

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL COMAHUE

FACULTAD DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE MECANICA APLICADA



TESIS DE GRADO

**EFEECTO DEL ACABADO SUPERFICIAL PREVIO AL NIQUELADO  
EN ACEROS, SOBRE EL COMPORTAMIENTO EN DISTINTOS  
MEDIOS**

**Autor: IVAN KORIN**

**Tutor Académico: Ing. Mónica Zalazar (Facultad de Ingeniería)**

**Tutor Externo: Ing. Viviana B. Saenz (ChevronTexaco)**



*A mis Padres, Daniel y Cristina*

## Índice

<b>Resumen</b> .....	<b>1</b>
Palabras Clave .....	1
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
Key words.....	3
<b>Nociones Sobre Niquelado químico</b> .....	<b>5</b>
Introducción .....	5
Descripción del proceso.....	5
Uniformidad del depósito y velocidad de deposición .....	9
Estructura de los Depósitos .....	9
Adhesión al Substrato.....	11
Resistencia a la corrosión.....	12
Soldabilidad .....	16
Dureza .....	17
Resistencia a la Abrasión .....	19
Propiedades Mecánicas.....	19
Densidad.....	21
Punto de Fusión.....	21
Propiedades Eléctricas .....	21
Coefficiente de expansión Térmica.....	22
Propiedades Magnéticas .....	23
<b>Desempeño de los Depósitos de Ni-P</b> .....	<b>25</b>
Páckers.....	25
Aplicación del Niquelado Químico sobre Páckers .....	27
Performance de Herramientales Niquelados .....	28

<b>Desarrollo Experimental .....</b>	<b>35</b>
Diseño y construcción de las Probetas .....	35
Niquelado de las probetas .....	38
Caracterización de los recubrimientos sin atacar .....	39
<i>Composición Química de los Depósitos.....</i>	<i>39</i>
<i>Metalografía Óptica .....</i>	<i>40</i>
<i>Microscopía electrónica – Medición de espesor .....</i>	<i>42</i>
<i>Microdurezas Vickers .....</i>	<i>45</i>
Ensayos de corrosión .....	47
Caracterización de los recubrimientos atacados .....	50
<i>Inspección visual .....</i>	<i>50</i>
<i>Microscopía electrónica - Caracterización de superficies de corrosión .....</i>	<i>51</i>
<i>Microscopía electrónica – Medición de espesores.....</i>	<i>53</i>
<b>Conclusiones .....</b>	<b>57</b>
Comentarios y Recomendaciones.....	57
Agradecimientos.....	58
Anexo 1- Ensayos de resistencia a la polarización .....	59
<b>Bibliografía .....</b>	<b>61</b>



## Resumen

En los últimos años la tendencia global en ingeniería ha sido minimizar los costos y aumentar la performance de las aplicaciones aprovechando el desarrollo de nuevas tecnologías. En nuestro país, las industrias dedicadas a los servicios petroleros, siguiendo esta tendencia mundial han comenzado a implementar el uso de diversos recubrimientos y tratamientos superficiales.

Particularmente en nuestra zona muchas empresas han comenzado a implementar el tratamiento de niquelado químico (Electroless Nickel) sobre sustratos de acero para reemplazar en algunas aplicaciones al acero inoxidable.

Los depósitos de Ni-P producidos mediante el niquelado proveen alta resistencia a la corrosión, alta resistencia al desgaste y una excelente adherencia. La combinación de estas características hace a este recubrimiento ideal para las aplicaciones en pozos petrolíferos sobre herramientas de perforación, terminación e inyección, tales como packers, partes de bombas y válvulas.

Sin embargo, a pesar de las aparentes ventajas obtenibles con la implementación de este tipo de recubrimientos, en la práctica se han producido algunas fallas importantes como la rotura de packers e inyectores cuyas causas no ha sido aún del todo clarificadas.

El objetivo de este trabajo especial es lograr obtener una mejor comprensión de los factores que afectan el desempeño de los depósitos de Ni-P aplicados desde baños químicos y en particular el efecto de la terminación o rugosidad superficial del sustrato antes de aplicar el tratamiento.

### Palabras Clave

Electroless Nickel, Nickel Coatings, Chemical Nickel



## **Abstract**

The world tendency in the last years in regard to engineering has been to reduce the cost and increase the performance of the applications taking advantage of new technologies. In our country the oil service industries, following this world tendency and using the new technological development, have started to use several superficial treatments.

Particularly in our region many companies have started to use electroless nickel coatings on steel substrates to replace stainless steel in some applications.

The Ni-P deposits produced by electroless nickel provide high corrosion resistans, high wear resistans and excellent adherence. The combination of these properties makes the coating ideal for oil well applications on drilling, completion and production tools like packers, pump parts and valves.

However, in spite of the apparent attainable advantages with this type of coating, in the practice have been produced some catastrophic failures in equipments like packers and injectors whose causes have not been completely understood yet.

The objective of this special work is to obtain a better understanding of the factors that affects the performance of Ni-P deposits produced by electroless nickel and particularly the effect of the roughness surface of the substrate before the application of the treatment.

### **Key words**

Electroless Nickel, Nickel Coatings, Chemical Nickel



# Nociones Sobre Niquelado químico

## Introducción

El niquelado químico produce una aleación de níquel que puede ser depositada sobre una pieza o sustrato sin la necesidad de una fuente de poder externa o paso de corriente a través de la pieza a tratar (como en el caso de los tratamientos por electrodeposición). De este modo el proceso puede ser utilizado para producir recubrimientos sobre la mayoría de los metales (*acero, acero aleado, aluminio y sus aleaciones, magnesio, cobre, etc.*) y sobre materiales no conductores tales como polímeros y cerámicos. El rango de espesores producidos puede ser muy variable entre  $1\mu$  y  $200\mu$ , y en contraste con otros tipos de recubrimientos, el niquelado químico produce depósitos de espesor constante que copian las irregularidades superficiales de las piezas tratadas. Las propiedades del depósito dependen principalmente de las condiciones superficiales del sustrato (*grado de limpieza y rugosidad superficial*), del tipo de baño químico utilizado y del tratamiento térmico posterior aplicado. Las principales propiedades del depósito son alta dureza, excelente protección contra el desgaste y la corrosión, diversas propiedades eléctricas y magnéticas.

En los últimos 20 años las aplicaciones para el niquelado químico han crecido considerablemente debido a las propiedades del depósito y a su habilidad de cubrir uniformemente todas las superficies en contacto con la solución química.

## Descripción del proceso

El proceso de niquelado químico es similar a los tratamientos de electrodeposición, solo que en estos la reacción química que produce el recubrimiento no necesita el paso de una corriente eléctrica a través de la pieza a tratar. Básicamente el proceso tiene tres etapas fundamentales como se indica en el esquema de la figura 1.

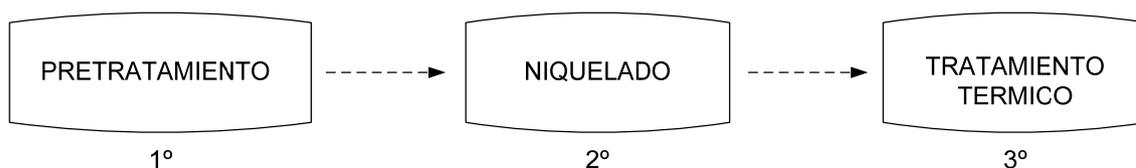


FIGURA 1 – Etapas básicas en el proceso de niquelado químico (electroless nickel)

El pretratamiento o preparación de las piezas tiene por objeto dejar las superficies a recubrir lo suficientemente limpias y preparadas para que el niquelado sea exitoso. Esta etapa es muy importante porque las soluciones químicas para niquelar son muy sensibles a las impurezas y suciedad. Si la limpieza no es la adecuada se obtiene baja adhesión, rugosidad y porosidad, que es inaceptable en este tipo de tratamiento.

Los métodos de limpieza son similares a los utilizados en electrodeposición, solo que en el niquelado químico se requiere mayor cuidado y control. Existen diversos tipos de pretratamientos dependiendo de la clase de material a niquelar. En el esquema de la figura 2 se muestra un típico proceso de pretratamiento para aceros de baja aleación.

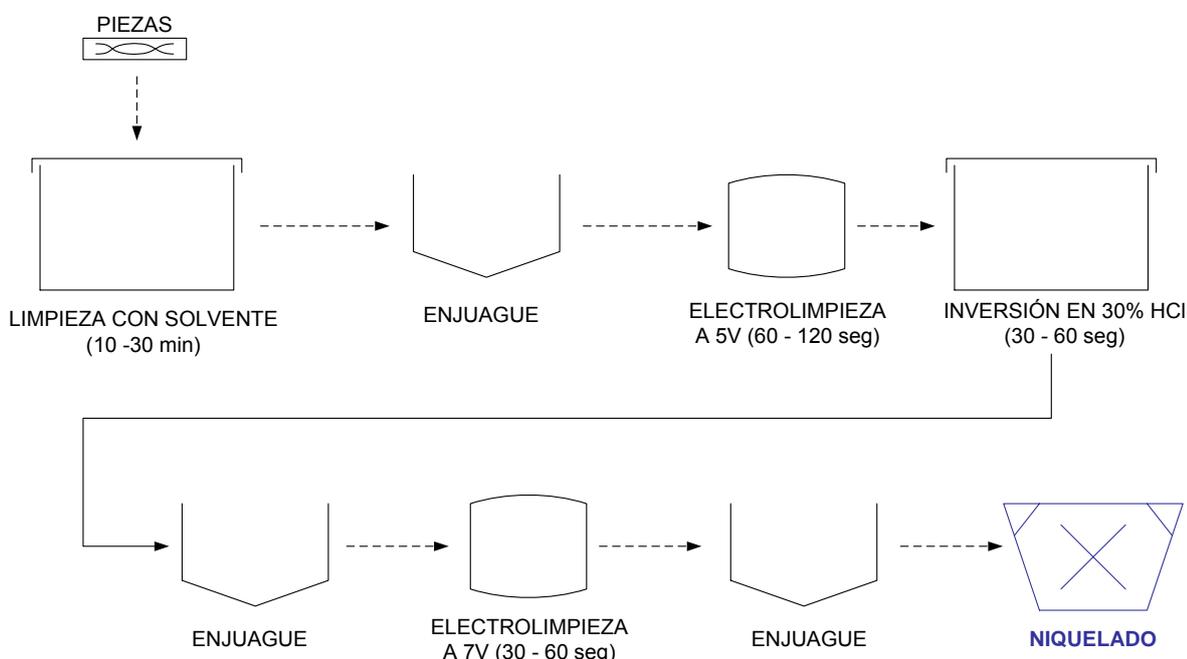


FIGURA 2 – Etapas en el proceso de pretratamiento para aceros de baja aleación.

Inmediatamente después del pretratamiento comienza a realizarse el niquelado. El mismo se lleva a cabo en un recipiente o tanque de dimensiones adecuadas en donde se sumerge la pieza en la solución de niquelado. Todas las partes en contacto con la misma serán niqueladas, solo es necesario asegurar la suficiente agitación para que la solución en contacto con las superficies se renueve continuamente. En la figura 3 se muestra la imagen de un recipiente para niquelado y su interior. El recipiente es doble porque para evitar que este se niquele debe realizarse periódicamente una pasivación de su superficie con ácido nítrico al 30% en volumen. De este modo, con un doble recipiente se asegura siempre la posibilidad de trabajo y

mientras se utiliza un tanque se pasiva el otro. El recipiente encima de ambos tanques se utiliza para contener el ácido nítrico.

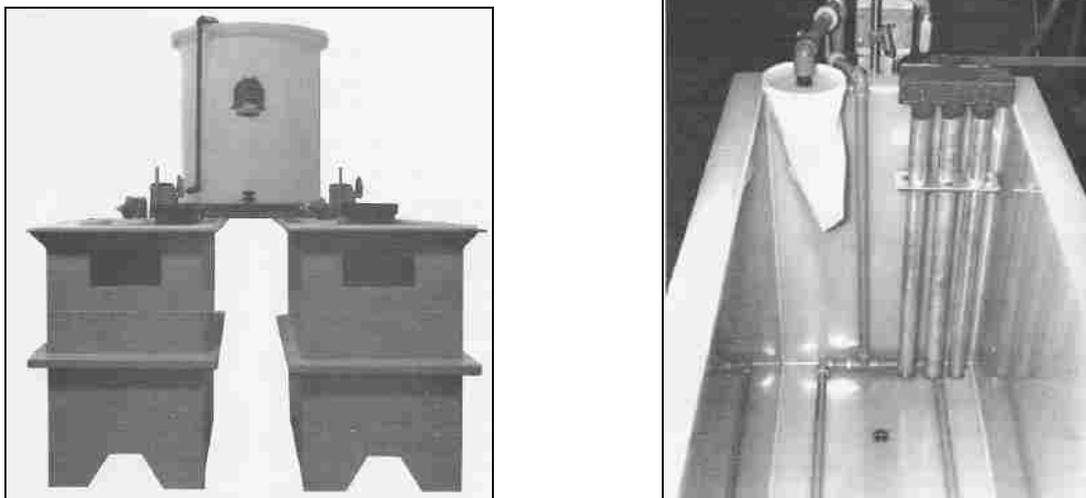


FIGURA 3 – Recipiente utilizado para la aplicación de niquelado químico.

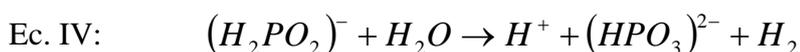
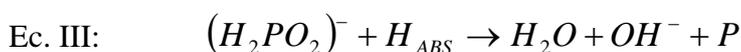
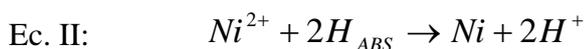
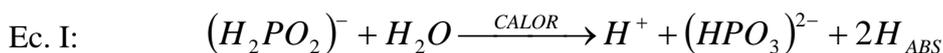
Los recubrimientos de níquel fósforo son producidos por la reducción química controlada de iones de níquel sobre una superficie catalítica. El depósito de níquel fósforo que se va formando es autocatalítico, es decir, actúa como la nueva superficie catalítica donde se depositan más iones de níquel. Por este motivo la reacción continúa mientras se mantenga la pieza inmersa en la solución o baño de niquelado. Como el depósito se aplica sin el uso de corriente eléctrica el espesor del recubrimiento es uniforme en toda la pieza y el espesor depende del tiempo que se deje inmersa en el baño químico.

Existen diversos tipos de baños químicos para niquelar y en general estos contienen los siguientes compuestos:

1. *Una fuente de níquel (usualmente sulfato de níquel).*
2. *Un agente reductor para repone los electrones debido a la reducción del níquel.*
3. *Energía (calor).*
4. *Agentes complejos (quelatos) para controlar el níquel libre para la reacción.*
5. *Búffers, para resistir los cambios del PH producidos por la liberación de hidrógeno.*
6. *Aceleradores para aumentar la velocidad de la reacción.*
7. *Inhibidores (estabilizadores) para controlar la reacción.*

8. *Subproductos de reacción.*

Los baños para niquelar mas comúnmente usados son los de hipofosfito de sodio ya que estos son los de menor costo, mayor facilidad de control y otorgan mejores propiedades a los depósitos. El mecanismo de reducción mas ampliamente aceptado es el siguiente:



La ecuación I muestra que en presencia de una superficie catalítica y suficiente energía, los iones de hipofosfito son oxidados a ortofosfito. Una parte del hidrógeno producido es absorbido dentro de la superficie catalítica. Luego en la ecuación II vemos que el níquel en la superficie catalítica es reducido por el hidrógeno absorbido, produciendo níquel puro y despidiendo  $2\text{H}^+$ . Simultáneamente se produce la reacción de la ecuación III donde algo del hidrógeno absorbido reduce pequeñas cantidades de hipofosfito en la superficie catalítica produciendo agua, iones oxidrilos y fósforo. Este último es el que luego forma parte del depósito. Como se muestra en la ecuación IV la mayor parte del hipofosfito es en realidad oxidado a ortofosfito e hidrógeno gaseoso independientemente de la deposición de níquel y fósforo. Este hecho explica la baja eficiencia de los baños de niquelado químico, donde usualmente son necesarios 5 Kg. de hipofosfito para reducir 1 Kg. de níquel lo que da una eficiencia promedio de 37%.

Luego del proceso de niquelado pueden realizarse (o no) diversos tratamiento térmicos para lograr ciertas propiedades según la aplicación que se le dará al recubrimiento. Estos tratamientos serán discutidos en los puntos siguientes sobre las propiedades del niquelado químico.

### Uniformidad del depósito y velocidad de deposición

La deposición por níquel químico es un proceso de reducción por medio del cual cualquier superficie catalítica en contacto con la solución de niquelado es cubierta uniformemente sin importar la geometría de la pieza. Solo debe asegurarse un pleno contacto entre la solución de niquelado y las superficies a tratar.

Este proceso produce depósitos de espesor mucho más uniforme que por medio de la deposición electrolítica, en donde el espesor del recubrimiento depende de la distribución de la densidad de corriente sobre la superficie a cubrir, y por este motivo en las esquinas y perfiles filosos el espesor del recubrimiento es mayor, debido a una mayor densidad de corriente, mientras que en agujeros y canales el espesor es menor debido a una menor densidad de corriente.

El espesor del depósito producido mediante el niquelado químico sólo depende de la velocidad de deposición y la cantidad de tiempo que la pieza esta inmersa en la solución. En la tabla 1 pueden verse las velocidades de deposición para distintos tipos de baños:

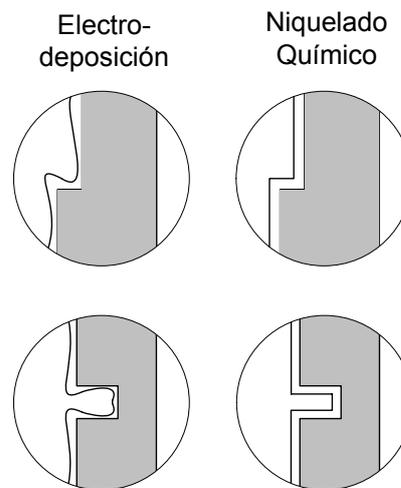


FIGURA 4 – Diferencia en la uniformidad de los depósitos producidos por niquelado químico y electrodeposición.

Baño	Velocidad de Deposición (µm/h)
Bajo Fósforo	10.16 – 20.32
Medio Fósforo	15.24 – 30.48
Alto Fósforo	5.08 – 15.24
Níquel - Boro	5.08 – 10.16

TABLA 1 - Velocidades de deposición de acuerdo al contenido de fósforo del depósito producido.

### Estructura de los Depósitos

La microestructura de los depósitos producidos por el niquelado químico es altamente dependiente de la cantidad de fósforo que estos contengan. Los niveles de fósforo pueden variar de 1% a 14% en peso (*los baños mas comerciales varían de 3% a 12%*). Para contenidos de fósforo menores a 5%, los depósitos poseen una microestructura cristalina de pequeños granos (*2nm a 6nm*), y a medida que la cantidad de fósforo se incrementa en la

aleación la microestructura cambia de cristalina a semicristalina y finalmente para contenidos de fósforos mayores a 11% la microestructura es completamente amorfa. Las distintas estructuras pueden ser claramente identificadas en el diagrama de fase de figura 5.

