desgaste en la muestra se obtuvieron con un estereoscopio leica WILD M3Z y una cámara MOTICAMPros5 Lite.



0.40mm(50X)



Ilustración 14: Esfera antes de la prueba de desgaste

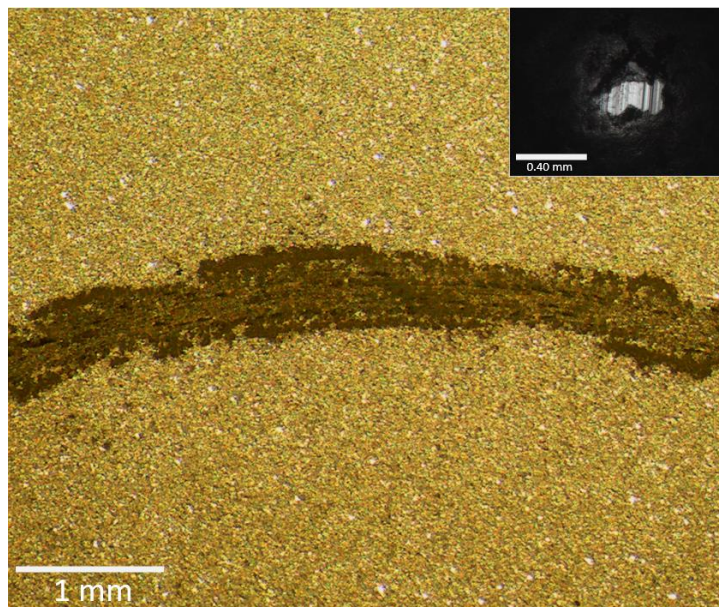


Ilustración 15: Línea de desgaste en la muestra testigo y el desgaste generado en la esfera

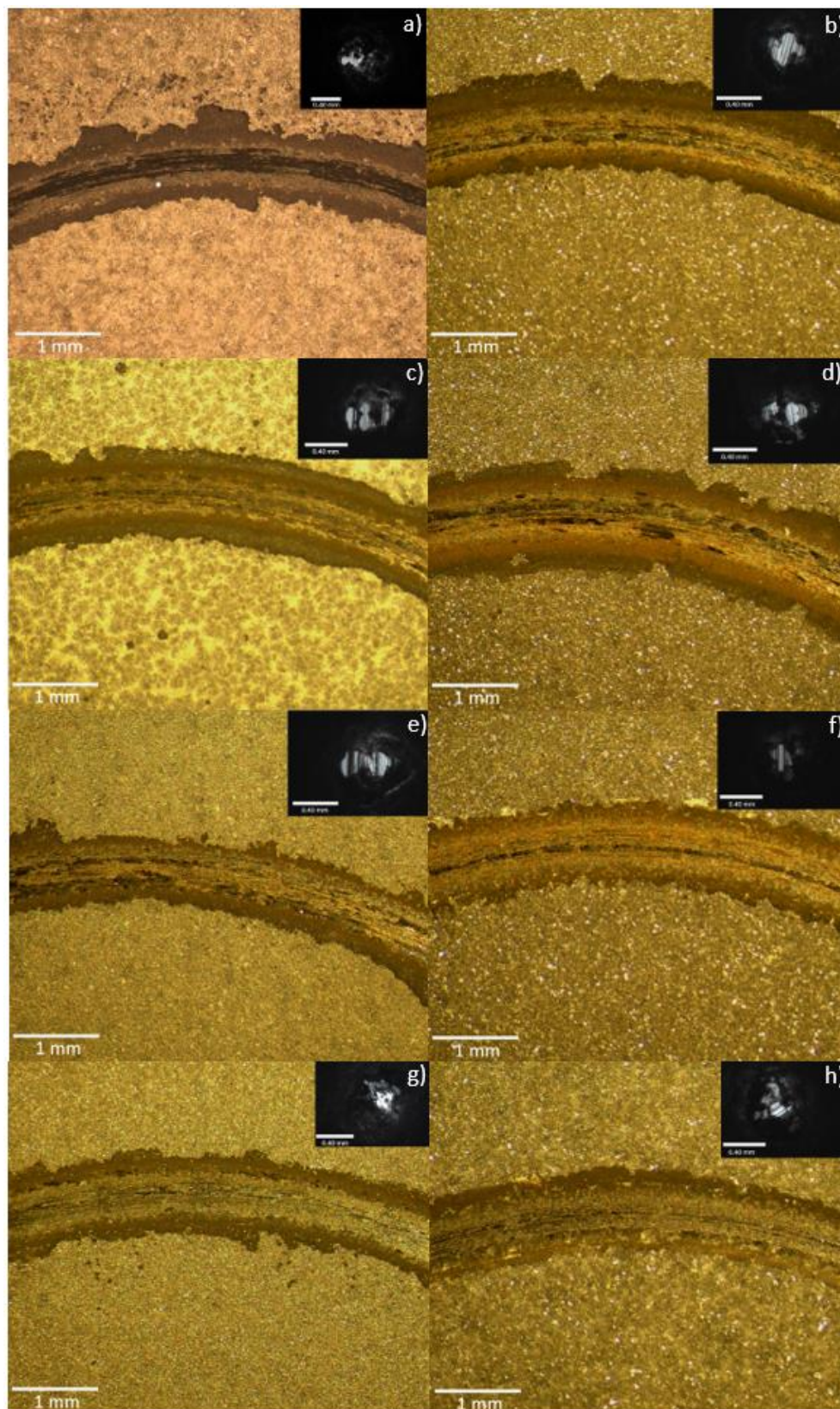


Ilustración 16: Línea de desgaste de las muestras con el recubrimiento, del lado izquierdo (a, c, e y g) se realizaron con pH=2, las muestras del lado derecho (b, d, f, y h) se realizaron con pH=4

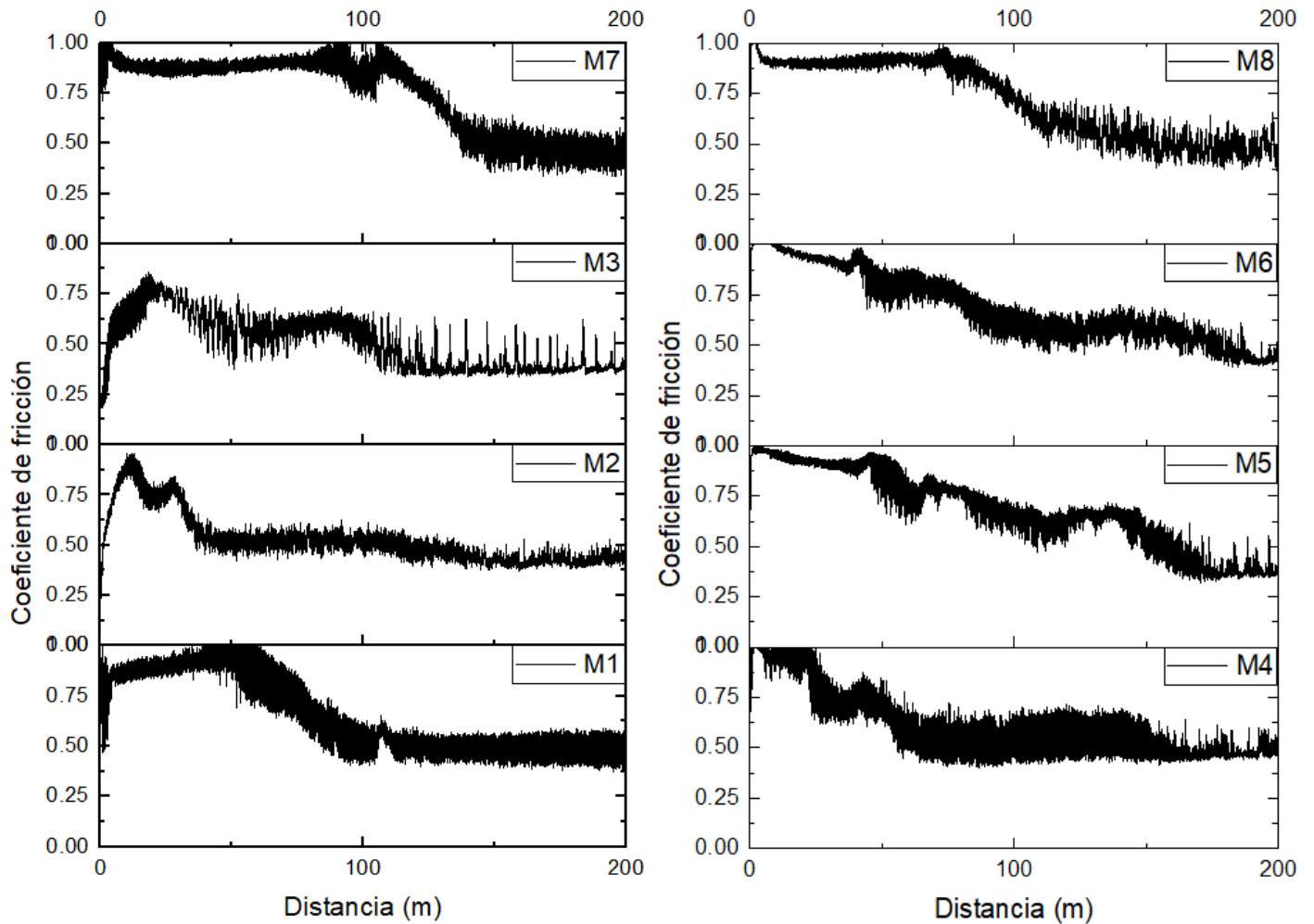
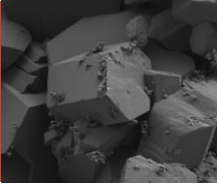


Ilustración 17: Cambio de coeficiente de fricción con respecto a la distancia de las muestras sin partículas cerámicas, del lado izquierdo se muestran la realizadas con pH=2 y del lado derecho las muestras realizadas con pH=4

Tabla 7: Medidas promedio de las huellas de desgaste en las muestras con recubrimiento sin modificar

Muestra	No. de medidas	Media [mm]	Desviación estándar [mm]	Min. [mm]	Max. [mm]
TESTIGO	20	0.4836	0.0675	0.351	0.596
M1	20	0.8954	0.1198	0.749	1.15
M2	20	0.9985	0.0683	0.844	1.096
M3	20	0.8136	0.103	0.677	1.039
M4	20	1.0814	0.0699	0.913	1.189
M5	20	1.1825	0.0715	1.025	1.324
M6	20	0.8997	0.0565	0.829	0.999
M7	20	0.903	0.0849	0.779	1.102
M8	20	0.8764	0.0415	0.818	0.964



La ilustración 17 nos muestra como se ve la superficie de la esfera de WC antes de ser usada para realizar el ensayo de desgaste sobre los recubrimientos de fosfato de manganeso y fosfato de manganeso modificado con nanopartículas cerámicas.

