

Influencia del Tratamiento Térmico en las Propiedades Mecánicas en Tuberías de Extracción
Petrolera, Recubiertas con Boro y Níquel Fosforado

Cristian Camilo Acuña Camacho y Brian Daniel Alarcón González

Proyecto de Grado para Optar el Título de Ingeniero Mecánico

Director

Alberto David Pertuz Comas

Doctor en Ingeniería

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físico-mecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2020

Tabla de Contenido

Introducción.....	9
1.Objetivos.....	12
1.1 Objetivo general.....	12
1.2 Objetivos específicos.....	12
2.Marco de referencia.....	12
2.1 Marco de antecedentes.....	12
2.2 Marco teórico.....	13
2.2.1 Tratamientos superficiales.....	13
2.2.2 Tratamiento térmico en el recubrimiento.....	14
2.2.3 Electroless nickel.....	15
3. Metodología.....	21
3.1 Preparación de muestras.....	23
3.2 Ensayo de micro-dureza.....	23
3.3 Ensayo de microscopia electrónica de barrido.....	24
3.4 Calculo de la tenacidad.....	25
3.5 Ensayo de adhesión.....	27
4. Análisis de Resultados.....	28
4.1 Dureza del Recubrimiento.....	28
4.1.1 Dureza del sustrato.....	28
4.1.2 Dureza compuesta.....	29

4.1.3 Dureza del recubrimiento.....	31
4.2 Tenacidad del Recubrimiento	33
4.3 Adherencia del ENP	37
4.4 Comportamiento morfológico del ENP	39
5. Conclusiones	40
Referencias Bibliográficas.....	42
Apéndices	46

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Cumplimiento de Objetivos.</i>	11
Tabla 2. <i>Tratamientos térmicos aplicados a las muestras.</i>	22
Tabla 3. <i>Dureza del sustrato aplicando diferentes cargas.</i>	28
Tabla 4. <i>Dureza compuesta aplicando diferentes cargas.</i>	29
Tabla 5. <i>Dureza del Recubrimiento a diferentes cargas.</i>	32
Tabla 6. <i>Parámetros de curva carga-descarga.</i>	34
Tabla 7. <i>Parámetros de profundidad.</i>	34
Tabla 8. <i>Porcentajes de error.</i>	35
Tabla 9. <i>Rigidez y altura de contacto a 220°C.</i>	35
Tabla 10. <i>Rigidez y altura de contacto a 400°C.</i>	36
Tabla 11. <i>Tenacidad momentánea.</i>	37

Lista de Figuras

<i>Figura 1.</i> Dureza Vs. Tratamiento térmico	14
<i>Figura 2.</i> Efecto del contenido de fosforo en la micro-dureza.....	16
<i>Figura 3.</i> Curva de carga y descarga.	20
<i>Figura 4.</i> Curva de carga y descarga con sus parámetros.....	21
<i>Figura 5.</i> Dureza del sustrato [Hs]	29
<i>Figura 6.</i> Geometría de las huellas.	30
<i>Figura 7.</i> Relación dureza compuesta Vs. Carga.	31
<i>Figura 8.</i> Variación de la dureza del recubrimiento en función de la diagonal y el espesor d/t.	33
<i>Figura 9.</i> Curva de carga y descarga	34
<i>Figura 10.</i> Curva de carga y descarga de la Muestra 3.....	36
<i>Figura 11.</i> Ensayo de adherencia.....	38
<i>Figura 12.</i> Datos sensor Acústico.....	38
<i>Figura 13.</i> Microscopia electrónica de Barrido.....	39
<i>Figura 14.</i> Difracción de rayos.....	40

Lista de Apéndices

Apéndice A. Curvas de carga y descarga de las muestras.

Resumen

TITULO: INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN TUBERÍAS DE EXTRACCIÓN PETROLERA, RECUBIERTA CON BORO Y NÍQUEL FOSFORADO*

AUTORES: ACUÑA CAMACHO, Cristian Camilo
ALARCÓN GONZÁLEZ, Brian Daniel**

PALABRAS Tratamiento térmico, Propiedades mecánicas, Recubrimiento con Boro y

CLAVE: Níquel fosforado, Coiled Tubing, Dureza, Tenacidad, Adhesión

DESCRIPCIÓN:

La corrosión, el desgaste y la interacción con medio agresivos del ambiente, son factores de principal influencia sobre la vida útil de tuberías hechas en acero cuyo uso se dirige al transporte de fluidos para la industria, los cuales necesitan ser contrarrestados con el fin de alargar la duración de su utilidad mediante procesos que permitan transformar la estructura del recubrimiento de amorfa a cristalina. Las Coiled Tubing son objeto de investigación para procesos de mejora, pues son tuberías destacables gracias a su funcionalidad en la perforación de pozos de forma horizontal o con desviación, siendo así objetivo para la implementación de recubrimientos cerámicos y/o tratamientos térmicos que provean recubrimientos cuyas propiedades físicas y mecánicas ayuden a restablecer los atributos sobre estas. Mediante el aumento de temperatura a poco tiempo de exposición o manteniendo una durante prolongado tiempo se presenta el cambio de estructura amorfa a cristalina, la cual es respuesta a la aplicación de tratamientos térmicos; la estructura cristalina proporciona mejoras en sus propiedades mecánicas, permitiendo brindar un mayor campo de aplicación en la industria. Este proyecto tiene como finalidad la caracterización mecánica del recubrimiento Electroless Níquel sobre una Coiled Tubing con un tratamiento térmico de 200°C a diferentes horas de exposición. Para la caracterización mecánica del recubrimiento se realizaron ensayos de dureza, adhesión y una microscopia electrónica de barrido, en los cuales se determinó que la muestra con mayor tiempo de exposición al tratamiento térmico difiere respecto a las demás en sus propiedades mecánicas, mostrando valores superiores en los ensayos.

*Proyecto de grado. Modalidad trabajo de investigación.

**Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas, Escuela de Ingeniería Mecánica. Director: PhD. Alberto David Pertuz Comas.

Abstract

TITLE: INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES IN PETROLEUM EXTRACTION PIPES, COATED WITH BORON AND PHOSPHORUS NICKEL*

AUTHORS: ACUÑA CAMACHO, Cristián Camilo
ALARCÓN GONZÁLEZ, Brian Daniel**

KEY-WORDS: Heat treatment, Mechanical properties, Coating with Boron and phosphorous nickel, Hardness, Tenacity, Accession.

DESCRIPTION:

Corrosion, wear and interaction with aggressive environment, are factors of main influence on the useful life of pipes made of steel whose use is directed to the transport of fluids for industry, which need to be counteracted in order to lengthen the duration of its usefulness through processes that allow transforming the structure of the amorphous coating to crystalline. Coiled Tubing are subject to investigation for improvement processes, as they are remarkable pipes thanks to their functionality in drilling wells horizontally or with deviation, thus being objective for the implementation of ceramic coatings and / or heat treatments that provide coatings whose physical and mechanical properties help restore the attributes on them. By increasing the temperature at a short time of exposure or maintaining one for a long time, the change of amorphous to crystalline structure is presented, which is a response to the application of thermal treatments; The crystalline structure provides improvements in its mechanical properties, allowing to provide a greater field of application in the industry. This project aims at the mechanical characterization of the Electroless Nickel coating on a Coiled Tubing with a heat treatment of 200 ° C at different exposure hours. For the mechanical characterization of the coating, hardness, adhesion and scanning electron microscopy tests were performed, in which it was determined that the sample with the longest time of exposure to the heat treatment differs from the others in its mechanical properties, showing higher values in the essays.

*Bachelor thesis

**Faculty of Physicalmechanical Engineering. Mechanical Engineering School. Director: PhD. Alberto Pertuz Comas.

Introducción

Teniendo en cuenta el avance que ha tenido a lo largo del tiempo la industria petrolera, en el área de perforación, extracción, reparación y reacondicionamiento de pozo, se implementan las COILED TUBING, las cuales se destacan por las propiedades de su material ya que se pueden presentar en acero inoxidable, cobre, bronce, acero y aleaciones especiales; y dadas sus características de rigidez y flexibilidad, permiten su empleo en los pozos cuya perforación tiende a ser horizontal o con desviación. (Intervention and Coiled Tubing Association [ICOTA], s.f).

Con base en las condiciones de trabajo como la corrosión, el desgaste pesado e interacción con medios agresivos, a las que son sometidas las tuberías durante las perforaciones, este material ha sido objeto de investigación para su mejora, enfocándose en la búsqueda de la aleación adecuada para su eficiencia en el campo asignado, para esto se han usado recubrimientos cerámicos y adicionalmente se han efectuado tratamientos térmicos, evaluando los efectos que estos producen en las estructuras de la materia.

Durante el proceso de fabricación de las COILED TUBING, se usa un sustrato base y luego se le realiza una difusión química de boro, teniendo como resultado dos fases cristalinas en la sección transversal del tubo. Este proceso resulta ser beneficioso en la dureza del material, pero en el momento de estar en el ambiente de trabajo donde hay temperaturas y presiones elevadas se producen micro grietas en la superficie, las cuales son generadas por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre las fases de boro y el sustrato metálico. El deterioro de las tuberías se acelera con la aparición de las micro grietas ya que estas permiten una interacción química entre los fluidos en contacto con la tubería y el sustrato, dando paso a la corrosión y así disminuyendo la resistencia a los esfuerzos que está sometido la tubería, lo que provoca una vida útil menor y por lo tanto mayores costos de mantenimiento.

Durante el proceso de mejora de extracción de petróleo se pretende obtener mayores beneficios a menor costo; lo cual conduce a la búsqueda de un mejor desempeño, precisando en aminorar las fallas y el desgaste a largo plazo, donde la “**Coiled Tubing**” realiza un trabajo de gran relevancia y cualquier mejora redonda en la optimización del proceso.

La técnica electroless nickel phosphorous – ENP, es aplicada sobre un sustrato con el fin de brindar protección ante la corrosión y desgaste, además de proveer auto lubricación al material y aumentar la dureza en la superficie. También tiene la capacidad de copiar perfectamente cualquier superficie, sin importar lo irregular que sea. El procedimiento para aplicación de estos recubrimientos se lleva a cabo mediante la técnica de deposición química no electrolítica la cual consiste en una reacción química de óxido reducción auto catalítica. Las concentraciones de fosforo que están presentes en el recubrimiento se pueden clasificar como baja (1-5%), media (6-9%) y alta (>10%), tendiendo a aumentar la dureza en la medida en que el contenido de fosforo disminuye, para el caso de recubrimientos sin tratamiento térmico.