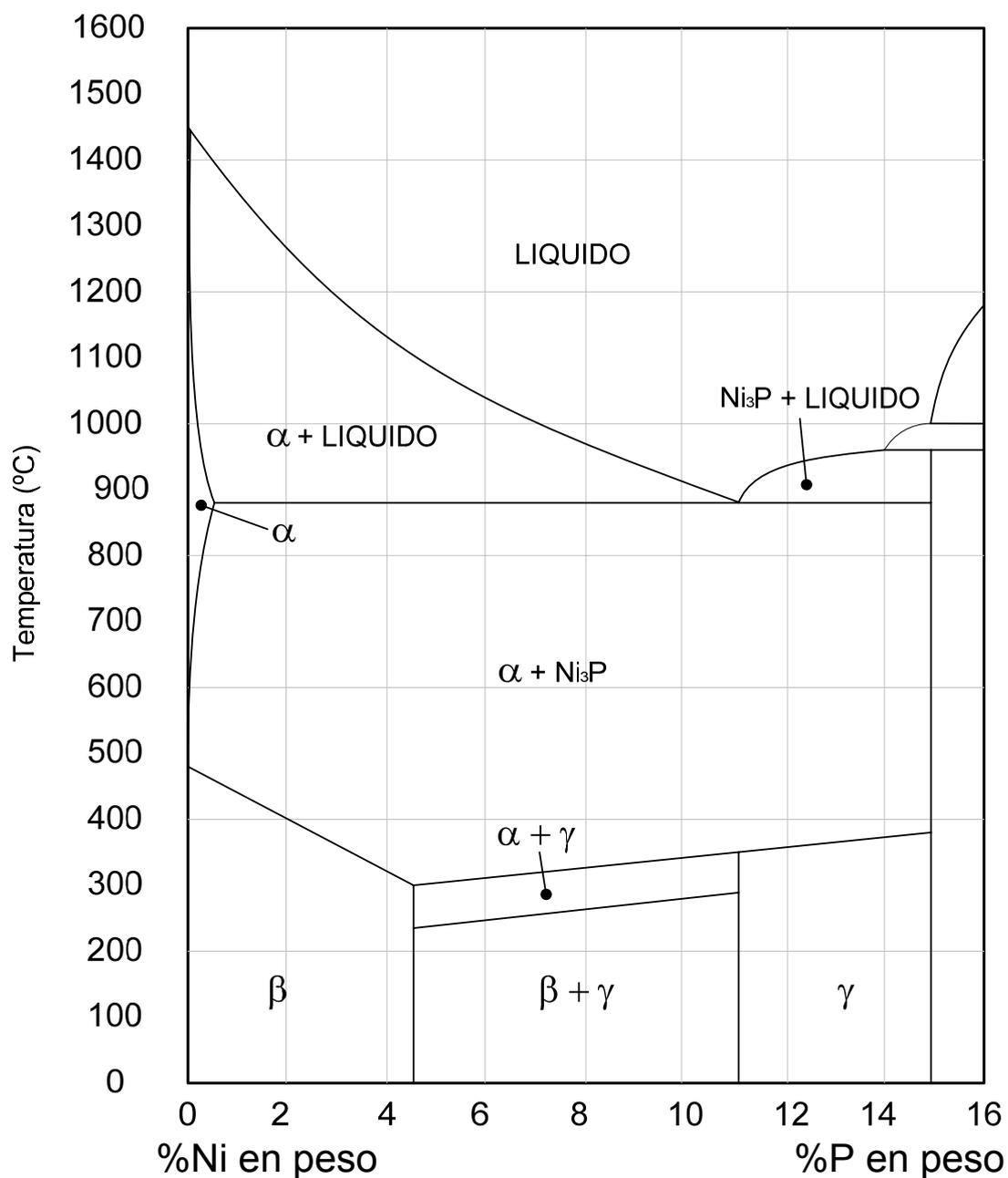


FIGURA 5 – Diagrama de fase binario de la aleación níquel – fósforo. Analizando el diagrama de equilibrio vemos que a temperatura ambiente se distingue la fase  $\beta$  cristalina, la fase  $\gamma$  amorfa y la fase ( $\beta + \gamma$ ) que es semicristalina.

% de P en peso	Estructura
< 5	cristalina
5 a 11	semicristalina
>11	amorfa

TABLA 2 – Tipo de estructura cristalina de acuerdo al contenido de fósforo del depósito producido.

### Adhesión al Substrato

La adhesión del niquelado químico a la mayoría de los metales es excelente. Cuando se sumerge en el baño químico metales catalíticos tales como acero o aluminio, ocurre una reacción de restitución que ayuda a remover contaminantes submicroscópicos que se hayan en la superficie del sustrato. Debido a esto, se crean uniones metálicas y mecánicas entre el sustrato y el depósito. A pesar de este hecho, la adhesión del depósito es fuertemente dependiente de la limpieza inicial previa al niquelado. En la tabla 3 pueden apreciarse las fuerzas de unión para diversos materiales prelimpiados apropiadamente:

Material Base	Fuerza de Unión (MPa)
<i>Aleaciones de Cobre</i>	200 a 420
<i>UNS G43400</i>	380 a 470
<i>Aleaciones de Aluminio</i>	60 a 250
<i>Acero Inoxidable</i>	160 a 200

TABLA 3 – Fuerza de Unión Depósito - Substrato

La fuerza de unión sobre metales livianos tales como el aluminio tiende a ser menor y depende básicamente del tipo de aleación y limpieza previa. En los metales no catalíticos tales como el acero inoxidable, la reacción inicial de restitución no ocurre, por lo que la adhesión se ve disminuida. Sin embargo con una prelimpieza y activación adecuadas pueden lograrse valores como los mostrados en la tabla 3.

Para lograr un aumento en la adhesión, especialmente en metales livianos tales como aluminio y titanio, se utilizan tratamientos térmicos de baja temperatura cuyos parámetros dependen en general del tipo de aleación, como se muestra en la tabla 4. Durante estos tratamientos térmicos ocurre una pequeña cantidad de codifusión entre el depósito y el sustrato que logra remover cualquier partícula o suciedad sobre la superficie. Estos tratamientos pueden ser

utilizados también cuando la prelimpieza no ha sido la adecuada, lográndose excelentes resultados.

Substrato Metálico	Duración (Hs)	Temperatura (°C)
Aleaciones de aluminio endurecido y acero carburizado	1 a 6	120 a 130
Aleaciones de aluminio y berilio	1 a 4	140 a 150
Cobre y aleaciones de cobre	1 a 4	160 a 190
Carbón y aleaciones de acero	1 a 4	180 a 200
Níquel y aleaciones de níquel	1 a 4	200 a 230
Aleaciones de titanio	1 a 4	300 a 320

TABLA 4 – Tratamiento Térmico para Incrementar la Adhesión de los Recubrimientos

### Resistencia a la corrosión

Uno de los usos primarios de los depósitos de Ni-P en ingeniería es mejorar la protección contra la corrosión de componentes críticos. Debido a que el níquel químico es catódico para casi todos los metales comunes en la mayoría de los ambientes, su protección a la corrosión no se produce a través de mecanismos de sacrificio, sino mediante la encapsulación del sustrato. Dado que el níquel es más noble que la mayoría de los metales, es muy importante que toda la zona expuesta al medio corrosivo quede protegida por el depósito, por lo que la porosidad es inaceptable<sup>1</sup> en este tipo de recubrimientos.

La excelente resistencia a la corrosión que proveen los depósitos de Ni-P, especialmente los de alto contenido de fósforo, es debida a la naturaleza amorfa de su estructura. A diferencia de un material policristalino, en un material amorfo no existen límites de grano que actúen como sitios iniciadores de corrosión. Sumado a este hecho, las aleaciones de níquel forman una capa de óxido pasivadora que protege al depósito contra la mayoría de ambientes agresivos. Estas dos propiedades producen que los depósitos de Ni-P provean mayor protección contra la corrosión que otros recubrimientos. La figura 6 muestra la resistencia a la corrosión en horas hasta la falla para diversos tipos de recubrimientos en un ensayo de niebla salina neutra (Neutral Salt Fog Testing).

---

<sup>1</sup> La norma ASTM B733 especifica que un poro aislado por decímetro cuadrado no será causa de rechazo, al menos que haya sido acordado de otro modo por el comprador.

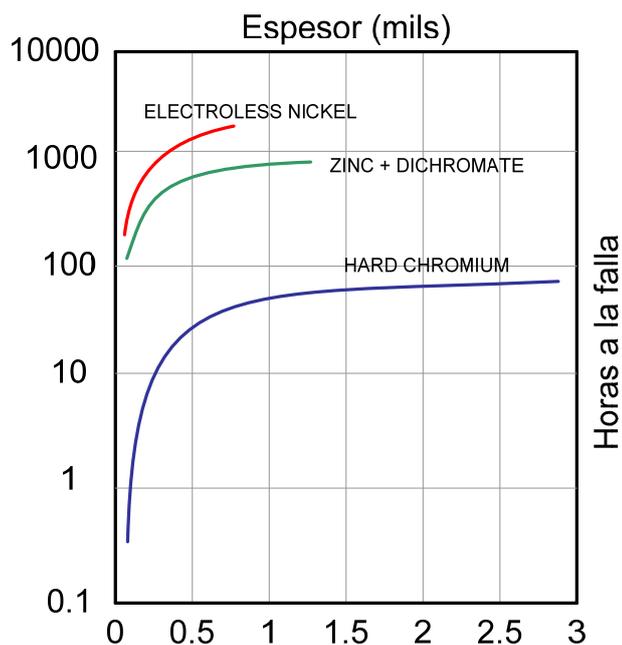


FIGURA 6 – Resistencia a la corrosión en función del espesor para diversos recubrimientos.

La tabla 5 muestra la resistencia a la corrosión de varios depósitos de Ni-P sobre substratos de acero medidos mediante el ensayo de spray salino (Salt Spray Testing) de acuerdo a la norma ASTM B117. En la figura 7 puede verse la gráfica de la tabla 5.

Espesor del Recubrimiento	Horas hasta la primer aparición de picaduras			
	Depósito A	Depósito B	Depósito C	Depósito D
12.7 $\mu\text{m}$	24	24	24	250
22.35 $\mu\text{m}$	96	96	96	1000
38.6 $\mu\text{m}$	96	96	96	1000
50.8 $\mu\text{m}$	96	96	96	1000
Depósito A - Ni-P (4% a 5% de P)		Depósito C - Ni-P (6,5% a 8% de P)		
Depósito B - Ni-P (7% a 8% de P)		Depósito D - Ni-P (10% a 12% de P)		

TABLA 5 – Resistencia a la corrosión. Ensayo ASTM B117 (Salt Spray Testing)

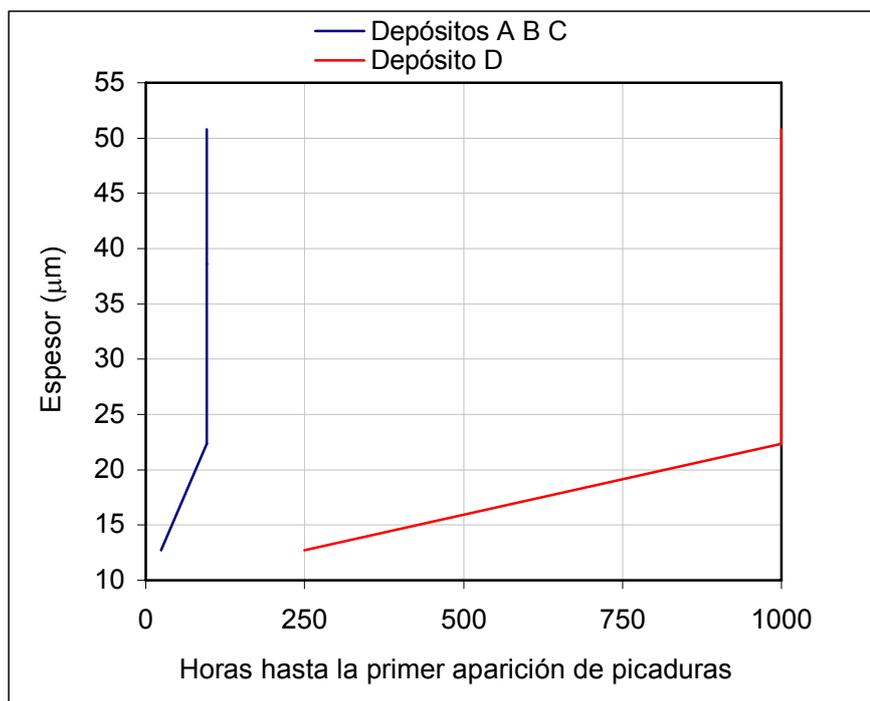


FIGURA 7 – Resistencia a la corrosión. Ensayo ASTM B117 (Salt Spray Testing)

Los tratamientos térmicos de posniquelado pueden producir una gran disminución en la resistencia a la corrosión de los depósitos de Ni-P. Cuando se calientan los recubrimientos por arriba de  $250^{\circ}\text{C}$  se produce un cambio en la estructura que disminuye en gran medida la resistencia a la corrosión. A esta temperatura se produce la formación de precipitados de  $\text{Ni}_3\text{P}$  que empobrece en fósforo a las zonas adyacentes. Estos precipitados asimismo crean pequeñas celdas de corrosión entre ellos y la matriz, que también contribuyen a la destrucción del depósito.

En la figura 8 puede verse el resultado de diversos tratamientos térmicos durante una hora sobre la velocidad de corrosión en micrones por año, para depósitos de Ni-P con 11% de fósforo en peso, en un medio con 10% de ácido clorhídrico.

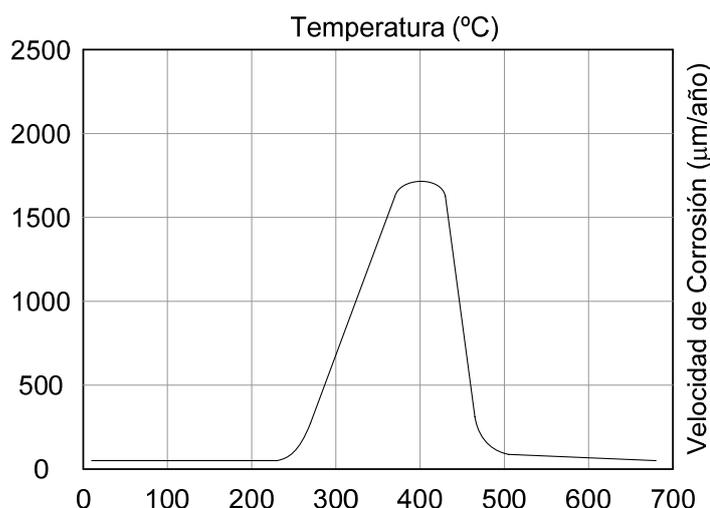


FIGURA 8 – Efecto de tratamientos térmicos durante 1h en Ni – 11P en 10% ácido clorhídrico

Otro efecto de tratamientos térmicos por encima de 250°C es que los depósitos se resquebrajan debido a la gran dureza alcanzada, dejando expuesto al sustrato. Como regla general, el resquebrajamiento ocurre cuando el incremento de dureza alcanza de 850 o 900 HV100. Debido a este hecho, en aplicaciones donde es necesaria una alta resistencia a la corrosión, generalmente no puede alcanzarse una gran dureza en los depósitos.

A pesar de que el depósito de níquel químico es un recubrimiento resistente a la corrosión, existen muchos factores que pueden afectar su habilidad de proteger el sustrato. Estos factores son:

- *Composición, estructura y acabado superficial del sustrato.*
- *Pre tratamiento.*
- *Propiedades del depósito.*
- *Espesor del depósito.*
- *Proceso de post niquelado, tal como tratamiento térmico o de pasivación.*
- *Naturaleza corrosiva del medio en donde el componente va a ser expuesto.*

De acuerdo a la experiencia de muchos años, en la bibliografía pueden encontrarse las siguientes afirmaciones en lo que respecta al desempeño de los recubrimientos de níquel químico.

1. *A mayor rugosidad de la superficie, menor es la protección contra la corrosión.*
2. *A mayor porosidad en el substrato, tal como en fundiciones, menor es la protección contra la corrosión.*
3. *El uso de fuertes ácidos antes del niquelado disminuye la protección a la corrosión.*
4. *El uso de baños con estabilizadores de sulfuro produce porosidad en los depósitos, que disminuye la protección.*
5. *El aumento en el contenido de fósforo, aumenta la resistencia a la corrosión.*
6. *A medida que el baño es más viejo, la protección contra la corrosión disminuye.*
7. *Tratamientos de post niquelado tales como recocidos a baja temperatura y cromado, incrementan la protección.*
8. *Tratamientos térmicos para aumentar la dureza, disminuyen la protección.*

### **Soldabilidad**

Todos los tipos de depósitos producidos por níquel químico son soldables con tal de que las condiciones de soldadura sean apropiadas al depósito particular de níquel que se trate. Los depósitos de bajo fósforo son más fácilmente soldables inmediatamente luego del niquelado que los depósitos de alto contenido de fósforo. Sin embargo esta ventaja desaparece luego de transcurridas 12 – 24hs. En este punto la facilidad de la soldabilidad depende de las características de la capa pasivadora que se forma en la superficie del depósito. Aquellos depósitos producidos desde baños que contienen metales pesados, productores de sulfuros, abrillantadores y estabilizadores, tales como los sistemas más comerciales de bajo y medio fósforo, forman una capa pasivadora de mayor espesor que los depósitos producidos desde baños sin estos elementos, tales como los sistemas más comunes de alto fósforo. Los recubrimientos de alto contenido de fósforo tienden a ser más soldables (transcurrido mas de 24hs desde la aplicación).

Otros importantes factores que influyen en la soldabilidad de los recubrimientos es la contaminación residual dejada en la superficie luego del niquelado y las condiciones de almacenamiento luego del secado. La contaminación de la superficie y la exposición a ambientes que contienen dióxido de azufre, cloro, alta humedad y elevadas temperaturas ambientes perjudican la soldabilidad. Por esta razón es imprescindible que las piezas luego de niqueladas sean completamente enjuagados en agua limpia desmineralizada, secados y almacenadas en una atmósfera fría y seca, que puede ser nitrógeno preferiblemente.

## Dureza

La dureza y por ende la resistencia a la abrasión son propiedades muy importantes de los depósitos de Ni-P en la mayoría de las aplicaciones. Antes de aplicar tratamientos térmicos la microdureza de los depósitos de medio y alto fósforo suele estar entre 500 y 600 HV<sub>100</sub>, mientras que para depósitos de bajo fósforo los valores suelen estar entre 650 y 700 HV<sub>100</sub> que es aproximadamente igual a entre 50 y 56 HRC. Esto es equivalente a la dureza de muchas aleaciones de acero endurecibles. La dureza de los depósitos de Ni-P es inversamente proporcional a su contenido de fósforo, la mayor dureza se obtiene para bajos contenidos de fósforo (*estructura cristalina*), a medida que el contenido de fósforo aumenta la dureza del depósito disminuye (*estructura semicristalina*) hasta obtenerse los menores valores para altos contenidos de fósforo (*estructura amorfa*). En todos los casos los depósitos pueden ser endurecidos mediante la aplicación de tratamientos térmicos los cuales provocan la formación y precipitación de fosfuros de níquel. En depósitos de bajo fósforo pueden conseguirse durezas del orden de 1100 HV<sub>100</sub>, que es igual a la dureza de la mayoría de los recubrimientos comerciales de cromo duro. En la figura 9 puede verse el incremento de dureza producido por diversos tratamientos térmicos durante una hora, mientras que en la figura 10 puede apreciarse el efecto del contenido de fósforo sobre la dureza del depósito.

