



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA

Influencia de la Rugosidad, Tipo de Lubricante y de Recubrimiento
sobre el Desempeño Tribológico de la Región de Sello en Uniones
Roscas de Uso Petrolero

Nicolás Ariel Zabala

BAHÍA BLANCA

ARGENTINA

2015

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado académico de Doctor en Ingeniería, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales dependiente del Departamento de Ingeniería, durante el período comprendido entre el 16 de Marzo de 2012 y el 25 de Agosto de 2015, bajo la dirección del Dr. Walter Roberto Tuckart, docente de la Universidad Nacional del Sur, Investigador Asistente del CONICET y la colaboración del tutor Dr. Pablo Adrián Castro, Investigador del Centro de Investigación y Desarrollo de Tenaris Siderca, Jefe del Departamento de Química de Superficies y Recubrimientos del Centro de Investigación y Desarrollo (REDE-AR) de Tenaris Siderca.

Nicolás Ariel Zabala



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR
Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el/...../..... , mereciendo la calificación de(.....)

Dedicado a mi abuela Zulema, mis padres Norberto y Liliana y a mi novia Ailin, por todo el apoyo que me han brindado.

Agradecimientos

- ✓ A la Universidad Nacional del Sur, CONICET y TenarisSiderca por haberme brindado la posibilidad de realizar el presente trabajo a través de su apoyo institucional y económico.
- ✓ A los Dres. Walter Roberto Tuckart y Pablo Adrián Castro por haber dirigido este trabajo de Tesis.
- ✓ A OLYMPUS y a su gerente de producto Patricia Santos Biasotto por poner a disposición el uso del microscopio confocal de escaneo láser LEXT OLS4100.
- ✓ A Orlando Santipolío de INTERLUB S.A. por sus contribuciones a esta investigación.
- ✓ A mis compañeros de oficina y laboratorio, en especial a Nicolás Fochesatto por su colaboración en la programación con Matlab.

A todos los que no nombro pero que con su aporte hicieron posible la concreción de esta Tesis.

Nicolás Ariel Zabala

RESUMEN

En esta tesis se ha estudiado experimentalmente el comportamiento tribológico de uniones roscadas utilizadas en la industria del petróleo y el gas.

Se evaluó la influencia de la rugosidad superficial en el comportamiento tribológico mediante un tribosistema lubricado acero contra acero. Además, se determinó el comportamiento tribológico de diferentes lubricantes para roscas y diferentes tipos de recubrimientos de fosfato de Mn.

Los ensayos se llevaron a cabo en condiciones de deslizamiento bajo altas presiones de contacto y baja velocidad, utilizando un ensayo del tipo bloque-sobre-anillo lubricado, con el fin de simular a pequeña escala, las condiciones de contacto que se encuentran en el sello de las uniones roscadas utilizadas en las tuberías de conducción y revestimiento de gas y petróleo.

También, la influencia de la rugosidad fue evaluada variando la topografía superficial de los anillos en R_a entre 1,3 y 3 μm y utilizando como lubricante una grasa conteniendo plomo, cobre, zinc y grafito. Se estableció una relación entre los valores de rugosidad en R_a y R_t con el desgaste. Los resultados indicaron que en el rango de rugosidades estudiado, el daño por desgaste disminuye un 40 % con el aumento de la rugosidad del anillo.

Además, se caracterizaron cuatro grasas con y sin aditivos de metales pesados. Se observó la distribución de los aditivos utilizando microscopía óptica (MO) y de escaneo electrónico (SEM), y mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). Los ensayos mostraron que el compuesto para roscas que contiene plomo, zinc y cobre manifestó el mejor comportamiento, con una reducción en el desgaste de aproximadamente 20 % con respecto a las otras grasas. Estos resultados están de acuerdo con la experiencia en campo. Los resultados de fricción no mostraron diferencias significativas entre las grasas, demostrando que el comportamiento al desgaste es influenciado por el paquete de aditivos.

Por otra parte, los diferentes recubrimientos de fosfato de Mn se obtuvieron variando la concentración de activador en el baño de activado entre 0 y 0,7 g/l. Se observó que el aumento de la concentración de activador produce la disminución exponencial del tamaño de cristal junto con un buen cubrimiento de la superficie y además, la disminución del volumen disponible para alojar lubricante. Los resultados indicaron que los recubrimientos con un tamaño de cristal promedio de 16 μm poseen el mejor desempeño tribológico.

Una vez culminado los ensayos, las superficies desgastadas se analizaron mediante MO, SEM, EDS y microscopía de escaneo láser (LSCM). Las superficies desgastadas revelaron daños por los mecanismos de ratchetting de bajo ciclo y desgaste por delaminación.

