



NITRURACIÓN Y OXIDACIÓN POR PLASMA COMO REEMPLAZO DEL CROMADO ELECTROLÍTICO PARA COMPONENTES DE LA INDUSTRIA PETROLERA

**Sonia P. Brühl^{(1)*}, Francisco Delfín⁽¹⁾, Luisina Scarbol⁽¹⁾, Amado Cabo⁽²⁾,
Alberto Aguirre⁽³⁾ y Pablo Cirimello⁽³⁾**

(1) Grupo de Ingeniería de Superficies, UTN Facultad Regional Concepción del Uruguay, Ing. Pereira 676, E3264BTD Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina.

(2) IONAR S.A. Calle 52 n° 1753, Villa Maipú. B1650JWG San Martín, Buenos Aires, Argentina.

(3) YPF Tecnología S.A. Av. del Petróleo Argentino (RP10) s/n (e/129 y 143) (1923) Berisso – Buenos Aires, Argentina

* Correo Electrónico (autor de contacto): sbruhl@gmail.com

En este trabajo se presentan un estudio de aceros (AISI 1045 y 4140) nitrocarbureados y nitrurados por plasma seguidos de un tratamiento de oxidación como alternativa al cromado. Se evaluaron distintas condiciones de proceso y se realizaron ensayos de microestructura, dureza, electroquímicos de polarización anódica y de corrosión atmosférica en cámara de niebla salina, en ese último caso comparando con dos muestras de vástago cromado. También se hicieron ensayos de laboratorio en un equipo de desplazamiento lineal que simula que el movimiento del vástago en servicio. Los resultados indican al acero 4140 nitrurado y oxidado como mejor opción.

El cromado por medios electrolíticos es un tratamiento muy conocido para la protección del desgaste y corrosión en diversas componentes, en particular en vástagos de bombeo mecánico utilizados en sistemas de extracción artificial en la industria petrolera. Este tratamiento tiene algunas desventajas, debido fundamentalmente a que suele presentar microfisuración inherente al proceso de fabricación, se raya con facilidad y además, implica el uso de materiales con derivados tóxicos como el cromo hexavalente.

En este trabajo se estudian las alternativas de la nitrocarbureación y la nitruración asistidas por plasma [1], seguidos de un proceso de oxidación en la misma cámara de trabajo. Hay antecedentes de este tipo de procesos combinados como protección contra la corrosión pero no hay muchos antecedentes de uso en la industria petrolera como protección para desgaste y corrosión simultáneamente. En este caso el estudio está dirigido a reemplazar el cromado electrolítico con que se recubre a los vástagos de bombeo.

Muestras	Procesos	Caracterización	Ensayos Lab.	Ensayos en servicio
Discos de acero cortados de barra	Nitrocarbureación por plasma	Difracción de RX	Microdureza	Mov. Relativo de un vástago en fluido con partículas en suspensión
AISI 1045	Nitruración por plasma	Microscopía Óptica y electrónica	Corrosión en cámara de niebla	Comparación con cromado
AISI 4140	Oxidación a baja presión	Esp. Raman	Polarización anódica NaCl 3%	Durabilidad sin mostrar fallas

Tabla 1: Tabla no correlativa mostrando el esquema experimental

Las probetas nitruradas o nitrocarbурadas tuvieron un espesor de entre 7 y 9 micrones de capa de compuestos, mientras que el óxido alcanzó 1.5-2 micrones. La dureza la provee fundamentalmente la capa nitrurada, y resultó similar en todos los casos, alrededor de 800 HV. El espectro Raman (no mostrado) mostró la presencia del óxido tipo Fe_3O_4 , magnetita, hecho que fue confirmado por la difracción de rayos X. Los espectros DRX de la Figura 1 muestran además la presencia de nitruros de tipo gama prima, Fe_4N en el 4140 nitrurado, y en el 1045 nitrocarbурado, aparece además el otro nitruro de tipo épsilon, Fe_3N .

El hecho de que la capa de óxido sea monofásica, sin el óxido de tipo hematita, es favorable para la resistencia a la corrosión, según ha sido descrito en la literatura [2,3].