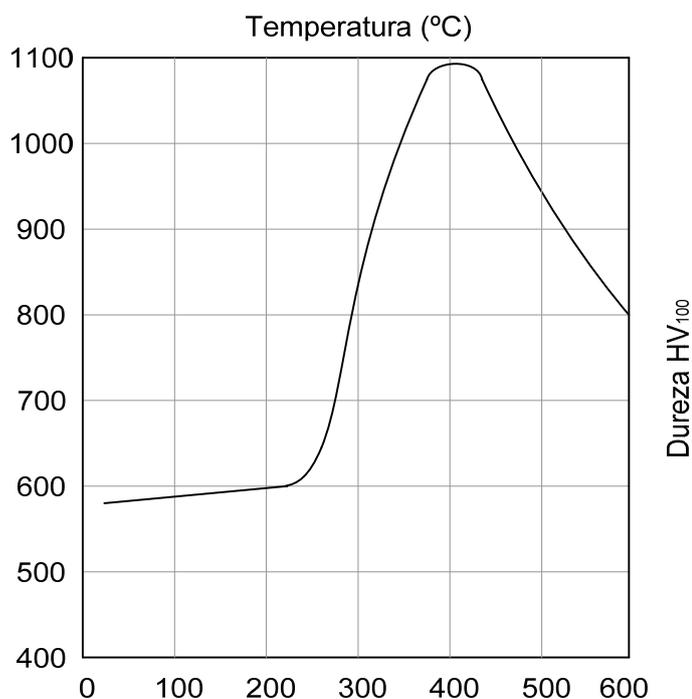


FIGURA 9 – Efecto de tratamientos térmicos durante 1h en Ni – 11P.

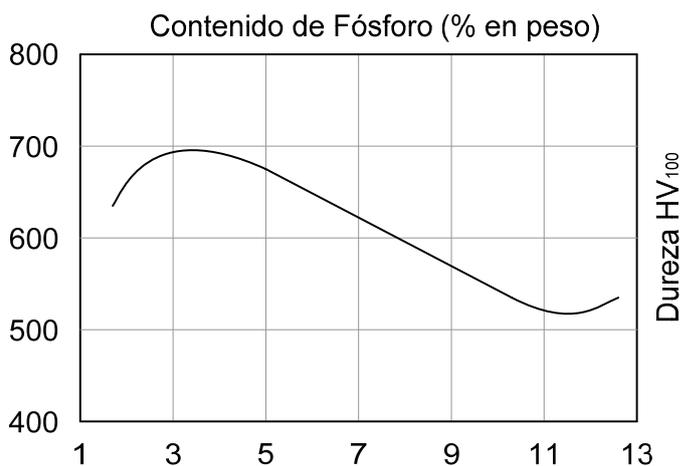


FIGURA 10 – Efecto del contenido de fósforo sobre la dureza de los depósitos Ni - P

Las condiciones típicas de tratamiento térmico para lograr máxima dureza son 400°C durante una hora en atmósfera inerte. Si no se tiene acceso a un horno de atmósfera inerte y la decoloración es inaceptable, o si hay necesidad de endurecer el depósito sin afectar la dureza del sustrato, una muy buena dureza puede ser obtenida a menores temperaturas, durante tiempos más prolongados. En la figura 11 puede observarse los tiempos necesarios para alcanzar distintos valores de dureza utilizando tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Los tratamientos comerciales más comúnmente utilizados son a 340°C durante 4 a 6 horas y a 290°C durante 10 a 12 horas. Con éstos, pueden lograrse durezas de entre 950 y 1000 HV<sub>100</sub>. Temperaturas menores a 230 producen sólo un pequeño incremento en la dureza por lo tanto tales temperaturas no son utilizadas, a menos que sea necesario un incremento en la adhesión o alivio por hidrógeno.

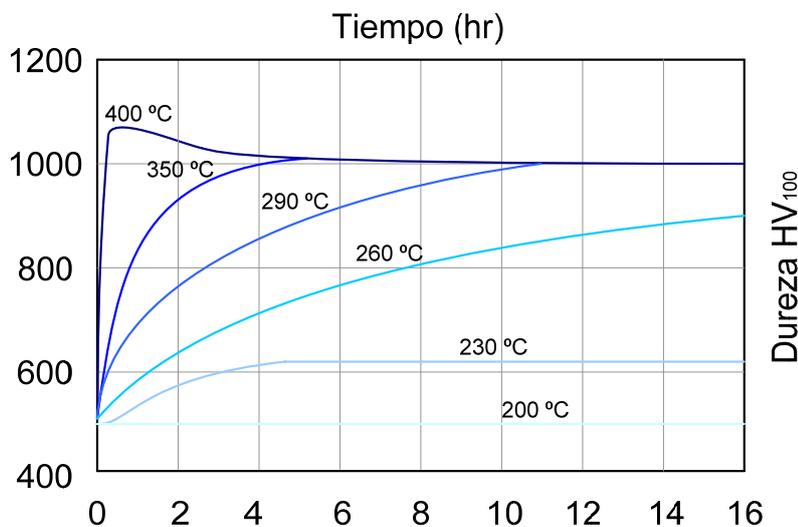


FIGURA 11 – Efecto de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para lograr distintos niveles de dureza.

Temp. (°C)	Tiempo(hrs)
260	20
290	11
350	5
400	1

TABLA 6 – Cantidad de horas necesarias para lograr la mayor dureza a distintos niveles de temperatura.

### Resistencia a la Abrasión

Los recubrimientos de níquel químico tienen una buena resistencia al desgaste debido a su dureza y lubricidad natural. Este hecho, sumado a la uniformidad del depósito, produce una superficie ideal para resistir el desgaste en muchas aplicaciones de contacto de partes. Substratos relativamente suaves con pobre resistencia a la abrasión, como el aluminio, pueden obtener una dura y resistente superficie mediante la aplicación de un depósito de níquel químico. La dureza del depósito puede ser aumentada a través de tratamientos térmicos mejorando de este modo también la resistencia al desgaste, hasta un punto comparable al de los recubrimientos de cromo. En la tabla 7 se muestran valores de resistencia a la abrasión mediante el índice *Taber wear index (ASTM B607)* que indica los miligramos de peso perdidos por cada 1000 revoluciones de la rueda abrasiva con 1 kg de carga.

Depósito	Tratamiento Térmico	Taber Wear Index
Ni - 11P	Sin tratamiento	15 a 20
Ni - 11P	1hr a 288°C	10 a 15
Ni - 11P	0,25 - 1 hr a 400°C	6
Ni - 11P	0,25 - 1 hr a 600°C	4
Cromado duro	-----	2

TABLA 7 - Resistencia a la abrasión de diversos depósitos de Ni – 11P comparados con un depósito de cromado duro.

### Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los depósitos de Ni-P son como la de los vidrios metálicos amorfos, que se caracterizan por una muy alta resistencia, limitada ductilidad y reducido módulo de elasticidad. Para medios y altos contenidos de fósforo la tensión última excede los 700Mpa, valor que es comparable con el de muchas aleaciones de aceros endurecidas y que

permite la utilización del recubrimiento en piezas con altas solicitaciones mecánicas, sin producirse daño. En la figura 12 puede verse la influencia del contenido de fósforo sobre la resistencia de los depósitos.

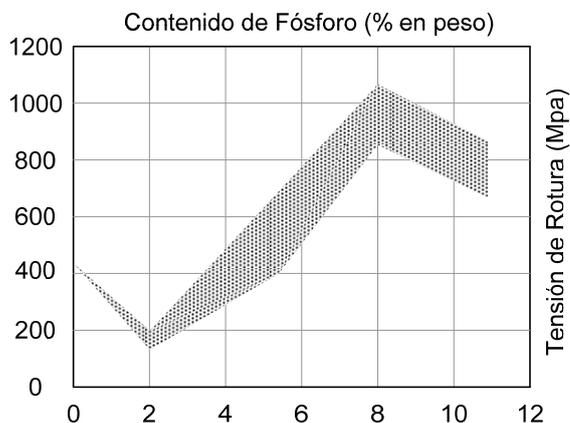


FIGURA 12 – Efecto del contenido de fósforo sobre la resistencia de los depósitos Ni – P.

La ductilidad de los depósitos de Ni-P es limitada cuando se la compara con la mayoría de otros tipos de recubrimientos. Para depósitos de alto fósforo este valor está entre 1 y 2%, mientras que en depósitos con menos de 2% de fósforo se han registrado valores mayores a 2.8%. La elongación de depósitos de medio y bajo fósforo es por lo general menor al 1%. Si bien estos niveles de ductilidad son bajos, son apropiados para la mayoría de las aplicaciones del recubrimiento. Probetas con depósitos de pequeño espesor pueden ser dobladas completamente sobre sí mismas sin presentar fracturas o agrietamiento, incluso se han utilizado exitosamente este tipo de recubrimientos sobre resortes. Sin embargo los depósitos de Ni-P no son recomendados para componentes que son continuamente doblados o estirados, ya que con deformaciones severas es probable que se produzcan fracturas sobre el recubrimiento.

El módulo de elasticidad de los depósitos de Ni-P es entre un tercio y un medio del módulo de elasticidad del níquel puro y no es influenciado en gran medida por el contenido de fósforo. Los valores típicos del módulo uniaxial para todos los contenidos de fósforo están entre 50 y 70GPa. Cabe destacar que este valor puede aumentarse con el uso de tratamientos térmicos.

## Densidad

La densidad de la aleación también depende del contenido de fósforo, y a medida que este se incrementa la densidad disminuye debido al lugar que ocupa el P en la red de Ni. De todos modos la fluctuación en la densidad no es demasiado acentuada, y como se observa en la figura 13 los valores van de 7.5 a 9 g/cm<sup>3</sup>.

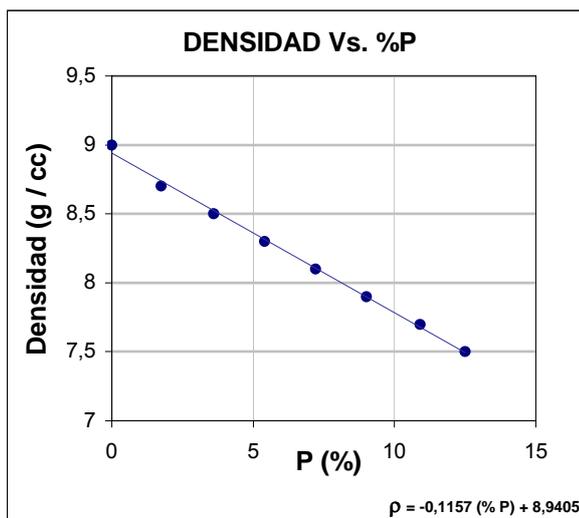


FIGURA 13 – Efecto del contenido de fósforo sobre la densidad de los depósitos Ni – P.

## Punto de Fusión

El punto de fusión de los depósitos de Ni-P es variable, debido a que no se trata de un compuesto puro sino de una aleación. En el diagrama de fase de la figura 5 puede observarse que el punto de fusión disminuye con el aumento del contenido de fósforo hasta llegar a la composición eutéctica. Las aleaciones de Ni-P depositadas poseen un rango de fusión aproximado que va desde 880°C para 11% de fósforo, hasta 1450°C para níquel puro.

## Propiedades Eléctricas

Las resistividades eléctricas de algunas aleaciones de Ni-P se muestran en la figura 14. Los elementos de aleación tales como el fósforo y la presencia de fases amorfas, incrementan la resistividad del depósito.

Los valores de resistividad van desde  $25\mu\Omega/\text{cm}$  para depósitos con 2%P a  $110\mu\Omega/\text{cm}$  para 11%P. Pueden utilizarse tratamientos térmicos para incrementar la conductividad de los depósitos de Ni-P.

Para temperaturas por encima de los  $250^\circ\text{C}$  como ya se mencionó, se producen precipitados de  $\text{Ni}_3\text{P}$  que empobrece en fósforo a las zonas adyacentes, por lo que la matriz se vuelve más conductora pudiéndose alcanzar valores de entre 60 a  $90\mu\Omega/\text{cm}$  en depósitos con 11%P tratados 1 hora a  $400^\circ\text{C}$ .

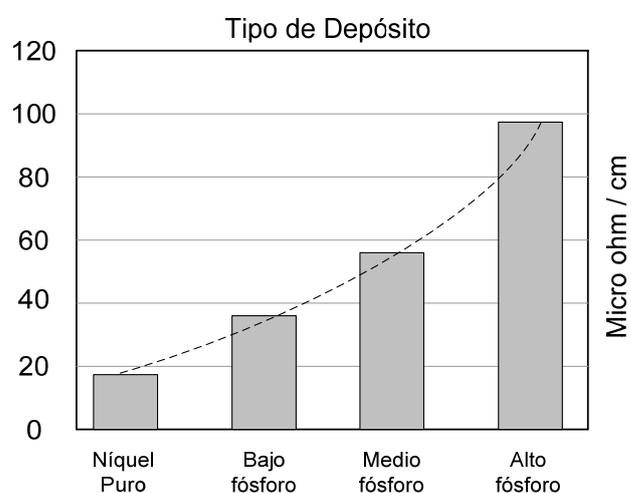


FIGURA 14 – Efecto del contenido de fósforo sobre la resistividad de los depósitos Ni – P.

### Coeficiente de expansión Térmica

El contenido de fósforo no tiene gran influencia en el coeficiente de expansión térmica de los depósitos de Ni-P. Los valores del coeficiente de expansión térmica para los depósitos de Ni-P (con contenidos de P de 2 a 12%) producidos por niquelado químico van de 12 a  $14\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ . Estos valores son aproximadamente iguales a los del acero y al níquel puro, por lo que no es una preocupación el desprendimiento del recubrimiento por razones de diferencia en la expansión térmica con la mayoría de los sustratos. Por este mismo motivo, tampoco se generan grandes tensiones en la interfase depósito-sustrato cuando las superficies niqueladas son expuestas a altas variaciones de temperatura.

### Propiedades Magnéticas

Para niveles de fósforo mayores a 11% los depósitos son completamente no magnéticos. A medida que el contenido de fósforo decrece, la aleación muestra un incremento en su magnetismo.

Pueden utilizarse tratamientos térmicos para incrementar la respuesta magnética de los depósitos, incluso para los de contenido de fósforo mayor al 11%, aumentando en gran medida las coercitividads obtenibles. Algunos valores típicos son mostrados en la tabla 8.

<b>% de P en peso</b>	<b>Coercitividad ( Oe)</b>
3 a 6	20 a 80
7 a 9	1 a 2
más de 10	no magnética

TABLA 8 - Coercitividads de Nickel Electroless



## Desempeño de los Depósitos de Ni-P

En particular, tres de las principales propiedades de los recubrimientos de Ni-P son de especial interés para las aplicaciones en la industria petrolera:

1. *Proveer alta protección contra la corrosión en ambientes agresivos.*
2. *Proveer resistencia al desgaste.*
3. *Poseer buena adherencia para garantizar la estabilidad del recubrimiento durante las sollicitaciones.*

La combinación de estas características hace a este recubrimiento ideal para las aplicaciones en herramental de perforación, terminación e inyección, tales como páckers en inyectores, partes de bombas y válvulas.

### **Páckers**

Los páckers son herramientas que se utilizan tanto en la completación como en el servicio de pozos petrolíferos o gasíferos. Existe una gran variedad de tipos de páckers con diversas aplicaciones. En esta sección consideraremos el uso de páckers en pozos destinados a la inyección de agua para los procesos de recuperación secundaria.

En la figura 15 se muestra un esquema básico de la composición de un pozo de inyección donde puede observarse que la función principal del pácker es aislar la zona donde pretende realizarse la inyección, de la entrecolumna superior formada entre el tubing y el casing.

Dicho aislamiento tiene como fundamento principal evitar el contacto entre el fluido de inyección, la parte exterior del tubing y la parte interior del casing, ya que estos no tienen ninguna protección y por lo general los fluidos de inyección son muy agresivos. Otra función del aislamiento es conseguir que sólo la zona destinada a la inyección este expuesta a las altas presiones en juego que rondan los 100 kg/cm<sup>2</sup>.

Los páckers son bajados al pozo acoplados a la sarta de tubings mediante otras herramientas. Una vez en la posición indicada, los páckers se fijan fuertemente al casing mediante un juego de mordazas, mientras que el aislamiento se produce por medio de sellos poliméricos. La operación de fijado y sellado se lleva a cabo desde la boca de pozo por medio de giros y librados de la sarta. En la figura 16 puede verse el esquema de un pácker.

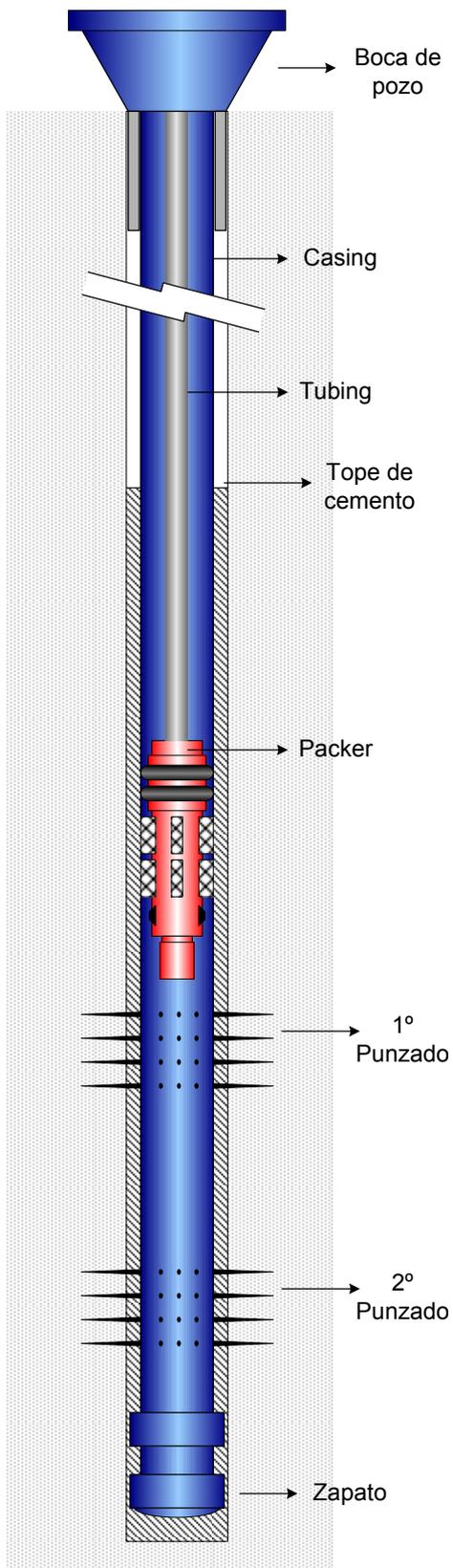


FIGURA 15 – Esquema de un pozo inyector



FIGURA 16 – Esquema de un pácker recuperable PKT2 0160 de Tacker

### Aplicación del Niquelado Químico sobre Páckers

Debido a la severidad del medio que es muy agresivo, con altos contenidos de STT (*sólidos totales disueltos*), CO<sub>2</sub> disuelto en agua y bacterias, se utilizan como materiales de construcción de páckers aceros inoxidables o aceros tales como el AISI4140 con recubrimientos especiales. Por el tipo de aplicación puede inferirse que dicho recubrimiento debe poseer alta resistencia al desgaste para soportar las operaciones de bajada y subida de la sarta, alta resistencia a la corrosión para soportar la agresividad del medio en el que está ubicado, así como una fuerte adhesión para evitar que el recubrimiento se salte.