ABSTRACT

This thesis experimentally studied the tribological behavior of threaded joints used in the oil and gas industry.

The influence of surface roughness on the tribological behavior was evaluated using a lubricated steel against steel tribosystem. Furthermore, the tribological behavior of different thread compounds (lubricants) and different types of Mn phosphate coatings was determined.

Tests were carried out under high contact pressure and slow sliding speed conditions, using a lubricated block-on-ring test, in order to simulate at small scale, the contact conditions found in the seal of the threaded joints used in oil & gas casing and tubing strings.

Also, the influence of the roughness was assessed by varying the surface topography of the rings between the R_a values of 1,3 and 3 μm and using as lubricant a grease containing lead, copper, zinc and graphite. A relationship between R_a and R_t roughness values with wear was established. The tests results showed that in the roughness range studied, the wear damage decreases about 40 % with the increasing roughness of the ring.

In addition, four thread compounds containing and non-containing metal additives were characterized. The distribution of additives was observed by optical (OM) and scanning electron microscopy (SEM), and with energy dispersive spectroscopy (EDS). Tests showed that the lead, zinc and copper containing thread compound displayed the best behavior, with a wear reduction of approximately 20 % with respect to the other dopes. These results are in line with previously known oilfield experience. Friction results showed no significant differences between dopes, being the wear behavior influenced by the additive package.

Moreover, different Mn phosphate coatings were produced by varying the activator concentration of the activated bath between 0 and 0,7 g/l. It was observed that increasing the concentration of activator produces an exponential decay of crystal size with a good surface coverage and also, the growth of the volume available to lodge

lubricant. The results indicated that the coatings with an average crystal size of 16 μm have the best tribological performance.

Upon completion of the tests, worn surfaces were analyzed by OM, SEM, EDS and laser scanning microscopy (LSCM). Worn surfaces revealed damage by low-cycle ratchetting and delamination wear mechanisms.

Certifico que fueron incluidos los cambios y las correcciones sugeridas por los jurados.

Dr. Walter Roberto Tuckart
Director de tesis

ÍNDICE

Índice.....	vii
Lista de figuras	xii
Lista de tablas.....	xix
Capítulo 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL	1
1.2 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA	4
1.3 REFERENCIAS	5
Capítulo 2: DESGASTE MECÁNICO	8
2.1 INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES	8
2.2 RESEÑA HISTÓRICA.....	10
2.3 RELACIÓN FRICCIÓN Y DESGASTE VS. RUGOSIDAD.....	14
2.4 PARÁMETROS TRIBOLÓGICOS BÁSICOS	19
2.4.1 Parámetros estructurales	20
2.4.2 Parámetros operacionales.....	21
2.4.3 Parámetros de interacción.....	22
2.5 MEDICIÓN DEL DESGASTE.....	22
2.5.1 Mediciones por pérdida de masa.....	23
2.5.2 Mediciones lineales de desgaste.....	24
2.5.3 Mediciones de áreas de desgaste.....	24
2.5.4 Mediciones de volúmenes de desgaste.....	25
2.5.5 Otras medidas del desgaste.....	25
2.6 DAÑO SUPERFICIAL	26
2.7 Mecanismos de desgaste.....	28
2.7.1 Desgaste Adhesivo o por Deslizamiento	29
2.7.2 Desgaste Abrasivo	32
2.7.3 Desgaste por Fatiga de Contacto.....	35
2.7.4 Desgaste Corrosivo.....	37

2.7.5 Desgaste por Fretting.....	39
2.7.6 Desgaste por Erosión.....	41
2.7.7 Desgaste por Impacto	42
2.8 REFERENCIAS	44
Capítulo 3: RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN: FOSFATOS	47
3.1 INTRODUCCIÓN.....	47
3.2 DESARROLLO HISTÓRICO.....	48
3.2.1 El fosfatizado antes de la primera guerra mundial.....	48
3.2.2 El fosfatizado en los años entre guerras.....	50
3.2.3 Desarrollos durante la guerra	52
3.2.4 Desarrollos posguerra	52
3.3 CONSIDERACIONES TEÓRICAS.....	53
3.3.1 Mecanismo de formación del recubrimiento	53
3.3.2 Ácido fosfórico y fosfatos metálicos (Química del Fosfatado).....	54
3.3.3 Métodos de aplicación de recubrimientos (fosfatado).....	55
3.4 PRINCIPALES TIPOS Y APLICACIONES DEL FOSFATIZADO.....	56
3.5 MEJORA DE LAS PROPIEDADES DESLIZANTES.....	58
3.5.1 Etapas en el proceso de aplicación.....	60
3.5.2 Tipos de componentes tratados	62
3.6 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO.....	63
3.6.1 Determinación del peso del recubrimiento.....	64
3.6.2 Estimación del metal removido durante el decapado.....	64
3.6.3 Medición del espesor del recubrimiento	65
3.6.4 Determinación de la porosidad y distribución de poros.....	65
3.6.5 Determinación de la rugosidad superficial	66
3.6.6 Determinación del tamaño de cristal	67
3.6.7 Determinación de la estructura de fase cristalina	67

