



## **TRATAMIENTO POR PLASMA PARA MEJORAR LA RESISTENCIA AL DESGASTE Y A LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN EN AMBIENTE AMARGO DE UN ACERO ENDURECIBLE POR PRECIPITACIÓN**

**J.C. Díaz-Guillén<sup>1</sup>, E.E. Granda-Gutiérrez<sup>2</sup>, M. Naem<sup>3</sup>, J.L. Acevedo-Davila<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CONACYT-Corporación Mexicana de Investigación en Materiales. 25290 Saltillo, Coahuila. México

<sup>2</sup> Universidad Autónoma del Estado de México. 50000, Toluca, Estado de México. México

<sup>3</sup> Department of Physics, Women University of Azad Jammu and Kashmir, Bagh, Pakistan.

<sup>1</sup>e-mail: jcarlos@comimsa.com

### **RESUMEN**

Un proceso de nitruración seguido por una etapa de oxidación es una buena alternativa para mejorar las propiedades superficiales de los aceros y aceros inoxidable. En este trabajo se presentan los resultados de un proceso de nitruración por plasma pulsado, seguido de una etapa de oxidación, para un acero inoxidable endurecido por precipitación tipo 17-4 PH. Los resultados muestran la formación de una capa de martensita expandida en la zona cercana a la superficie, que se forma durante la nitruración, y de una capa de óxido de cromo formada durante el proceso de post-oxidación. El arreglo bicapa obtenido permite incrementar la resistencia al desgaste y el tiempo a la ruptura durante una prueba de rotura por esfuerzos en presencia de sulfuros. El proceso dual mejora significativamente la resistencia a la corrosión en presencia de soluciones saturadas por sulfuro de hidrógeno y provee alta dureza superficial, que resulta en un incremento en el desempeño en desgaste con referencia al material sin tratamiento. Este tratamiento superficial se perfila como una alternativa potencial para ampliar las aplicaciones de este tipo de aleaciones en la industria del petróleo.

**PALABRAS CLAVES:** Nitruración por plasma, oxidación, corrosión, gas amargo, desgaste.

### **PLASMA TREATMENT TO IMPROVE WEAR AND STRESS RESISTANCE IN SOUR ENVIRONMENTS OF A PRECIPITATION HARDENING STEEL.**

#### **ABSTRACT**

A nitriding process followed by an oxidizing stage is a good alternative to improve the surface properties of steels and stainless steels. We present the results of a plasma nitriding and post-oxidizing process for a precipitation hardening stainless steel type 17-4 PH. Results show the formation of an expanded martensite layer in the subsurface of the nitrided samples and a chromium oxide layer after oxidizing in a pulsed plasma reactor, which increases both: the wear resistance and the time to failure in a sulfide stress cracking test. The dual process significantly improves the corrosion performance of the alloy when it is immersed in solutions saturated by hydrogen sulfide (sour gas) and provides high surface hardness leading in an increase of wear performance in comparison with the untreated material. Thus, the surface treatment could be an alternative to extend the use of this alloy in the oil industry.

**KEY WORDS:** Plasma nitriding, oxidizing, corrosion, sour gas, wear.

#### **1. INTRODUCCIÓN**

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación son una variante de las aleaciones de tipo martensítico. Estas aleaciones tienen aplicaciones en distintos sectores, tales como: la industria de generación de energía eléctrica, aeronáutica, fabricación de equipo para manejo de petróleo y gas, o equipo para perforación y extracción en pozos petroleros, así como en plantas de procesamiento de productos químicos [1-7]. Entre estas, la aleación 17-4 PH es un acero martensítico endurecible por precipitación, que tiene alta resistencia mecánica y buena resistencia a la corrosión por cloruros, pero tiene una dureza superficial reducida, por lo que su resistencia ante el desgaste es reducida [8,12]. El uso de este acero se ve limitado solamente a aquellas aplicaciones en donde no existan de manera simultánea condiciones de exposición a ambientes corrosivos, altos esfuerzos y desgaste.



Particularmente, en aplicaciones que involucran la presencia de H<sub>2</sub>S (sulfuro de hidrógeno, conocido como gas amargo como una expresión propia en Ingeniería de Hidrocarburos), el uso de aceros endurecibles por precipitación se restringe solamente a ciertas condiciones de baja presión parcial de H<sub>2</sub>S y en ambientes relativamente neutros [9,12]. La presencia de fallas en componentes metálicos, principalmente en la industria de petróleo, se asocian a la exposición de altos niveles de H<sub>2</sub>S, que está presente de manera natural en algunos compuestos derivados del petróleo, así como en el propio petróleo crudo.

Con la finalidad de mejorar los límites de operación de los aceros endurecibles por precipitación, y por lo tanto incrementar el campo de aplicación de este tipo de aleaciones, se han realizado esfuerzos continuos para mejorar sus propiedades mecánicas. La nitruración gaseosa, la carbo-nitruración y la nitruración por plasma permiten incrementar la dureza superficial de estas aleaciones, incrementando al mismo tiempo su comportamiento ante el desgaste [8,10-16]. La carbo-nitruración con adición de tierras raras ha llevado a obtener excelentes propiedades de resistencia al desgaste, e incluso ha mejorado la resistencia a la corrosión en soluciones ricas en iones Cloro [17]. Sin embargo, el efecto del proceso de nitruración sobre la resistencia a la corrosión en presencia de gases amargos no ha sido particularmente estudiado.

La nitruración por plasma es una tecnología que ha demostrado ser útil para mejorar las propiedades de desgaste y corrosión en aceros inoxidable austeníticos, aceros grado herramienta, y aceros baja aleación [18-20]. En contraste, algunos autores han reportado que este proceso afecta negativamente la resistencia a la corrosión en los aceros martensíticos, por lo que no se suele utilizar cuando se desea preservar el buen desempeño ante la corrosión que presentan estas aleaciones [21].

En este trabajo, se presenta un proceso alternativo, consistente en una etapa de nitruración que es seguida de una fase de oxidación, realizados en una atmósfera de plasma al vacío. Esto ha demostrado incrementar la dureza superficial del material y mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros martensíticos y austeníticos. Particularmente, se estudia el efecto de este tratamiento dúplex en la resistencia a la corrosión en presencia de gases amargos en aceros martensíticos endurecibles por precipitación, del tipo 17-4 PH.