Estas condiciones justifican la utilización del tratamiento de niquelado químico que es ampliamente usado y recomendado por normas NACE para prevención de la corrosión en campos petrolíferos. Para ello dicha norma aconseja un contenido mínimo de fósforo en el depósito de 10% en peso y un espesor de acuerdo a las condiciones de servicio de la herramienta que puede ir de 25 a 75  $\mu\text{m}$ . La norma ASTM B733 correspondiente a recubrimientos de níquel químico sobre sustratos metálicos especifica el espesor del recubrimiento en función de la severidad del medio donde se utilizará la herramienta. Para campos petrolíferos se especifica una severidad SC4 (*condiciones de servicio muy severas*), por lo que la norma indica que el espesor debe ser mayor a 60  $\mu\text{m}$ .

Los páckers son herramientas robustas y fiables compuestas por un gran número de piezas de geometría compleja, algunas de las cuales poseen roscas, amoleteados y movimientos relativos entre sí. Los depósitos producidos por niquelado químico son capaces de cubrir adecuadamente estas intrincadas geometrías, sólo deben tenerse en cuenta en el diseño las tolerancias suficientes para prever el sobreespesor producido por el recubrimiento. En la figura 17 se muestra un depósito doble compuesto por una capa de niquelado químico sobre la que se ha aplicado un niquelado electrolítico. Puede apreciarse como el primer depósito copia exactamente la geometría de la rosca.

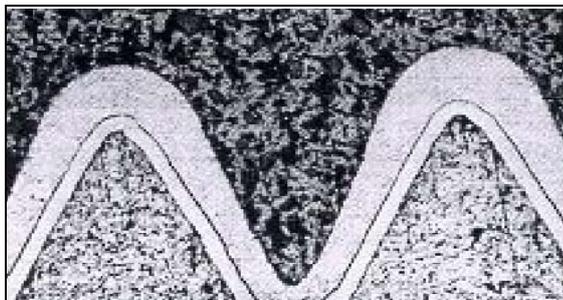


FIGURA 17 – Sección transversal de una pieza de acero roscada, con un recubrimiento de níquel químico sobre el acero y un segundo depósito de níquel electrodepositado. X200

El niquelado de los páckers se realiza pieza por pieza, ya sea todo el conjunto en un solo baño, o en diversos baños para lograr distintas propiedades y o espesores.

Dado que el niquelado químico es un recubrimiento catódico (*más noble que el metal base*), las zonas del acero expuestas al medio corrosivo, como la base de los poros pasantes o las áreas con recubrimiento desprendido, sufrirán corrosión acelerada por la formación de la cupla galvánica Fe-Ni. Por lo tanto es fundamental para un buen desempeño del recubrimiento que el tratamiento previo al niquelado no deje imperfecciones en la superficie.

La norma ASTM B733 especifica que tratamientos mecánicos tales como amoladuras, esmerilados, arenados y pulidos pueden dejar grietas, raspaduras, picaduras y poros en la superficie del substrato durante la preparación de este. Estas irregularidades pueden atrapar partículas de abrasivo, productos químicos de pretratamiento, productos de corrosión o impurezas que luego impiden la nucleación del recubrimiento en esas áreas. La norma ASTM B733 especifica además que tratamientos térmicos deben realizarse de acuerdo al tipo de material base y a las características del depósito deseadas, y define algunos puntos que deben ser acordados entre el comprador y el fabricante como el colgado (*rakeado*) y la terminación superficial del substrato antes de ser niquelado.

### **Performance de Herramientales Niquelados**

Si bien los depósitos de Ni-P producidos desde baños químicos debieran tener un excelente desempeño, se han presentado numerosos casos en nuestra zona donde las herramientas se han estropeado a causa de un avanzado grado de corrosión debido a fallas en el recubrimiento. En el yacimiento “*El Trapial*” perteneciente a la empresa ChevronTexaco ubicado en la cuenca petrolífera neuquina un gran número de páckers de pozos inyectoros de agua han presentado fallas por corrosión.

En particular, la composición de uno de los tipos de agua de inyección utilizada en el yacimiento El Trapial se muestra en la tabla 9 donde puede observarse que es un severo medio de corrosión, básicamente salino con altos contenidos de cloruros, STT, CO<sub>2</sub> y algo de sulfhídrico entre otros.

La mayoría de las fallas se han producido en períodos que van de 1 a 3 años, tiempo considerablemente menor al que deberían durar las herramientas. Las figuras 18, 19 y 20 muestran algunas imágenes donde puede apreciarse el avanzado grado de corrosión producido sobre algunas herramientas.

DETERMINACIONES	UNIDAD	VALOR
PH Laboratorio		6,78
Temperatura de Análisis	°C	16,1
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	1,05
Conductividad Eléctrica a 25°C	μΩ/cm	116663
Anhídrido Carbónico	mg / l	211,2
Sulfhídrico	mg / l	< 0,25
residuo a 105 °C	mg / l	123400
Hidrocarburos	mg / l	37
Grasas y Aceites	mg / l	7,4
Cloruros	mg / l	37500
Sulfatos	mg / l	3000
Carbonatos	mg / l	0
Bicarbonatos	mg / l	2135
Dureza T.(CO <sub>3</sub> Ca)	mg / l	3300
Calcio	mg / l	681,36
Magnesio	mg / l	388,8
Bario	mg / l	0
Sodio	mg / l	25050,66
Hierro T	mg / l	3,75
Fenoles	mg / l	2,49
Detergentes	mg / l	0,93
Total Sólidos Suspendidos	mg / l	8
Fosfonatos	mg / l	3,56

Sólidos Tamaño	mg / l	Partículas
de 3 a 0,45 μm	2	Silicato
de 5 a 3 μm	3	Silicato
mayores de 5 μm	3	Ox.Férrico

TABLA 9 - Composición de uno de los tipos de agua de inyección utilizada en el yacimiento El Trapial perteneciente a ChevronTexaco.



FIGURA 18 – Pácker permanente TWD. En la parte exterior se observa corrosión leve y 2 orificios de 60 x 35 mm. Tiempo desde la última intervención 2 años y 8 meses.



FIGURA 19 - (superiores) Stinger localizador tipo J - (inferior) Parte del Pácker. El stinger presenta corrosión bacteriana, con orificios y falta su parte inferior. La parte del pácker recuperada por pesca muestra el avanzado grado de corrosión que lo destruyó totalmente. Tiempo desde la última intervención 8 años.



FIGURA 20 - Stinger localizador tipo J. Se observa corrosión severa en el exterior y un orificio de 70 x 15 mm en la parte superior. Tiempo desde la última intervención 2 años y 9 meses.

El Laboratorio de Soldadura y Metalografía de la U.N.C. ha realizado numerosos análisis de herramientas niqueladas utilizadas en el yacimiento *El Trapial* que han fallado a causa de un avanzado grado de corrosión. De estos análisis se desprende que los daños son producto de fallas en el recubrimiento.

La figura 21 muestra diversas micrografías pertenecientes a un pácker de inyección utilizado en El Trapial, en donde puede observarse la falta de adhesión en algunos sectores debido a la presencia de impurezas en la interfase sustrato-recubrimiento.

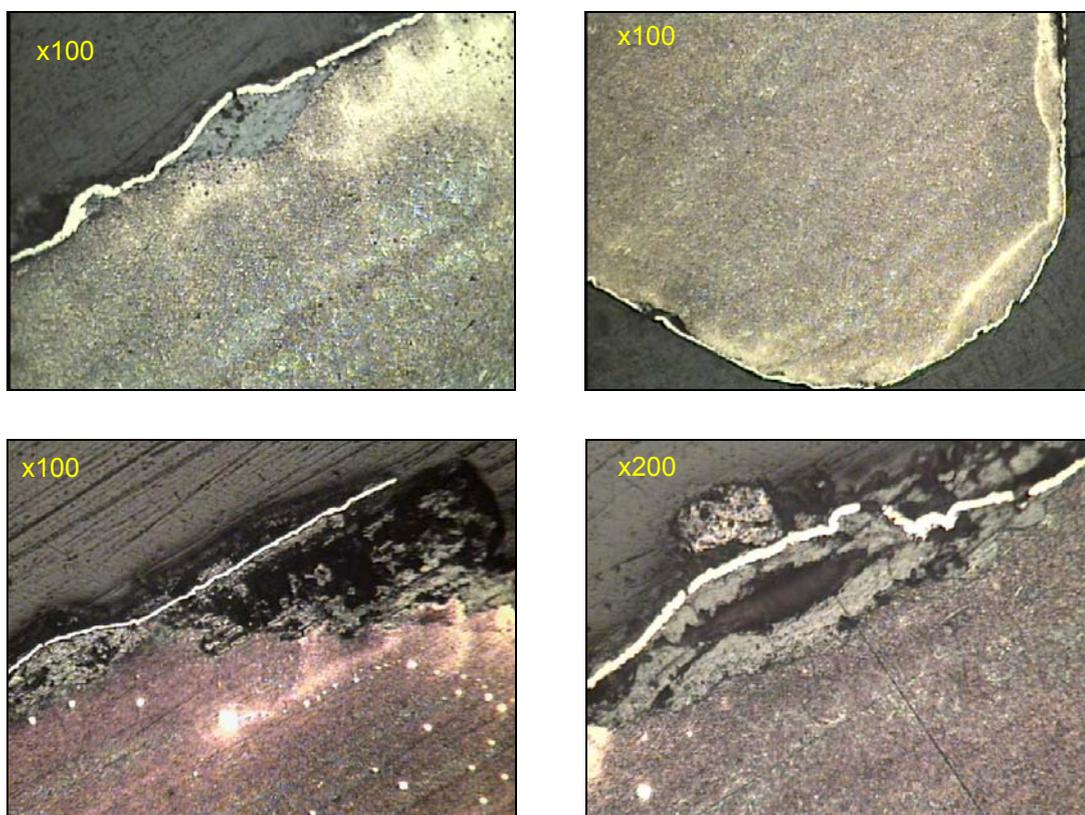


FIGURA 21 - Micrografías pertenecientes a un pácker de inyección de acero AISI 4140 niquelado utilizado en El Trapial. Puede observarse falta de espesor y adhesión en algunos sectores, y también la presencia de impurezas en la interfase sustrato-recubrimiento.

El análisis químico del recubrimiento a través de EDAX, el cual se muestra en la figura 22 y en la tabla 10, muestra una composición de: 81%Ni- 16%P en peso. Esto indica que el contenido de fósforo es el indicado para el tipo de aplicación según manifiestan las normas.

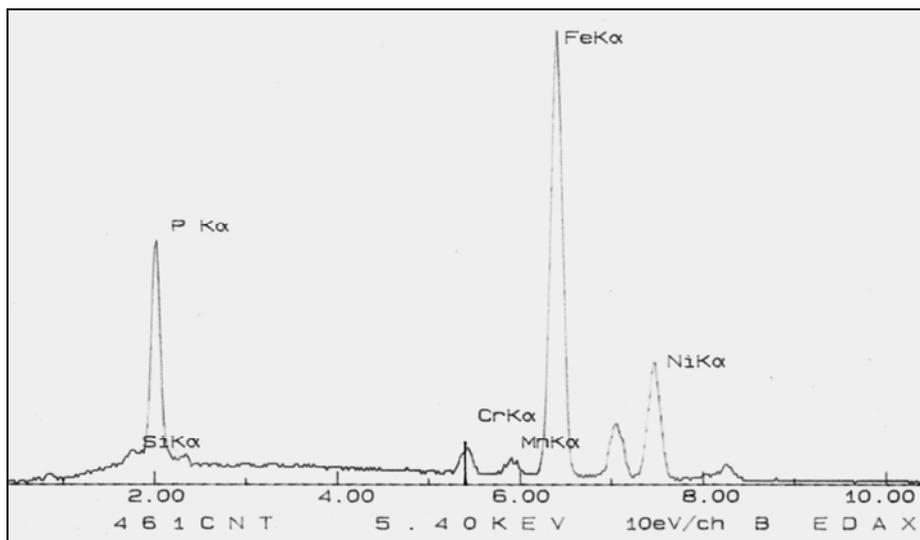


FIGURA 22 – Grafica obtenida mediante EDAX que indica la composición química del recubrimiento analizado.

Elemento	Porcentaje en peso
Silicio	0,56
Fósforo	16,41
Hierro	1,56
Níquel	81,47

TABLA 10 – Composición química obtenida por EDAX correspondiente a la figura 19.

Las mediciones de espesor en distintos sectores del recubrimiento indican que el mismo difícilmente supera los 10 $\mu$ m en algunos sectores, como se muestra en la figura 23 y en la tabla 11. Este espesor está muy por debajo del recomendado por las normas para este tipo de aplicación.

Posición	Espesor [ $\mu$ m]
1	7,42
2	9,00
3	10,00
4	8,10
5	9,00
6	6,91

TABLA 11 – Espesores medidos con S.E.M. en diversos puntos correspondientes a los identificados en la figura 20.

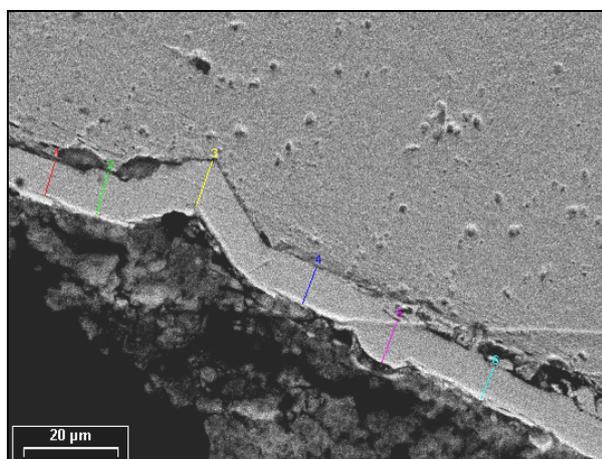


FIGURA 23 – Microscopía electrónica de barrido (SEM) en donde se indican los lugares en que se ha medido espesor. x965

En la mayoría de casos analizados por el laboratorio, se notó una falta de espesor en los recubrimientos que rara vez superó los 60 micrones como recomiendan las normas, así como una terminación superficial grosera que es copiada por el recubrimiento.

Puede suponerse que la falla del niquelado durante el servicio de la herramienta en el campo se deba a una de las siguientes causas o la combinación de estas:

1. *Falta de espesor en el recubrimiento:* En los casos de depósitos con espesores menores a los recomendados por las normas para un medio tan severo es muy posible que la protección contra la corrosión sea deficiente.
2. *Trato muy severo en boca de pozo:* Durante la instalación de las herramientas si no se tiene especial cuidado durante el bajado de la sarta es posible que las herramientas niqueladas reciban fuertes golpes que pueden producir el daño del recubrimiento en una zona localizada, lo que conduciría a corrosión localizada durante el servicio. Esta zona suele ser la punta de la herramienta que es la que está más expuesta a los golpes, sobretodo en herramientas de wireline para constatación de fondo de pozo o cuando se realizan ILTS o perfiles de inyección
3. *Elevada rugosidad superficial del sustrato:* Se ha notado que en todos los casos analizados el sustrato presenta una elevada rugosidad superficial (las líneas del maquinado se ven a simple vista). Es posible que si la rugosidad es alta, las operaciones de limpieza durante el niquelado sean más dificultosas, pudiendo quedar suciedad en el sustrato que durante el niquelado impida lograr una buena adhesión del recubrimiento o la nucleación del mismo.

Es de especial interés la relación “rugosidad sustrato – performance niquelado” planteada en el tercer punto, debido a la escasa bibliografía existente referida a este aspecto. Por ejemplo la norma ASTM B733 define que las superficies a ser niqueladas deben ser lisas (el término utilizado es “*smooth*”), pero no da una definición de un rango aceptable de rugosidad en unidades medibles. La guía NACE 6A287 sólo aconseja que no existan imperfecciones en las superficies a niquelar, pero no da detalles de rugosidades permisibles. El presente trabajo de tesis se centra en este tema, por tanto se realizó un desarrollo experimental con el objetivo de obtener mayor información al respecto. En la siguiente sección se detalla la labor experimental y sus resultados.



## Desarrollo Experimental

Para poder concluir acerca de la influencia de la rugosidad superficial del sustrato en el desempeño de los depósitos de Ni-P aplicados desde baños químicos, se desarrolló un sencillo experimento cuya base consiste en niquelar probetas con diferentes rugosidades superficiales y luego caracterizar los niquelados antes y después de exponerlos a un medio corrosivo.

Para ello se construyeron cuatro probetas que previo a ser niqueladas se les midió su rugosidad y luego fueron niqueladas por dos proveedores distintos (cada proveedor niqueló 2 probetas).

Para lograr la mayor aproximación del experimento a la realidad se utilizó para la construcción de las probetas el mismo material que el utilizado en los páckers y con idéntico tratamiento térmico. Así mismo, el medio utilizado para simular el ataque corrosivo fue una muestra de 6 litros de uno de los tipos de agua de inyección utilizada en recuperación secundaria perteneciente al yacimiento El Trapial.

### Diseño y construcción de las Probetas

Se diseñaron y construyeron cuatro probetas cilíndricas de acero AISI 4140 templado y revenido como el utilizado en los packers. La forma y tamaño de las probetas fue determinada de acuerdo a las especificaciones necesarias para poder ser ensayadas en el equipo de Resistencia a la polarización Lineal (que mide velocidades de corrosión) utilizado en este trabajo especial.

La probeta consiste en una barra de 15 mm de diámetro y 150 mm de longitud. En el extremo derecho se encuentran los sectores A, B y C que tienen 10 mm de longitud cada uno y representan zonas con diferentes rugosidades superficiales. La rugosidad del resto de la probeta no es de importancia.

En la figura 24 puede observarse un esquema de las probetas construidas con sus respectivas zonas de diferente rugosidad, mientras que en la figura 25 se muestra una imagen de las probetas luego de construidas.

Sector A: Terminación superficial mas grosera que la utilizada normalmente en los páckers.

Sector B: Terminación superficial igual que la utilizada normalmente en los páckers.