La muestra 1 (ilustración 19.a) presenta una línea de desgaste en la cual se pueden ver tres fases, en la parte central se encuentra una fase negra en mayor cantidad que las otras muestras y en la orilla de la línea de desgaste se observa una fase de color café la cual es asociada a el desplazamiento del material

La muestra 2 (ilustración 19.c) presenta una línea de desgaste donde se muestra una zona oscura en menor proporción al igual que el material desprendido en la orilla de esta

La muestra 3 (ilustración 19.e) es la que genero menos desprendimiento de material en la línea de desgaste y a su vez el desgaste de la esfera fue en una mayor área

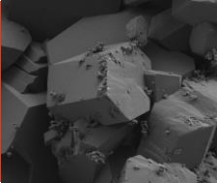
La muestra 4 (ilustración 19.b) presenta una fase café más uniforme en comparación con las demás muestras, la fase oscura se presenta en menor proporción y el desgaste en la esfera fue más centrado

La muestra 5 (ilustración 19.d) presenta una fase extra de un café más claro la cual se genero por que el material desprendido provoco otro punto de apoyo como se observa en el desgaste de la esfera en el cual se puede ver que hay dos zonas de desgaste

La muestra 6 (ilustración 19.f) genero menos desprendimiento de material por lo cual la fase café se presenta en menor cantidad, en el centro de la línea de desgaste se observa una delgada fase oscura la que coincide con el desgaste generado en la esfera, que fue solo en una pequeña parte

La muestra 7 (ilustración 19.g) presenta una fase café por desprendimiento de material en la cual se puede observar pequeñas zonas de una fase oscura, en el centro de la línea de desgaste se observan líneas de fase oscura, al ver el desgaste en la esfera se aprecia una zona con desgaste mayor y en la parte superior se presenta desgaste irregular

La muestra 8 (ilustración 19.h) presenta un desgaste de material de forma irregular, también se puede observar una fase oscura la cual no está centrada, al observar el desgaste de la esfera se aprecia que el desgaste no fue uniforme, se tuvo desgaste en distintas secciones



En las gráficas distancia vs coeficiente de fricción (ilustración 20), se puede observar que en las muestras realizadas con un pH = 4 el coeficiente de fricción estático es mayor en comparación con las muestras de pH = 2, al igual que un pH mayor permite un coeficiente de fricción dinámico mayor y con una larga duración, esto nos podría indicar que el recubrimiento resistió de mejor forma en estas muestras

Difracción de rayos X

Con ayuda del difractómetro se obtuvieron los difractograma de los recubrimientos de fosfato de manganeso con y sin partículas cerámicas, así como el de la placa sin recubrimiento.

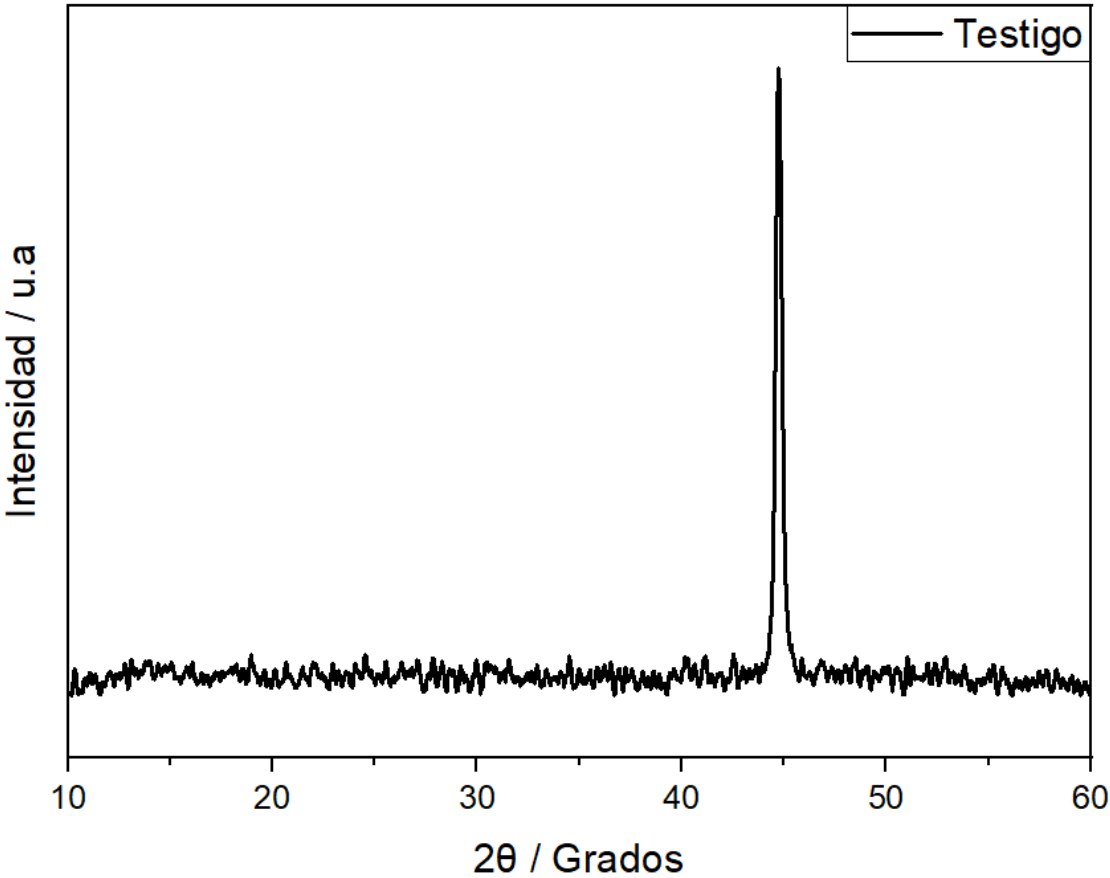


Ilustración 18: Difractograma obtenido de la muestra de acero con limpieza mecánica

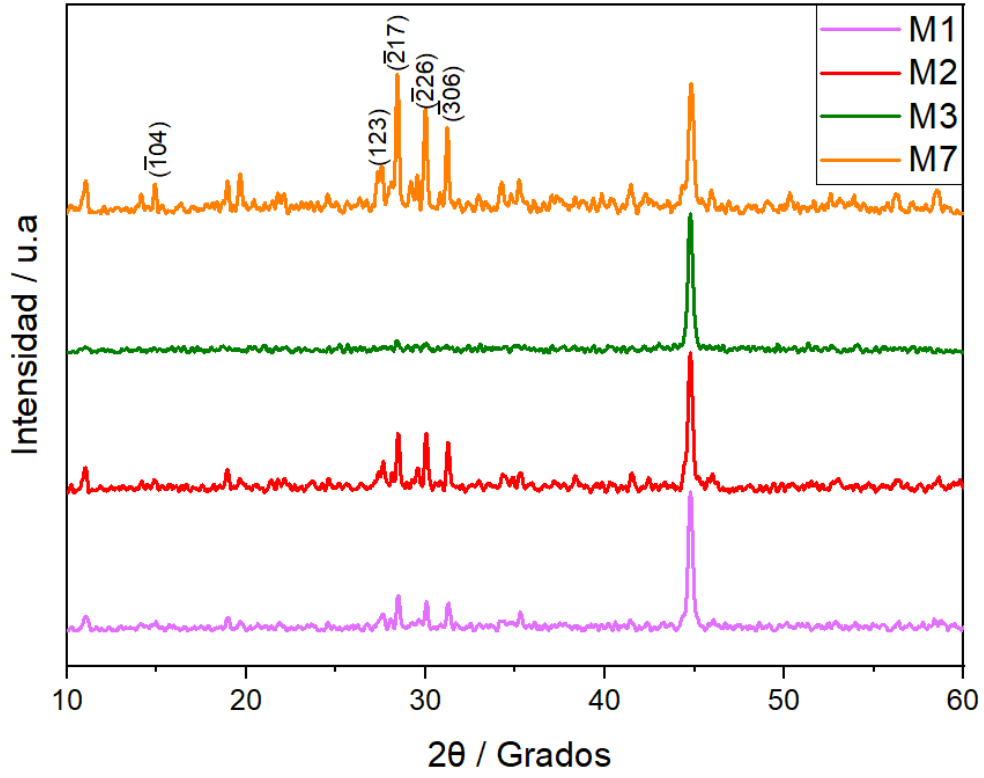
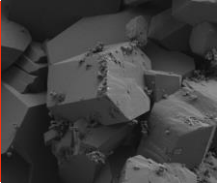


Ilustración 19: Difractogramas obtenidos de las muestras sin partículas cerámicas realizadas con pH=2