## **2. MATERIALES Y METODOS**

### **Preparación del Material**

Se utilizó una barra comercial de acero 17-4 PH de 25.4 mm de diámetro. Su composición química se determinó mediante combustión y detección infrarroja para la identificación de carbón y azufre (de acuerdo con la norma ASTM E1019) y por espectrometría de fluorescencia de rayos X para el resto de los elementos (norma ASTM E572). Dicha composición, especificada como porcentaje en peso, es 0.06% C, 0.002% S, 0.55% Mn, 0.009% P, 0.52% Si, 15.44% Cr, 4.66% Ni, 0.15% Mo, 3.69% Cu, 0.074% V, balance: Fe.

Se emplearon probetas de 150 mm de largo a las que se realizó un proceso de solubilizado a 1040 °C durante 1.5 horas (enfriado al aire) seguido de un envejecido a 595 °C durante 4 horas (enfriado al aire). Este tratamiento se realizó con el fin de obtener una condición inicial de dureza de 33 HRC y la microestructura típica de martensita revenida. A partir de estas secciones se obtuvieron, mediante maquinado en un equipo convencional de control numérico, las probetas requeridas para el ensayo de rotura por esfuerzos en presencia de sulfuros (SSC, por las siglas en inglés de Sulfide Stress Cracking). Estas probetas se pulieron utilizando un paño y pasta de diamante de 1 μm para obtener un acabado superficial con una rugosidad media por debajo de 8.12 nm (Ra), como se requiere para esta prueba de acuerdo con la norma NACE TM0177-2005 [22].

De cada sección se obtuvieron también dos cortes transversales de 7 mm de espesor para realizar análisis metalográficos, medición de la dureza superficial y evaluación de la resistencia al desgaste. Estas muestras fueron desbastadas mediante lija de SiC con grano 1200, y pulidas con pasta de diamante de 1 μm para obtener un acabado tipo espejo. Posteriormente al proceso de pulido, todas las muestras y probetas se sometieron a limpieza en baño ultrasónico en acetona, durante 10 minutos.

### **Procesamiento por plasma**

El proceso de modificación superficial se realizó en un equipo de diseño propio, que consiste en una cámara al vacío con un electrodo central actuando como cátodo; este electrodo se polariza con pulsos de alto voltaje



negativo con respecto a la pared del reactor, que actúa como ánodo [23]. La presión base de vacío dentro de la cámara es del orden de  $10^{-3}$  Torr, medido por medio de un sensor capacitivo de vacío (MKS Instruments). El vacío se produce por medio de una bomba de paletas rotatorias.

Una vez que se ha estabilizado la presión de vacío, se inyecta una mezcla gaseosa de diversas proporciones de Nitrógeno, Hidrógeno, Oxígeno y Argón, mediante un sistema de controladores de flujo másico para ajustar la presión dentro de la cámara a 2 Torr ( $2.67 \times 10^{-4}$  Pa). La mezcla de gases depende de la fase de procesamiento, a saber: limpieza, nitruración y finalmente oxidación, iniciando con una mezcla de 50% Ar - 50% N<sub>2</sub>.

Se produce un plasma dentro de la cámara al vacío utilizando una fuente de corriente directa pulsada basada en IGBT (del inglés Insulated Gate Bipolar Transistor). Esta fuente permite el ajuste de los parámetros del proceso: corriente de la descarga, frecuencia del tren de pulsos y el ciclo activo de la señal. Durante el proceso, el voltaje en la descarga de plasma se mantiene entre 500 – 600 V (pico), mientras que la frecuencia se ajusta en 1000 Hz y el ciclo activo en 50 % (tiempo de apagado igual al tiempo de encendido). La densidad de iones en el plasma se midió con una sonda simple de Langmuir, obteniéndose valores típicos de la región de normal de una descarga luminiscente ( $4$  a  $7 \times 10^{16}$  iones/m<sup>3</sup>).

Un sistema de calentamiento auxiliar basado en una resistencia eléctrica de 1 kW de potencia, embebida en alúmina, y un controlador de temperatura (NOVUS N-1000) permiten el ajuste de la temperatura de las muestras que están siendo procesadas. La temperatura se mide con un termopar tipo K directamente acoplado a una de las muestras. Este sistema permite un control de la temperatura de las piezas procesadas con una precisión de  $\pm 2$  °C. La temperatura de las piezas durante todo el proceso se mantuvo a 450 °C.

Previo al tratamiento superficial, se realiza una etapa de limpieza utilizando una mezcla gaseosa de 50% Ar - 50% N<sub>2</sub> a una presión de 2 Torr ( $2.67 \times 10^{-4}$  Pa), durante 30 minutos. Esta etapa tiene como objetivo remover impurezas del material, así como eliminar la capa de óxido natural del acero inoxidable, debido al bombardeo iónico que produce la polarización de la pieza. El potencial aplicado durante esta fase es de 400 a 500 V. El resto de los parámetros de polarización se conservan constantes.

Posteriormente se lleva a cabo el proceso de nitruración iónica durante 4 horas en un plasma producido con una mezcla de 50 % H<sub>2</sub> - 50 % N<sub>2</sub>. Al finalizar esta etapa, se produce un plasma en una mezcla rica en oxígeno con 50% O<sub>2</sub> - 50% Ar durante 30 minutos, que da lugar a la oxidación controlada de la superficie de la muestra. Al finalizar el tratamiento, la muestra se deja enfriar dentro del reactor en una atmósfera de Ar, hasta que la temperatura de esta desciende a menos de 200°C.

### **Caracterización**

Una vez finalizado el tratamiento superficial, se cortó transversalmente uno de los discos de 7 mm para ser observado metalográficamente, mediante revelado químico con reactivo Villela. La capa modificada se observó en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) para identificar y medir la capa nitrurada y post-oxidada. La dureza superficial se midió utilizando un indentador Vickers con una carga de 50 g y un tiempo de prueba de 10 s (HV<sub>0.05</sub>), mientras que la dureza del sustrato se obtuvo con un indentador Rockwell.

Con la finalidad de evaluar las fases cristalinas presentes en las muestras, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (radiación CuK $\alpha$ ,  $\lambda=1.5418$  Å) en un difractómetro Philips X'Pert con una velocidad de barrido de 0.02°/s en un rango  $30^\circ < 2\theta < 70^\circ$ .