Durante la extracción de petróleo las tuberías se ven sometidas a condiciones de trabajo hostiles, lo cual hace que la vida útil del Coiled Tubing disminuya. Sabiendo que las características mecánicas de un material dependen tanto de su composición química como de la estructura cristalina que tenga, el proceso térmico se encarga de modificar y brindar nuevas propiedades a este material, mediante un proceso de calentamiento y enfriamiento; Para mitigar el daño, se plantea aplicar un recubrimiento ENP para recubrir micro grietas previamente ocasionadas en la fase boronizada, y al efectuar tratamientos térmicos de recocido se espera que el ENP penetre o se difunda en las micro grietas y así evitar la interacción entre el ambiente de trabajo y el sustrato metálico; el tratamiento térmico también se realiza con el fin de que la estructura cristalina del recubrimiento presente mejor comportamiento ante las condiciones de trabajo. Para evidenciar los cambios obtenidos con los tratamientos térmicos es necesario realizar una caracterización adecuada del recubrimiento, lo que implica divagar entre varios

métodos y encontrar el apropiado.

Los recubrimientos presentan dificultad a la hora de ser caracterizados al poseer espesores muy pequeños (entre 15 y 90 μm), esto ha impulsado que investigadores busquen nuevas formas de llevar a cabo los ensayos de dureza y brindar resultados más acertados para un estudio del material más confiable. Bajo estas circunstancias este proyecto se enfoca en formular un método de caracterización el cual permita el estudio del efecto del tratamiento sobre el recubrimiento y la interacción de este con el sustrato.

Objetivos Específicos	Cumplimiento
Determinar la dureza del recubrimiento ENP mediante ensayos de microindentación de tipo vickers bajo la norma ASTM B733 – 15.	Numeral 4.1
Establecer la tenacidad del recubrimiento bajo los parámetros de la curva de carga y descarga mediante el modelado de Oliver y Pharr.	Numeral 4.2
Determinar la adherencia del ENP al sustrato borurado bajo la norma ASTM B571.	Numeral 4.3
Estudiar el comportamiento morfológico del recubrimiento ENP, mediante una microscopia electrónica de barrido (SEM).	Numeral 4.4

Tabla 1.
Cumplimiento de Objetivos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Estudiar la influencia del tratamiento térmico en las propiedades mecánicas de tuberías petroleras endurecidas con boronizado sólido y posteriormente recubiertas con la técnica electroless nickel phosphorous – ENP.

1.2 Objetivos específicos

Determinar la dureza del recubrimiento ENP mediante ensayos de microindentación de tipo vickers bajo la norma ASTM B733 – 15.

Establecer la tenacidad del recubrimiento bajo los parámetros de la curva de carga y descarga mediante el modelado de Oliver y Pharr.

Determinar la adherencia del ENP al sustrato borurado bajo la norma ASTM B571.

Estudiar el comportamiento morfológico del recubrimiento ENP, mediante una microscopia electrónica de barrido (SEM).

2. Marco de referencia

2.1 Marco de antecedentes

El proyecto de grado “Caracterización mecánica de un recubrimiento anti-desgaste para uso en tuberías Tubing”, estudia las propiedades mecánicas adquiridas en un material de sustrato de acero endurecido con boro y con una fina película de níquel. Demostrando la mejora de la dureza, se reconocieron las cargas críticas a las que falla el recubrimiento. Este proyecto sirve de base para la comparación de un antes y después de aplicar los tratamientos térmicos para observar la posible mejora en las propiedades del material.

En el artículo titulado “Effect of heat treatment on the tribological properties of Nickel-

Boron electroless coating“ corroboran que al aplicar un tratamiento térmico adecuado, la dureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos de Ni-B se pueden mejorar significativamente .En este caso el tratamiento se realizó a una temperatura de 450°C durante 1 hora, lo cual en el análisis metalográfico se obtuvo como resultados una cristalización en la estructura contribuyendo en una mejora en las propiedades tribológicas del material (Castaño, Gómez, Echeverría-Echeverría, Arias, & Correa, 201).

En el artículo de (Biswas, Das and Sahoo, 2017) se evaluó el efecto de variar la temperatura (200°C-800°C) del tratamiento térmico junto con la duración de un recubrimiento de Níquel en sustrato de acero, sobre el desempeño tribológico del recubrimiento. Por otro lado, se realizó un análisis metalográfico para estudiar la morfología, la estructura de fases y la composición de los recubrimientos, concluyendo que la temperatura del tratamiento térmico como la duración tiene un gran impacto en la microestructura del recubrimiento.

(Ashassi-Sorkhabi & Rafizadeh, 2004) en su artículo, realizaron procesos térmicos a 400°C a unas muestras recubiertas de Ni-P con diferentes concentraciones de P, el resultado arrojado evidencia un aumento en la dureza en la superficie, proporcional al aumento de fosforo en las muestras debido a la mayor cantidad de compuesto Ni₃ P presente.

2.2 Marco teórico

2.2.1 Tratamientos superficiales. Las tuberías petroleras están sometidas a altas presiones y elevadas temperaturas, por lo tanto, exigen valores de dureza y tenacidad altos en su superficie además de propiedades anticorrosión. Por esta razón es necesario agregar procesos al acero que le ayuden a mejorar estas propiedades. Existen diferentes formas de modificar estas propiedades, bien sea modificando la microestructura, modificando la composición del material solo en la superficie y agregando revestimientos.

Esta técnica se encarga de modificar la composición de la superficie del material en su

mayoría de veces ferroso.

2.2.2 Tratamiento térmico en el recubrimiento. Los tratamientos térmicos, tienen como finalidad la mejora de las propiedades mecánicas. La búsqueda de una estructura cristalina adecuada para los recubrimientos de ENP, en la cual, la presencia de Ni₃P es la más favorable luego del tratamiento térmico, debido a que asegura en el recubrimiento un aumento de dureza notorio, debido a la recristalización y aumento de grano.

La norma ASTM B-733, en su apéndice X3, evidencia tratamientos térmicos a diferentes temperaturas por una hora de aplicación *Figura 1*, en este podemos observar cómo actúa la dureza del recubrimiento según su contenido de fosforo presente; se detecta que hay un punto en común y el cual es óptimo a una temperatura de 400°C, en él, se identifica que sin importar la concentración de fosforo, todos los recubrimientos obtienen una dureza que está entre los 920 y 970 Knoop Hardness 100g.

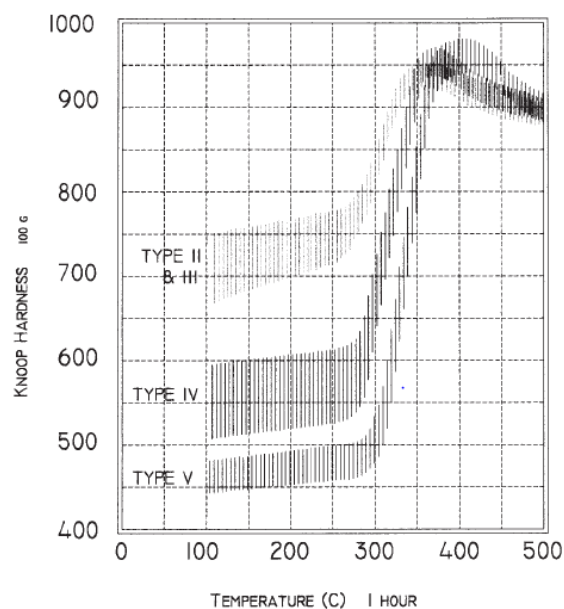


Figura 1. Dureza Vs. Tratamiento térmico. Adaptado de ASTM Designation: 733-97 “Standart Specification for Autocatalytic (Electroless) Nickel-Phosphorus Coating on Metal”, Pagina 10.

2.2.3 Electroless nickel. El Electroless Nickel, niquelado electrolítico, consiste en sumergir un material, sólido o sustrato, en un baño de solución de recubrimiento la cual está basada en una aleación de níquel por reducción química autocatalítica. Mediante reacción química, el agente reductor actúa permitiendo la transformación de los iones de níquel en níquel metálico gracias al contenido de fósforo en la reacción, pues de este depende la resistencia a la corrosión que se obtendrá como resultado del proceso; sin embargo, al momento de aumentar el contenido de fósforo se tendrá en consecuencia notable disminución de dureza para el sustrato. Normalmente, el depósito de níquel fosforado contiene entre 2% y 14% en contenido de fósforo. (Hajdu & Glenn O, 1990)

El proceso de reducción actuante nos permite obtener valores entre $25-75 \mu m$ (micrómetro) en presencia de hidrofosfito de sodio como agente reductor; si se presenta mayor contenido de fósforo puede superar un grosor de $75 \mu m$ (micrómetro). (Taheri, Oguocha, & Yannacopoulos, 2001)

2.2.3.1 Beneficios del electroless nickel. En la extracción petrolera es necesario encontrar piezas con propiedades óptimas para el funcionamiento de la misma; así, entre los diversos beneficios que se presentan a consecuencia del uso de este proceso (ENP), se resalta la ventaja de obtener piezas con alto grado de dureza, poca corrosión y desgaste. En relación a esto se conoce el beneficio que presenta el proceso sobre las propiedades físicas, químicas y mecánicas de la pieza permitiendo así mejorar su tiempo de vida útil. (Gomes, González Estrada, & Pertuz-Comas, 2019)

2.2.3.1.1 Dureza. Es una de las principales propiedades de todo material utilizado en la industria pues es la capacidad de cada uno para oponerse a posibles alteraciones físicas que se presentan gracias a múltiples factores externos; para el proceso de niquelado electrolítico, la dureza depende de la concentración de fósforo presente en el depósito.