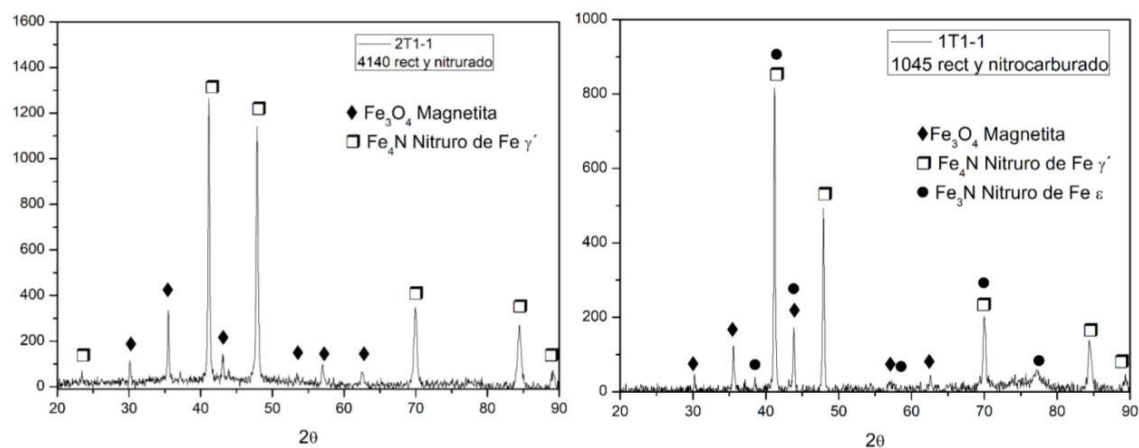


Figura 1: Espectros de DRX en condición de Bragg Brentano, usando radiación $CuK\alpha$.

En la Figura 2 se presentan las fotos tras el ensayo de niebla salina, de las muestras de aceros 1045 y 4140 sin oxidar, de las oxidadas y de dos trozos de vástago cromado. El material sin la capa de óxido está cubierto de restos de corrosión generalizada, y el cromado presenta productos de corrosión por picado, que ocurrió por zonas agrietadas. Se observa claramente que los materiales AISI 1045 nitrocarbурado y el AISI 4140 nitrurado (Figs. 2 e y f), pasan la prueba de 100 horas un ataque corrosivo notable, salvo la f) en una extremo, lo cual es el límite con la laca que cubre la zona no nitrurada.

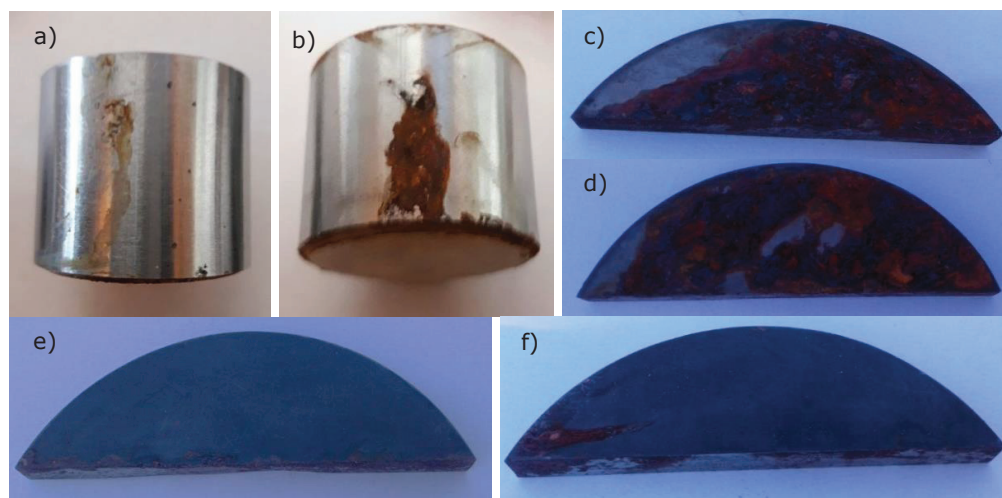


Figura 2: Fotos posteriores al ensayo de niebla salina. a) y b) Cilindros cromados; c) 1045 nitrocarbурado (NC), d) 4140 nitrurado (N), e) 1045 CN + oxidado, f) 4140 N + oxidado

En los ensayos de polarización, los mejores resultados se observaron en el caso de las muestras pulidas, luego nitruradas (4140) o nitrocarbурadas (1045) y finalmente oxidadas. En la Figura 3a se observa que las muestras nitruradas o nitrocarbурadas, oxidadas o no, mostraron una zona pasiva mientras que los materiales base, disolvieron anódicamente

como era esperado. Las muestras oxidadas con material base lijado, no mostraron ninguna mejora notable respecto a los materiales nitrurados o nitrocarbureados, sólo las pulidas. También se puede comprobar que el tratamiento de nitruración en el 4140 nitrurado resultó mejor que el 1045 nitrocarbureado. Se puede observar en las figuras 5b) y c) una mejor interfase en el 4140 nitrurado con el óxido que en la de 1045 nitrocarbureada, aunque estuviera el material pulido previamente en ambos casos. Esto puede deberse a que las capas nitrocarbureadas desarrollan siempre una porosidad en la superficie por la presencia de los nitruros de tipo épsilon [1]. En el caso de pulido o lijado, al igual que en el caso de recubrimientos, resulta mejor la terminación más suave para lograr una mejor interfase y una buena adhesión [4].