La prueba de rotura por esfuerzos en presencia de sulfuros se realizó para una muestra sin tratamiento, así como para las muestras procesadas, siguiendo lo especificado en la norma NACE TM0177.2005, utilizando el Método A, Solución A [22]. Las probetas se sometieron al 60 % y al 70 % del límite de elasticidad ( $\sigma_{ys}=1034$  MPa), mediante anillos calibrados. La deflexión de los anillos se registró mediante un indicador de carátula. En la figura 1 se aprecia la configuración que se utilizó para realizar la medición del tiempo a la falla en las probetas, y que consta de un recipiente cilíndrico de vidrio, con tapas de acrílico, que contiene una solución salina; la probeta se encuentra sumergida en esta solución, y se le aplica una fuerza de tensión que es proporcional a la deformación de un anillo de acero.

La solución de prueba se preparó con 5 % en peso de cloruro de sodio (NaCl) y 0.5 % de ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH) disueltos en agua bidestilada. La solución salina se saturó con H<sub>2</sub>S (flujo continuo de 8 litros por



hora durante 20 minutos). Durante toda la prueba se mantuvo una presión positiva de  $H_2S$  mediante la inyección continua de este gas, para prevenir que oxígeno del ambiente sea admitido al recipiente. De acuerdo con las especificaciones de la norma, el pH (potencial de hidrógeno) medido en la solución antes de la prueba fue inferior a 3.0 y posteriormente a la prueba fue inferior a 4.0, lo que es una evidencia de que no se está admitiendo oxígeno al recipiente de prueba, según lo estipulado en la norma.

Al ser un gas ácido altamente tóxico y corrosivo, el  $H_2S$  residual es conducido a un recipiente externo donde es neutralizado con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en agua, al 20 %. La concentración de  $H_2S$  en el aire se monitorea continuamente para garantizar que se mantiene por debajo de 2 ppm (partes por millón).

El tiempo a la ruptura o tiempo a la falla para esta prueba se midió utilizando temporizadores electrónicos activados automáticamente por un micro interruptor colocado en el anillo de pruebas, para detectar el momento exacto de la fractura de la probeta. Durante la prueba, se mantiene una temperatura ambiente constante de 25 °C, ya que ésta es susceptible a las variaciones de la temperatura en la solución.

Finalmente, la evaluación de la resistencia al desgaste de las muestras sin tratamiento y sometidas al tratamiento dúplex de nitruración post-oxidación se realizó sobre los discos planos procesados, utilizando un tribómetro tipo pin-on-disk (Anton Paar modelo TRB). El ensayo se realizó utilizando la pieza bajo evaluación como elemento móvil y una esfera de zafiro de 6mm de diámetro como elemento fijo. Las condiciones de prueba para las muestras evaluadas fueron: carga de 1 N, radio de prueba de 3 mm, velocidad de 5 cm/s y sin lubricación. La dimensión y morfología de las huellas de desgaste fue analizada mediante MEB y la determinación del volumen desgastado se realizó en acuerdo con la norma ASTM G99 (basada en la medición del ancho de las huellas de desgaste).

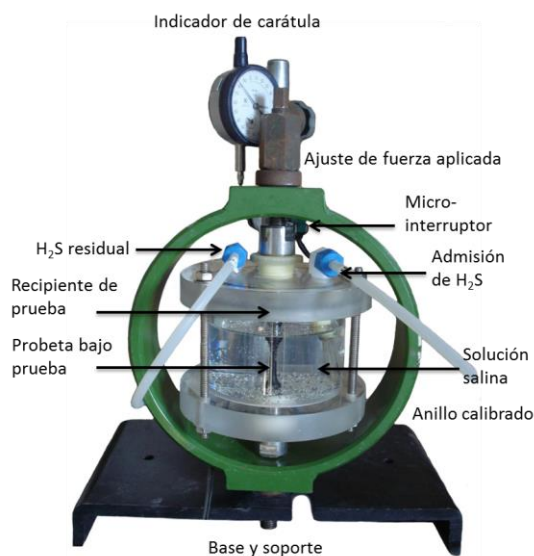


Fig. 1. Ensamble de reactor y anillo calibrado para la ejecución de la prueba SSC.

### 3. RESULTADOS

En la figura 2 se presenta la microestructura de martensita revenida típica de un tratamiento térmico de solubilizado y envejecido, como se observó bajo el microscopio óptico en el material previo al tratamiento de nitruración. La dureza superficial observada fue de 33 HRC. Ambas condiciones corresponden a una aleación estandarizada del tipo ASTM A7054 Gr.630, utilizada comúnmente en las aplicaciones mencionadas para el acero 17-4 PH. La finalidad del tratamiento térmico realizado es obtener condiciones iniciales estandarizadas, para determinar el impacto del procesamiento en las propiedades superficiales de la aleación.





Fig. 2. Microestructura del acero 17-4 PH posterior al tratamiento térmico de solubilizado y envejecido.

Luego del proceso de oxi-nitruración, se seccionó un espécimen representativo de las muestras procesadas y se observó en el MEB. La morfología obtenida se presenta en la figura 3, en donde se aprecia una zona de nitruros (también denominada capa blanca) de un espesor de aproximadamente  $9\ \mu\text{m}$  y una capa de óxido poco homogénea de entre  $200 - 500\ \text{nm}$ . El gráfico de la figura 4 presenta un perfil químico de  $4\ \mu\text{m}$  para nitrógeno y oxígeno obtenido mediante análisis EDS (Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X). Dicho perfil, el cual fue obtenido desde la parte más externa ( $0\ \mu\text{m}$ ) hacia el interior del material ( $4\ \mu\text{m}$ ), hace evidente la presencia de la capa oxidada al mostrar un alto nivel de oxígeno aproximadamente en los primeros  $500\ \text{nm}$ , el cual disminuye claramente hacia el interior de la muestra. En el caso del nitrógeno, el perfil muestra un alto contenido de este elemento en la interfase con la capa oxidada, que disminuye ligeramente hasta mantenerse relativamente estable en la región correspondiente a la capa de martensita expandida. A partir de este análisis se concluye también que no se observa una zona de difusión más allá de la capa nitruada.