Todo sustrato sumergido en este proceso obtiene una mayor dureza en comparación a la que presenta originalmente, alrededor de (500 – 720) Dureza Knoop (*HK*); sin embargo, la dureza es mayor cuando el contenido del fosforo es menor en el depósito *Figura 2*. (Parkinson, 2001)

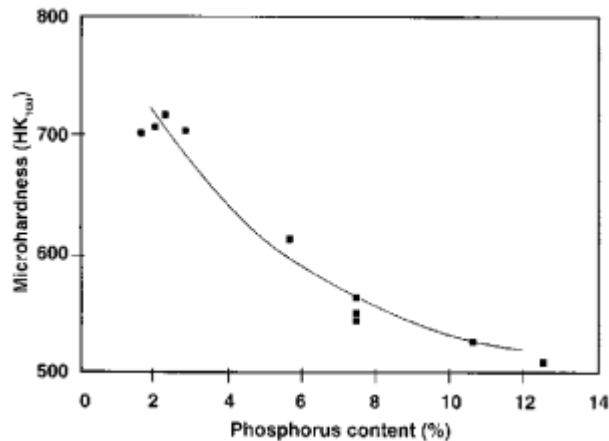


Figura 2. Efecto del contenido de fosforo en la micro-dureza. Adaptado de Ron Parkinson. .Properties and applications of electroless nickel. Nickel Development Institute. Recuperado de: https://www.nickelinstitute.org/media/1769/propertiesandapplicationsofelectrolessnickel_10081_.pdf

La temperatura también juega un papel importante en relación con la dureza ya que presentan relación indirectamente proporcional: a menor temperatura, mayor dureza; pero con tiempos de duración más extensos. Esta relación se presenta debido a la recristalización y crecimiento de grano. Para el proceso en cuestión, la temperatura optima oscila entre los 400°C, donde no tiene relevancia la concentración de fosforo en el depósito, pues en ese punto la dureza es la misma para todo recubrimiento. (Sade, T. Branco, Xavier Nunes, & G. de Neiva, 2006)

2.2.3.1.2 Corrosión. Agentes ambientales como el agua salada, dióxido de carbono, oxígeno, y sulfuro de hidrogeno, son algunas de las principales amenazas frente a la corrosión de los materiales, pues se encuentran presentes en cualquier lugar; la técnica deposición química no electrolítica (Brenner & Riddell, 1946), permite una mezcla de níquel y fósforo,

siendo este último de gran importancia para atacar la corrosión de los metales en la superficie. Mediante ensayos se han establecido relaciones que exponen la influencia del aumento de porcentaje en la concentración del elemento (P) sobre la resistencia a la corrosión: mayor renuencia a corroerse como consecuencia a concentraciones medias (7.9%) comparativamente con concentraciones bajas (2.8%). (Corredor Acuña & Echeverría Echeverría, 2007)

Con base en la definición de los términos, se conoce la relación existente entre uniformidad y porosidad: entre más “poros” presente una superficie menor será su uniformidad; por ende, se entiende la relevancia que tienen estos dos términos corrosivamente hablando. El tamaño de la capa de recubrimiento depende del contenido presente de fósforo y el tratamiento térmico, los cuales están presentes en los baños sobre los que se someterá el material, quienes pueden ser de tipo alcalino o ácidos. La caracterización de los baños permite establecer las aplicaciones sobre las cuales se tratarán a razón de la temperatura utilizable: con relación inversamente proporcional entre uniformidad y porosidad para el recubrimiento: gracias al aumento presente en el grosor de la capa, se disminuye la cantidad de poros presentes en el mismo pues dichas aleaciones permiten el recubrimiento completo del sustrato, evitando así el inicio de corrosión, en su mayoría presente por uniones entre lados continuos; de igual forma, generan superficies vidriosas y pasivas que proporcionan protección adicional a los agentes corrosivos presentes.

“Para obtener una porosidad mínima en recubrimientos sobre sustratos e lisos, se necesita un grosor de $25 \mu m$ (micrómetros), mientras que para sustratos rugosos o arenosos se ha sugerido un grosor entre $50 - 75 \mu m$ (micrómetros)” (Parkinson, p.10). Dichos valores son tomados por medio de estudios de porosidad, pero no son estrictamente los necesarios para la obtención de resultados óptimos sobre el material, pues, como se nombró antes, el valor necesario en el grosor del recubrimiento depende directamente de las condiciones ambientales donde se encuentre el material.

2.2.3.1.3 Desgaste. Las pérdidas de material en las superficies del sustrato se denominan desgastes, los cual se presentan a consecuencia de acciones mecánicas sobre las mismas. El desgaste puede ser notorio gracias a la acción de abrasión y/o erosión, las cuales atentan contra el material en cuestión, afectando de manera directa la durabilidad y la respuesta optima como instrumento útil del mismo. Al igual que la corrosión, el desgaste se combate de acuerdo a las condiciones que estén originando la falencia; por lo tanto, un mejor recubrimiento, con aumento de grosor y mayor dureza, es la manera más eficaz para tratarlo en condiciones generales.

2.2.3.1.4 Espesor y uniformidad. Uno de los beneficios más notorios y relevantes en el proceso de niquelado electrolítico es la suficiencia para obtener recubrimientos de espesor uniformes que permitan mayor protección al sustrato; la obtención de un recubrimiento uniforme no es precisamente simple ya que depende de las cavidades y complejidad en cuanto a la forma de la pieza sometida al baño. Así para mejorar la distribución del recubrimiento se debe elegir correctamente el electrolito, los ánodos auxiliares y escudos, y optimizar el diseño del bastidor (Parkinson). “Como el niquelado electrolítico es un proceso químico sin flujo de corriente involucrado, la tasa de deposición de níquel en todas las áreas debe ser igual siempre que se mantengan las condiciones uniformes de la solución. La temperatura, el pH, la agitación, y la composición de la solución son los parámetros que controlan las tasas de deposición y la uniformidad del grosor se obtendrá a menos que se permita variar a través de la superficie de la pieza” (Parkinson, p.6).

2.2.4 Ensayo de dureza. La dureza se puede definir como la resistencia de una superficie a deformada plásticamente. Puede ser calculada por medio de varios métodos de indentación, entre ellos están los ensayos de tipo vickers, rockwell, knoop y brinell, los cuales consisten en penetrar la superficie con una fuerza tal que genere una deformación plástica en

el material así generando una huella. Dependiendo de la geometría del penetrador se calcula la diagonal de la huella para establecer la relación entre el área de contacto con la fuerza aplicada (ensayos vickers, knoop y brinell) o la profundidad lograda en la penetración (rockwell) y así encontrar el valor de dureza en la superficie.

Los indentadores de tipo vickers resultan más prácticos para el cálculo de dureza en recubrimientos, ya que solo posee una escala de valores de dureza, a diferencia de otros métodos como el rockwell que dependiendo del rango de dureza del material a penetrar se debe escoger el tamaño del penetrador. Dentro de sus ventajas también está que la distancia de penetración no es muy profunda, lo cual es un requerimiento para poder medir la dureza de solo el recubrimiento sin que haya influencia del sustrato durante el ensayo.

2.2.5 Microscopia electrónica de barrido. El principio de funcionamiento de este método de visualización es similar al de un microscopio normal, diferenciándose por la emisión de electrones y no haces de luz. Según Ipohorski y Bozzano (2013) afirma que la imagen se obtiene mediante la detección, procesamiento y visualización de las señales resultantes de las interacciones entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas interacciones pueden proporcionar información sobre topografía, composición y estructura cristalográfica. El microscopio SEM alcanza una resolución de 4 nanómetros y ampliaciones hasta de 300.000X.

2.2.6 Tenacidad. Propiedad mecánica de los materiales que permite cuantificar la cantidad de energía que un material es capaz de almacenar como consecuencia de las deformaciones causadas por una fuerza externa hasta alcanzar el punto de ruptura. Una de las posibles opciones para determinar el valor de la tenacidad es aquella en la que se requieren condiciones de impacto como el ensayo de péndulo Charpy, el cual se refiere a un ensayo destructivo cuyo requerimiento principal es el uso de probetas con una geometría específica. Por otro lado, se ha trabajado en la medición de esta propiedad con la ayuda de indentaciones

instrumentadas, evidenciando así los desplazamientos para cada fuerza aplicada a través de la curva de carga y descarga. Teniendo en cuenta que los desplazamientos en la curva de descarga son netamente por esfuerzos elásticos, es posible diferenciar la energía plástica (W_{pl}) de la energía elástica (W_{el}) *Figura 3*.

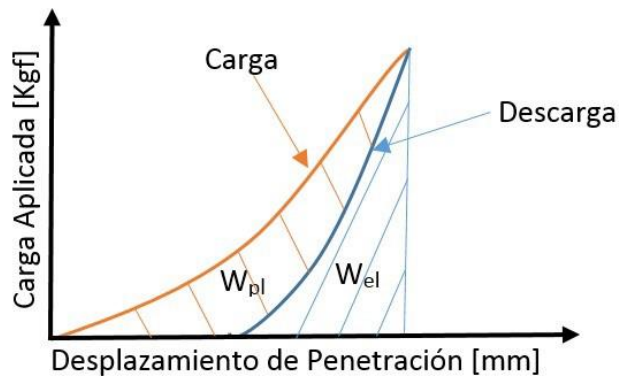


Figura 3. Curva de carga y descarga.

Los valores cuantitativos de dichas energías (W_{pl} , W_{el}) corresponden al área bajo la curva de carga y descarga (Bermúdez Roa & Serrano Barrera, 2018), donde la energía plástica (W_{pl}) es la cantidad que absorbe el material cuando se produce una deformación plástica, lo cual hace referencia a la definición de tenacidad.

2.2.6.1 Método de W.C. Oliver y G.M. Pharr. (Oliver & Pharr, 1992) Es usado para determinar propiedades mecánicas como el módulo elástico y la dureza del material, a partir de los desplazamientos generados por una serie de cargas de indentación. Este método considera lo demostrado por Tabor (Tabor, 1948), quien obtuvo resultados que evidenciaban que toda curva de descarga y la cantidad total de desplazamiento recuperado pueden relacionarse con precisión al módulo elástico y el tamaño de impresión de contacto para penetraciones esféricas y cónicas. Además, se considera que el diámetro de la impresión de contacto en la superficie formada por los penetradores cónicos no se recupera durante la descarga, solo se recupera la profundidad. A diferencia de Doerner y Nix (Doerner, Nix &

Mater, 1986), quienes asumían la curva de descarga lineal, Oliver y Pharr (Oliver & Pharr, 1992), plantean un método más acertado en el que se tienen en cuenta los resultados obtenidos con diferentes materiales donde el área de contacto durante la descarga varía, demostrando así que la rigidez de la curva de descarga, dP/dh , no podría ser considerada una constante como planteaban inicialmente los autores.