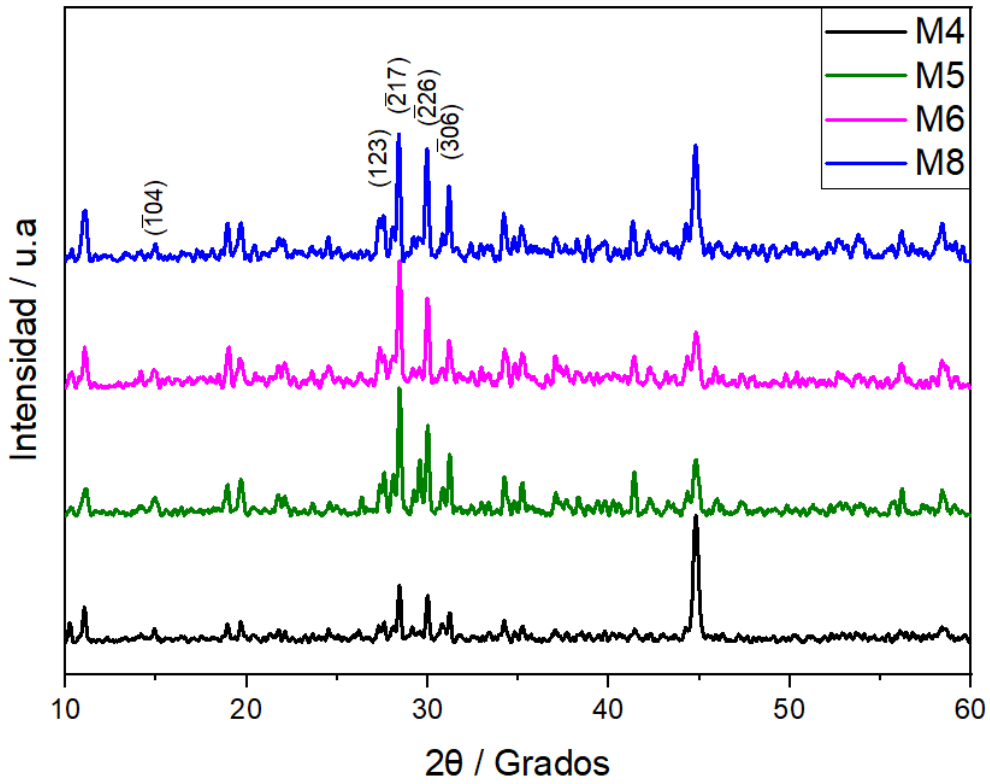
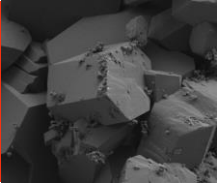


Ilustración 20: Difractogramas obtenidos de las muestras sin partículas cerámicas realizadas con pH=4



Las ilustraciones 22 y 23 muestran los patrones de rayos X de los recubrimientos realizados sin adición de partículas cerámicas. La fase obtenida es la estructura monoclinica de fosfato de manganeso con un grupo espacial $P2_1/c$ correspondiente al archivo JCPDS 01-073-1088, lo cual nos permite confirmar que el recubrimiento se realizó con éxito.

El cuarto pico presente en las placas es correspondiente al Fe el cual disminuye al realizarse el recubrimiento ya que es el elemento que reacciona para ser sustituido por el Mn.

La muestra 1 realizada con $pH = 2$, temperatura = 95 y concentración de 3 g/L de Mn presenta los tres picos característicos de $Mn_3(PO_4)_2$, correspondiente al archivo JCPDS 01-073-1088 y el pico referente a Fe el cual se presenta en mayor magnitud.

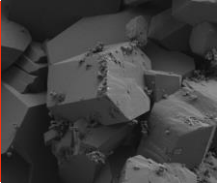
La muestra 2 realizada con $pH = 2$, temperatura = 80 y concentración de 3 g/L de Mn presenta los primeros 3 picos con mayor intensidad, pero el pico del Fe disminuyó en comparación con la muestra 1.

La muestra 3 solo presentó el pico de Fe pero con menor intensidad que el de la muestra testigo lo cual nos indica que si hubo una reacción pero debido a que se usó un $pH = 2$, una temperatura de 80 °C y una concentración de 5 g/L de Mn se generó un recubrimiento delgado que no se pudo detectar al hacer la caracterización.

La muestra 4 realizada con $pH=4$, temperatura=95 y concentración de 5g/L de Mn muestra una intensidad de los primeros tres picos que es mayor que las muestras anteriores, pero menor que la de las demás muestras con $pH=4$.

La muestra 5 realizada con $pH = 4$, temperatura = 95 y concentración de 3 g/L de Mn se observa que el pico de Fe disminuye de gran manera y se intensifican los primeros 3 picos lo cual indica que se generó más fosfato de manganeso en la superficie.

La muestra 6 realizada con $pH = 4$, temperatura = 80 y concentración de 3g/L de Mn presenta una reducción del pico de Fe al igual que la muestra 5 y aunque los primeros picos se intensifican no igualan a los de la muestra anterior esto debido a que se ocupó una temperatura menor en el proceso.



La muestra 7 realizada con pH = 2, temperatura = 95 y concentración de 5 g/L de Mn es la muestra que presenta la mayor intensidad de los primeros tres picos en comparación con las otras muestras de pH = 2 al igual que es la que presenta un pico de Fe menor.

La muestra 8 realizada con pH = 4, temperatura = 80 y concentración de 5 g/L de Mn presento un pico de Fe de mayor intensidad que las muestra 5 y 6 pero menor que la muestra 4, los picos correspondientes al fosfato de manganeso también presentan las mismas condiciones.

De acuerdo con los resultados de difracción de rayos X obtenidos, el pH influye considerablemente en la formación de fosfato de manganeso. A un pH = 4 se obtiene una mayor señal de los picos relacionados con la estructura $Mn_3(PO_4)_2$, tal como se presenta para las muestras M4, M5, M6 y M8. Por otro lado, para un pH = 2 (muestras M1, M2, M3 y M7) las señales fueron considerablemente débiles, e incluso en la M3 no fue posible detectar ningún pico relacionado al $Mn_3(PO_4)_2$. Asimismo, según resultados obtenidos por X. Bo Chan el pH mejora las propiedades del recubrimiento conforme este va aumentando, en este trabajo se demuestra lo mismo que, a mayor pH, mayor formación de cristales de fosfato de manganeso.

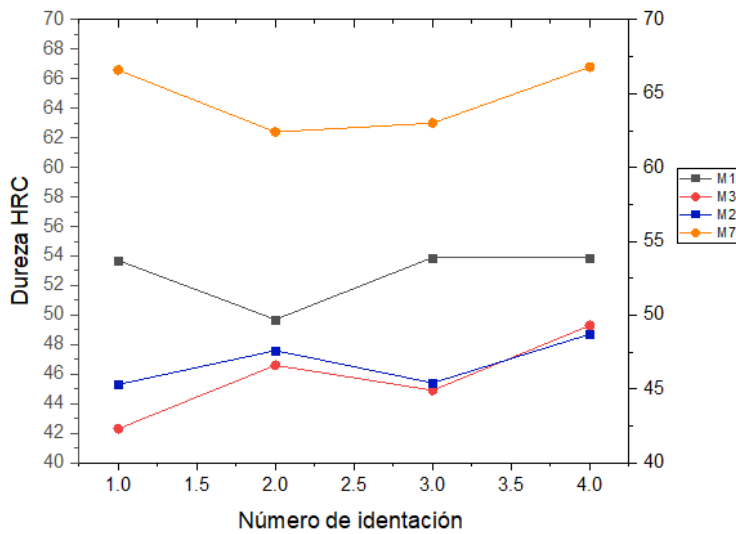
Durezas


Con ayuda de un durómetro Wilson Tukon 1102/1202 Micro-Hardness Tester se realizaron pruebas de durezas de los recubrimientos de fosfato de manganeso obtenidos, en los cuales se realizaron cuatro mediciones por muestra.

Tabla 8: Durezas obtenidas con el durómetro Wilson Tukon 1102/1202 Micro-Hardness Tester

Muestra	Número de indentación			
	1	2	3	4
1	53.7	49.7	53.9	53.9
1.1	54.1	48.4	48.7	51.1
2	45.3	47.6	45.4	48.7
2.1	47.7	49.6	44.3	45.6
3	42.3	46.6	44.9	49.3
3.1	43.3	49.3	44.9	46.6
4				
4.1				
5				
5.1				
6				
6.1				
7	66.6	62.4	63	66.8
7.1	66.1	65.8	64.4	62.2
8				
8.1				

Gráfica 1: Durezas vs Número de indentación





Los datos presentados en la tabla 8 se refieren a las durezas obtenidas de las muestras con un pH = 2, las durezas de las muestras que se realizaron con un pH = 4 no se pudieron obtener debido a que el equipo no lo permitió, se buscará poder realizarlos con un nanodurometro.

La grafica 1 realizada con los resultados obtenidos en la tabla 7 se puede observar que las muestras 1 y 7 que se hicieron a una temperatura de 95°C son las que presentan una mayor dureza en comparación con las muestras 2 y 3 que presentan una dureza similar.

Comparando la muestra 1 y 7, cuyas muestras se diferencian por la concentración de Mn agregado a la solución, la muestra 7 a la que se le agrego 5 g/l de MnO₂ presenta una mayor dureza.

Con ayuda de un Nanoidentador Fischerscope Hm 2000s de punta de diamante, se realizaron pruebas de nanodureza las cuales no arrojaron un valor debido a la rugosidad de los recubrimientos

En 2004 [Yasar Totik, 2006] se realizaron pruebas de dureza a placas de acero 4140 a las cuales se les realizo un tratamiento previo, la placa recubierta que alcanzo la mayor dureza fue la que recibió un tratamiento de temple en agua, esta placa alcanzo una dureza de 764 HV lo cual corresponde a 62 HRC aproximadamente, comparado con las durezas que se pudieron obtener del presente trabajo, es cercana a la mayor dureza obtenida, correspondiente a la muestras realizada con pH = 2, temperatura = 95 y concentración de 5 g/L la cual fue de 66 HRC.