Para los ensayos que simulaban el comportamiento en servicio de vástagos, se eligió el tratamiento de nitruración sobre 4140 más oxidación para comprar con el cromado, y en un ensayo cíclico hasta encontrar la falla en el recubrimiento, los vástagos nitrurados y oxidados tuvieron una resistencia un 60% mayor que los cromados.

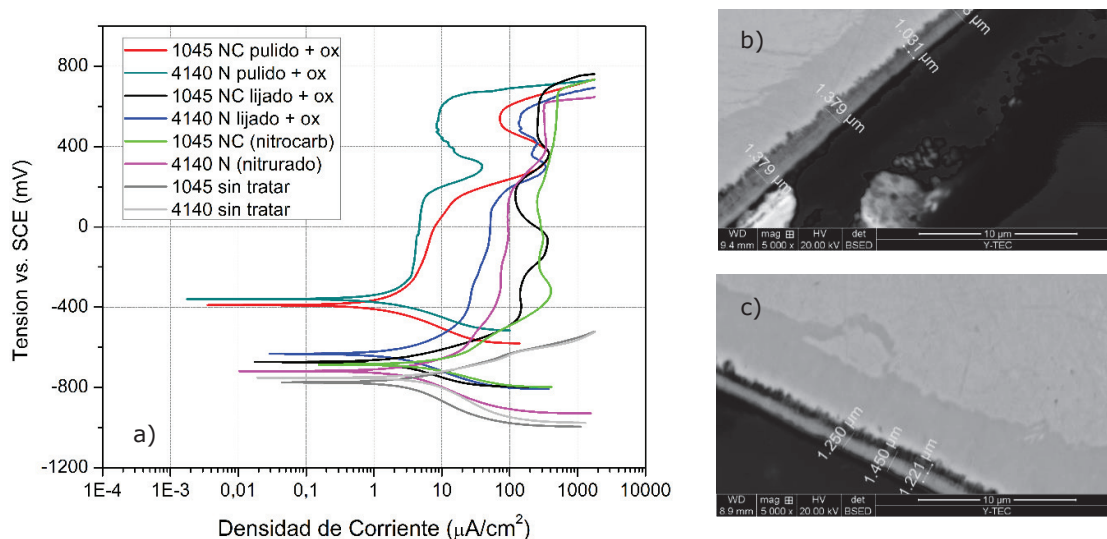


Figura 3: a) Curvas de polarización anódica comparadas, b) micrografía SEM del acero 4140 nitrurado y oxidado, c) del 1045 nitrocarbureado y oxidado, sin pulido.

En conclusión, se encontró que la terminación superficial previa al nitrurado es determinante en la respuesta a la corrosión electroquímica, en los ensayos de niebla salina, y se demostró que la capa de óxido protegió adecuadamente a los materiales nitrurados o nitrocarbureados previamente. Los cilindros cromados presentaron grietas y no pasaron el ensayo. Se prefiere el nitrurado sobre acero AISI 4140 como condición previa al tratamiento de oxidación y como material base, respectivamente, desde el punto de vista de la mejor resistencia a la corrosión y a la adhesión del óxido.

En los ensayos a escala con los vástagos simulando el servicio, la respuesta del material nitrurado y oxidado también fue superior.

Agradecimientos: A los estudiantes del Grupo de Ingeniería de Superficies de la UTN-FRCU y al apoyo económico de la Universidad Tecnológica Nacional, PID MAUTNCU003884.

Referencias

- [1] S.P. Brühl, A. Cabo, G. Prieto, W. Tuckart. Tribological behaviour of nitrided and nitrocarbureated carbon steel used to produce engine parts. *Industrial Lubrication and Technology* 68, 2016, 125-133.
- [2] J. Wu, H. Liu, X. Ye, Y. Chai, J. Hu. Enhancement of corrosion resistance for plasma nitrided AISI 4140 steel by plain air plasma post-oxidizing. *Journal of Alloys and Compounds* 632, 2015, 397-401.
- [3] I. Lee, Development of Plasma Nitrocarbureating and Post-Oxidation Technology for the Replacement of Cr6+ Plating for Application to Vehicle Engine Shafts, 2008, 77-81.
- [4] E.L. Dalibón, R. Charadia, A. Cabo, V.J. Trava-Airoldi, S.P. Brühl, "Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing", *Surface and Coatings Technology* 235, 2013, 735-740.