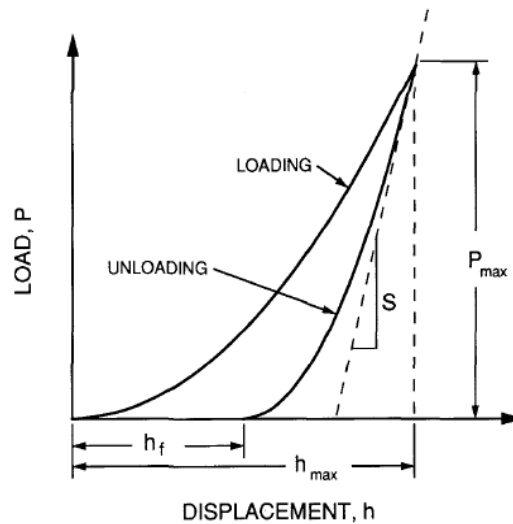


Figura 4. Curva de carga y descarga con sus parámetros. Adaptado de W.C Oliver y G.M Pharr (1992) “An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments” recuperado de <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>

Se aprecian los diferentes valores de profundidad durante la indentación *Figura 4*, donde h_{max} es la profundidad alcanzada con la carga máxima, h_f es la profundidad residual de la huella, S es la rigidez representada por la tangente de la curva de descarga y h_c es la profundidad de contacto lograda durante la carga máxima (Oliver & Pharr, 1992),.

3. Metodología

Este proyecto de investigación parte de en una serie de muestras tomadas de una sección tubular de **COILED TUBING**, las cuales fueron fabricadas de acero API J-55, su superficie

consta de una implantación iónica de boro y adicionalmente un recubrimiento no electrolítico de níquel-fosforo (concentración de fosforo de 14%). Dichas muestras fueron suministradas a los autores del proyecto por el PhD. Alberto Pertuz Comas, junto con información relevante sobre los tratamientos previos que fueron aplicados a cada una de las piezas, las cuales van a ser el objeto de estudio en esta investigación, información que se sintetiza a continuación en la Tabla 2.

Antes del recubrimiento		Piezas con Recubrimiento no Electrolítico de Níquel Fosforado						
N° de muestra	Tratamiento Térmico a 450°c por 1 hora	Tratamiento Térmico a 200°c por 1 hora	Tratamiento Térmico a 200°c por 2 horas	Tratamiento Térmico a 200°c por 4 horas	Tratamiento Térmico a 200°c por 8 horas	Tratamiento Térmico a 200°c por 16 horas	Corrosión Acelerada	
3	**1**	**2**					**3**	
4	**1**		**2**				**3**	
5	**1**			**2**			**3**	
6	**1**				**2**		**3**	
7	**1**					**2**	**3**	

Tabla 2.

Tratamientos térmicos aplicados a las muestras.

Nota. Los datos de la tabla fueron suministrados por el director del proyecto, PhD Alberto Pertuz, donde 1, 2 y 3 hacen referencia al orden de los pasos en los que se aplicó el tratamiento.

Como se muestra en la Tabla 2, la primera intervención a las muestras fue antes de depositar el recubrimiento, donde fueron sometidas a un tratamiento térmico a 450°C por 1 hora con el fin de generar micro grietas en el sustrato para analizar el nivel de penetración del recubrimiento en las mismas, una vez el Recubrimiento no Electrolítico de Níquel Fosforado fue depositado cada una de las muestras pasa por un tratamiento térmico diferente como se evidencia en la tabla y finalmente, se somete a un ensayo de corrosión acelerada.

3.1 Preparación de muestras

Debido a la geometría de las piezas se realizaron cortes transversales, con el fin de llevar a cabo las pruebas. Durante el proceso de corte, se implementó el uso de la tronzadora refrigerada, la cual cuenta con un disco con incrustaciones de diamantes, y baños de taladrina, actuando como refrigerante. Una vez cortadas las piezas, se introducen en un contenedor acorde a su tamaño, para este caso se utilizó un tubo de PVC, en donde se vertió la resina epoxi cuya función era compactarse y tomar forma de “molde”, permitiendo así un mejor manejo de la muestra al momento de realizar el lijado. Luego de tener los moldes listos, se prosiguió con el lijado de cada pieza; el cual debe realizarse de forma uniforme, capa por capa con cambio de sentido a 90°, hasta obtener un acabado tipo espejo, manteniendo el orden descendente de grosor de las lijas, de tal forma que se puedan pulir perfectamente todas las grietas restantes del proceso de corte. Así mismo, es importante destacar que la pieza debió mantenerse refrigerada durante todo el proceso agregando agua secuencialmente a medida que se avanza. Adhiriendo la lija a un vidrio para garantizar una superficie de lijado plana. Se inició con lija de grano grueso (N° 150) y se finalizó con lija de grano fino (N° 3000); al terminarlo, se pulieron las piezas con alúmina. Este procedimiento se realizó con la ayuda de la maquina BUEHLER metaServ® 250 GRINDER-POLISHER, la cual posee paños giratorios, en los que se vierte alúmina, para posteriormente pulir la superficie. El acabado tipo espejo fue fundamental para evidenciar las diferentes fases presentes en la muestra (recubrimiento de ENP, boronizado y sustrato), mediante una microscopia electrónica de barrido (SEM), este procedimiento se encuentra estandarizado en la norma ASTM E3-11.

3.2 Ensayo de micro-dureza

Para determinar la dureza del ENP se realizaron 4 series cada una con 5 mediciones de micro-indentaciones de tipo vickers, mediante la UMT TriboLab, las cuales estuvieron en un

rango de 100 a 300 gr. Este procedimiento se realizó de acuerdo a lo contemplado en la norma ASTM B 733-15.

Para determinar la dureza del recubrimiento se utilizó el modelo para la determinación de dureza superficial de películas (Lesage et al, 2006), para la aplicación de este, se necesitó la dureza del sustrato (H_s), la dureza compuesta (H_c), el espesor del ENP (t), el promedio de las diagonales de la huella (d), la pendiente de la relación entre $\ln(d)$ vs $\ln(P)$ y la carga aplicada al momento de indentar (P). Se debe tener en cuenta, que cada valor de carga aplicada generó valores diferentes de las variables mencionadas.

Luego de tener las variables correspondientes a cada carga se procedió a calcular la dureza del recubrimiento (H_f), el cual se calculó mediante el siguiente sistema de ecuaciones (Ec 1), (Ec 2), (Ec 3), (Ec 4), (Ec 5):

$$(A_p \times H_f^2) + (B_p \times H_f) + C_p = 0 \quad (Ec 1)$$

$$A_p = f^2 \times (f - 1) \quad (Ec 2)$$

$$B_p = (-2f^3 + 2f^2 - 1) \times H_s + (1 - f) \times H_c \quad (Ec 3)$$

$$C_p = f \times H_c \times H_s + f^2 \times (f - 1) \times H_s^2 \quad (Ec 4)$$

$$f = \left(\frac{t}{d}\right)^m \quad (Ec 5)$$

los valores de H_f son dependientes de la carga aplicada, el sistema se solucionó con ayuda del software EES, Engineering equation solver.

3.3 Ensayo de microscopia electrónica de barrido

Para hacer la toma de microscopia se usó el Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Fiel emission Gun) de marca QUANTA FEG 650 que se encuentra ubicado en el Parque Tecnológico de Guatiguara de la UIS. El experimento se realizó bajo condiciones de alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15 kV. Para observar la morfología se empleó un detector Everhart Thornley ETD y para examinar las variaciones de composición se utilizó un Back

Scattered Electron detector (BSED) tipo SSD.

3.4 Calculo de la tenacidad

Partiendo de la definición de tenacidad, donde el área bajo la curva de carga-descarga de una indentación representa la energía plástica almacenada por un material, es posible representar dicha curva de acuerdo a la ecuación general (Ec 6), donde k y b son parámetros de ajuste, P es la carga aplicada para un desplazamiento h , y m es igual a **1.8** y **1.4** para carga y descarga respectivamente (Meza Meza, 2004).

$$P = k (h - b)^m \quad (Ec 6)$$

La elaboración de la curva carga-descarga se dividió en dos procesos: primero, para la construcción de la curva de carga partimos de los valores **carga-desplazamiento** obtenidos en los ensayos de indentación realizados para el cálculo de dureza; segundo, para la curva de descarga, se tienen en cuenta los valores **descarga-desplazamiento** calculados mediante la ecuación de descarga (Ec 7) (García Hernández, 2018), en la cual h_{max} es la profundidad máxima a carga máxima, h_f es la profundidad residual de la huella y α el parámetro de ajuste de la curva.

$$P = \alpha (h_{max} - h_f)^m \quad (Ec 7)$$

En el caso de nuestro modelo únicamente conocemos, para la curva descarga-desplazamiento, el valor de P_{max} y h_{max} , pues son los mismos valores tomados de la curva carga-desplazamiento, quedando como incógnita el valor de α y h_f para poder usar la ecuación de descarga (Ec 7).