Rugosidad

Gráfica 2: Pruebas de rugosidad de las muestras con recubrimientos sin modificar

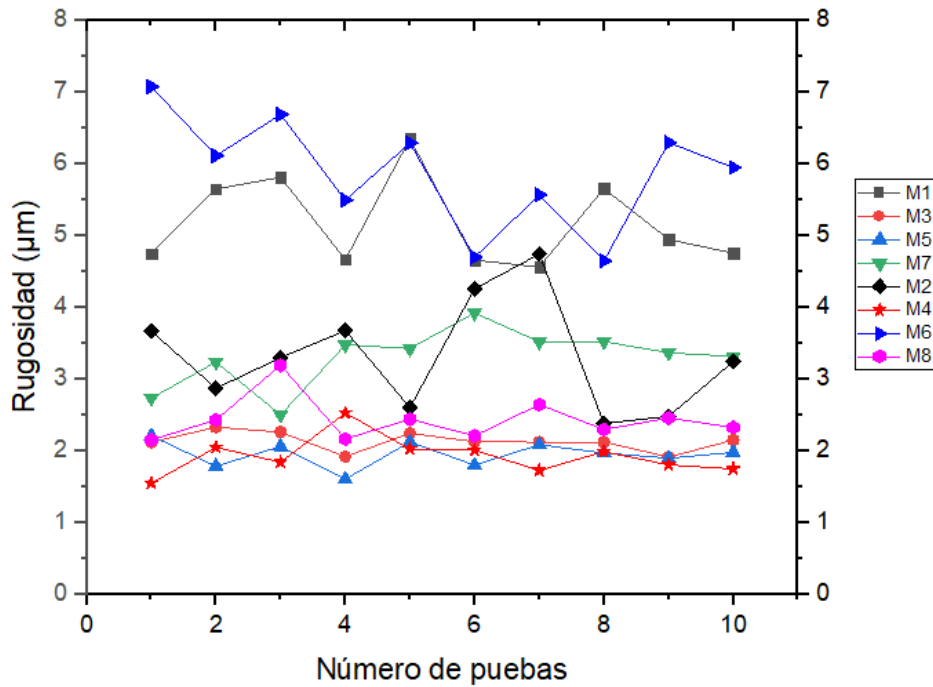
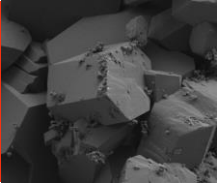


Tabla 9: Promedio de los valores obtenidos de las pruebas de rugosidad realizadas a las muestras sin WC

Muestra	Promedio de rugosidad
Testigo	1.5131
M1	5.1834
M2	3.3259
M3	2.1345
M4	1.9301
M5	1.954
M6	5.8847
M7	3.306
M8	2.4358



Gracias a las pruebas de rugosidad se puede observar que la muestra 4 es la que tiene una menor rugosidad lo que se puede significar que tiene menor irregularidad en la superficie, por lo cual los factores de esta muestra fueron los elegidos para pasar a la siguiente fase e incluir WC en el recubrimiento

Análisis de Varianza

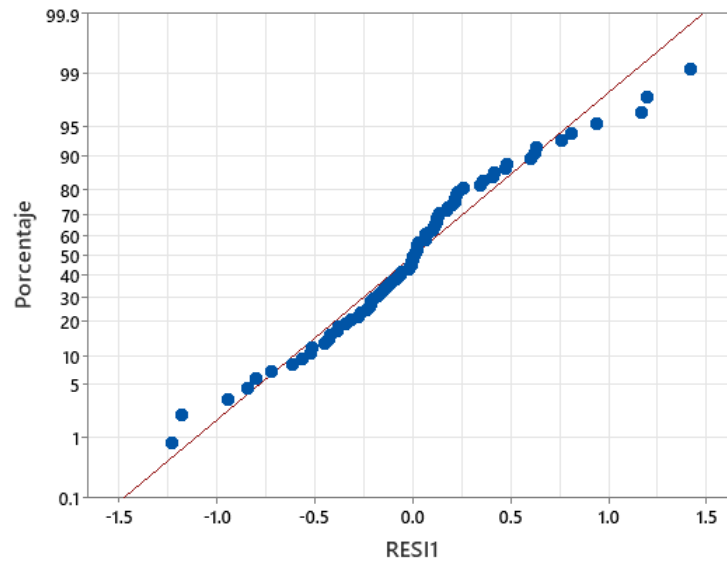
Con ayuda del programa Minitab se realizó el análisis de varianza utilizando como valor de respuesta la rugosidad de los sustratos recubiertos, con el objetivo de optimizar el proceso encontrando los parámetros que generan un mejor resultado.

$$Y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \epsilon_{ijkl} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, c \\ l = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

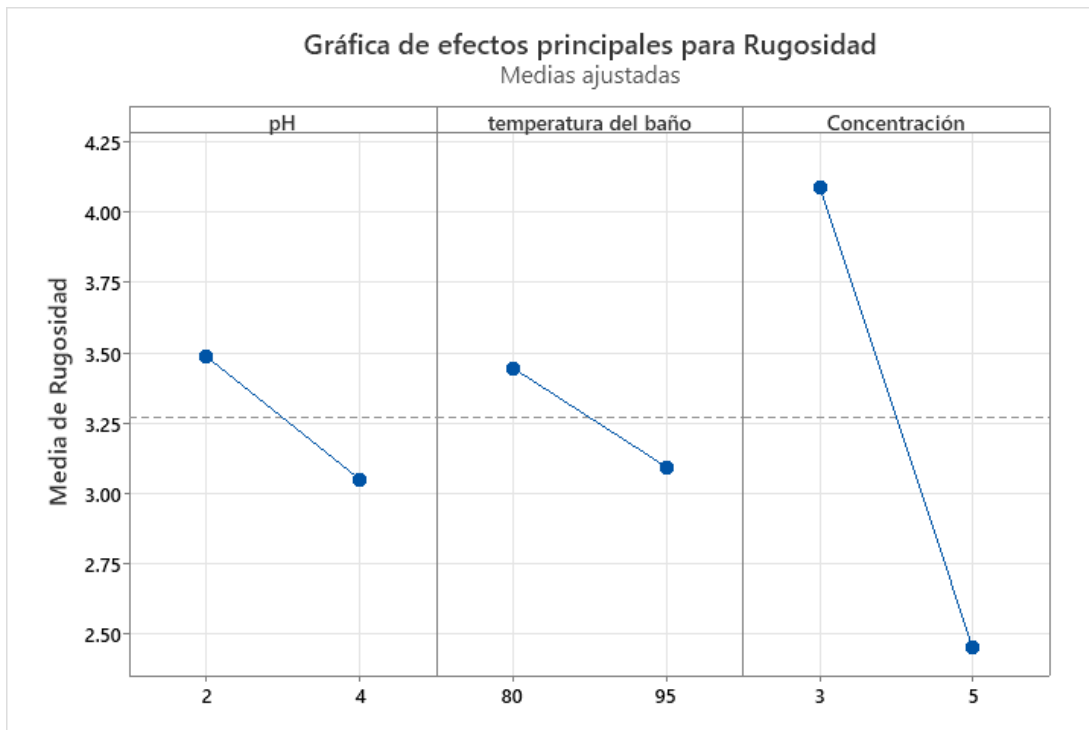
Tabla 10: ANOVA

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	160.146	22.8780	91.04	0.000
Lineal	3	59.774	19.9246	79.29	0.000
pH	1	3.807	3.8072	15.15	0.000
temperatura del baño	1	2.476	2.4760	9.85	0.002
Concentración	1	53.491	53.4907	212.86	0.000
Interacciones de 2 términos	3	79.247	26.4156	105.12	0.000
pH*temperatura del baño	1	69.665	69.6652	277.22	0.000
pH*Concentración	1	0.204	0.2040	0.81	0.371
temperatura del baño*Concentración	1	9.378	9.3777	37.32	0.000
Interacciones de 3 términos	1	21.125	21.1254	84.06	0.000
pH*temperatura del baño*Concentración	1	21.125	21.1254	84.06	0.000
Error	72	18.094	0.2513		
Total	79	178.240			

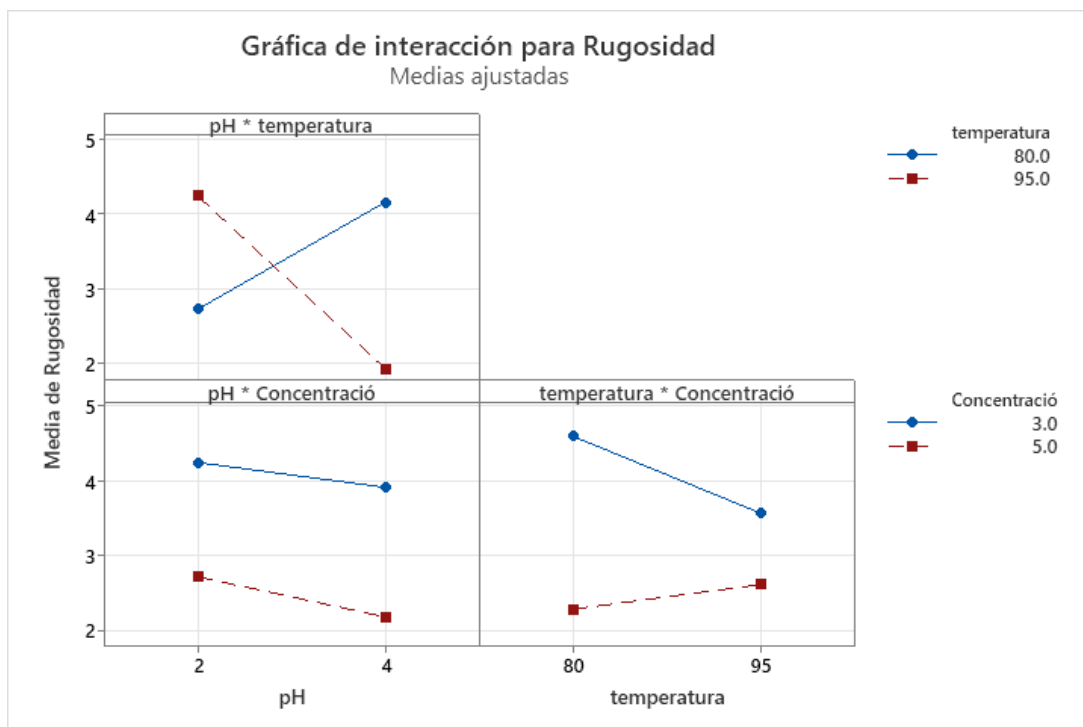
Gráfica 3: grafica de probabilidad de RESI1



Gráfica 4: Gráfica de efectos principales para Rugosidad



Gráfica 5: Grafica de interacción para rugosidad



En la tabla 10 se observa que parámetros o combinaciones de estos son los que afectan más el resultado obtenido, en este caso la combinación del pH con la temperatura del baño genera un valor F mayor (277.22), seguido por la concentración de Mn (212.86) en caso contrario la temperatura del baño como parámetro individual genera un valor F menor (9.85) lo cual no lo hace estadísticamente significativo.