Sector C: Terminación superficial mas fina que la utilizada normalmente en los páckers.

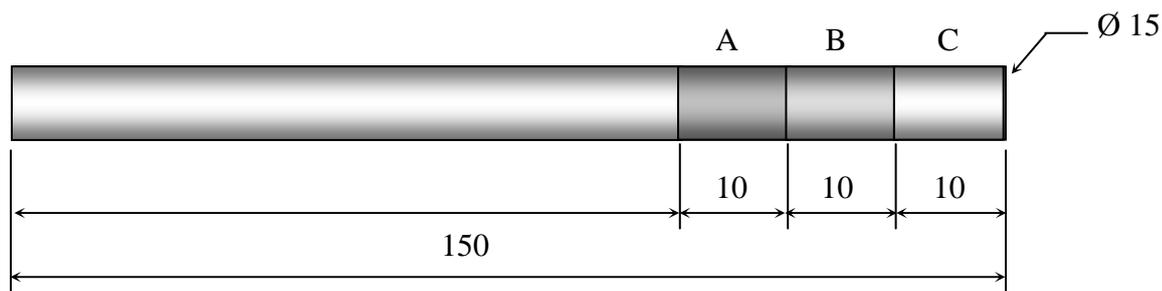


FIGURA 24 – Esquema de las probetas construidas en donde se detalla las tres zonas de diferente rugosidad superficial. Las medidas indicadas son en milímetros.

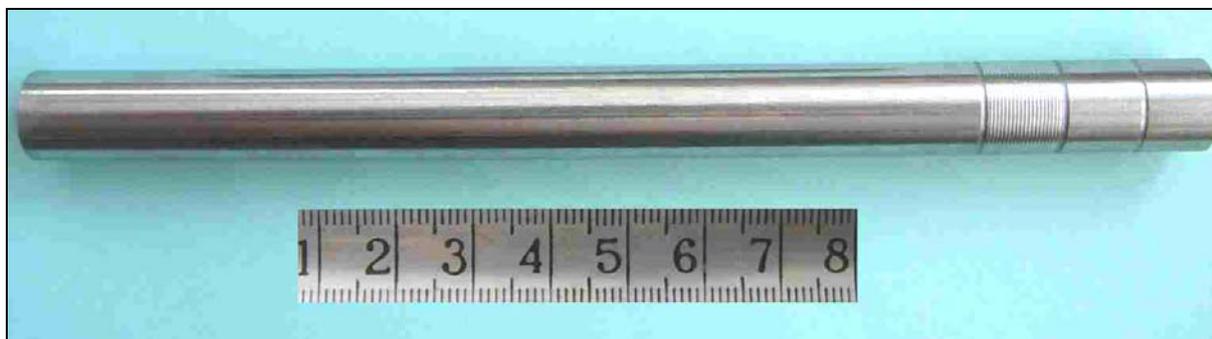


FIGURA 25 – Imagen de una de las probetas construidas antes de niquelar. Puede verse claramente las tres zonas de diferente rugosidad superficial.

Debido a la imposibilidad técnica de la empresa constructora de las probetas para lograr valores definidos de rugosidad superficial, las terminación de las tres zonas de estudio fue lograda mediante el avance automático de los tornos donde fueron maquinadas. De este modo, la rugosidad de cada zona corresponde a una dada velocidad de avance automático (a menor velocidad de avance, menor rugosidad). Por lo tanto la terminación superficial de las distintas probetas es similar pero no igual.

Para dar una mejor referencia al lector en la figura 26 se muestra un detalle de las zonas de interés de la probeta donde puede apreciarse a simple vista los distintos tipos de rugosidad logrados.



FIGURA 26 – Imagen de las distintas rugosidades obtenidas en la zona de interés de las probetas.

Los valores de rugosidad de cada probeta fueron tomados con un rugosímetro analógico modelo SURF TEST III de Mitutoyo. Este puede apreciarse en la figura 27 donde también se observa el cabezal de doble efecto al momento de efectuar una de las mediciones. Los valores obtenidos de rugosidad [Ra] en micrones son mostrados en la tabla 12.



FIGURA 27 – Rugosímetro SURF TEST III de Mitutoyo con cabezal de doble efecto, sobre banco de mediciones.

PROBETA 1

	ZONA A	ZONA B	ZONA C
Avance	3,5	4	1
Retroceso	5	4,5	1,2
Promedio	4,25	4,25	1,1

PROBETA 2

	ZONA A	ZONA B	ZONA C
Avance	9,5	2	0,7
Retroceso	9,2	2,3	0,8
Promedio	9,35	2,15	0,75

PROBETA 3

	ZONA A	ZONA B	ZONA C
Avance	11	4,9	2,6
Retroceso	10	4,8	2,8
Promedio	10,5	4,85	2,7

PROBETA 4

	ZONA A	ZONA B	ZONA C
Avance	8,5	2,1	0,6
Retroceso	9,5	2,3	0,6
Promedio	9	2,2	0,6

TABLA 12 – Valores de rugosidad Ra en micrones, correspondientes a cada probeta en su respectiva zona.

### Niquelado de las probetas

Las probetas 1 y 2 fueron niqueladas por una empresa, mientras que la 3 y 4 se niquelaron en otra. La nomenclatura con que se identificará a las probetas en este trabajo especial será *A* y *B* para diferenciar los distintos proveedores. El espesor del recubrimiento solicitado a ambas empresas niqueladoras fue 50  $\mu\text{m}$  en cada una de las probetas.

Probeta	1A	2A	3B	4B
Proveedor	A	A	B	B
Trat. Térmico	No	No	2hs a 200°C	2hs a 200°C

TABLA 13 – Depósitos producidos sobre las probetas de ensayo.

### Caracterización de los recubrimientos sin atacar

Estos ensayos tienen por propósito determinar importantes propiedades tales como espesor, dureza, adhesión y composición química de los recubrimientos antes de ser expuestos a un medio corrosivo. De este modo se logra caracterizar los depósitos antes de ser atacados, para poder luego contrastar como variarán sus propiedades. Por este motivo se niquelaron dos probetas con cada niquelador, de tal modo de analizar una sin atacar y la otra atacada. Las probetas analizadas sin exponer al medio corrosivo fueron la 1A y la 3B. A continuación se detallan los diversos análisis que se llevaron a cabo.

### Composición Química de los Depósitos

Se realizaron análisis químicos de los depósitos producidos por ambos proveedores mediante un equipo de microscopía electrónica (*SEM- Scanning Electrón Microscope*) con un analizador EDS 9900 (*Energy Dispersive Spectrometry*), obteniéndose como resultado las composiciones mostradas en la tabla 14.

Probeta	1A	2A	3B	4B
Fósforo (% en peso)	8.39	8.39	10.14	10.14
Níquel (% en peso)	91,61	91,61	89,86	89,86
Total	100	100	100	100

TABLA 14 – Composición química de los depósitos de Ni-P producidos sobre las probetas.

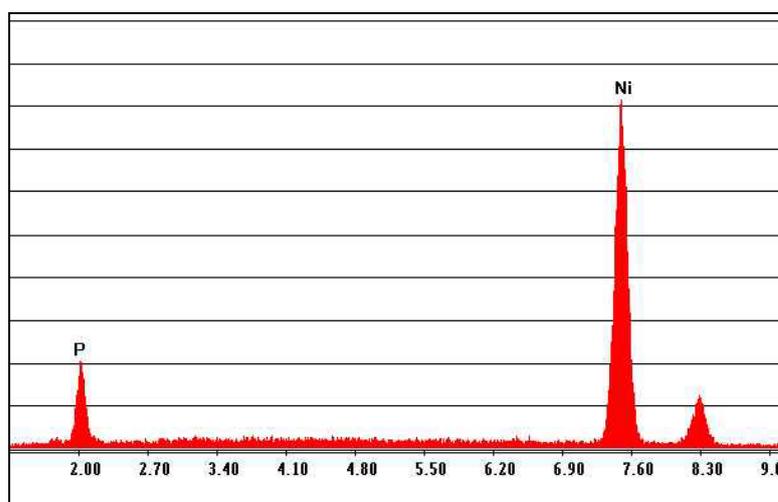


FIGURA 28 – Espectro de composición lograda mediante EDAX donde se destacan las gamas del Ni y el P correspondiente a uno de los recubrimientos.

En la figura 28 puede observarse el espectro del análisis EDAX realizado en uno de los recubrimientos donde se destaca la gama del níquel y del fósforo. Dado que la cantidad de fósforo en los recubrimientos logrados por ambas empresas niqueladoras esta entre 5 y 11% es de esperar que sus estructuras sean semicristalinas. Los depósitos de las probetas “A” tendrán un mayor grado de cristanilidad debido a su menor contenido de fósforo.

### ***Metalografía Óptica***

Se extrajeron 2 muestras de cada probeta pertenecientes a las zonas de interés que fueron incluidas con presión y temperatura utilizando una resina conductora apta para su uso en SEM. En la figura 29 se da un detalle de del lugar donde se extrajeron las muestras.

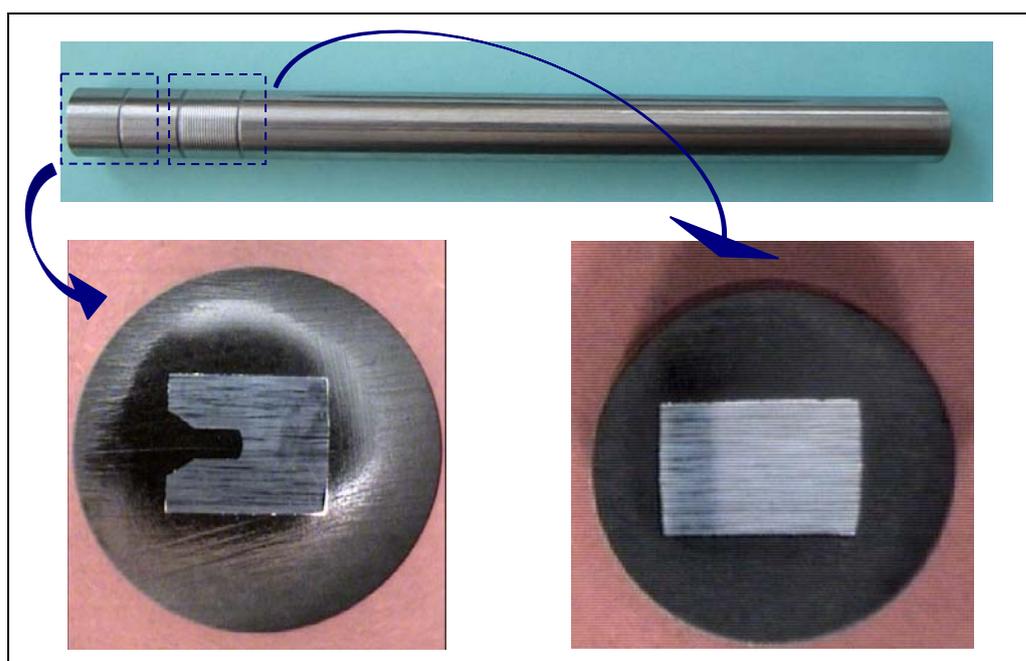


FIGURA 29 – Detalle de la zona de extracción de las muestras incluidas en caliente en resina conductora para su posterior análisis en SEM y microscopio óptico.

En la figura 30 y 31 se muestran micrografías pertenecientes a la probeta 3B. La zona oscura indica la resina, mientras que la franja clara es el niquelado y la zona superior es la matriz del substrato. En primer lugar pueden apreciarse los distintos niveles de rugosidad de las zonas A, B y C respectivamente. Puede verse además que no existe suciedad o inclusiones en la interfase matriz-niquelado, lo que supone una buena adhesión del recubrimiento.

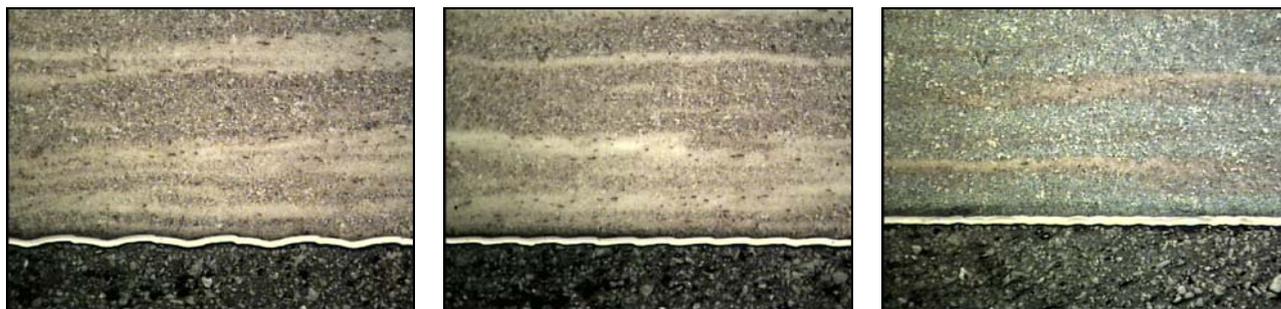


FIGURA 30 – Micrografías pertenecientes a las zonas A, B y C de la probeta 3B. Obsérvese claramente la diferencia entre los distintos tipos de rugosidades. Ataque Nitál x50.



FIGURA 31 – Micrografías pertenecientes a las zonas A, B y C de la probeta 3B donde puede apreciarse la excelente adhesión entre la matriz y el niquelado. Ataque Nitál x200.

En la figura 32 y 33 se muestran micrografías pertenecientes a la probeta 1A. En este caso el recubrimiento presenta lo que parecen ser fracturas frágiles producidas durante el corte en la preparación de las muestras. Estas pueden deberse a que este depósito es algo más frágil y con menor adhesión debido a que no ha sido tratado térmicamente, por lo que requiere una preparación más cuidadosa para no arruinar el depósito durante el corte de la probeta.

Puede verse que no existe suciedad o inclusiones en la interfase matriz-niquelado, lo que supone una buena adhesión del recubrimiento y que las fracturas no se deben a falta de limpieza antes del niquelado. Esto hace presumir que el recubrimiento no fallará necesariamente durante el servicio, pero se estropeará durante la preparación de muestras sino es cortado con suficiente cuidado o con el equipo apropiado.



FIGURA 32 – Micrografías pertenecientes a las zonas A, B y C de la probeta 1A. Obsérvese claramente la diferencia entre los distintos tipos de rugosidades. Ataque Nitál x50.



FIGURA 33 – Micrografías pertenecientes a las zonas A, B y C de la probeta 1A donde puede apreciarse la gran cantidad de fracturas producidas durante el corte en la preparación de las muestras. Ataque Nitál x200.

### ***Microscopía electrónica – Medición de espesor***

Se utilizó microscopía de barrido electrónico para obtener imágenes detalladas de los depósitos y especialmente de las interfaces sustrato – recubrimiento. Además se realizaron mediciones de espesor en diversos puntos de las muestras. Las figura 34 corresponde a microscopias electrónicas pertenecientes a la probeta 3B, mientras que la figura 35 corresponde a la probeta 1A. Todas las imágenes fueron tomadas en el SEM (*Scanning Electrón Microscope*) del Centro Atómico Bariloche, marca PHILIPS 515. En las microscopías puede observarse claramente la excelente unión entre los recubrimientos y la matriz y la inexistencia de suciedad o partículas extrañas en la interfase. Se aprecia además, la exactitud con la que el recubrimiento copia la superficie del sustrato.

En las figura 36 se muestra uno de los sitios dónde se tomaron mediciones de espesor. Cada línea de color corresponde a una medición de espesor que figura luego en la tabla 15 adjunta a la imagen. En la tabla 16 figuran todas las mediciones de espesor realizadas sobre cada probeta, en donde puede apreciarse la uniformidad de ambos depósitos.

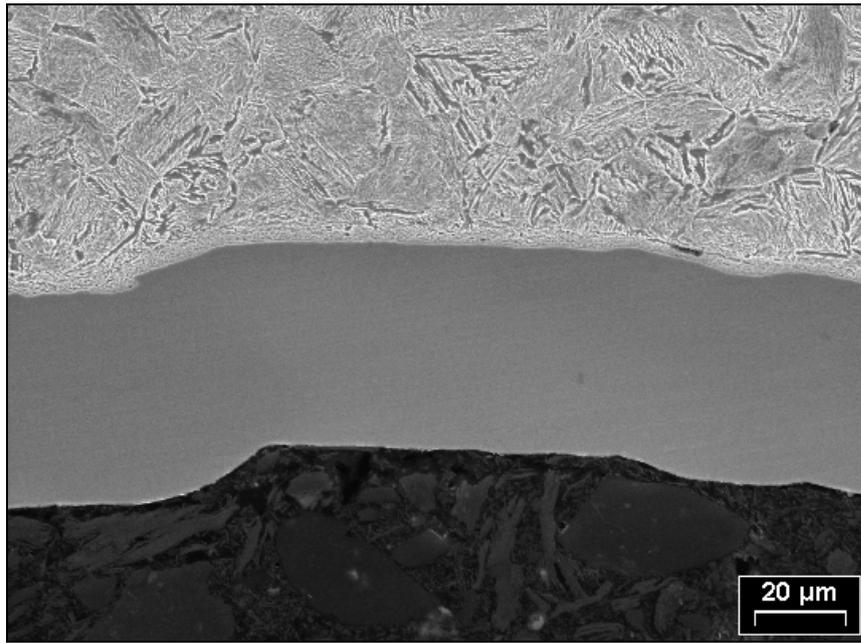


FIGURA 34 – Microscopía electrónica tomada con un zoom de x655 sobre la probeta 3B. Puede apreciarse que no existen partículas extrañas o suciedad en la interfase sustrato – depósito.