Partiendo de la definición de la tenacidad como una propiedad física del material, cuyo valor es el mismo para todos los materiales capaces de absorber cantidades de energía iguales o similares, los parámetros de la ecuación de descarga deben relacionarse todos entre sí de tal

manera que su resultado no presente variaciones significativas. Siendo posible tomar como base estudios previos consignados en la literatura en los cuales se halle la curva de descarga para ENP. Dicho esto, utilizamos la ecuación de descarga (Ec 7) aplicando los valores obtenidos de la curva carga-descarga *Figura 11* (Wang, y otros, Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline steel using acoustic emission methodology, 2017) para obtener el parámetro de ajuste α , el cual será nuestro dato base para la obtención de h_f principal. Para comprobar que el dato de h_f principal es adecuado en el cálculo del valor de tenacidad se realiza el mismo procedimiento que se describió anteriormente, pero esta vez con cinco curvas más (Hamada, Sahu, & Porter, 2015), (Wang, Farhat, Jarjoura, Hassan, & Abdullah, Indentation and bending behavior of electroless Ni-P-Ti composite coatings on pipeline steel., 2017), (Wang, y otros, Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline steel using acoustic emission methodology, 2017), (Bouaziz, Brinza, Haddar, Gasperini, & Feki, 2017) y (Mejias, y otros, 2018), obtenidas mediante la literatura, de las cuales se extraerá el valor de h_f de cada una de ellas, que permitirá encontrar los 5 parámetros de ajuste α cuya función es permitir el cálculo de nuevos h_f finales, pero esta vez con nuestros datos, conocidos gracias a las pruebas realizadas en laboratorio con anterioridad. Luego, se compara el valor del h_f principal con los cinco h_f finales obtenidos mediante el cálculo del error, teniendo en cuenta que este debe ser menor al 25% para ser un dato admisible (Alkorta & Gil Sevillano, 2005). Además de los parámetros nombrados, en la curva carga-descarga se encuentran también la rigidez (S) (Ec 10), altura de contacto (h_c) y área de contacto (A_c) (Ec 9), los cuales son determinados mediante el sistema de ecuaciones (Ec 8, 9, 10) planteado en el modelo de O&P (Meza Meza, 2004), reemplazando el valor del módulo de elasticidad (E) cuyo valor está dado según sea la T° a la cual se somete el tratamiento térmico. En nuestro estudio para las muestras 3, 4 y 5 se utilizó el modulo a $220^\circ C$ con un

valor de $E= 200\text{GPa}$. (Castro M., 2002) Tabla 10 y para las muestras 6 y 7 a 400°C con valor de $E=240\text{GPa}$. (Wang, y otros, 2017) Tabla 11.

$$E = \frac{\sqrt{\pi} * S}{2 * \sqrt{Ac}} \quad (\text{Ec } 8)$$

$$Ac = 24,5 * h_c^2 \quad (\text{Ec } 9)$$

$$S = \frac{0,72 * P_{max}}{h_{max} - h_c} \quad (\text{Ec } 10)$$

En ese orden de ideas, se tienen calculados todos los parámetros necesarios de nuestra curva y así se procede a hallar el área comprendida por las curvas de carga-desplazamiento y descarga-desplazamiento (*Ec 11*). El valor de esta área resultante, corresponde a la energía de deformación almacenada por el material lo que se conoce conceptualmente como tenacidad.

$$\int_0^{h_{max}} \text{Ec. curva de carga} - \int_{h_f}^{h_{max}} \text{Ec. curva de descarga} = \text{Área de la curva} \quad (\text{Ec } 11)$$

Para nuestra investigación se estudiaron 5 muestras, por lo tanto, se debe repetir el mismo procedimiento descrito para cada una de estas.

3.5 Ensayo de adhesión

La norma ASTM B571, proporciona diferentes métodos eficaces cuyo fin es calcular la adhesión de los recubrimientos; al igual que muchos otros, cada método presenta sus ventajas y desventajas, las cuales nos llevan a validar que tan funcional es cada método teniendo en cuenta las características mecánicas presentes en las muestras. Según lo anterior, las propiedades del recubrimiento manifiestan una resistencia al desgaste elevada, lo que nos lleva a buscar otras alternativas, las cuales nos permitan obtener el valor de adhesión teniendo en cuenta las propiedades presentes en las muestras, como lo son la norma ASTM C 1624.

Con este ensayo (ASTM C 1624) se buscó evidenciar la interacción que hay entre el

recubrimiento y el sustrato, es decir, ver el modo de falla del recubrimiento dependiendo de la carga que se está aplicando y así evaluar que provecho se ha logrado en la adherencia luego del tratamiento térmico.

La adhesión de la cubierta sobre el sustrato se determinó por medio de la UMT haciendo un rayado superficial sobre la placa, aumentando la magnitud de la fuerza a medida que este avanza a una velocidad constante. Durante la prueba se tomaron los valores de fuerza de fricción, y fuerza de penetración para su posterior análisis. Lo anterior, en base a la norma ASTM C 1624-05 sobre Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing.

4. Análisis de Resultados

A continuación, se presentan el análisis de resultados, dando respuesta al orden planteado en los objetivos.

4.1 Dureza del Recubrimiento

4.1.1 Dureza del sustrato. Consecuente con los datos obtenidos en pruebas de micro indentación, se muestran valores de dureza sobre el sustrato Tabla 3 presentando variación de valores entre 1494.743 y 1704.280 HV; generalmente, la dureza de un sustrato boronizado señala valores variables entre 1450 y 5000 HV, datos verificados debido a estudios realizados anteriormente (Campos-Silva & Rodríguez-Castro, 2015).

CARGA (Kg)	DUREZA (HV)
0,3	1494,743
0,2	1549,384
0,15	1640,090
0,1	1704,280

Tabla 3.

Dureza del sustrato aplicando diferentes cargas.

Nota. HV: Hardness Vickers

Comportamiento típico de la relación entre dureza y carga aplicada, tendiendo a una dureza de sustrato independiente de la carga de 1450 HV, *Figura 5*.

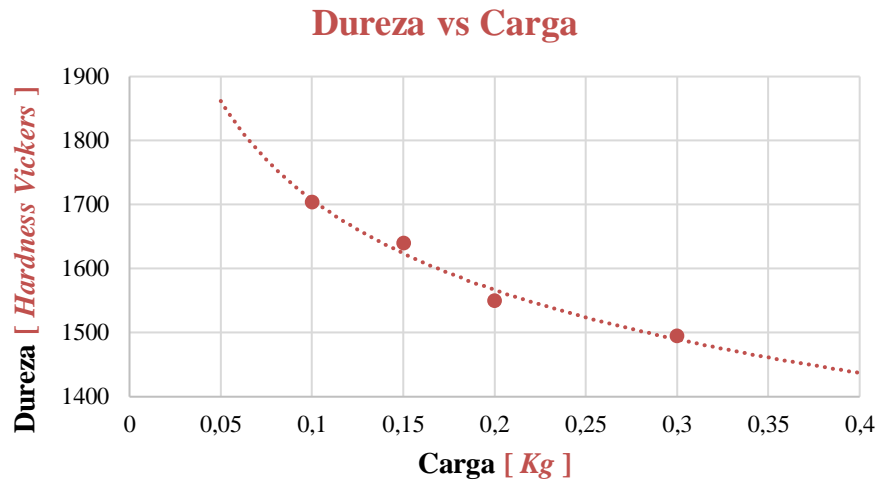


Figura 5. Dureza del sustrato [Hs]

4.1.2 Dureza compuesta. Se identifica dureza compuesta en las muestras 3, 4, 5, 6, y 7, producto de las micro-indentaciones llevadas a cabo sobre las mismas, cuya superficie se ve afectada a consecuencia de la dureza del sustrato y el recubrimiento ENP. Los datos se presentan a continuación en la Tabla 4.

		CARGA APLICADA (Kg)			
		0.3	0.2	0.15	0.1
Muestra 3	d (mm)	0,0373	0,0297	0,0238	0,0192
	Dureza (HV)	399,466	420,347	492,998	501,73
Muestra 4	d (mm)	0,0359	0,0285	0,0223	0,017
	Dureza (HV)	432,255	456,448	560,44	642,416
Muestra 5	d (mm)	0,0354	0,0283	0,022	0,0169
	Dureza (HV)	443,975	462,485	574,275	651,459
Muestra 6	d (mm)	0,0342	0,027	0,0219	0,0167
	Dureza (HV)	476,422	508,563	579,706	666,383
Muestra 7	d (mm)	0,0281	0,0226	0,018	0,0138
	Dureza (HV)	704,884	726,883	858,995	968,124

Tabla 4.

Dureza compuesta aplicando diferentes cargas

Nota. d: Diagonal promedio de la huella. HV: Hardness Vickers.

Si bien, lo ideal refleja que la toma de la huella dejada por el indentador sea geométricamente simétrica *Figura 6* lo cual es un resultado poco probable cuando se tienen superficies no lisas, es decir, orificios que afectan de forma directa el valor obtenido de dureza debido a la prueba. Lo anterior advierte la posibilidad de encontrar desviaciones sobre la medición de dicha propiedad, debido a las alteraciones en la magnitud de diagonales.

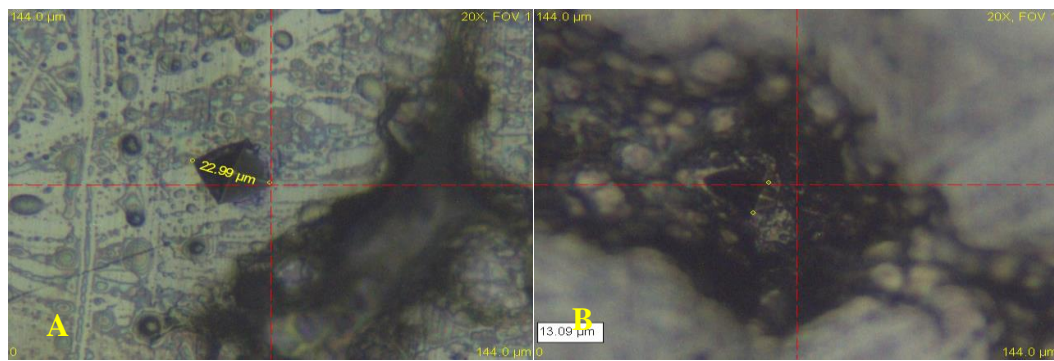


Figura 6. Geometría de las huellas.

Nota. A). Geometría ideal de la huella. B). Ejemplo de deformación de huella debido a la rugosidad.

La norma ASTM B733-15 consigna en ella la importancia que tiene el tiempo de exposición en el tratamiento térmico como principal responsable en el aumento de la dureza, lo cual se ve reflejado de la misma forma en el comportamiento de todas las muestras (3, 4, 5, 6 y 7) en la gráfica “Relación dureza compuesta Vs Carga” *Figura 7*.