La grafica 3 muestra que los valores de residuo están cercanos al centro lo que indica que está dentro de lo normal

Las grafica 4 nos indica que parámetros son los mejores (pH = 4, temperatura = 95 °C y concentración = 5 gr), ya que generan una rugosidad menor en el material. Por lo cual se eligieron para realizar los recubrimientos modificados

En la gráfica 5 se observa que interacciones son las que afectan más la propiedad de rugosidad, mostrando que la interacción pH + temperatura es la mayor, en el caso de temperatura + concentración podría generar una interacción si la temperatura se aumenta lo que no es conveniente por el nivel de evaporación de la solución, pH + concentración no generan una interacción y no se generara ya que las líneas van en paralelo

Caracterización de recubrimientos de fosfato de manganeso modificados

Micrografías

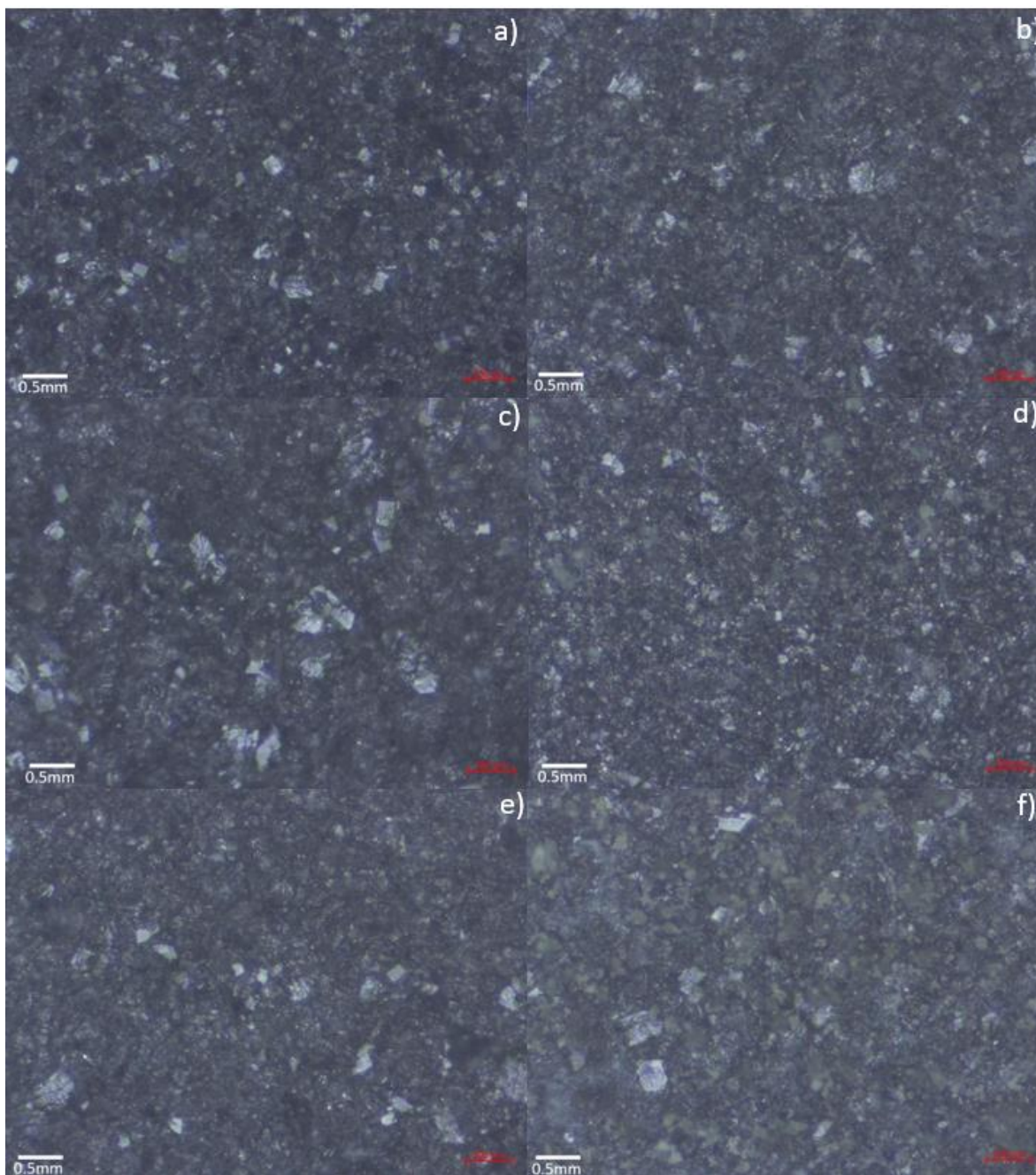
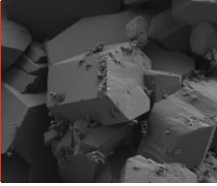


Ilustración 21: Micrografía a 50X de la muestra modificadas con WC (a, c y e) y ZrO_2 (b, d y f)



La muestra 9 (ilustración 24.a) muestra granos blancos de menor tamaño y mejor distribuidos en la superficie del recubrimiento en comparación con las muestras 10 y 11 (ilustración 24.c y 24.e) que presentan granos blancos de mayor tamaño. En estas muestras se pueden observar 3 fases diferentes

La muestra 9 que se realizó con 3 g/L de WC es la que presenta una fase oscura mejor distribuida contrario a la muestra 11 en la que predomina la fase blanca

En las muestras 12, 13 y 14 se muestran como al disminuir la cantidad de ZrO_2 se forman poros en el recubrimiento los cuales se muestran como una zona desenfocada

La muestra 14 (ilustración 24.f) al tener menor cantidad de ZrO_2 , presenta menos puntos de nucleación por lo cual se generan los poros debido a una aglomeración por zonas

Microscopia electrónica de barrido

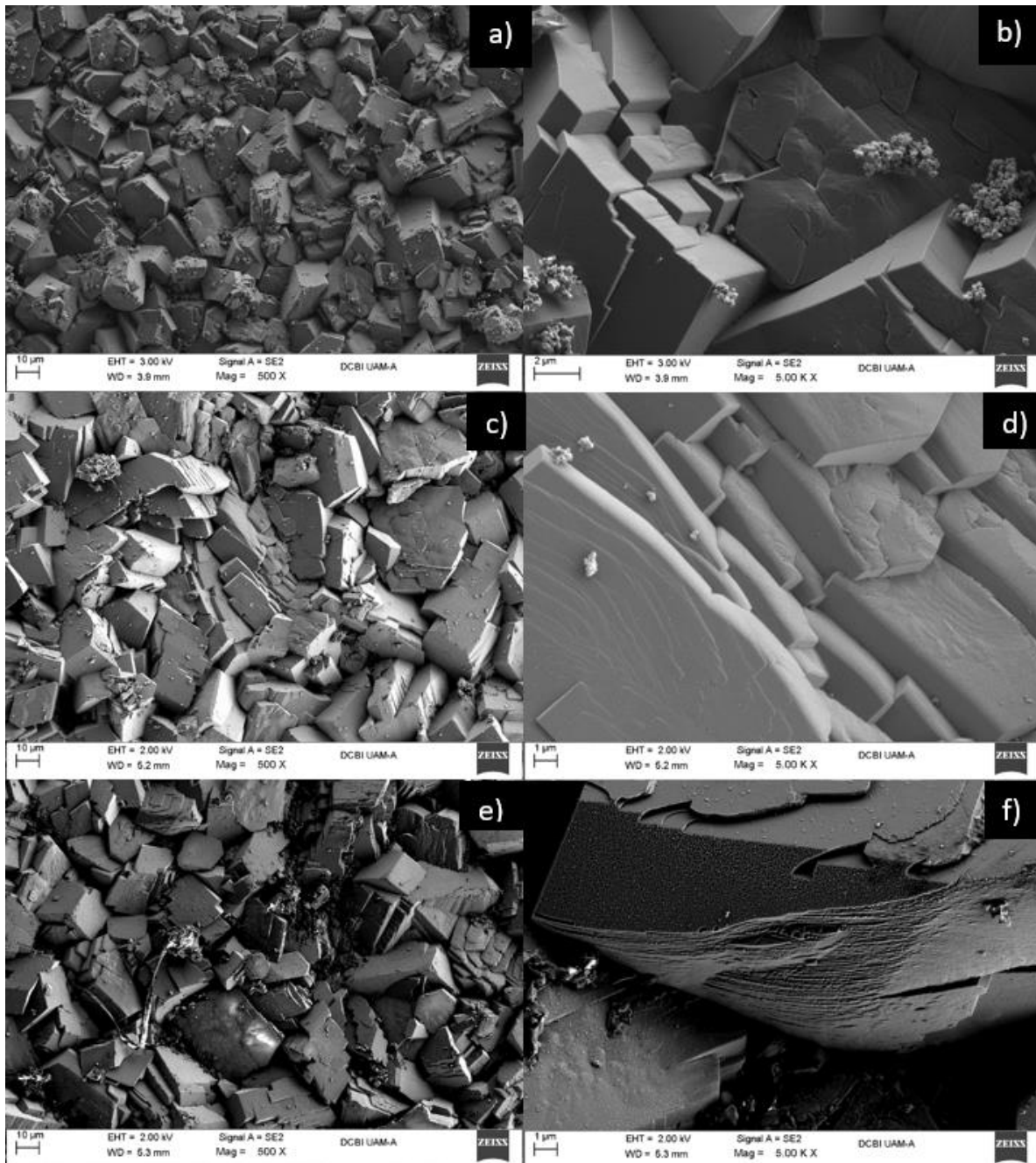


Ilustración 22: Fotografía de los recubrimientos modificados con 3 g/L (a y b), 2 g/L (c y d), y 1 g/L (e y f) de WC, del lado derecho se muestran a 500 X y del lado izquierdo a 5.00 K X