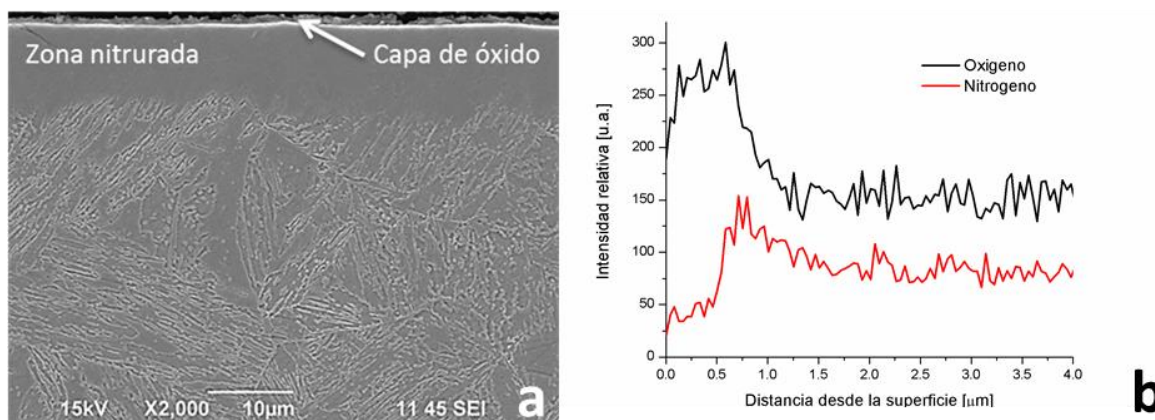


Fig. 3. a) Corte transversal de una muestra nitruada y post-oxidada y b) perfil EDS para Oxígeno y nitrógeno

La dureza superficial luego del tratamiento fue de  $1556\ \text{HV}_{0.05}$ , mientras que la dureza del material sin tratamiento fue de  $358\ \text{HV}_{0.050}$  (aproximadamente equivalente a 33 HRC). Este incremento en la dureza, como ha sido demostrado por otros autores, implica que el material puede tolerar condiciones de desgaste más exigentes, y por lo tanto potencialmente puede extender su campo de aplicación [24].

Por otra parte, las mediciones en la dureza del material (de manera transversal) corroboran que no existe una zona de difusión posteriormente a su tratamiento, como se observa en la figura 4. Sin embargo, se aprecia que existe un incremento en la dureza del sustrato, que alcanza hasta  $438\ \text{HV}_{0.05}$  (aproximadamente equivalente 45 HRC), lo que se explica debido a que la temperatura a la que se realizó el proceso ( $450\ ^\circ\text{C}$ ), si bien es inferior a la temperatura recomendada para la fase de envejecimiento del tratamiento térmico ( $595\ ^\circ\text{C}$ ), sí contribuye a que el proceso de envejecimiento continúe en el material, incrementando con ello la dureza del sustrato. Este fenómeno se ha reportado ya en otros aceros martensíticos como una consecuencia natural de procesos de endurecimiento superficial similares, como la nitruación o nitro-carburización [25].

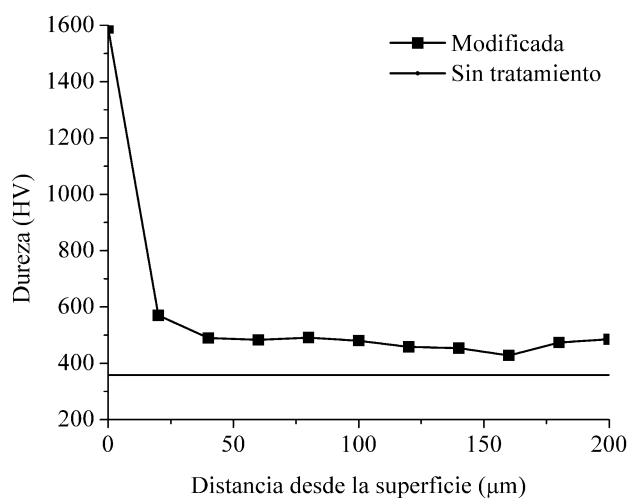


Fig. 4. Dureza transversal en el material tratado.

Tanto la probeta sin tratamiento como la probeta procesada se caracterizaron mediante difracción de rayos X con el objetivo de identificar las fases cristalinas presentes en la región cercana a la superficie. Los resultados se presentan en la figura 5, en donde se aprecia que la muestra sin tratamiento exhibe principalmente los picos de difracción característicos de la fase  $\alpha'$  (martensita) y se detecta la presencia de los picos de la fase  $\gamma$  (austenita) que se formó durante el proceso de envejecimiento. Por otro lado, la muestra procesada presenta los picos de difracción del nitruro de cromo (CrN), formado como consecuencia de la temperatura del proceso y del cromo presente en relativa abundancia en esta aleación. También se encuentran los picos característicos de la fase semi-amorfa denominada como “martensita expandida” (fase  $\alpha'N$ ) [25]. Se ha encontrado que esta fase corresponde a una ferrita- $\alpha'N$  b.c.t. (del inglés *body centered tetragonal*), es decir una ferrita expandida por el efecto de la incorporación de los átomos de nitrógeno [21]. Por último, aunque con reflexiones muy pequeñas debido al espesor de la capa de óxido, se detecta la presencia de óxido de cromo del tipo  $Cr_2O_3$ , producido durante la fase de oxidación iónica.

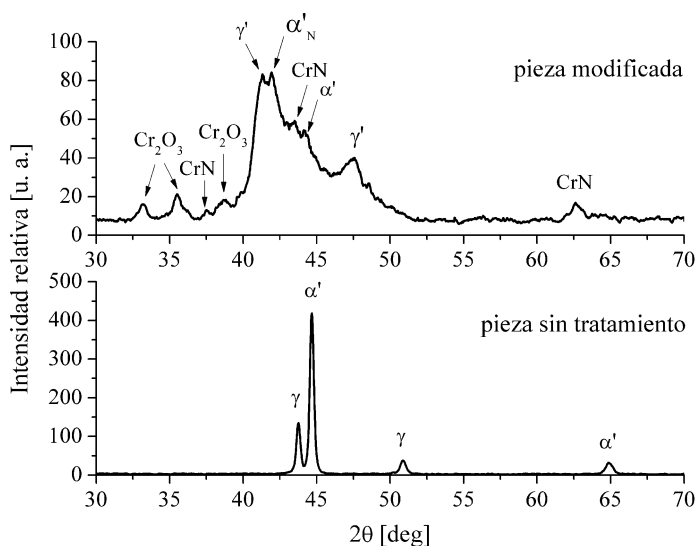


Fig. 5. Espectro de difracción de rayos X para las muestras sin y con tratamiento