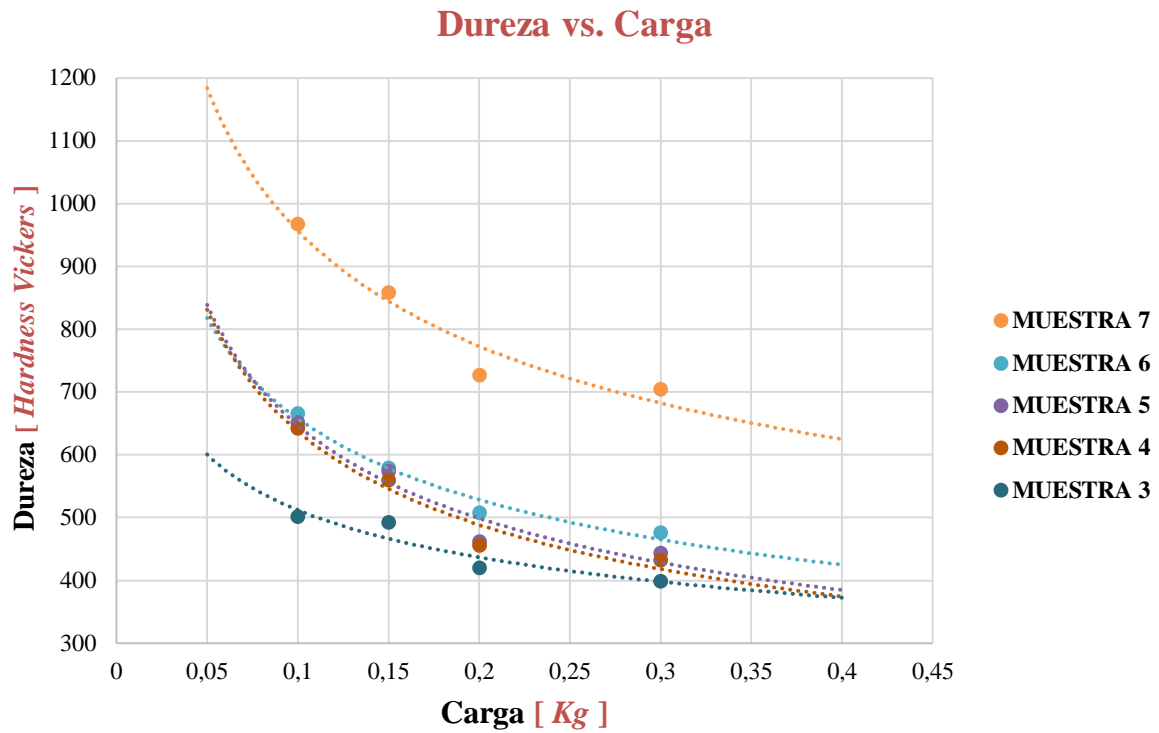


Figura 7. Relación dureza compuesta Vs. Carga.

4.1.3 Dureza del recubrimiento. En la aplicación del modelo (Lesage, Pertuz, Puchi-Cabrera, & Chicot, 2006) se solicitan los valores de variables como: Diagonal (d), carga (P), dureza del sustrato (H_s), espesor de capa (T) y pendiente (M), cuyo valor se relaciona directamente con el valor de carga aplicado.

Se procede a expresar los valores obtenidos en la siguiente tabla:

	CARGA APLICADA (Kg)			
	0.3	0.2	0.15	0.1
Muestra 3	464	646	866	1028
Muestra 4	512	713	974	1196
Muestra 5	578	764	1025	1229
Muestra 6	588	781	985	1198
Muestra 7	906	1037	1237	1403

Tabla 5.

Dureza del Recubrimiento a diferentes cargas.

Nota. La unidad de los valores de dureza es Hardness Vickers.

La muestra 7 presenta los valores más altos en dureza de recubrimiento, lo que seguramente se deba al periodo de exposición al cual estuvo sometida en el tratamiento térmico correspondiente a un tiempo de 16 horas con temperatura de 200°C, cuyo fin fue la generación de fosfuros en el material que permitan la obtención de mejores resultados en las propiedades estudiadas, puesto que, al prolongarse el tiempo de exposición al tratamiento se genera mayor cristalinidad de tal forma que cinéticamente se favorece la formación de fosfuro de níquel, siendo este el responsable de la dureza presente.

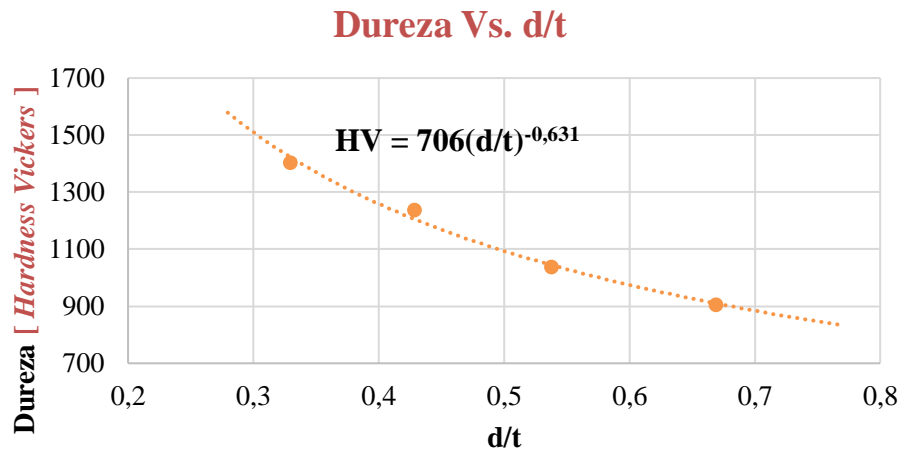


Figura 8. Variación de la dureza del recubrimiento en función de la diagonal y el espesor d/t.

El comportamiento ideal para una gráfica “dureza vs d/t” Figura 8 se representa de tal forma que los valores correspondientes a dureza tiendan a infinito cuando menor se hace el valor de d/t (Iost, Guillemot, Rudermann, & Bigerelle, 2012); en base a esto, se analiza la gráfica respectiva a la muestra N°7, la cual muestra disminución de dureza respecto al cociente de la variación de su diagonal promedio y el espesor. De tal forma, el valor obtenido de dureza depende de la medida de las diagonales nombradas anteriormente, respondiendo a una tendencia de la siguiente forma: a mayor medida de diagonales (d), menor dureza obtenida; de la misma forma se presenta para el caso contrario, en el cual la dureza aumenta a medida que el valor de las diagonales disminuye. Teniendo en cuenta la tendencia existente para la gráfica se determina un punto en el cual el valor de dureza se independiza completamente de la medición de cada diagonal, es decir: cuando se encuentre una medida máxima de diagonal, la dureza comienza a tener un valor constante, el cual será la dureza de recubrimiento independiente de la carga.

4.2 Tenacidad del Recubrimiento

Con los datos consignados en la Tabla 6, plasmados en la Figura 9, se obtuvo el valor de $\alpha=2220 \text{ kg/mm}$.

P_{max}	101 kg
h_{max}	0.26 mm
h_f	0.15mm

Tabla 6.
Parámetros de curva carga-descarga.

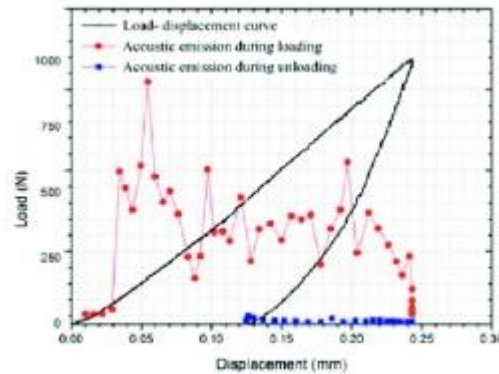


Figura 9. Curva de carga y descarga. Adaptado de C. Wang et al (2017) “Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline Steel using acoustic emission methodology. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.067>

	$\alpha = 2220 \text{ Kg/mm.}$	
	$h_{max}(mm)$	$h_f(mm)$
Muestra 3	0.005331	0.003608
Muestra 4	0.005125	0.003402
Muestra 5	0.005056	0.003333
Muestra 6	0.004881	0.003158
Muestra 7	0.004013	0.00229

Tabla 7.
Parámetros de profundidad.

Los parámetros de profundidad obtenidos en la Tabla 7 muestran una disminución en sus valores desde la muestra 3 hasta la 7, lo cual evidencia la influencia del tiempo al cual estuvieron sometidas cada una de estas a 200°C. Las muestras 3, 4, 5, 6, y 7, fueron sometidas a un tratamiento térmico durante 1, 2, 4, 8, y 16 horas, respectivamente, lo que nos permite

establecer una relación entre la capacidad de recuperación del material y la duración a la que estuvo sometido pues los valores de h_f , h_c , S y h_{max} Tabla 7, Tabla 9 y Tabla 10 se vieron afectados de forma descendente a medida que el tiempo de sometimiento iba aumentando, diciendo así que la profundidad de la huella residual del material y la duración a la que se ven sometidos bajo el tratamiento térmico tienen una relación inversamente proporcional.

α (kg/mm)	2394.6	2398.19	2607.24	1765.79	2979.47
% Muestra 3	2.522	2.578	5.183	8.481	9.063
% Muestra 4	2.675	2.734	5.497	8.995	9.612
% Muestra 5	2.76	2.79	5.611	9.181	9.811
% Muestra 6	2.723	2.945	5.921	9.69	10.35
% Muestra 7	3.974	4.061	8.166	13.36	14.28

Tabla 8.
Porcentajes de error.

Nota. Los valores consignados en la tabla muestran los porcentajes de error calculados respecto a h_f

Como se observa en la Tabla 8, los porcentajes de error calculados sobre la profundidad residual de la huella h_f , no superan el 25%, lo que corresponde al valor admitido para el uso del modelo de O&P (Alkorta & Gil Sevillano, 2005). Los porcentajes de error obtenidos oscilan entre 2.522- 14.28 %, implicando que el parámetro de ajuste α seleccionado para finalizar el proceso de elaboración de nuestra curva carga-descarga es óptimo.

	E = 200 GPa.	
	$S(kg/mm^2)$	$hc(mm)$
Muestra 3	536.6	0.004948
Muestra 4	538	0.004724
Muestra 5	529.4	0.004648

Tabla 9.
Rigidez y altura de contacto a 220°C.