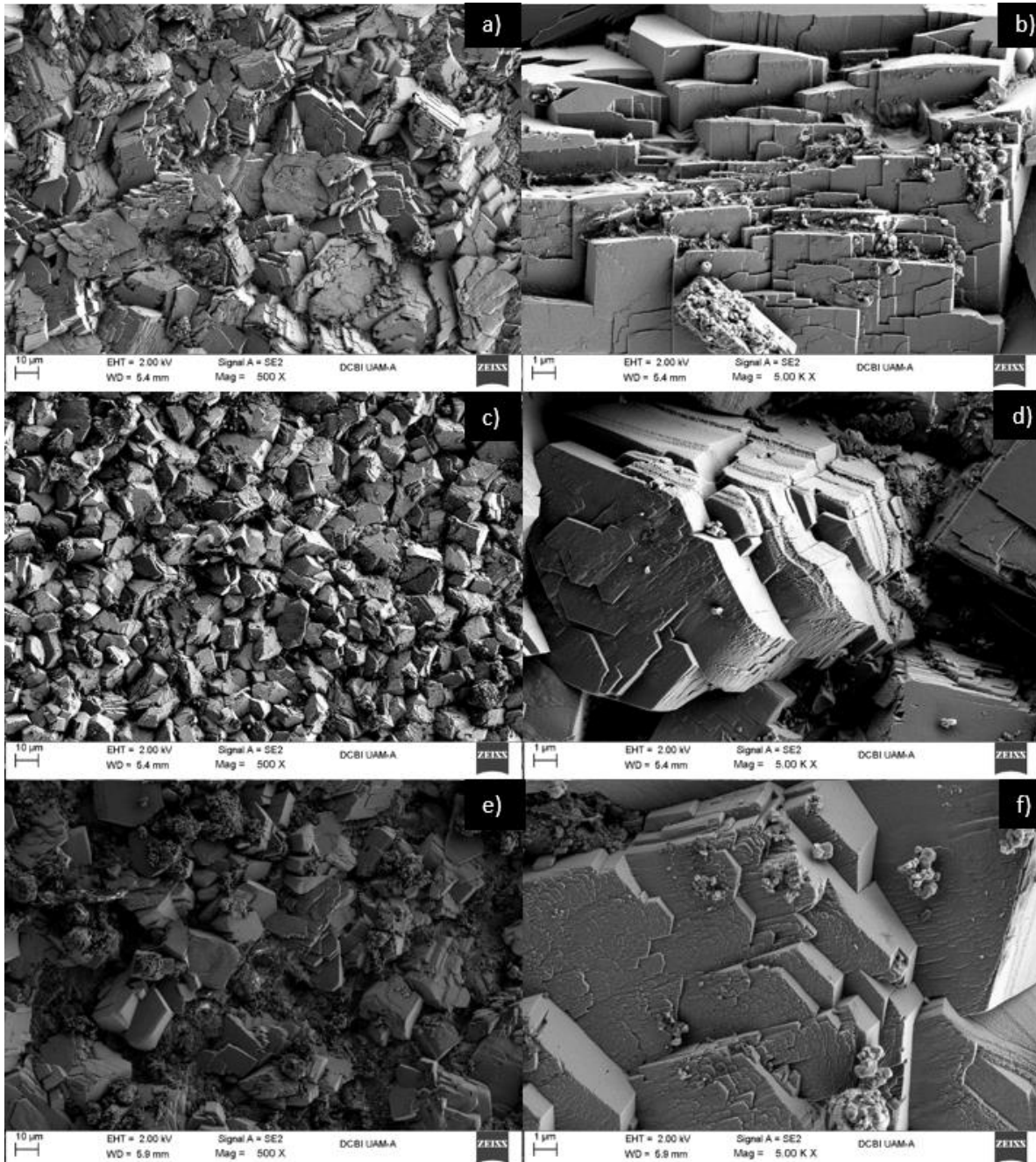



Ilustración 23: Fotografía de los recubrimientos modificados con 3 g/L (a y b), 2 g/L (c y d), y 1 g/L (e y f) de ZrO₂, del lado derecho se muestran a 500 X y del lado izquierdo a 5.00 K X



La muestra 9, 10 y 11 (Ilustración 25) las cuales contienen WC muestran algunos granos con forma hexagonal siendo la muestra 9 (ilustración 25.a y 25.b) la que los presenta más definidos al igual que presenta granos de menor tamaño con respecto a las 10 y 11.

Entre mayor fue la cantidad de WC agregada a los recubrimientos, menor fue el tamaño de grano generado, debido a los sitios de nucleación generados, siguiendo con el patrón generado en las muestras sin nanopartículas.

Se observa que la muestra 11 (ilustración 25.e y 245f), es la muestra que presenta una mayor cantidad de precipitado en la superficie.

Las muestras 12, 13 y 14 (ilustración 26) que contienen ZrO_2 , muestran granos de diferentes tamaños siendo la muestra 13 (ilustración 26.c y 26.d) la que presenta un menor tamaño con respecto a las otras muestras, la muestra 14 (ilustración 26.e y 26.f) presenta granos mejor definidos, pero al igual presenta mayor precipitado en la superficie del recubrimiento

Las muestras con menor cantidad de WC y ZrO_2 respectivamente, (muestra 11 y muestra 14) son las que presentaron mayor cantidad de precipitado en la superficie lo cual nos supone que al ser menor la cantidad, el baño fue menos eficaz y generó lodos los cuales de adhirieron a la superficie del recubrimiento.

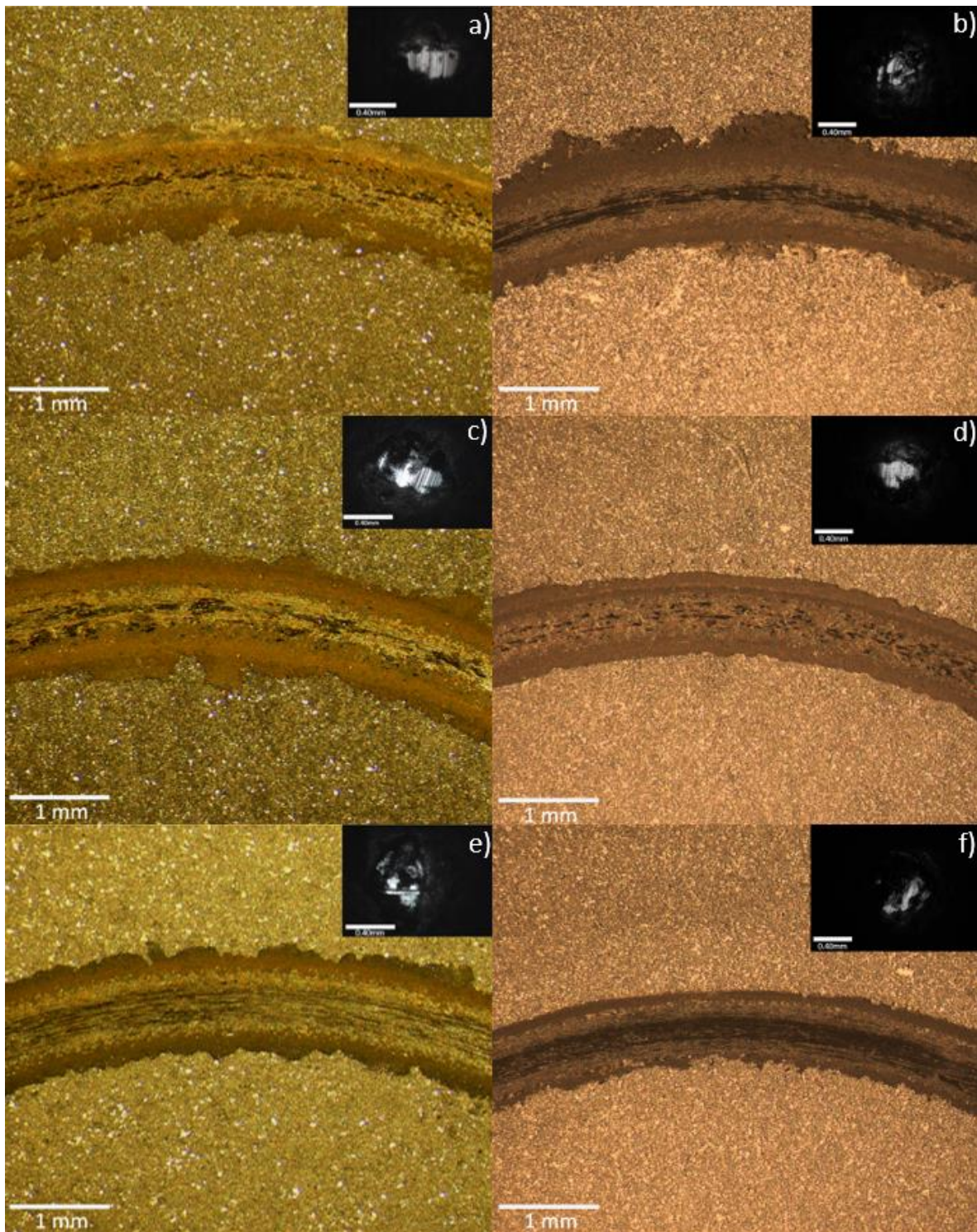


Ilustración 24: Línea de desgaste de las muestras con recubrimientos modificados, del lado izquierdo las que contienen WC (a, c, y e), las muestras del lado derecho contienen ZrO₂ (b, d, y f)