3.7 REFERENCIAS	67
Capítulo 4: MATERIALES Y MÉTODOS	72
4.1 MATERIALES	72
4.1.1 Caracterización de composición química	72
4.1.2 Caracterización de propiedades mecánicas	73
4.2 LUBRICANTES.....	74
4.2.1 Caracterización de lubricantes e identificación de los aditivos.....	75
4.2.2 Análisis reológico de grasas.....	75
4.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIES	76
4.3.1 Técnicas de caracterización	76
4.3.2 Perfiles y rugosidad superficial.....	79
4.4 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE MANGANESO	79
4.4.1 Aplicación de Recubrimientos	80
4.4.2 Caracterización de Recubrimientos.....	80
4.4.3 Determinación del volumen disponible en el recubrimiento de fosfato para alojar lubricante.....	81
4.5 ENSAYOS DE DESGASTE	84
4.5.1 Selección del Triboensayo	84
4.5.2 Probetas.....	87
4.5.3 Tipos y Procedimientos de Ensayo	88
4.5.4 Metodologías para la aplicación de lubricante	93
4.5.5 Medición del desgaste.....	96
4.5.6 Análisis de la zona afectada por desgaste	98
4.5.7 Estimación del campo de tensiones sub-superficiales.....	99
4.6 REFERENCIAS	100
Capítulo 5: INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL SOBRE EL DESGASTE Y LA FRICCIÓN.....	102
5.1 INTRODUCCIÓN.....	102
5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	103

5.2.1 Estimación de la presión de contacto inicial	103
5.2.2 Rol de la grasa lubricante en el proceso tribológico.....	104
5.2.3 Comportamiento al Desgaste	105
5.2.4 Comportamiento a la Fricción.....	122
5.3 CONCLUSIONES	126
5.4 REFERENCIAS	127
Capítulo 6: CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE GRASAS DE APLICACIÓN PETROLERA.....	129
6.1 INTRODUCCIÓN.....	129
6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	131
6.2.1 Caracterización de lubricantes e identificación de aditivos	131
6.2.2 Análisis reológico de las grasas	135
6.2.3 Comportamiento al desgaste.....	136
6.2.4 Mecanismos de desgaste observados.....	142
6.2.5 Comportamiento a la fricción.....	143
6.3 CONCLUSIONES	146
6.4 REFERENCIAS	147
Capítulo 7: COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE MANGANESO	149
7.1 INTRODUCCIÓN.....	149
7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	150
7.2.1 Caracterización de recubrimientos	150
7.2.2 Determinación del volumen disponible para alojar lubricante	153
7.2.3 Comportamiento en Desgaste.....	155
7.2.4 Mecanismo de desgaste observado	158
7.2.5 Comportamiento a la fricción.....	161
7.3 CONCLUSIONES	166
7.4 REFERENCIAS	166
Capítulo 8: CONCLUSIONES GLOBALES	168

Capítulo 9: TRABAJOS FUTUROS.....	171
9.1 ENSAYO CONO Y COPA (PIN ON BOX)	171
9.1.1 Probetas.....	174
9.1.2 Determinación de parámetros de ensayo	175
Apéndice A: Detalle de la información obtenida con ANOVA y DMS.....	177