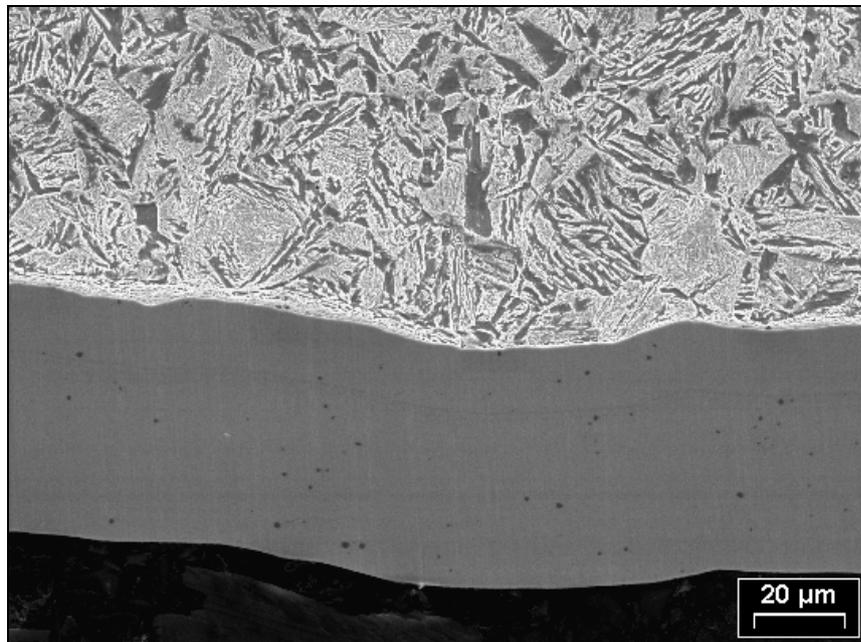
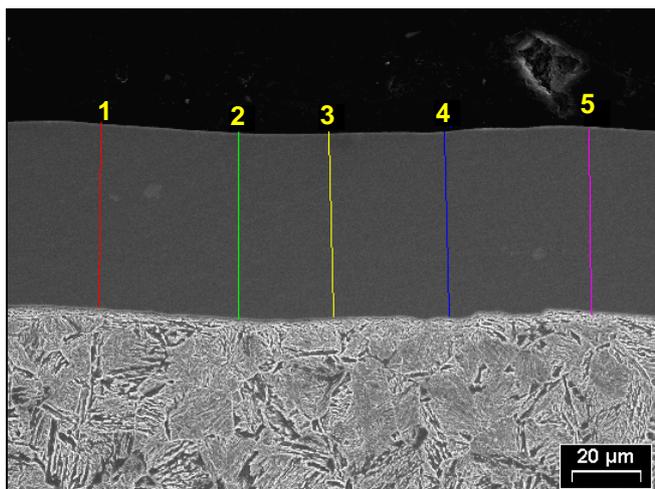


FIGURA 35 – Microscopía electrónica tomada con un zoom de x655 sobre la probeta 1A. Puede apreciarse que no existen partículas extrañas o suciedad en la interfase sustrato – depósito. Los puntos negros sobre el recubrimiento corresponden a un mayor ataque químico durante la preparación de la muestra.



Punto	Espesor
1	53,76
2	54,45
3	53,77
4	53,77
5	53,76
PROM	53,902

TABLA 15 – Espesores medidos con S.E.M. en diversos puntos correspondientes a los identificados en la figura 36.

FIGURA 36 – Microscopía electrónica tomada con un zoom de x655. Las líneas de colores corresponden a las longitudes medidas.

PROBETA 3B			PROBETA 1A		
Zona A	Zona B	Zona C	Zona A	Zona B	Zona C
50,34	51,66	46,78	55,15	55,15	53,76
50,34	50,27	47,49	54,45	55,85	54,45
50,38	50,26	47,47	55,17	56,55	53,77
49,05	50,27	46,82	55,19	54,47	53,77
50,98	50,62	47,48	54,65	56,58	53,76
48,95	45,73		54,59		
50,27	44,33		53,14		
49,49	44,68		53,24		
49,34	45,16		53,77		
49,77	46,16		54,47		
			53,1		
			53,06		
<b>49,891</b>	<b>47,914</b>	<b>47,208</b>	<b>54,165</b>	<b>55,72</b>	<b>53,902</b>

TABLA 16 – Espesores medidos con S.E.M. sobre las probetas 1A y 3B. La tabla indica las mediciones obtenidas sobre las diversas zonas de rugosidad de cada probeta.

Como puede notarse en la tabla 16 existe una pequeña diferencia en los espesores del recubrimiento del orden de 2 µm para las diversas zonas de distinta rugosidad en una misma probeta. Esta diferencia podría deberse a la facilidad con que la solución de niquelado recorre cada superficie (*tamaño de la capa limite*). De todos modos la variación es muy pequeña como para tener un gran efecto en el comportamiento del recubrimiento.

**Microdurezas Vickers**

La medición de microdureza se realizó en un Microdurómetro marca "MITUTOYO" MVH-HO con 100 gramos de carga de acuerdo a la Norma ASTM E384 en el Centro Atómico Bariloche. Se tomaron microdurezas tanto en la matriz como en el depósito de Ni-P de cada probeta. En la tabla 17 se encuentran los valores de dureza obtenidos correspondientes a cada probeta, mientras que en la figura 36 se muestra la gráfica de dichos valores.

Microdureza Vickers (100gr)			
Punto	DEP. PROB 1	DEP. PROB 3	MATRIZ
1	572,40	527,53	28,18
2	572,40	541,88	44,24
3	623,26	605,58	38,95
4	661,02	632,39	31,79
5	651,27	572,40	38,12
6	661,02	556,83	32,54
7	681,21	572,40	36,53
8	681,21	605,58	42,41
9	724,45	632,39	40,86
10	661,02	597,02	40,86
11		597,02	40,70
12		614,32	39,24
13		564,53	35,78

TABLA 17 – Microdurezas Vickers correspondiente a los depósitos de níquel de las probetas 1A y 3B y a la matriz del material base.

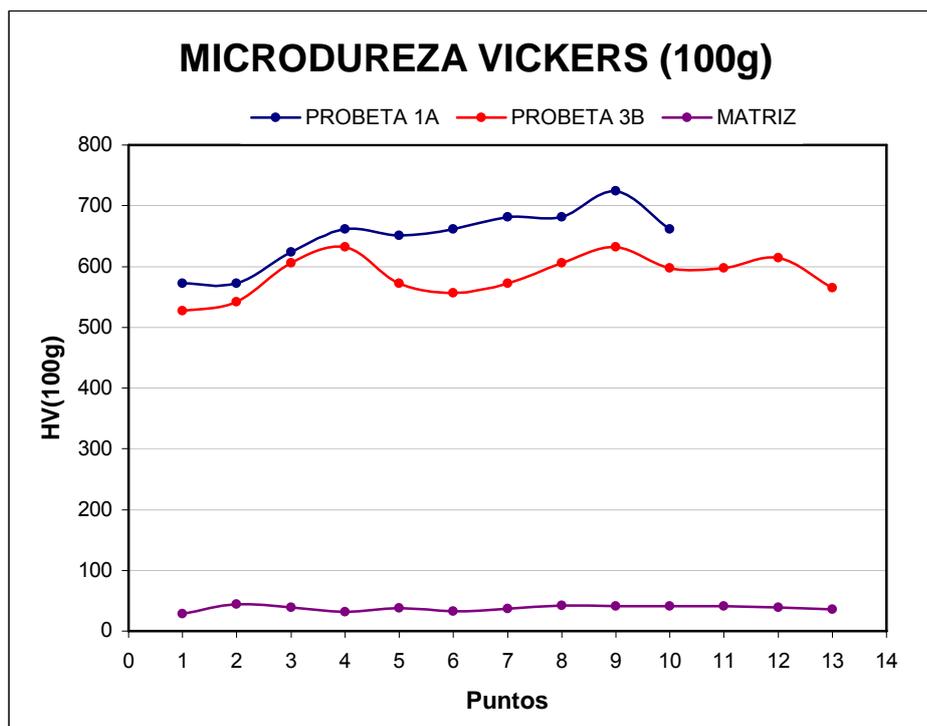


FIGURA 36 – Microdurezas Vickers correspondiente a los depósitos de níquel de las probetas 1A y 3B y a la matriz del material base.

DEPOSITO PROBETA 1		DEPOSITO PROBETA 3		MATRIZ	
MIN	572	MIN	528	MIN	28
MAX	724	MAX	632	MAX	44
PROMEDIO	649	PROMEDIO	586	PROMEDIO	38
MEDIANA	661	MEDIANA	597	MEDIANA	39
MODO	661,02	MODO	605,58	MODO	40,86
S(X)	47,85	S(X)	33,12	S(X)	4,61

TABLA 18 – Datos estadísticos correspondientes a los valores de microdurezas Vickers obtenidos para cada depósito de Ni-P y a la matriz de ambas probetas.

Analizando la grafica de la figura 36 y los datos de la tabla 18 podemos apreciar que la dureza del depósito de Ni-P de la probeta 1A es algo mayor que el de la probeta 3B. Estos valores son típicos para depósitos de Ni-P sin tratamiento térmico. La diferencia del valor medio entre ambos depósitos puede atribuirse al contenido de fósforo de los mismos. El recubrimiento de la probeta 1A tiene un menor contenido de fósforo que el de la probeta 3B, por lo que su estructura es más cristalina, presentando una dureza algo mayor. La dureza de la matriz es la usual para un acero 4140 templado y revenido. Puede notarse el gran incremento de dureza logrado con la aplicación del niquelado químico.

En la microscopía electrónica de la figura 37 se observan algunas de las improntas producidas por el microdurómetro Vickers. Cabe aclarar que las improntas producidas en la interfase matriz – recubrimiento (*como la que se ve en la figura 37*) no aportan datos significativos de dureza por no representar ni al recubrimiento ni a la matriz, por lo que no fueron tenidos en cuenta.

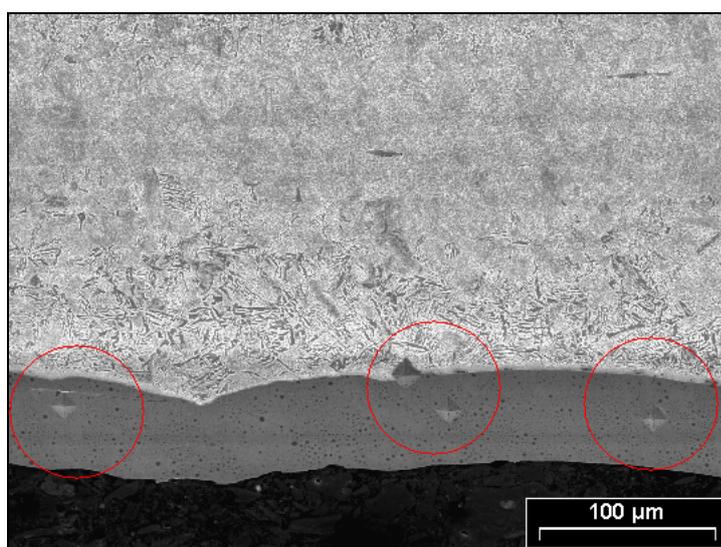


FIGURA 37 – Microscopía electrónica que muestra algunas de las improntas producidas por el microdurómetro Vickers.

## Ensayos de corrosión

Con el objetivo de evaluar la dependencia de la rugosidad superficial del sustrato previa al niquelado con la resistencia a la corrosión del recubrimiento, se realizó un ensayo de velocidad de corrosión sobre las probetas 2A y 4B. Las probetas se seleccionaron de este modo por su similitud en todas las zonas de diferente rugosidad (*ver tabla 12*). El ensayo fue realizado en el Laboratorio de Materiales y Corrosión del sector "Ingeniería y Tecnología" (I&T) de San Antonio-Príde utilizando el método de *Resistencia a la Polarización Lineal (RPL)*<sup>2</sup>. La resistencia a la polarización lineal (RPL) es una técnica no destructiva de evaluación de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en un determinado medio. En el caso de metales revestidos, los resultados (expresados en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) reflejan la suma de dos resistencias denominadas  $R_p$  y  $R_{po}$ .  $R_p$  representa la resistencia a la polarización del acero en aquellos puntos donde, debido a imperfecciones en el revestimiento, el metal queda expuesto al medio corrosivo.  $R_{po}$  es la resistencia al pasaje de corriente en los poros e imperfecciones del revestimiento. Por consiguiente cuanto mayor es el valor de RPL, menor será la velocidad de corrosión del metal.

Básicamente el ensayo consiste en introducir las muestras en un medio corrosivo determinado, durante un tiempo establecido y tomar periódicamente valores de resistencia a la polarización que se traducen en velocidades de corrosión. En nuestro caso el ensayo duró 40 días y el medio corrosivo utilizado fue una muestra de uno de los tipos de agua de inyección para recuperación secundaria perteneciente al yacimiento El Trapial, utilizando como condiciones de ensayo una temperatura de 60°C (temperatura habitual del agua de inyección) y agitación continua. De este modo se intentó simular lo mejor posible las condiciones reales a las que son expuestos los recubrimientos en el campo. En la figura 38 puede verse una imagen del equipo utilizado para el ensayo RPL.

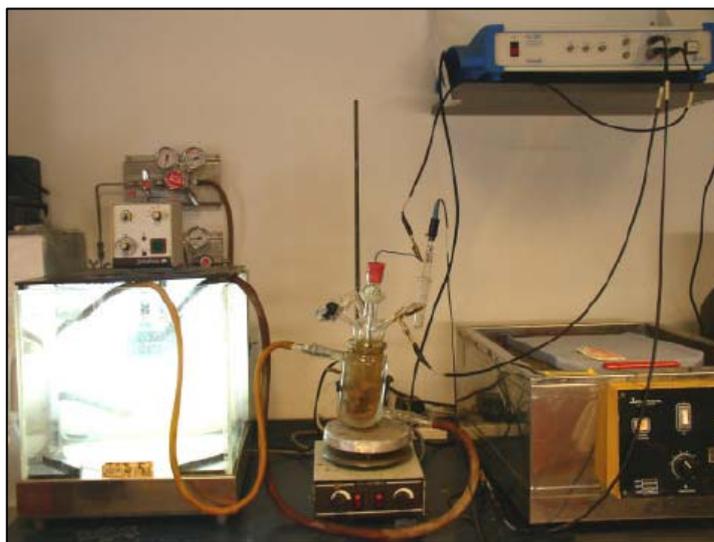


FIGURA 38 – Celda utilizada para llevar a cabo los ensayos de Resistencia a la Polarización Lineal.

---

<sup>2</sup> Ver detalles del método RPL en Anexo 1

Los resultados obtenidos del ensayo de RPL son mostrados en las figuras 39 y 40. En principio se observa una gran variabilidad de los datos, este hecho puede deberse a que para obtener resultados más estables son necesarios tiempos de ensayo mucho más largos, del orden de 6 meses a un año. Sin embargo se desprende del ensayo que las velocidades de corrosión son distintas para los diferentes niveles de rugosidad, y que la probeta 2A tiene en general una velocidad de corrosión superior en un orden aproximado de  $40 \mu\text{m PY}$  (micrones por año) a la de la probeta 4B. Este hecho era de esperar, dado que la probeta 2A contiene una menor cantidad de fósforo y por lo tanto su resistencia a la corrosión es menor.

Otro resultado interesante es la alta velocidad de corrección que presentan ambos depósitos, dado que la pérdida de espesor en micrones por año para los casos mas desfavorables es de aproximadamente  $100 \mu\text{m}$  para la probeta 2A y  $50 \mu\text{m}$  para la probeta 4B. Estos valores son demasiado altos teniendo en cuenta que las normas especifican espesores de entre  $60$  y  $75 \mu\text{m}$  para este tipo de aplicaciones. Sin embargo no hay que perder de vista que en el corto período de ensayo las curvas no se han estabilizado, por lo que no es correcto suponer que las velocidades de corrosión mencionadas se mantendrán durante toda la vida de los recubrimientos, por lo que no se puede interpolar estos resultados a plazos en años.

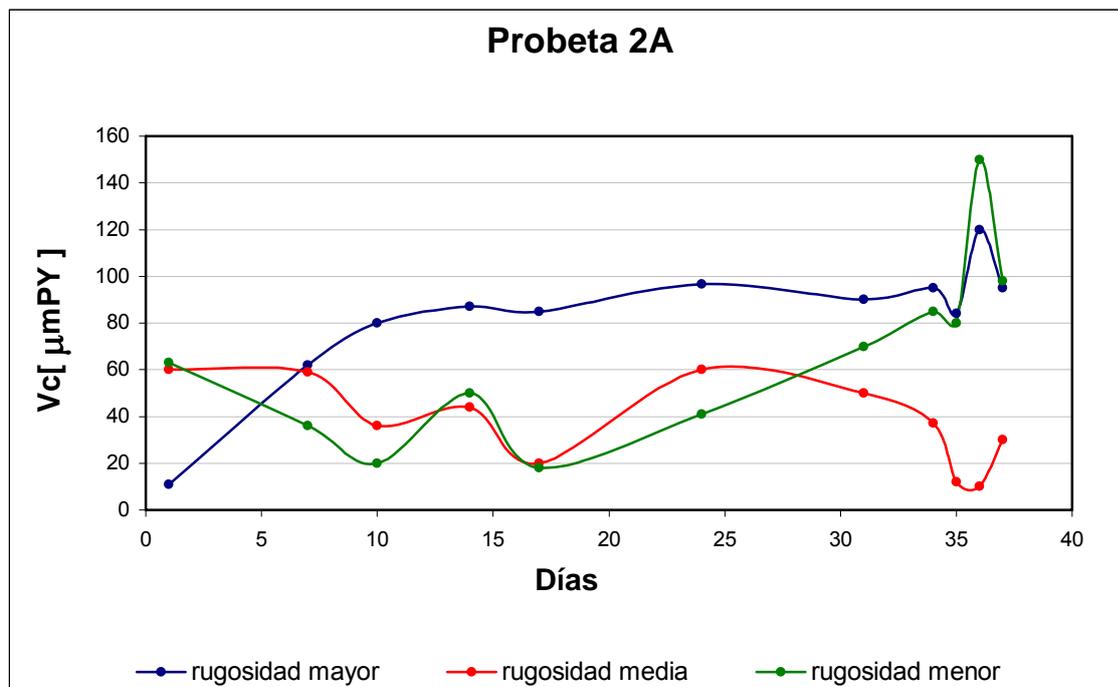


FIGURA 39 – Resultados obtenidos del ensayo RPL en la probeta 2A. El ensayo duró 40 días y el medio corrosivo empleado fue agua de inyección utilizada en el yacimiento el Trapial, a  $60^\circ\text{C}$  y con circulación continua

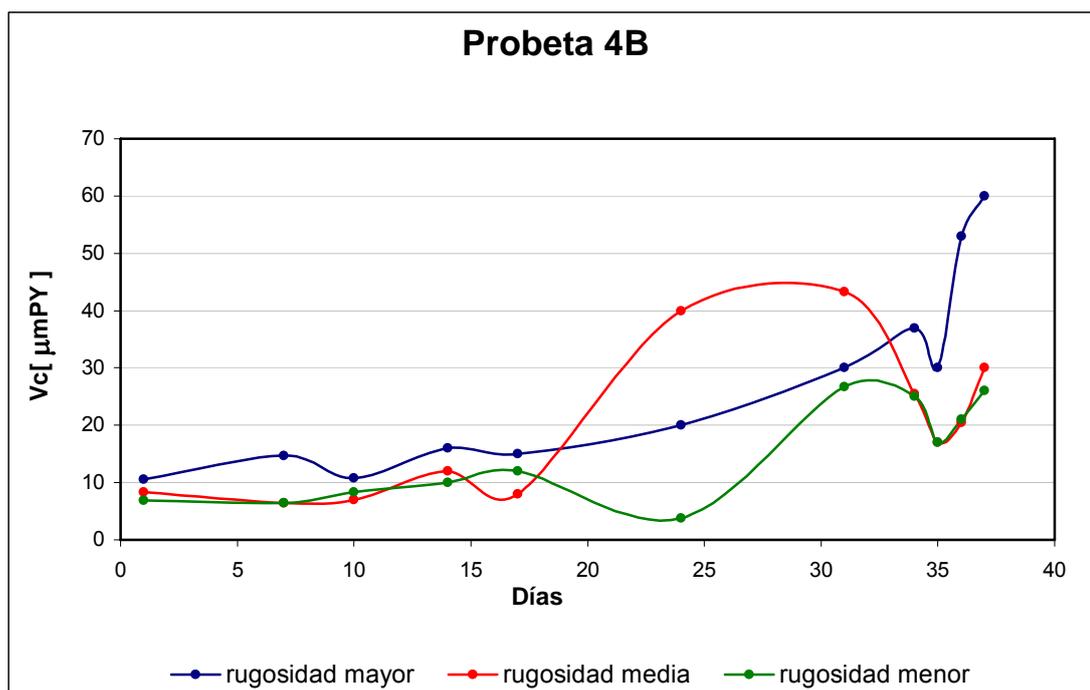


FIGURA 40 – Resultados obtenidos del ensayo RPL en la probeta 4B. El ensayo duró 40 días y el medio corrosivo empleado fue agua de inyección utilizada en el yacimiento el Trapial, a 60°C y con circulación continua

En cuanto a la relación con la rugosidad superficial, la tabla 19 muestra la velocidad de corrosión promedio para cada nivel de rugosidad, donde puede observarse que en general a mayor rugosidad, mayor es la velocidad de corrosión. Aunque esta relación no se cumple para la probeta 2A donde se observa que la zona de rugosidad media posee una velocidad de corrosión mayor que la zona de rugosidad menor, sin embargo se observa de todos modos una tendencia creciente de la velocidad de corrosión con la rugosidad superficial.