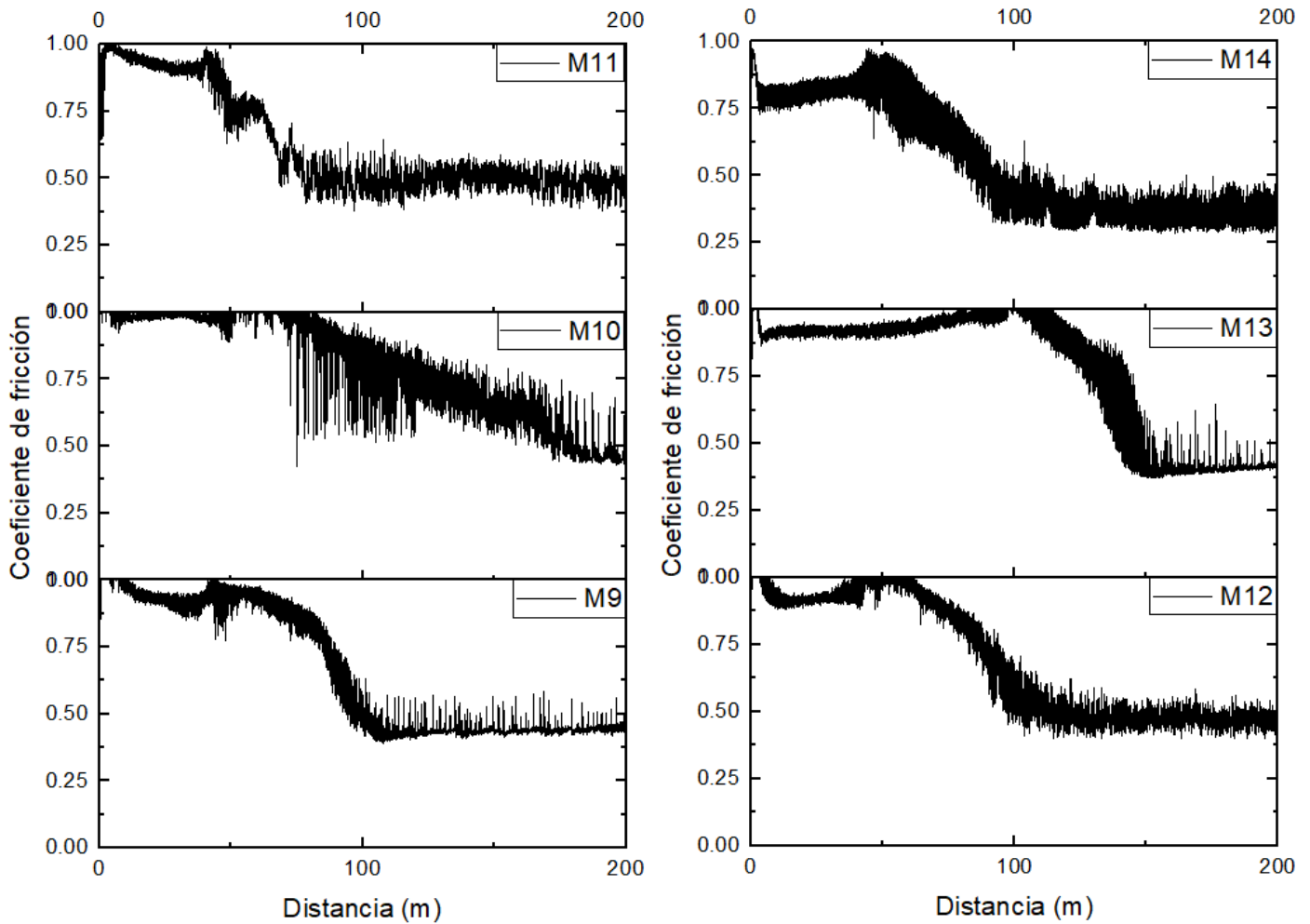
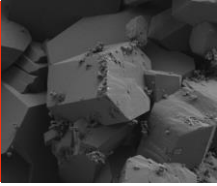


Ilustración 25: Patrones de desgaste de las muestras con partículas cerámicas, del lado izquierdo se muestran las muestras que contienen WC y el lado derecho las muestras que contienen ZrO_2

Tabla 11: Medidas promedio de las huellas de desgaste en las muestras con recubrimiento modificados

Muestra	No. de medidas	Media [mm]	Desviación estándar [mm]	Min. [mm]	Max. [mm]
M9	20	1.0351	0.0621	0.918	1.177
M10	20	1.0944	0.0879	0.945	1.286
M11	20	1.024	0.0717	0.881	1.142
M12	20	1.1281	0.1315	0.955	1.398
M13	20	0.8084	0.0363	0.741	0.879
M14	20	0.7457	0.0546	0.656	0.873



Se puede observar en las fotos de las líneas de desgaste que la muestra 11 (ilustración 27.e) presenta una zona negra lo cual puede significar un arrastre de material, al igual que se observa una zona más oscura en el contorno de la línea de desgaste que es mayor en comparación a las muestras 9 y 10 (ilustración 27.a y 27.c)

Las fotografías de las esferas nos muestran que la muestra 9 (ilustración 27.a) ocasiono un mayor desgaste en comparación con las otras muestras esto puede deberse a que entre mayor cantidad de WC agregado al fosfato de manganeso más puntos de nucleación.

Las muestras con WC presentan un coeficiente de fricción estático mayor en comparación con las de ZrO_2 el coeficiente de fricción dinámico se alcanzó antes que en las muestras con WC, pero ambas partículas permiten un coeficiente de fricción dinámico similar.

Difracción de rayos X

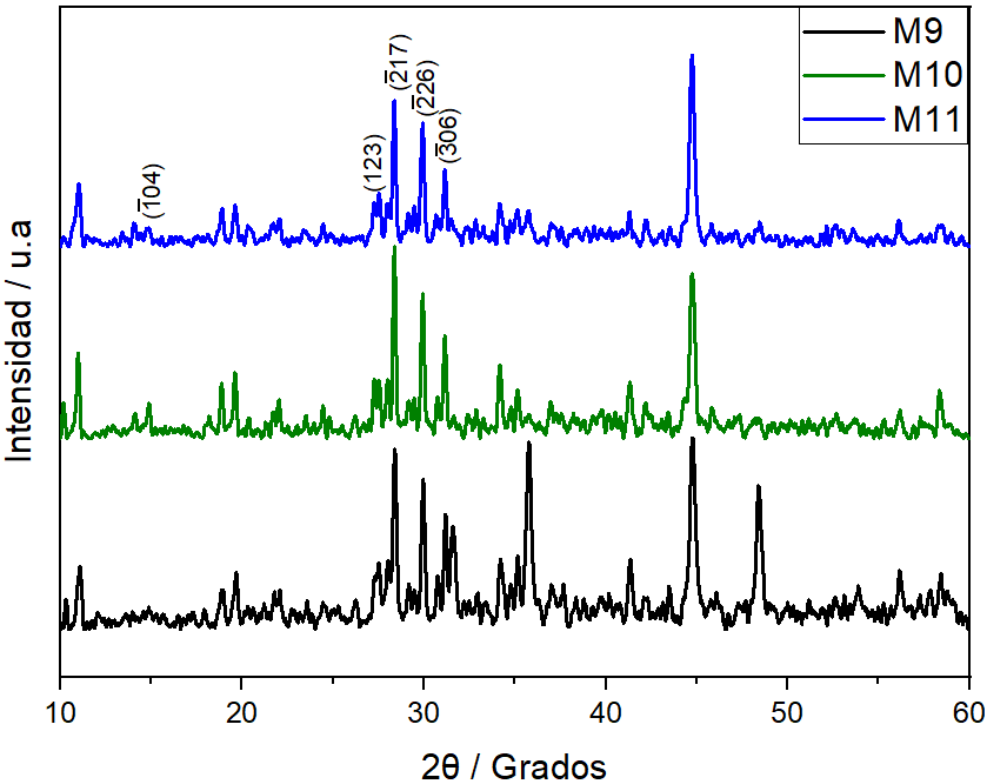


Ilustración 28: Difractogramas obtenidos de las muestras modificadas con partículas cerámicas de WC

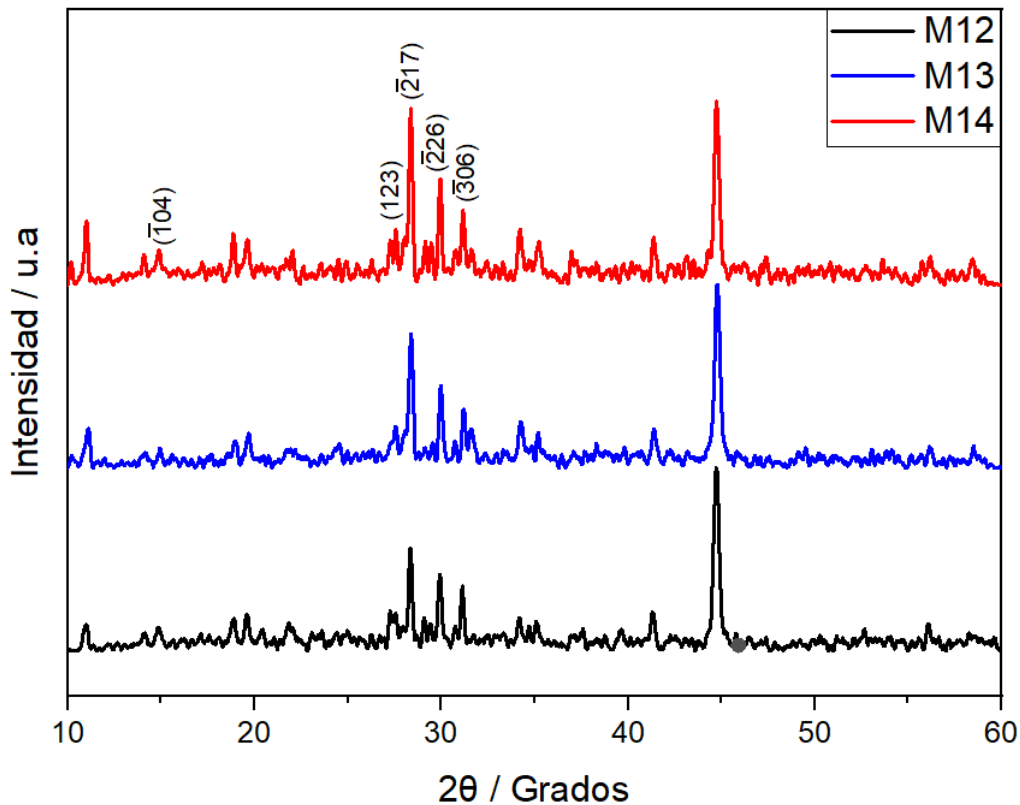


Ilustración 26: Difractogramas obtenidos de las muestras modificadas con partículas cerámicas de ZrO_2

En los difractogramas obtenidos de las muestras con partículas cerámicas se puede observar los picos correspondientes al recubrimiento de fosfato de manganeso, pero también se pueden observar dos picos más en 35.7 y 48.3 correspondientes al WC, los cuales presentan mayor intensidad en la muestra 9 ya que esta contiene una mayor cantidad (3 g/L) en comparación con las otras muestras.

Las muestras modificadas con WC muestra que el Fe disminuye conforme se aumentó la cantidad de partículas, caso contrario a lo que se presentó en las muestras modificadas con ZrO_2 ya que entre mayor cantidad de partículas se agregaba, el Fe se mantenía.