Las probetas nitruradas y post oxidadas se sometieron al ensayo de corrosión bajo esfuerzos en ambientes amargos utilizando el método y solución ya descritos. Los anillos fueron deformados para producir un esfuerzo de 620 MPa y 723 MPa, que corresponden al 60 % y 70 % del  $\sigma_{ys}$ , respectivamente. El valor medido para el límite elástico de este material es de 1034 MPa. Los resultados de los ensayos se presentan en la figura 6, en donde se aprecia que las muestras tratadas soportan sensiblemente más tiempo antes de fallar en comparación con las muestras sin tratamiento. Como se aprecia, las probetas sin tratamiento sometidas a cargas del 60 % del  $\sigma_{ys}$ , fallaron a las 5.6 horas de ensayo, mientras que la probeta oxi-nitrurada sometida a la misma carga



soportó hasta 25.4 horas de prueba antes de la rotura. Para el caso de las muestras sometidas al 70 % del  $\sigma_{ys}$ , el tiempo a la falla pasó de 3.7 horas en una probeta sin tratamiento a 10.5 horas en una probeta nitrurada y post oxidada. Se presentan, a manera de complemento, los resultados de ensayos en probetas sin tratamiento a diferentes valores del porcentaje del límite elástico, para apreciar la tendencia que existe a una reducción en el tiempo a la rotura con respecto al incremento en el esfuerzo aplicado.

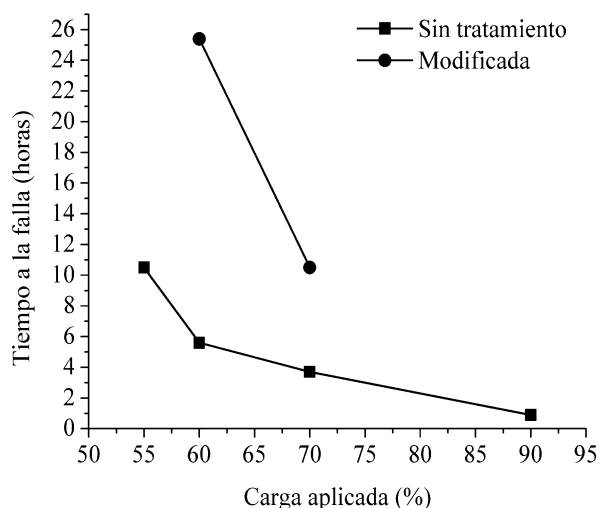


Fig. 6. Relación entre el porcentaje de carga aplicada y el tiempo a la falla, para las muestras sin tratamiento y las muestras con tratamiento superficial.

El fenómeno de falla durante un proceso SSC se acentúa principalmente debido a la ocurrencia conjunta de los siguientes factores: a) presencia de esfuerzos, b) ambiente rico en gases amargos, y c) un material con una dureza elevada. Se destaca que, a pesar de que la dureza superficial del material se incrementó sustancialmente luego del proceso dúplex de tratamiento superficial, el tiempo a la falla también se incrementa con respecto al material sin tratamiento.

En la figura 7 se muestran dos probetas representativas de los ensayos realizados, inmediatamente después a la ocurrencia de la falla; a la izquierda se muestra una probeta sin tratamiento, y a la derecha una muestra sometida al proceso de oxi-nitruración.

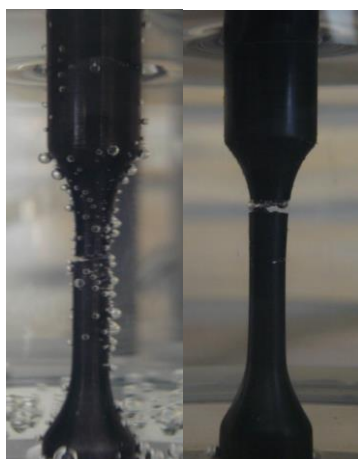


Fig. 7. Aspecto de las probetas durante la prueba de SSC: a la izquierda la probeta sin tratamiento y a la derecha la probeta con modificación superficial.

Como se puede apreciar en la figura 7, durante el desarrollo de la prueba de SSC se observó que la superficie de las muestras sin tratamiento, y principalmente aquella que está sujeta a los mayores esfuerzos (es decir la sección reducida de la probeta) se cubre de burbujas que sugieren que se encuentra en proceso la liberación de hidrógeno en la zona cercana a la superficie de la probeta. Sin embargo, las muestras sometidas al proceso de



oxi-nitruración no presentaron este fenómeno, lo que se atribuye a que la superficie modificada inhibe (o por lo menos reduce) la reacción corrosiva, lo que es la causa de que se incremente el tiempo a la falla al mejorar el desempeño de esta aleación ante la corrosión en ambientes amargos. Nótese que en la zona de rotura de la probeta procesada se comienzan a formar burbujas, debido a que el material del sustrato queda expuesto en la zona de falla.

El fenómeno de corrosión en una solución rica en  $H_2S$  implica que sobre la superficie de la probeta se forma una capa de sulfuro de hierro que promueve la propagación de grietas microscópicas que inician en los límites de grano del material. Estas grietas se acentúan debido al esfuerzo presente, por lo que se favorece más este fenómeno en aquellas zonas sometidas a mayores esfuerzos. Sin embargo, durante el proceso de nitruración y post-oxidación se forma una delgada capa de compuestos y una capa de óxidos, como ya ha sido demostrado, lo que reduce significativamente el área expuesta en los límites de grano, como se puede comprobar en la micrografía mostrada en la figura 3.

Un análisis de la probeta de prueba luego del ensayo de SSC, como se aprecia en la figura 8, permite definir la ocurrencia de una rotura frágil con un nivel de deformación mínimo previo a la falla y presencia de grietas múltiples, típicas del mecanismo SSC [26].



Fig. 8. Probeta después de la ruptura en una prueba de SSC, mostrando las grietas que se forman debido al efecto combinado del esfuerzo y el ambiente amargo.