	E = 240 GPa.	
	$S(kg/mm^2)$	$hc(mm)$
Muestra 6	507.5	0.004455
Muestra 7	394.8	0.003466

Tabla 10.
Rigidez y altura de contacto a 400°C.

A continuación, se presenta la *Figura 10*, la cual corresponde a la curva de carga y descarga de la muestra número 3:

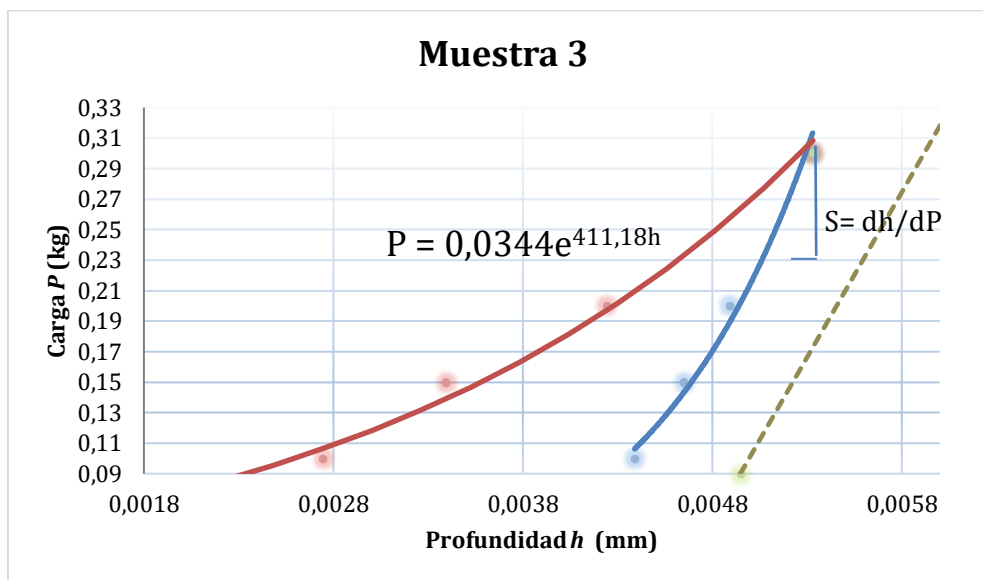


Figura 10. Curva de carga y descarga de la Muestra 3.

Nota: Los valores de profundidad h y carga P , están representados por (x, y) respectivamente.

El valor de la tenacidad de la **Muestra 3** corresponde a $T=0.0032161$ [J/m]; este valor nos indica una diferencia considerablemente alta, teniendo como base las bibliografías consultadas (Zhou, He, Li, Chu, & Qiao, 2006), (Wang, y otros, Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline steel using acoustic emission methodology, 2017) lo cual nos lleva a considerar que el valor obtenido como tenacidad es realmente tenacidad momentánea Tabla 11, ya que el recubrimiento de la muestra no alcanzó el límite de ruptura, puesto que la tenacidad es la energía de deformación capaz de absorber un material justo antes de su rompimiento.

MUESTRA	TENACIDAD [J/m]
3	0.0032165
4	0.0031538
5	0.0030381
6	0.0027919
7	0.0019368

Tabla 11.

Tenacidad momentánea.

Como se dijo anteriormente, los cálculos de tenacidad momentánea partieron de los datos de dureza de las muestras; en este orden de ideas, para tenacidad se aplicó la carga máxima utilizada en las pruebas de dureza, prueba en la cual se nota que su valor aumenta desde la muestra 3 hasta la 7, teniendo un comportamiento contrario a la tenacidad momentánea, pues esta disminuyó en el mismo orden; los valores de h_f calculados disminuyen de igual manera, por lo que la gráfica de carga-descarga también lo hace, mostrando que para cada gráfica el valor del área bajo la curva irá disminuyendo y, por lo tanto, el valor de tenacidad momentánea será menor. Según lo anterior, el valor de h_f tiene una relación directa con la tenacidad momentánea calculada para las muestras e inversamente proporcional con el valor de dureza.

En el apéndice A del presente documento, se muestran las curvas de carga y descarga para las muestras faltantes. Las cuales evidencian un comportamiento similar a la *Figura 10* que anteriormente se explicó.

4.3 Adherencia del ENP

La ausencia de desprendimiento de material y grietas se puede observar en la prueba llevada a cabo con el indentador Rockwell *Figura 11*, lo cual se nota como respuesta a la

rugosidad y el tratamiento térmico que presentan las muestras; por ello, se facilita el anclaje del recubrimiento sobre el sustrato, de tal forma que sobre las grietas concurrentes en la superficie del boronizado se introduzca el ENP.

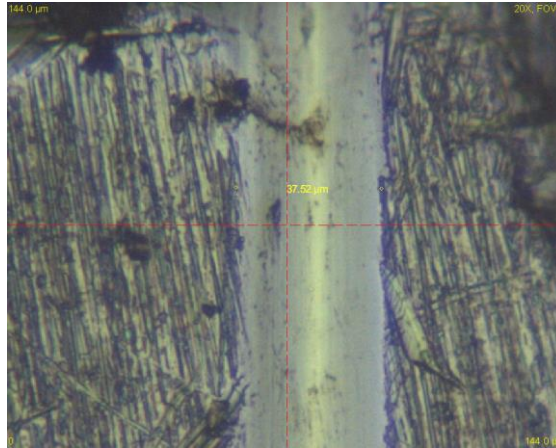


Figura 11. Ensayo de adherencia.

En la *Figura 12*, se observan las señales obtenidas mediante los datos del sensor acústico, donde claramente se muestra la existencia de un dato superior, referente a un pico, el cual resalta de manera notoria entre los demás a una señal de fuerza de 33 N a los 359 segundos de transcurrida la prueba. Esta información, abre paso a suponer la generación de una grieta o desprendimiento del material no visible durante el avistamiento de la marca dejada por el indentador durante el proceso de prueba. *Figura 11*.

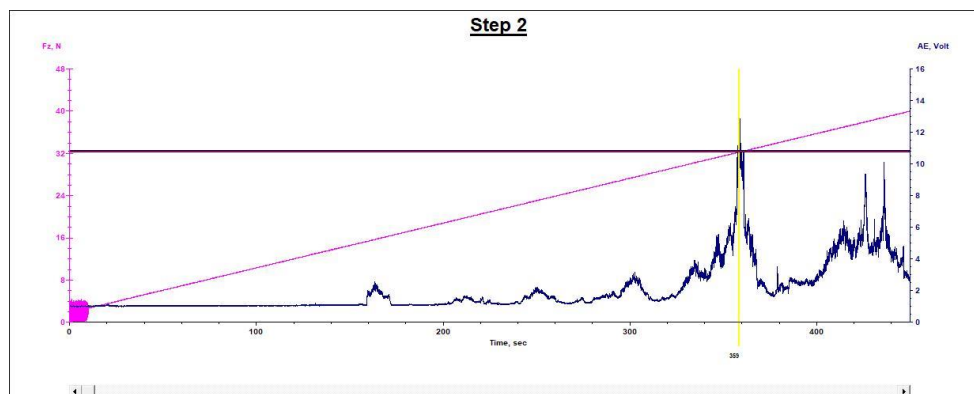


Figura 12. Datos sensor Acústico.

Visualmente, no se notó ningún desprendimiento o grieta en el material en las demás

pruebas, de tal forma que permitieran evidenciar el valor en la fuerza de adherencia del recubrimiento; por lo tanto, la fuerza de adhesión es superior a los 40 N puesto que dicho valor fue el máximo correspondiente a la fuerza permitida por la UMT TriboLab.

4.4 Comportamiento morfológico del ENP

Durante la prueba de Microscopia Electrónica de Barrido, SEM, se obtuvieron imágenes de las muestras, en las cuales se observa que la muestra señala claramente las tres fases presentes: recubrimiento (ENP), boronizado, y sustrato *Figura 13. A*. Así mismo, se nota la uniformidad presente en el recubrimiento, el cual copia perfectamente la geometría de la superficie (*Figura 15.b*); dicho recubrimiento se verifica mediante la obtención de tres medidas respectivas sobre el mismo, de modo que se note la cercanía en los valores obtenidos. Consecuente con la misma geometría, se repara en las grietas presentes sobre esta, las cuales están siendo penetradas en su totalidad por la cubierta nombrada anteriormente. *Figura 13.C*, D

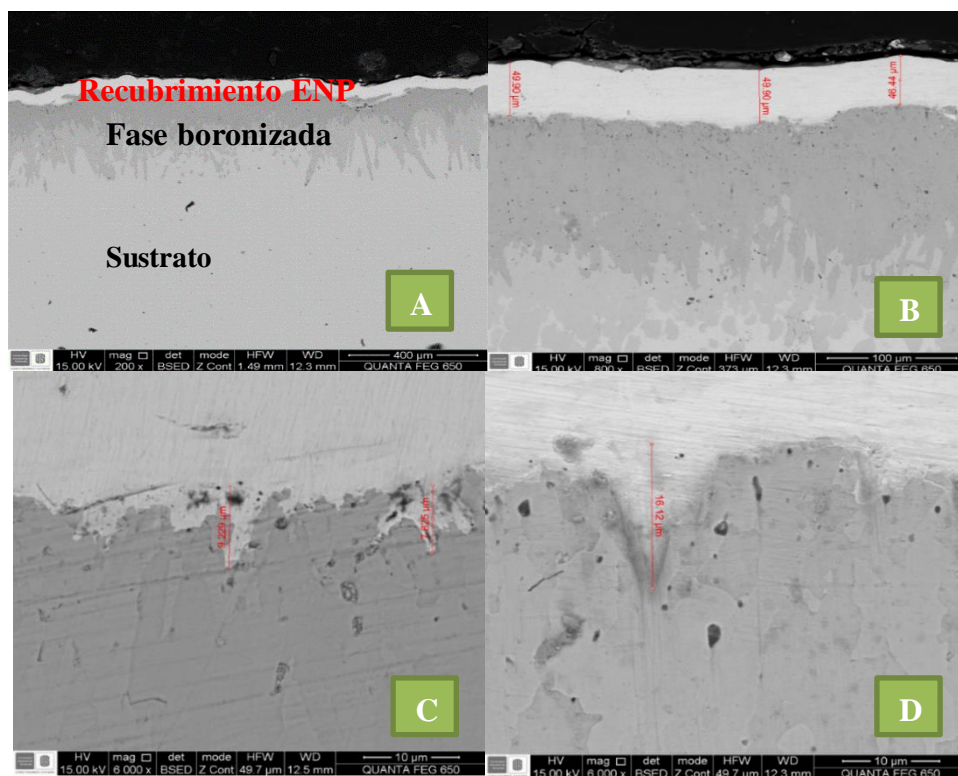


Figura 13. Microscopia electrónica de Barrido.