Cabe aclarar que el análisis ideal *Vc-Rugosidad* sería con los datos de velocidad de corrosión una vez estabilizadas las curvas del ensayo RPL y no con las velocidades promedio. Para esto es necesario realizar ensayos de RPL mas prolongados. En la figura 41 se muestra gráficamente la tendencia de la tabla 19.

	PROBETA 4B			PROBETA 2A		
Rugosidad [Ra]	9	2,2	0,6	9,35	2,15	0,75
Vc [μmPY]	27,01	19,83	14,83	82,33	38,00	64,64

TABLA 19 – Relación entre nivel de rugosidad de la superficie y velocidad de corrosión promedio obtenida del ensayo de RPL.

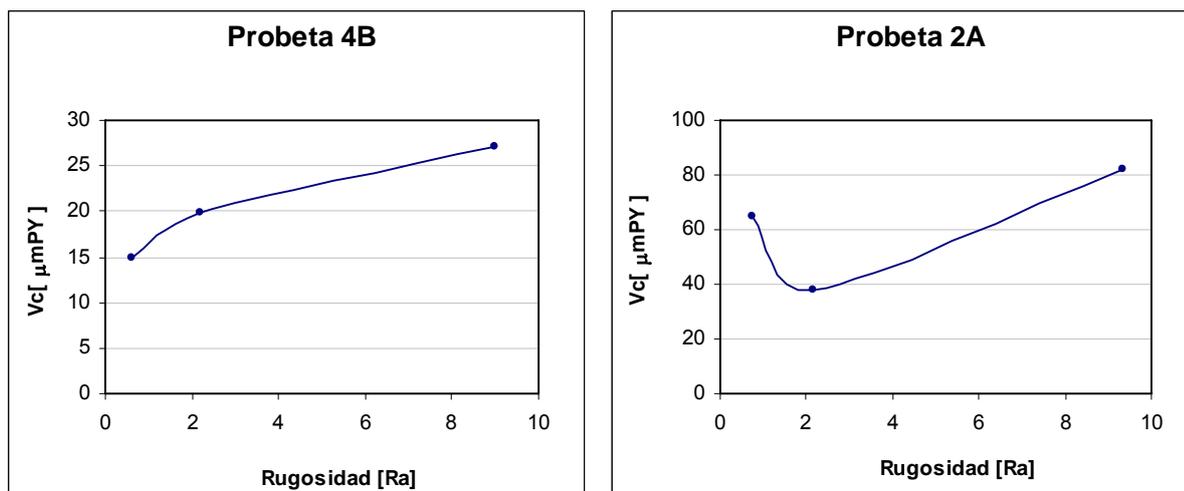


FIGURA 41 – Relación entre nivel de rugosidad de la superficie y velocidad de corrosión promedio obtenida del ensayo de RPL.

### Caracterización de los recubrimientos atacados

Al igual que con las probetas sin atacar, se realizó una caracterización de las probetas 2A y 4B para determinar su estado luego de la exposición al medio corrosivo. Para ello se realizó una primera inspección visual seguida de diversos análisis por microscopía electrónica (SEM).

### Inspección visual

Una vez retiradas las probetas del medio corrosivo, se realizó una primera inspección visual en la que pudo apreciarse un gran cambio en la coloración de los recubrimientos que pasaron de un color metálico brillante a un color metálico opaco con tonalidades rojizas y marrones. Además se observó gran cantidad de depósitos sobre las superficies, especialmente en las zonas más rugosas. En la figura 42 se muestra las probetas 2A y 4B luego del ensayo de RPL y antes de ser cortadas.



FIGURA 42 – Probetas 2A y 4B luego de los ensayos de RPL. Puede observarse claramente el cambio de color de los recubrimientos luego de la exposición al medio corrosivo.

### **Microscopía electrónica - Caracterización de superficies de corrosión**

Se utilizó microscopía electrónica para caracterizar las superficies de corrosión sobre las zonas de diferentes rugosidades de ambas probetas. Se encontraron mayores indicios de corrosión y depósitos sólidos sobre las zonas más rugosas. En la figura 43 se observa una imagen de la zona más rugosa de la probeta 2A con detalles de los depósitos sólidos y posible corrosión. Debe aclararse que no fue posible el análisis químico mediante EDAX de los depósitos sólidos encontrados, por no encontrarse operable el equipo analizador EDS 9900 (*Energy Dispersive Spectrometry*) que brinda esta información.

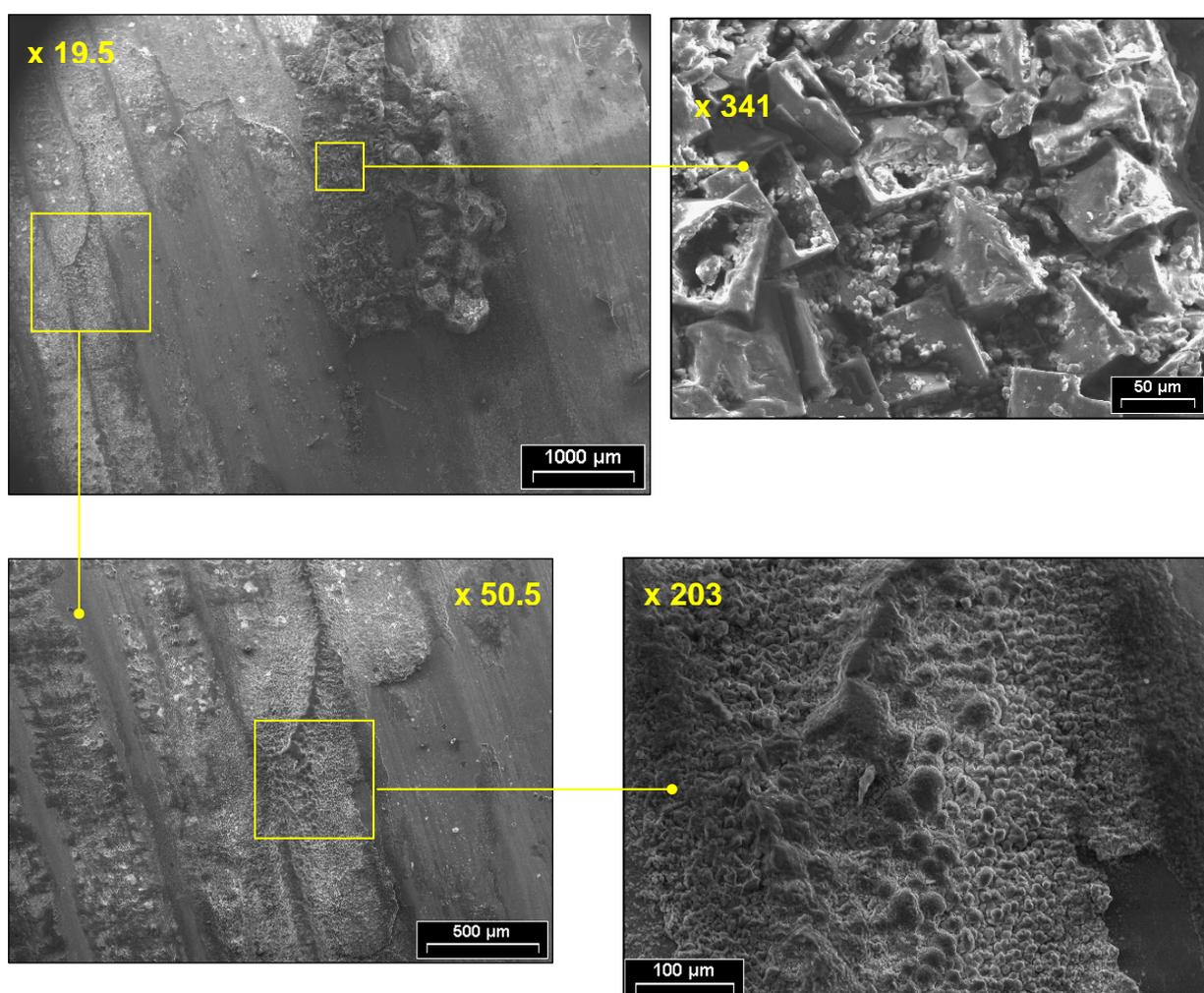


FIGURA 43 – Imagen de la probeta 2A en su zona mas rugosa. En la figura superior derecha se aprecian las líneas de maquinado, un depósito sólido y posible corrosión. La imagen superior izquierda muestra el detalle del depósito sólido, y las inferiores muestran el detalle de la superficie de corrosión

En la figura 44 vemos la corrosión aparente en las zonas de media y baja rugosidad. Puede verse que ésta es apreciablemente menor que en la zona de mayor rugosidad. En la figura 45 se muestra con un gran aumento la morfología de la corrosión en la zona de menor rugosidad.

Como el aumento es de gran magnitud (x1250) se deduce que la cantidad de corrosión no es grande, lo cual era observable a simple vista.

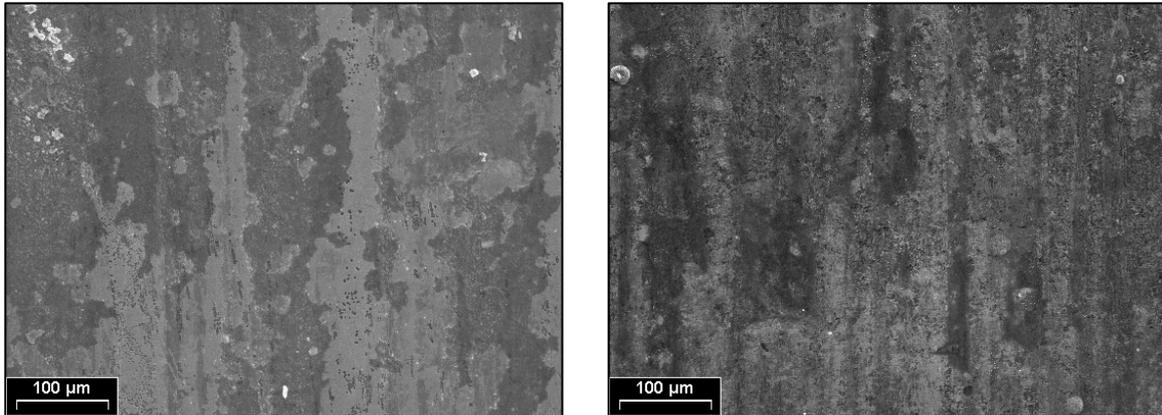


FIGURA 44 – Imagen de la probeta 2A en su zona de rugosidad intermedia x203 (imagen izquierda) y en su zona de menor rugosidad x203 (imagen derecha). Puede apreciarse en general el menor nivel de corrosión que en la zona de mayor rugosidad.

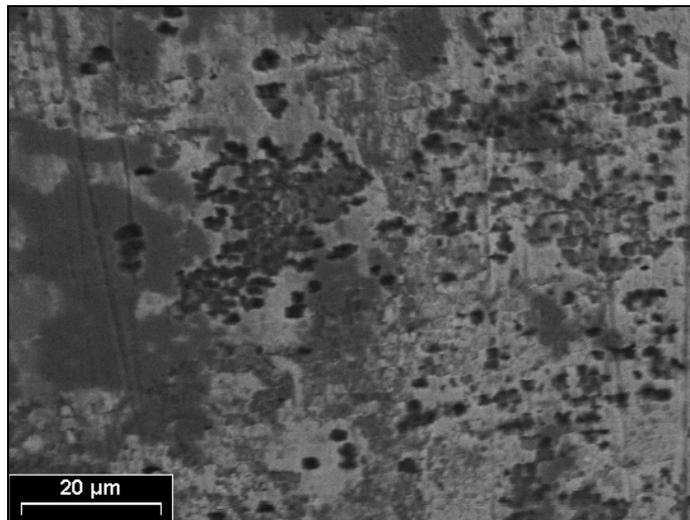


FIGURA 45 – Imagen de la probeta 2A en su zona de menor rugosidad ampliada 1250 veces (x1250).

De igual manera que en la probeta 2A, se hallaron indicios de corrosión y deposiciones sólidas sobre la probeta 4B. En la figura 46 vemos una imagen de la zona de mayor rugosidad, con un acercamiento del depósito sólido. En la figura 47 vemos imágenes de la zona de mediana y baja rugosidad donde, al igual que en la probeta 2A, vemos que los indicios de corrosión y depósitos son menores.

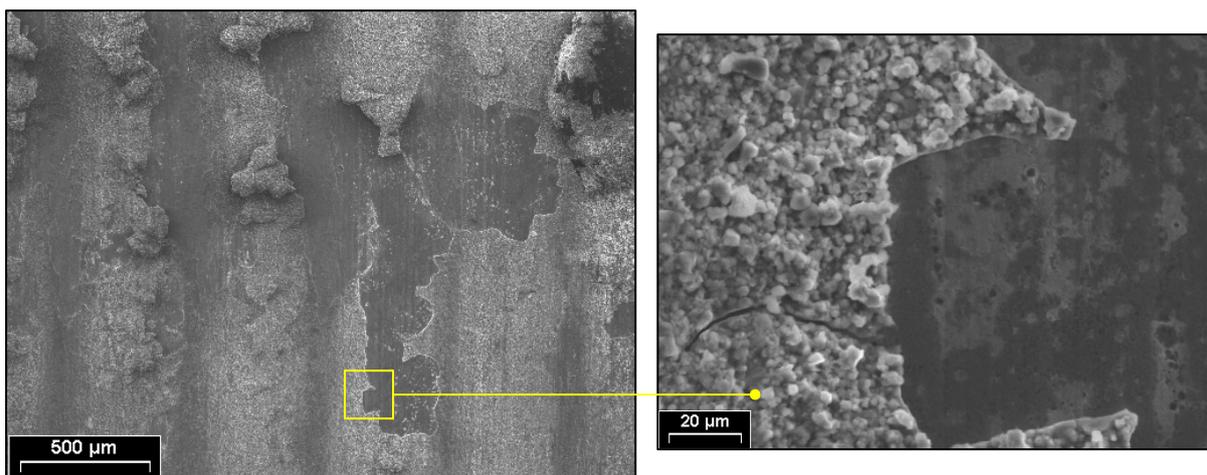


FIGURA 46– Imagen de la probeta 4B en su zona de mayor rugosidad x50.5 donde pueden apreciarse las líneas del maquinado y depósitos sólidos (imagen izquierda). Detalle de depósito sólido x810 (imagen derecha).

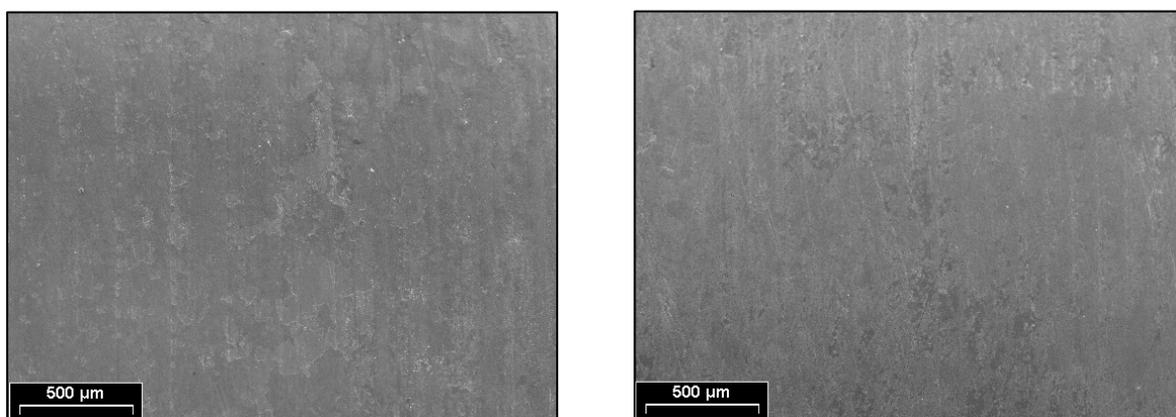


FIGURA 47 – Imagen de la probeta 4B en su zona de rugosidad intermedia x203 (imagen izquierda) y en su zona de menor rugosidad x203 (imagen derecha). Puede apreciarse el menor nivel de corrosión que en la zona de mayor rugosidad.

### **Microscopía electrónica – Medición de espesores**

Se utilizó microscopía de barrido electrónico para obtener imágenes detalladas de los depósitos y especialmente de las interfaces substrato – recubrimiento. Además se realizaron mediciones de espesor en diversos puntos de las muestras para cuantificar la reducción de espesor debida a la exposición al medio corrosivo en las diferentes zonas de rugosidad de cada probeta. Todas las imágenes fueron tomadas en el SEM (*Scanning Electrón Microscope*) del Centro Atómico Bariloche, marca PHILIPS 515. El esquema de corte de las probetas 2A y 4B fue el mismo que en las probetas 1A y 3B, se extrajeron 2 muestras de cada probeta pertenecientes a las zonas de interés que fueron incluidas con presión y temperatura utilizando una resina conductora apta para su uso en SEM. Debe aclararse que esta vez los cortes se realizaron más cuidadosamente con una sensitiva de alta velocidad y disco de fino espesor, para no dañar los recubrimientos. En la figura 48 se da un detalle del lugar donde se extrajeron las muestras.