La figura 9 muestra una vista representativa de la superficie de falla que se produce en las muestras sometidas a la prueba de SSC. En acuerdo con la apreciación de tal imagen, el modo de rotura puede considerarse mixto. Existe la presencia de pequeñas mesetas completamente planas, las cuales son indicativos característicos de un mecanismo de quasi-clivaje [27]; tal mecanismo ha sido reportado para materiales ensayados en presencia de ambientes amargos y se ha relacionado con el crecimiento de grietas asistido por hidrógeno [28]. Así mismo, se puede observar una serie de microporos y microgrietas intergranulares cuya ocurrencia ha sido reportada como característica del daño por hidrógeno en presencia de esfuerzos (SSC) específicamente para el tipo de material que se evalúa [29]. Sobre esta base, se puede considerar que a pesar de que el tiempo a la rotura se incrementa considerablemente, el mecanismo de falla sigue siendo el mismo: fragilización por hidrógeno en presencia de esfuerzos. De esta forma, se puede plantear que la presencia de la bicapa obtenida a partir del proceso dúplex solo limita en cierta medida el tiempo de ocurrencia de la falla, sin modificar visiblemente el mecanismo que la produce.

En lo que se refiere al comportamiento ante el desgaste, el gráfico de la figura 10 presenta los valores del coeficiente de fricción obtenidos durante el ensayo de desgaste para las muestras sin tratamiento y modificada superficialmente. Como puede apreciarse, el valor de dicho coeficiente se estabiliza para ambas muestras después de aproximadamente 3500 vueltas, en valores de 1.4 y 0.93 para el material sin tratamiento y modificado respectivamente. En este punto, y en acuerdo con trabajos previamente reportados [30], la disminución en dicho valor podría ser atribuida al desempeño de la capa oxidada como un lubricante sólido, hecho que resulta en el requerimiento de fuerzas menores para mantener el desplazamiento de las superficies en contacto.



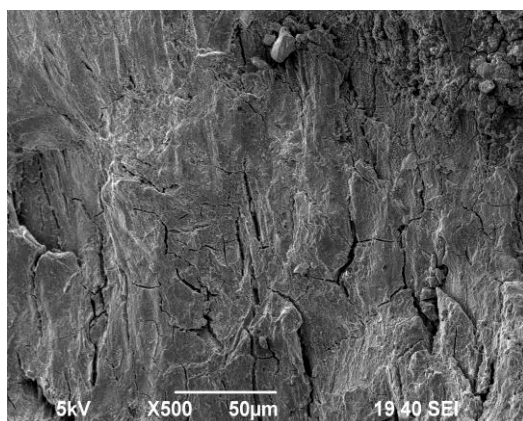


Fig. 9. Micrografía representativa de la superficie de falla posteriormente a la prueba de SSC.

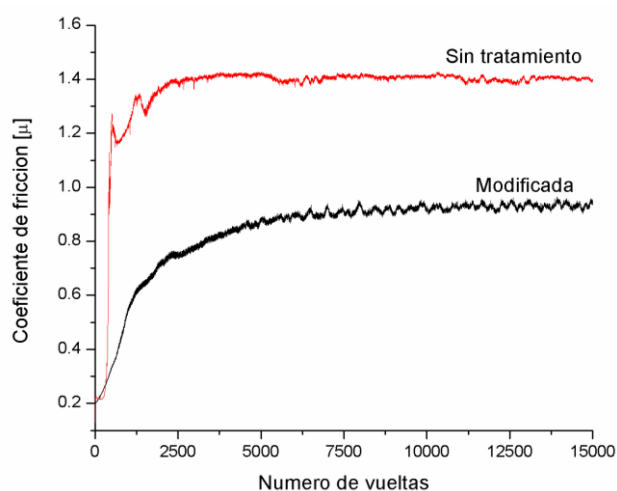


Fig. 10. Coeficiente de fricción como una función del número de vueltas durante la prueba de desgaste.

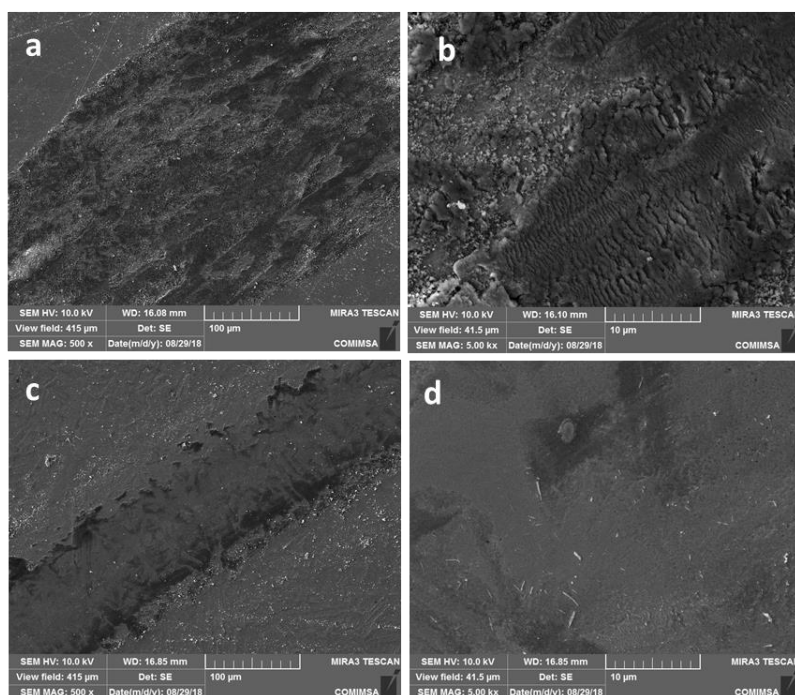


Figura 11. Fotografías MEB de huellas de desgaste a bajas y altas magnificaciones para las muestras sin tratamiento (a y b) y modificada (c,d).



La figura 11 presenta vistas superficiales de las huellas de desgaste obtenidas a bajas y altas magnificaciones mediante MEB para ambas muestras. Como puede apreciarse (Figura 11 a), el material sin tratamiento presenta una huella de 303  $\mu\text{m}$  en promedio, con altos niveles de daño a la superficial; mientras tanto, la muestra modificada presenta una huella muy lisa con un ancho promedio de 120  $\mu\text{m}$  (Figura 11 c). Es evidente la disminución en el daño superficial por efecto del tratamiento, hecho que fortalece la consideración de actuación como lubricante sólido por parte de la capa oxidada. La observación a mayores magnificaciones permite evidenciar la deformación plástica del material sin tratamiento (Figura 11 b) y la generación de altos niveles de residuos sueltos (*debris*), mientras que, para el material modificado, se aprecian muy bajos niveles de deformación, un efecto de pulido generalizado y regiones oscuras típicas de fenómenos de oxidación por calentamiento (Figura 11 d). El volumen desgastado, determinado mediante la normativa mencionada, resultó en 0.0121  $\text{mm}^3$  para el material sin tratamiento y 0.0008  $\text{mm}^3$  para el material tratado, hecho que hace evidente la mejora en las propiedades de resistencia al desgaste por efecto del tratamiento aquí reportado.