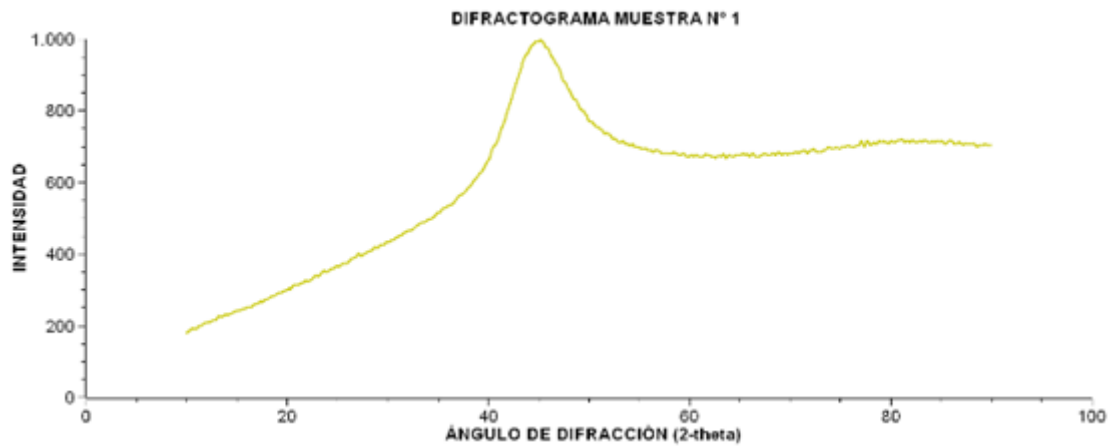


Figura 14. Difracción de rayos.

La Figura 14, advierte un valor máximo de níquel puro al cual corresponde un ángulo de difracción, explicando así la no cristalización del grano a consecuencia de la ausencia de Ni₃P, dejando como resultado permanencia en estructura amorfa del recubrimiento. Lo cual se considera congruente, ya que la cristalización de grano del recubrimiento se inicia a partir de tratamientos térmicos por encima de los 400°C (Nava Hernandez, 2013) y a los 800°C la estructura es completamente cristalina (Keong, Sha, & Malinov, 2002).

5. Conclusiones

La literatura ilustra carga mínima de 110N para obtener generación de grietas en el recubrimiento; lo anterior obedece a que la fuerza de tenacidad presente en el ENP es alta. Para el caso de las muestras fue imposible calcular dicho valor puesto que la maquina TriboLab no provee cargas superiores a 40N.

Se validó la veracidad de lo consignado en la literatura (Gomes, Gonzáles Estrada, & Pertuz-Comas, 2019) refiriéndose al beneficio que brinda el proceso de electroless nickel sobre la uniformidad de recubrimiento y su adhesión. Para la primera, se verifica según la prueba SEM en la que se observó la uniformidad presente a lo largo de la muestra, analizando que la desviación que se obtuvo es únicamente respuesta a la manipulación de las mismas; y para la

segunda, en las pruebas de adhesión no se obtuvieron valores específicos, aunque se reconoce que corresponde a más de 30 N y en la prueba SEM se observó una adherencia optima en la cual el recubrimiento penetró efectivamente las grietas presentes en el sustrato y se ve un contacto continuo del sistema sustrato-recubrimiento (ausencia de burbujas de aire).

El comportamiento de las curvas de descarga resulta ser similar para todos los ensayos vistos para el ENP, lo cual se ve reflejado en el cálculo de porcentaje de error de los parámetros hallados en los que no superan un valor 14.8% siendo 20% el porcentaje de error admisible aplicando el método de O&P.

La elaboración de un modelo en base a literaturas anteriores nos abre a la posibilidad de realizar la comprobación del valor de Tenacidad para materiales caracterizados por recubrimiento ENP mediante el cálculo de errores admisibles que nos permitan ratificar la veracidad de los datos obtenidos mediante pruebas de laboratorio.

Para obtener el valor de tenacidad completa se debe llevar el material hasta su límite de ruptura mediante cargas aplicadas; para el caso de nuestro material no se llegó al límite de ruptura por lo que los cálculos de tenacidad muestran valores no correspondientes al valor establecido de dicha propiedad para materiales con estas características, por lo que se concluye que el valor determinado hace alusión a una tenacidad momentánea.

Los datos de Tenacidad momentánea obtenidos para cada muestra demuestran un descenso desde la muestra 3 hasta la 7, siendo esta última quien estuvo durante mayor tiempo sometida al tratamiento térmico y, a su vez, la que refleja el menor dato de dicha propiedad; según esto, se ratifica la influencia del tratamiento térmico sobre las muestras, interviniendo directamente con la dureza de estas y su capacidad de recuperación luego de aplicada la fuerza.

Referencias Bibliográficas

Ahmadkhaniha, D., Eriksson, F., Leisner, P., & Zanella, C. (2018). Effect of SiC particle size and heat-treatment on microhardness and corrosion resistance of NiP electrodeposited coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 769, 1080–1087. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2018.08.013>

Alkorta, J., & Gil Sevillano, J. (2005). Medida de LA DUREZA de sólidos mediante nanoindentación. *Boletín de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 259-264.

Ashassi-Sorkhabi, H., & Rafizadeh, S. H. (2004). Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni–P alloy deposits. *Surface and Coatings Technology*, 176(3), 318–326. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00746-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00746-1)

ASTM E384-17, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, [www.astm.org<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E384-17>](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E384-17)

ASTM E3-11(2017), Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, [www.astm.org<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E3-11\(2017\)>](http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E3-11(2017))

Biswas, S. K. Das, and P. Sahoo, “Surface & Coatings Technology Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni- (high) P coating,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 328, pp. 102–114, 2017.

Bouaziz, H., Brinza, O., Haddar, N., Gasperini, M., & Feki, M. (2017). In-situ SEM study of crack initiation, propagation and interfacial debonding of Ni-P coating during tensile tests: Heat treatment effect. *Materials Characterization*, 106-114.

Brenner, A., & Riddell, G. E. (1946). Nickel Plating on Steel by Chemical Reduction. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 31-34.

Corredor Acuña, J., & Echeverría Echeverría, F. (2007). Deposición electroless de recubrimientos Ni-P y estudio de la influencia del contenido de fósforo en la resistencia a la corrosión. *Facultad de Ingeniería Universidad Antioquia*, 57-67.

Doerner, M.F, Nix, W.D, & Mater, J. (1986). *Res.* 1., 601.

Gomes, N., Gonzáles Estrada, O., & Pertuz-Comas, A. (2019). Electroless Nickel Phosphorous: una visión global. *Rev. UIS Ing.*, 173-192.

Hajdu, J. B., & Glenn O, M. (1990). *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Noyes Publications.

Hamada, A. S., Sahu, P., & Porter, D. A. (2015). Indentation Property and Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Phosphorus Coatings deposited on Austenitic High-Mn TWIP Steel. *Applied Surface Science*, 1-29.

Iost, A., Guillemot, G., Rudermann, Y., & Bigerelle, M. (2012). A comparison of models for predicting the true hardness of thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, 229-237.

Keong, K. G., Sha, W., & Malinov, S. (2002). Crystallisation kinetics and phase transformation behaviour of electroless nickel-phosphorus deposits with high phosphorus content. *J. Alloys Compd*, 192-199.

Lesage, J., Pertuz, A., Puchi-Cabrera, E. S., & Chicot, D. (2006). A model to determine the surface hardness of thin films from standard micro-indentation test. *ELSEVIER*, 232-238.

Mejias, A., Chicot, D., Pertuz, A., Iost, A., Montagne, A., & Cadenas, P. (2018).

Hardness evaluation from a bilayer coating system of Ni-P deposited on carbon steel plates by multicycle indentation tests. *Surface & Coatings Technology*, 410-419.

Meza Meza, J. M. (2004). *Técnicas De Indentación Aplicadas Al Estudio De Propiedades Mecánicas De Recubrimientos Cerámicos De Nitruro De Titanio*. Medellin: Universidad Nacional de Colombia, sede Medellin.

Meza, J., & Chaves, C. (2003). Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación. *Dyna*, 53-58.

Nava Hernandez, D. U. (2013). *Electrodeposición y caracterización de recubrimientos de Ni-P*. Santiago de Querétaro: cideteq.

Parkinson, R. (2001). *Properties and applications of electroless nickel*. Nickel Development Institute.

Sade, W., T. Branco, J., Xavier Nunes, R., & G. de Neiva, E. (2006). Evaluación de la adherencia y la dureza al riesgo mediante la prueba de rayado de recubrimientos químicos de Ni-P. *Escola de minas*, 341-345.

Tabor, D. (1948). *Proc. R. Soc. A*, 192-247

Taheri, R., Oguocha, I., & Yannacopoulos, S. (2001). The tribological characteristics of electroless Ni-P coatings. *Wear*, 389-396.

Wang, C., Farhat, Z., Jarjoura, G., Hassan, M. K., & Abdullah, A. M. (2017). Indentation and bending behavior of electroless Ni-P-Ti composite coatings on pipeline steel. *Surface Coatings and Technology*, 1-40.

Wang, C., Farhad, Z., Jarjoura, G., Hassan, M. K., Abdullah, A. M., & Fayyad, E. M.

(2017). Investigation of fracture behavior of annealed electroless Ni-P coating on pipeline steel using acoustic emission methodology. Elsevier, 336-342.

Zhou, Q. J., He, J. Y., Li, J. X., Chu, W. Y., & Qiao, L. J. (2006). Measurement of fracture toughness of nickel phosphorus coatings. *Materials Letters*, 349-351.

Apéndices

Apéndice A. Curva de carga y de descarga de las muestras.