Conclusión

Después de realizar los recubrimientos siguiendo el diseño experimental propuesto en primera instancia se observa que un pH menor a 2 ocasiono una oxidación en el material sin importar los demás parámetros, ya que la variación de la temperatura y la concentración de Mn no evitaron la oxidación

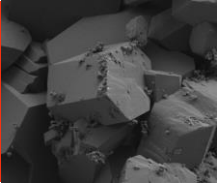
Una vez que se cambiaron los valores de pH en el diseño experimental, se determinó que el recubrimiento se realizó exitosamente lo cual se confirma por el difractograma obtenido picos que indican una estructura monoclinica, así como por las micrografías en donde se observó a 50X que los granos fueron aumentando su tamaño y el cambio de dureza en las muestras en donde antes del recubrimiento tenían una dureza de 40 HRC y posterior al recubrimiento alcanzaron los 66 HRC.

Con los resultados obtenidos se puede observar que las muestras que se hicieron a una temperatura de 95°C son las que presentan una mayor dureza debido a que permitieron una mejor reacción del sustrato con el baño, y de estas la que brindó un mejor resultado fue a la que se le agregó 5 g/L de Mn debido a que había más manganeso para reaccionar y reemplazar el hierro de la superficie, el aumento de pH permitió una mejor definición de los granos.

Las microestructuras ayudaron a ver como se aumentó la fase clara, la cual se relacionó con la adhesión del fosfato de manganeso a la superficie, así como la formación de la porosidad del recubrimiento.

Las pruebas de rugosidad obtenidas ayudaron a elegir el recubrimiento con menor cantidad de irregularidades de la superficie por lo cual se encontraron los parámetros que se utilizarían para pasar a la siguiente etapa (Mn = 5 g/L, Temperatura = 95 °C y pH = 4) y agregar las partículas al recubrimiento, los cuales mostraron rugosidades similares entre sí.

Las pruebas tribológicas ayudaron a ver que recubrimiento son los que se desgastaron más, así como los que hicieron que la esfera se desgastara en mayor cantidad provocando una mayor zona de contacto entre la esfera y el sustrato recubierto con fosfato de manganeso.



Las imágenes de las líneas de desgaste permitieron observar que la muestra 3 (pH = 2, temperatura=80 °C y concentración=5 g/L de Mn) obtuvo un recubrimiento delgado por lo cual no se generó un desprendimiento de material como en las otras muestras lo cual se confirmó con el DRX que no detectó el recubrimiento y solo mostró un pico correspondiente al Fe.

Las micrografías de las muestras modificadas con partículas permiten observar que las muestras que contenía WC presentaban granos mejores definidos en comparación con las de ZrO₂, pero a su vez el ZrO₂ género que se viera una mejor distribución de fases en la superficie de la muestra

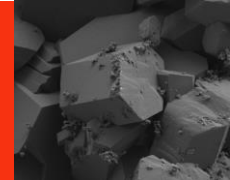
El MEB nos mostró que a mayor cantidad de WC, los granos se fueron refinando y disminuyeron su tamaño, el ZrO₂ no tuvo el mismo efecto ya que los granos de menor tamaño fueron los de la muestra con cantidad media de partículas, a su vez estas muestras fueron las que presentaron mayor cantidad de lodo y sus granos no presentan una forma definida

Las pruebas tribológicas ayudaron a identificar que las muestras que contenían ZrO₂ generaron un recubrimiento que se fue desprendiendo y fue arrastrado durante la prueba por lo cual la esfera no sufrió mucho desgaste pero la huella presenta una zona oscura por el arrastre de material, en contra parte las muestras con WC si generaron un desgaste a la esfera y entre mayor fue la cantidad de partículas agregadas, menor fue el desplazamiento de material, lo que significa que entre menor fue el tamaño de grano, menor fue el desplazamiento de material y el desgaste de la esfera fue más uniforme.

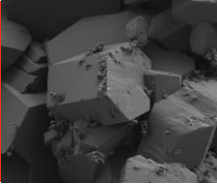
La difracción de rayos x enseñaron que la muestra con mayor cantidad de WC generó picos de menor intensidad correspondiente al fosfato, y la muestra con cantidad media, generó el pico correspondiente al Fe de menor intensidad, para las muestras con ZrO₂ se presentó una relación entre la intensidad de los picos y la cantidad de ZrO₂, entre mayor cantidad tenía la muestra, mayor era la intensidad de los picos del fosfato y menor intensidad en los picos de Fe.

Referencias

- A. Ahmadi**, S. Faraji, A. Hossein, (2017), The study of electroless Ni – P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate, *J. Arab. Chem.* 10, S1541–S1545. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.015>.
- A. Kumar**, S.K. Bhola, J.D. Majumdar, (2012), Microstructural characterization and surface properties of zinc phosphated medium carbon low alloy steel, *J. Surf. Coatings Technol.* 206, 3693–3699. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.02.052>.
- B. Díaz**, L. Freire, M. Mojío, X.R. Nóvoa, (2015), Optimization of conversion coatings based on zinc phosphate on high strength steels, with enhanced barrier properties, *J. Electroanal. Chem.*, 737, 174–183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.06.035>.
- C. Galvan-Reyes**, J.C. Fuentes-Aceituno, A. Salinas-Rodríguez, (2016), The role of alkalizing agent on the manganese phosphating of a high strength steel part 1: The individual effect of NaOH and NH₄OH, *J. Surf. Coatings Technol.* 291, 179–188. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.02.012>.
- Donald M. Mattox**, (1994), *Handbook ASM 5 Surface Engineering*, Am. Stand. Mater. ASM. 5, 900–908.
- Grecia Alvarez**, Recubrimientos obtenidos químicamente, consultado el 5 de mayo de 2022, recuperado de: <https://es.slideshare.net/greciaalvarez56/recubrimientos-obtenidosquimicamente>
- I.S. Thakur**, V.S. Pandey, P.S. Rao, S. Tyagi, D. Goyal, (2020), Tribological study of mechanically milled graphite nanoparticles codeposited in electroless Ni-P coatings, *J. Met. Powder Rep.* <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2019.12.001>.
- J.P. Popić**, B. V. Jegdić, J.B. Bajat, D. Veljović, S.I. Stevanović, V.B. Mišković-Stanković, (2011), The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel, *Appl. Surf. Sci.* 257, 10855–10862. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.122>.
- M. MacLean**, Z. Farhat, G. Jarjoura, E. Fayyad, A. Abdullah, M. Hassan, (2019), Effects of superelastic nano-NiTi additions on electroless Ni–P coating properties under bending, *J. Surf. Coatings Technol.* 378. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125064>.
- M. Tamilselvi**, P. Kamaraj, M. Arthanareeswari, S. Devikala, Nano zinc phosphate coatings for enhanced corrosion resistance of mild steel, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.081>.



- N. Rezaee**, M.M. Attar, B. Ramezanzadeh, (2013), Studying corrosion performance, microstructure and adhesion properties of a room temperature zinc phosphate conversion coating containing Mn^{2+} on mild steel, *J. Surf. Coatings Technol.* 236, 361–367. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.014>.
- O. Gómez-Vargas**, M. Ortiz-Domínguez, L. Melo-Máximo, D. Melo-Máximo, F. Escalona-Cambray, J. Solis-Romero, (2020), A Microstructure Comparison of TiN with a Cr Metallic Interlayer and Boride Layers Formed on AISI 304 Steel: Wear Properties, *J. Microsc. Microanal.* 26, 2216–2218. <https://doi.org/10.1017/S1431927620020838>.
- P. Peelers**, G. V.D. Hoorn, T. Daenen, A. Kurowski, G. Staikov, (2001), Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics, *Electrochim. Acta.* 47, 161–169. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00546-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00546-1).
- R. Bagtache**, A. M. Djaballah, S. Tartaya, K. Abdmeziem, M. Trari, (2022), Physical and photo-electrochemical study of β' - $Mn_3(PO_4)_2$ and its application to photodegradation of methyl violet under visible irradiation. *J Solid State Electrochem* 26, 1421–1430 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10008-022-05164-4>
- S. Silva Fernández**, Belén Díaz, Iria Feijoo, Xosé Ramón Nóvoa, Carmen Pérez, Influence of pH and temperature in the performance of Zn phosphate conversion coatings, *Electrochimica Acta* 457 (2023)
- T. Rabizadeh**, S.R. Allahkaram, A. Zarebidaki, (2010), An investigation on effects of heat treatment on corrosion properties of Ni-P electroless nano-coatings, *Mater. Des.* 31, 3174–3179. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.027>.
- Unidad Politecnica para el Desarrollo y la Competitividad Empresarial.** Guia de fosfatizado de metales, consultado el 5 de mayo de 2022 de: <https://es.calameo.com/read/000139633323620d69172>
- W. Jiang**, L. Shen, K. Wang, M. Xu, Z. Tian, (2019), Study on Ni-Ni(S)-Ni(P) multilayer coating by friction-assisted jet electroplating on sintered NdFeB, *J. Alloys Compd.* 787, 1089–1096. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.02.102>.
- W. Zai**, Yingchao Su, H.C. Man, Jianshe Lian, Guangyu Li, Effect of pH value and preparation temperature on the formation of magnesium phosphate conversion coatings on AZ31 magnesium alloy, *Applied Surface Science* 492, (2019), 314-327. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.309>
- X.B. Chen**, X. Zhou, T.B. Abbott, M.A. Easton, N. Birbilis, (2013), Double-layered manganese phosphate conversion coating on magnesium alloy AZ91D: Insights into coating formation, growth and corrosion resistance, *J. Surf. Coatings Technol.* 217, 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.12.005>.



X. Zhang, G. yong Xiao, C. cong Jiang, B. Liu, N. bo Li, R. fu Zhu, Y. peng Lu, Influence of process parameters on microstructure and corrosion properties of hopeite coating on stainless steel, *Corros. Sci.* 94 (2015) 428–437, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.02.021>.

Young-Tai Noh, Young-Min Byoun, Ho-Young Kim^{1,c}, Ho-Sang Kang, Jong-Kyu Park, Son-Gyo Seo, Chi-Hwan Lee, (2018), Effects of Al₂O₃ Additive on Manganese Phosphate Conversion Coating of Carbon Steel, *J. Materials Science Forum*, 932, 81-90

Yasar Totik, The corrosion behaviour of manganese phosphate coatings applied to AISI 4140 steel subjected to different heat treatments, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 2711 – 2717