#### 4. CONCLUSIONES

El incremento en la dureza superficial del acero 17-4 PH que se logra obtener mediante la nitruración iónica, no compromete la susceptibilidad del material ante la presencia de esfuerzos y ambientes amargos, cuando dicho material se somete a una etapa de post-oxidación iónica. Esto constituye una mejora sustancial al uso del proceso de nitruración por sí solo, ya que éste usualmente implica que la resistencia a la corrosión del material se vea disminuida.

Se observó que, durante el proceso de nitruración y post oxidación, el envejecimiento del material continúa, manifestándose como un incremento en la dureza del sustrato, a pesar de que la temperatura del proceso es inferior a la temperatura recomendada para un tratamiento de envejecimiento del material utilizado. Por lo anterior, se propone que, puesto que el tratamiento térmico de este material usualmente lleva una secuencia de solubilizado y envejecido, ésta última fase de tratamiento térmico podría formar parte del mismo proceso de modificación superficial. Otra opción que actualmente se está estudiando es realizar el tratamiento superficial a una temperatura aún menor, para no afectar la condición inicial del material.

Durante una prueba de corrosión en ambientes amargos (SSC), el tiempo a la falla de un acero tratado mediante este proceso dúplex de nitruración y post-oxidación se incrementó hasta 10 veces con respecto al acero no tratado, demostrando que es una alternativa viable para incrementar las propiedades superficiales de la aleación, al mismo tiempo que mejora el comportamiento ante la corrosión en ambientes amargos. Sin embargo, este incremento de la resistencia a la corrosión no implica que exista un cambio en el mecanismo de falla que se presenta debido al efecto combinado de esfuerzos y gases amargos, donde el proceso de ruptura involucra la disolución anódica del espécimen debido a la formación de sulfuros de hierro sobre la superficie, que a su vez ocasiona la liberación de hidrógeno, el cual produce una fragilización del material, sobre todo en las zonas de alta dureza.

El tratamiento dúplex aplicado al material bajo estudio resulta en un incremento considerable en su desempeño en desgaste, hecho que se atribuye a la formación de una capa doble constituida principalmente por una mezcla de óxidos de cromo sobre una zona dura constituida principalmente por de martensita expandida y nitruros de cromo.

Se deduce que el proceso de modificación superficial que se propone en este trabajo permite el incremento en la vida del material que se somete a condiciones de desgaste en ambientes corrosivos en gases amargos, por lo que potencialmente puede ser utilizado en componentes fabricados a base de este material, ampliando su campo de aplicación en la industria de extracción y producción de petróleo y otras.

#### RECONOCIMIENTOS

Los autores desean agradecer el financiamiento otorgado por CONACYT para la realización de éste trabajo, según proyecto CB-2015 No 257705.



## REFERENCIAS

1. SOMAYEH, Pasebani; MILAD Ghayoor; SUNIL Badwe; HARISH Irrinki; SUNDAR V. Atre. "Effects of atomizing media and post processing on mechanical properties of 17-4 PH stainless steel manufactured via selective laser melting". Additive Manufacturing 2018, Vol 22, pp. 127-137.
2. E. MURR, Lawrence; MARTINEZ, Edwin; HERNANDEZ, Jennifer COLLINS, Shane; AMATO, Krista N, GAYTAN, Sara M.; SHINDO, Patrick W. "Microstructures and Properties of 17-4 PH Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting". Journal of Materials Research and Technology, 2012, Vol 1, núm 3, pp. 167-177.
3. HAMIDREZA, Riazi; FAKHREDDIN, Ashrafizadeh; SAYED, Rahman Hosseini; REZA, Ghomashchi; RONG, Liu. "Characterization of simultaneous aged and plasma nitrided 17-4 PH stainless steel" Materials Characterization, 2017, vol 133, pp. 33-43.
4. SICONG, Shen; XINFENG, Li; PENG, Zhang; YANLI, Nan; GONGXIAN, Yang; XIAOLONG, Song. "Effect of solution-treated temperature on hydrogen embrittlement of 17-4 PH stainless steel". Materials Science and Engineering: A, 2017, vol 703, pp. 413-421.
5. TAVARES, S.S.M.; DA SILVA, F.J.; SCANDIAN, C.; DA SILVA, G.F.; DE ABREU, H.F.G. "Microstructure and intergranular corrosion resistance of UNS S17400 (17-4PH) stainless steel". Corrosion Science, 2010, vol 52, núm 11, pp. 3835-3839.
6. WANG, Jun; ZOU, Hong; LI, Cong; QIU, Shaoyu; SHEN, Baoluo. "The spinodal decomposition in 17-4PH stainless steel subjected to long-term aging at 350 °C". Materials Characterization, 2008, vol 59, núm 5, pp. 587-591.
7. WANG, Jun; ZOU, Hong; LI, Cong; QIU, Shao-yu; SHEN, Bao-luo. "The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4PH stainless steel in long-term aging at 350 °C". Materials Characterization, 2006, vol 57, num 4-5, pp. 274-280.
8. LI, Gui-jiang; WANG, Jun; LI, Cong; PENG, Qian; GAO, Jian; SHEN, Bao-luo. "Microstructure and dry-sliding wear properties of DC plasma nitrided 17-4 PH stainless steel". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2008, vol 266, núm 9, pp.1964-1970.
9. NACE International, "Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H<sub>2</sub>S containing environments in oil and gas production" ANSI/NACE MR0175, American National Standard, 2010.
10. KOCHMANSKI, P; NOWACKI, J. "Influence of initial heat treatment of 17-4PH stainless steel on gas nitriding kinetics", Surface and Coatings Technology, 2008, vol. 202, pp. 4834-4838.
11. RASMUS, B. Frandsen; CHRISTIANSEN, Thomas; SOMERS, Marcel A.J. "Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless Steel". Surface and Coatings Technology, 2006, vol 200, pp. 5160-5169.
12. PINEDO, Carlos Eduardo; VARELA LARROTTA, Sharys Ivonn; NISHIKAWA, Arthur Seiji; DONG, Hanshan; LI, Xiao-Ying; MAGNABOSCO, Rodrigo; TSCHIPTSCHIN, André Paulo. "Low temperature active screen plasma nitriding of 17-4 PH stainless steel". Surface and Coatings Technology, 2016, vol 308, pp. 189-194.
13. PREVÉY, Paul S; JAYARAMAN, N.; RAVINDRANATH, Ravi. "Mitigation of FOD and Corrosion Fatigue Damage in 17-4 PH Stainless Steel Compressor Blades with Surface Treatment". En actas de 9th National Turbine Engine High Cycle Fatigue Conference, 2004, 10 pp.
14. PAWLAK, S.J.; DUDEK, S. "The high alloy precipitation hardening martensitic steels and their suitability for welding". Archives of Materials Science and Engineering, 2010, vol. 41, núm 2, pp. 69-76.
15. ESFANDIARI, M.; Dong, H. "The corrosion and corrosion – wear behavior of plasma nitride 17-4PH precipitation hardening stainless Steel", Surface and Coatings Technology, 2007, vol 202, pp 466-478.
16. YAN, M. F.; LIU, R.L.; WU, D. L. "Improving the mechanical properties of 17-4PH stainless steel by low temperature plasma surface treatment", Materials and Design, 2010, vol 31, pp. 2270-2273.
17. YAN, M.F.; LIU, R.L. "Influence of process time on microstructure and properties of 17-4 PH steel plasma nitrocarburized with rare earths addition at low temperature", Applied Surface Science, 2010, vol 256, pp. 6065-6071.
18. OLZON-DIONYSIO, M.; CAMPOS, M.; KAPP, M.; DE SOUZA, S.; DE SOUZA, S.D. "Influences of plasma nitriding edge effect on properties of 316L stainless Steel", Surface and Coatings Technology, 2010, vol 204, pp. 3623-3628.
19. DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; DÍAZ-GUILLÉN, J.A.; GRANDA-GUTIÉRREZ, E.E.; DÍAZ-GUILLÉN, M.R.; GONZÁLEZ-ALBARRÁN, M.A. "Electrochemical corrosion performance of AISI D2 tool steel surface hardened by pulsed plasma nitriding", International Journal of Electrochemical Science, 2013, vol 8, pp. 973-982.