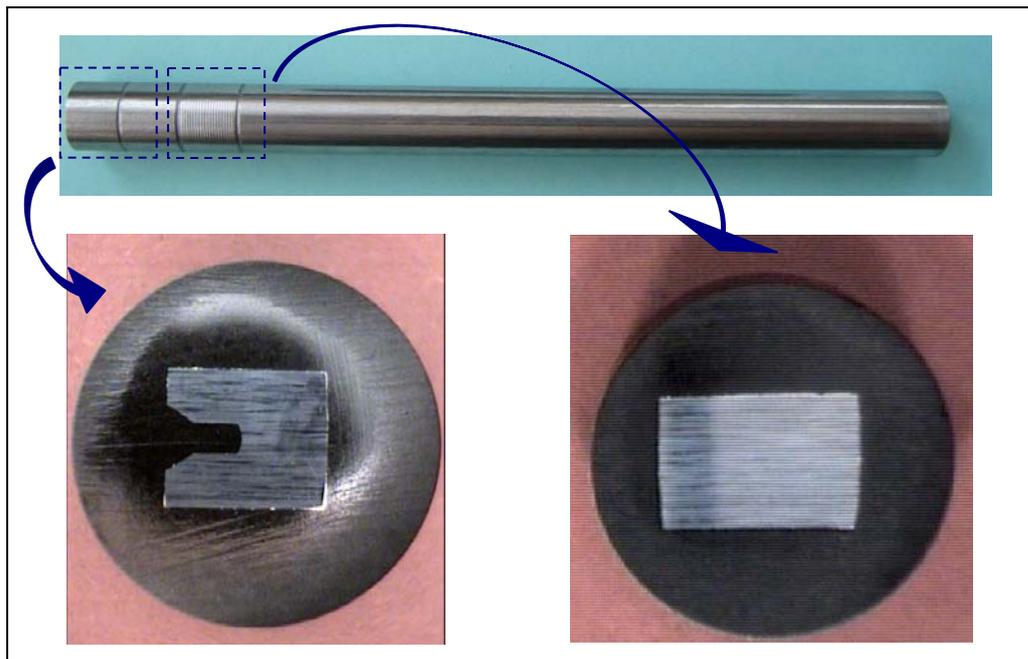
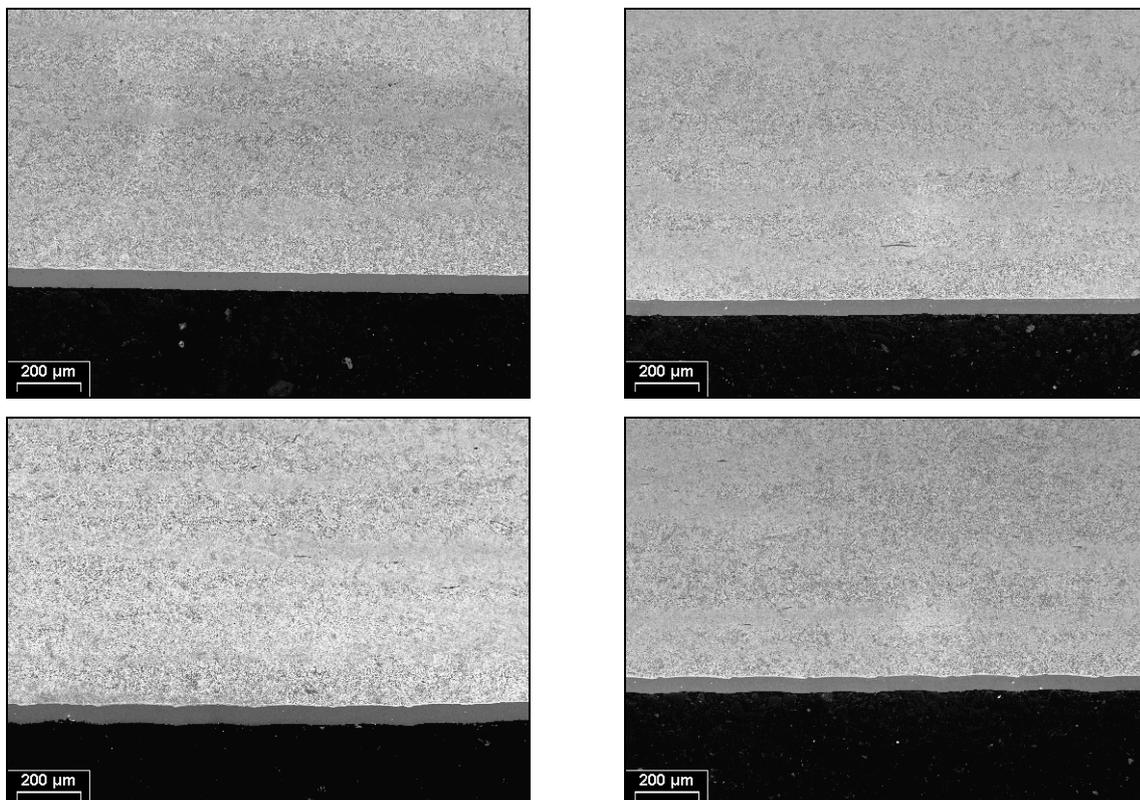


FIGURA 48 – Detalle de la zona de extracción de las muestras incluidas en caliente en resina conductora para su posterior análisis en SEM.

En la figura 49 se muestra un detalle de las diferentes rugosidades de la probeta 2A y 4B, en la que puede apreciarse la similitud entre sus rugosidades.



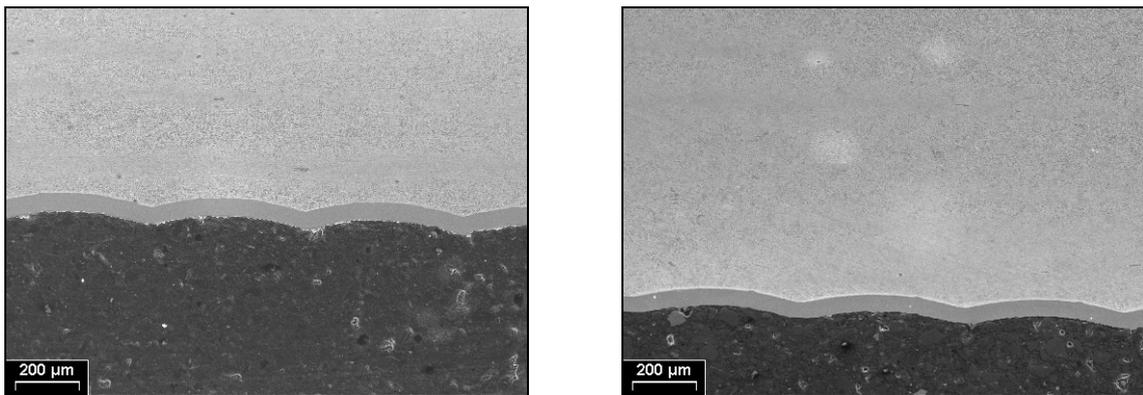
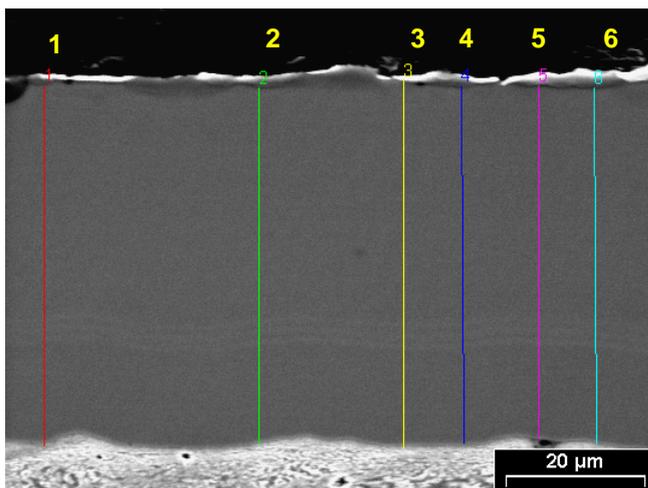


FIGURA 49 – En la columna de la izquierda vemos imágenes de las zonas de rugosidad A, B y C pertenecientes a la probeta 2A y a la derecha las de la probeta 4B. Todas las imágenes tienen un aumento de x75.

Como puede apreciarse en la figura 49, los recubrimientos de ambas probetas son continuos y no presentan fracturas, por lo que se deduce que las fracturas producidas en el niquelado de la probeta 1A se deben como se había supuesto, a no haber utilizado los elementos de corte adecuados para preparar la probeta. En la figura 50 se observa uno de los sitios donde se midió espesor, donde puede verse que sobre el recubrimiento se encuentra un depósito sólido que en algunas de las imágenes tomadas se confunde con el mismo recubrimiento. En la tabla 20 anexa se muestran los valores de espesor correspondientes a la figura 50.



Punto	Espesor
1	54,01
2	54,52
3	53,18
4	54,92
5	53,68
6	53,8
PROM	54.02

TABLA 20 – Espesores medidos con S.E.M. en diversos puntos correspondientes a los identificados en la figura 50.

FIGURA 50 – Microscopía electrónica tomada con un zoom de x1310. Las líneas de colores corresponden a las longitudes medidas.

En la tabla 21 figuran todas las mediciones de espesor realizadas sobre cada probeta, en donde puede apreciarse la uniformidad de ambos depósitos.

PROBETA 4B			PROBETA 2A		
Zona A	Zona B	Zona C	Zona A	Zona B	Zona C
49,01	46,93	46,42	50,96	54,01	52,32
48,67	47,1	46,54	52,36	54,52	53,1
49,01	46,87	46,84	54,45	53,18	53,1
48,67	47,32	46,8	53,05	54,92	52,85
49,01	46,93	46,78	52,36	53,68	52,8
49,36	47,8	46,59	53,41	53,8	52,9
			52,49	54,23	
			52,49	54,52	
			51,79	53,98	
			51,1	54,52	
			52,15	54,9	
			52,15	55,2	
<b>48,96</b>	<b>47,16</b>	<b>46,66</b>	<b>52,40</b>	<b>54,29</b>	<b>52,85</b>

TABLA 21 – Espesores medidos con S.E.M. sobre las probetas 2A y 4B. La tabla indica las mediciones obtenidas sobre las diversas zonas de rugosidad de cada probeta.

Teniendo en cuenta que las probetas 1A y 2A se niquelaron en el mismo baño químico, es de esperar que previo a la exposición al medio corrosivo los espesores de la probeta 2A fuesen iguales a los de la 1A, por lo que es válido un análisis de pérdida de espesor, comparando los espesores de la probeta 1A y 2A. Este mismo análisis cabe para las probetas 3B y 4B. En la tabla 22 se muestran las relaciones mencionadas.

Probetas A			
Zona	A	B	C
Probeta 1A	54,17	55,72	53,90
Probeta 2A	52,40	54,29	52,85
<b>Diferencia</b>	<b>1,77</b>	<b>1,43</b>	<b>1,06</b>

Probetas B			
Zona	A	B	C
Probeta 3B	49,89	47,91	47,21
Probeta 4B	48,96	47,16	46,66
<b>Diferencia</b>	<b>0,94</b>	<b>0,76</b>	<b>0,55</b>

TABLA 21 – Comparación de los espesores medidos con S.E.M. sobre las probetas 1A – 2A y 3B - 4B. La tabla indica las mediciones promedio obtenidas sobre las diversas zonas de rugosidad de cada probeta.

Analizando los resultados de la tabla 21 encontramos dos interesantes resultados. En primer lugar observamos que la reducción de espesor en ambos casos es directamente proporcional a la rugosidad de la superficie, es decir, a mayor rugosidad mayor pérdida de espesor. Este resultado es acorde con los obtenidos del ensayo de RPL que indicaban una mayor velocidad de corrosión al aumentar la rugosidad. En segundo lugar notamos que la pérdida de espesor es

mayor en la probeta 2A que en la probeta 4B. Este resultado es técnicamente correcto si tenemos en cuenta que la probeta 2A posee menor cantidad de fósforo y por lo tanto menor resistencia a la corrosión.

## Conclusiones

De la recopilación y estudio de la información respecto a niquelado químico y de los datos obtenidos por los diversos ensayos, se derivan del presente trabajo de tesis de grado las siguientes conclusiones:

1. La terminación superficial del sustrato tiene influencia en la resistencia a la corrosión del recubrimiento producido por niquelado químico. Mientras mayor es la rugosidad, mayor es la velocidad de corrosión dando como resultado una menor resistencia a la corrosión.
2. Pareciera existir una ligera dependencia entre la rugosidad superficial y el espesor del recubrimiento depositado durante el baño químico. La diferencia es de tan solo un par de micrones y podría relacionarse con el tamaño de la capa límite entre el baño químico y la superficie a niquelar.
3. Una pequeña variación del orden de 2% en peso del contenido de fósforo de los depósitos producidos por niquelado químico tiene una marcada influencia en la resistencia a la corrosión. Tal como recomiendan las normas, para aplicaciones en medios corrosivos severos el contenido de fósforo no debe ser menor al 10% en peso.

## Comentarios y Recomendaciones

Para estudios futuros se sugieren las siguientes recomendaciones:

1. Se pueden obtener datos muy valiosos de la relación rugosidad superficial-velocidad de corrosión del recubrimiento, programando ensayos de RPL de mayor duración (de 4 a 6 meses como mínimo).

2. Para ampliar la investigación debería realizarse ensayos con probetas que posean una mayor variedad de tipos de acabados superficiales. En lo posible deberá intentarse que las rugosidades puedan ser definidas de antemano, y maquinar las probetas respetando esos valores.
3. Para obtener datos más fiables, se recomienda además, trabajar con probetas de mayor superficie. Estas podrían ser planas en lugar de cilíndricas.

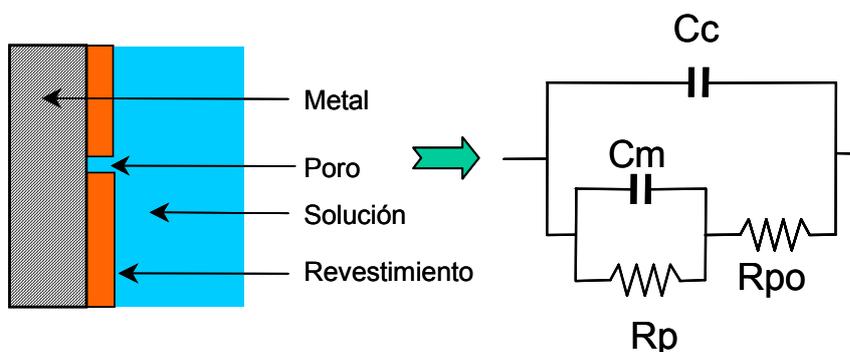
### **Agradecimientos**

Deseo dar un especial agradecimiento a la tutora académica de esta tesis Mónica Zalazar, por todo su tiempo, predisposición y conocimiento, que hicieron posible este trabajo. También debo un especial agradecimiento a mi tutora externa Viviana Saenz por todo su apoyo y por proveerme la posibilidad de realizar una pasantía laboral para interiorizarme acerca del tema. Agradezco también a toda la gente cuyo apoyo fue muy amable y profesional de las empresas que participaron de este proyecto Reumman Servicios, BsAs Steel, al sector de tratamientos superficiales de INVAP S.E, a los sectores de caracterización de materiales y Laboratorio de vidrios y cerámicas del CAB y a Marcela Morales y Walter Morris del Laboratorio de Materiales y Corrosión del sector "Ingeniería y Tecnología" (I&T) de San Antonio-Pride.

Por último, deseo agradecer a mis compañeros de carrera y amigos, por su siempre presente apoyo incondicional.

### Anexo 1- Ensayos de resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización lineal (RPL) es una técnica no destructiva de evaluación de la velocidad de corrosión instantánea de un metal en un determinado medio. En el caso de metales revestidos, los resultados (expresados en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) reflejan la suma de dos resistencias denominadas  $R_p$  y  $R_{po}$ .  $R_p$  representa la resistencia a la polarización del acero en aquellos puntos donde, debido a imperfecciones en el revestimiento, el metal queda expuesto al medio corrosivo.  $R_{po}$  es la resistencia al pasaje de corriente en los poros e imperfecciones del revestimiento (ver figura 1). Por consiguiente cuanto mayor es el valor de RPL, menor será la velocidad de corrosión del metal.



**Figura 1.** Analogía eléctrica de la interfase metal revestido – solución, donde se indican las resistencias  $R_p$  (resistencia a la polarización) y  $R_{po}$  (resistencia del poro).

El circuito equivalente (figura 1) es empleado para modelar el comportamiento electroquímico de metales revestidos (Mansfeld, 1993; Deflorian, 1999). Dicho circuito está compuesto por un capacitor  $C_c$  y una resistencia  $R_{po}$  asociados al revestimiento conectados a un capacitor  $C_m$  y una resistencia  $R_p$  asociados a la interfase electrificada del metal en contacto con el medio corrosivo.  $R_{po}$  representa la resistencia existente en los poros (imperfecciones) del revestimiento y  $C_c$  un capacitor ideal cuyo valor es:

$$C_c = \frac{\varepsilon \times \varepsilon_0 \times A_c}{d}$$

Donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del recubrimiento y  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ , la constante dieléctrica del aire.  $A_c$  es el área expuesta del recubrimiento y  $d$  su espesor. En consecuencia, a partir de la determinación de  $C_c$  puede obtenerse el valor de la constante dieléctrica del revestimiento en las condiciones de servicio.

La densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) del metal puede ser determinada a partir de la resistencia a la polarización del metal ( $R_p$ ) empleando la ecuación de Stearn-Geary (1957) definida como:

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = B \cdot \frac{1}{R_p}$$

donde  $\beta_a$  y  $\beta_c$  son las pendientes anódica y catódica de Tafel. Para acero en estado activo de corrosión las pendientes de Tafel son aproximadamente iguales a 0,12 V, con lo cual la constante  $B$  vale 0,026 V. De acuerdo a la ley de Faraday, la densidad de corriente de corrosión ( $i_{corr}$ ) es directamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal ( $VC$ ) según se indica a continuación:

$$VC \left( \frac{\mu\text{m}}{\text{año}} \right) = K \times \frac{a_w(g)}{n \times F \times \delta \left( \frac{g}{\text{cm}^3} \right)} \times i_{corr} \left( \frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2} \right) = 11,6 \cdot i_{corr}$$

En donde  $K$  es una constante de conversión de unidades ( $K \approx 315733$ ),  $F$  es la constante de Faraday ( $F \approx 96500 \text{ C} \times (\text{mol e})^{-1}$ ),  $n$  el número de moles de electrones transferidos,  $a_w$  el peso atómico y  $\delta$  la densidad del metal. La expresión anterior asume que el proceso de corrosión ocurre en forma uniforme en toda la superficie del metal.

## Bibliografía

- *Metal Handbook Vol.5 Superficial Treatments.*
- *NACE International Publication 6A287- Electroless Nickel Coatings.*
- *NACE Standard MR0176-2000. Standard Material Requirements. Metallic Materials for Sucker-Rod Pumps for Corrosive Oilfield Environments.*
- *ASTM B733-84 Standard Specification for Autocatalytic Nickel Phosphorous Coatings on Metals.*
- *ASTM B656-86 Standar Guide for Autocatalytic Nickel Phosphorous Deposition on Metals for Engineering Use.*
- *PF Online, Plating Zone - Electroless Nickel Deposit Properties, Specifications and Applications (www.pfonline.com)*
- *Crystallization and phase transformation behavior of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating - Z. Guo, K.G. Keong, W. Sha.*
- *Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits - H. Ashassi-Sorkhabi, S.H. Rafizadeh.*
- *Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing - K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov.*
- *Investigation of the substrate activation mechanism and electroless Ni–P coating ductility and adhesion – T.N. Khoperia.*
- *Cuaderno interno de la facultad de ingeniería N°08/04 “Niquelado Químico”. - I. Korin, Ing. M. Zalazar*