20. FATTAH, M.; MAHBOUBI, F. "Comparison of ferritic and austenitic plasma nitriding and nitrocarburizing behavior of AISI 4140 low alloy Steel", *Materials and Design*, 2010, vol 31, pp. 3915-3921.
21. BRÜL, Sonia P.; CHARADIA, Raúl; SIMISON, Silvia; LAMAS, Diego G.; CABO, Amado. "Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding", *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol 204, pp. 3280-3286.
22. NACE International, "Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments" NACE Standard TM0177-2005, USA, 2005.
23. DÍAZ-GUILLÉN, J. C.; CAMPA-CASTILLA, A.; PÉREZ-AGUILAR S. I.; GRANDA-GUTIÉRREZ, E. E.; GARZA-GÓMEZ, A.; CANDELAS-RAMÍREZ, J.; MÉNDEZ-MÉNDEZ, R. "Effect of duty cycle on surface properties of AISI 4340 in pulsed plasma nitriding", *Superficies y Vacío*, 2009, vol 22, núm 1, pp. 1-4.
24. SUN, Y. "Tribocorrosive behaviour of low temperature plasma-nitrided PH stainless steel sliding against alumina under linear reciprocation with and without transverse oscillations" *Wear*, 2016, vol 362-363, pp. 105-113.
25. DONG, H.; ESFANDIARI, M.; LI, X. Y. "On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel". *Surface and Coatings Technology*, 2008, vol 202, pp. 2969-2975.
26. ZIAEI, S.M.R.; KOKABI, A.H., NASR-ESFEHANI, M. "Sulfide stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking of A216-WCC wellhead flow control valve body" *Case Studies in Engineering Failure Analysis* 1, 2013, pp. 223-234.
27. STEVEN CHONG, Tse-Ven; BHUSHAN KUMAR, Shashi; ON LAI, Man; LOH, Wai Lam. "Effects of wet H<sub>2</sub>S containing environment on mechanical properties of NACE grade C-Mn steel pipeline girth welds", *Engineering Fracture Mechanics*, 2014, vol 131, pp. 485-503.
28. HOLTAM, Colum M.; BAXTER, David P.; ASHCROFT, Ian A.; THOMSON, Rachel C. "Effect of crack depth on fatigue crack growth rates for a C-Mn pipeline steel in a sour environment". *International Journal of Fatigue*, 2010, vol 32, pp. 288-296.
29. TAVARES, S.S.M.; ANCHIETA, V.; LEÃO, E.R.C.; DA SILVA, M.R.; MACÊDO, M.C.S. "Failure analysis of PSV spring in off shore gas production pipeline", *Engineering Failure Analysis*, 2012, vol 23, pp. 10-17.
30. ABEDI, H.R.; SALEHI, M.; YAZDKHASTI, M. "Novel plasma nitriding-oxidizing duplex treatment of AISI 316 austenitic stainless steel". *Materials Letters*, vol 64, núm 6, 2010, pp. 698-701.

## **SOBRE LOS AUTORES**

J.C. Díaz-Guillén

Profesor investigador adscrito como Catedrático CONACYT al Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales (México). Es miembro Nivel 1 del Sistema Nacional de Investigadores (México).

E.E. Granda-Gutiérrez.

Profesor investigador de la Universidad Autónoma del Estado de México. Es miembro Nivel 1 del Sistema Nacional de Investigadores (México) y pertenece al Instituto de Ingenieros Eléctricos y Electrónicos (USA).

M. Naeem.

Profesor asistente en el Departamento de Física de la "Women University of Azad Jammu and Kashmir" en Bagh, Pakistan.

J.L. Acevedo-Davila

Director de Transferencia de Tecnología e investigador en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, en Saltillo, Coahuila México. Es miembro Nivel 1 del Sistema Nacional de Investigadores (México).