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1. Causas de la pérdida de utilidad de los objetos materiales [3].	8
Fig. 2.2. Pintura mural egipcia, El Bersheh, (1880 AC) [5].	11
Fig. 2.3. Similitudes entre perfiles aleatorios de superficies rugosas ya sea naturales o artificiales [9,11].	15
Fig. 2.4. Auto-similitud de perfiles de superficie [9].	16
Fig. 2.5. Vista esquemática de una interfaz de contacto entre superficies rugosas, mostrando el área real y aparente de contacto [3].	17
Fig. 2.6. Tensiones de contacto entre asperezas [9].	17
Fig. 2.7. Perfil idealizado mostrando la línea media; la longitud de evaluación, L ; y los puntos digitalizados, y_i [10].	18
Fig. 2.8. Características y parámetros de ensayos de fricción y desgaste [12].	20
Fig. 2.9. Cinemática de tribosistemas [12].	22
Fig. 2.10. (a) Volumen de desgaste del bloque. (b) Relaciones geométricas utilizadas para calcular el vol. de desgaste, donde " l " es el ancho del bloque en mm, " r " es el radio del anillo en mm, " D " es $2r$ (diámetro del anillo) en mm, " b " es la anchura media de la huella de desgaste en mm, " θ " es el ángulo del sector en radianes, y " d " es la profundidad de desgaste en mm. [14].	25
Fig. 2.11. Coeficiente de adhesión en función de la dureza y el tipo de estructura cristalina [7,18].	30
Fig. 2.12. Sección longitudinal de una huella de desgaste, con el desplazamiento de derecha a izquierda [20,21].	31
Fig. 2.13. Desgaste abrasivo: (a) dos cuerpos y (b) tres cuerpos.	33
Fig. 2.14. Interacciones físicas entre partículas abrasivas y superficies de materiales. (a) microsurcado; (b) microcorte; (c) microfatiga; (d) microfisuración [7].	33
Fig. 2.15. Relación entre microcorte y microsurcado en función del ángulo de ataque para el ángulo de ataque crítico [7].	34
Fig. 2.16. Variación de la tensión de corte principal en función de la profundidad, por debajo del contacto entre dos superficies en rodadura pura ($\mu = 0$), deslizamiento puro (μ , de gran valor), y en contacto combinado (μ , de valor moderado). " z " es la distancia por debajo de la superficie en la dirección vertical y " a " es la semiamplitud del contacto de Hertz [5].	36

Fig. 2.17. Desprendimientos (spalling) en una pista de rodadura de un rodamiento de bolas SAE 52100 con fatiga subsuperficial [5].	36
Fig. 2.18. Micrografía SEM de un rodillo de un rodamiento SAE 52100 después del desgaste corrosivo [5]......	38
Fig. 2.19. Imagen SEM de la marca de desgaste producida por una bolilla con movimiento alternativo durante un ensayo ball-on-flat [28,29]......	39
Fig. 2.20. Tasa de desgaste por unidad de distancia de deslizamiento por unidad de carga normal como una función de la amplitud para acero contra sí mismo. Cada curva es el resultado de una investigación por separado [5,30]......	40
Fig. 2.21. Posibles mecanismos de erosión; a) bajo ángulo de impacto, b) baja velocidad, alto ángulo de incidencia, c) velocidad media, gran ángulo de impacto, d) fusión superficial a altas velocidades de impacto, e) erosión macroscópica con efectos secundarios [9].	41
Fig. 2.22. Desgaste por impacto y deformación en una cabeza de zincel bien utilizada [32].	43
Fig. 2.23. Ilustración esquemática de los mecanismos de desgaste por impacto [9]... 44	
Fig. 3.1. Imagen SEM de un fosfato de Fe típico [38].	56
Fig. 3.2. Imagen SEM de un recubrimiento de fosfato de Zn [39].	57
Fig. 3.3. Imagen SEM a 1000x de un recubrimiento de fosfato de Mn obtenida durante el desarrollo de esta tesis.	57
Fig. 3.4. Comportamiento a la abrasión de un par de engranajes en operación a largo plazo. (V = desgaste abrasivo en mg, V_s = abrasión específica en mg/hp hrs; hp hrs= trabajo en hp hrs) [43]......	60
Fig. 3.5. Coeficiente de fricción en una máquina Amsler A135, carga de 10 daN; deslizamiento puro, probetas de acero 100 C6; lubricación con aceite mineral puro [47].	63
Fig. 4.1. Imágenes del espectrómetro de emisión óptica “Spectromax” utilizado en la caracterización química.	73
Fig. 4.2. Durómetro Vickers, modelo HV-50A (LEEM-UNS)......	74
Fig. 4.3. Reómetro rotacional marca Rheometrics, modelo RDA-II (PLAPIQUI-CONICET-BB).	76

Fig. 4.4. Izquierda: microscopio óptico (MO) digital marca HIROX modelo KH-7700 (REDE-AR). Derecha: MO marca Nikon modelo Eclipse LV100 (LEEM-UNS).....	77
Fig. 4.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Philips modelo XL 30 CP (REDE-AR).....	78
Fig. 4.6. LSCM marca OLYMPUS modelo LEXT OLS4100.	78
Fig. 4.7. Perfilómetro 2D marca Hommel, modelo T500 (LEEM-UNS).....	79
Fig. 4.8. Perfilómetro óptico 3D sin contacto, marca ALICONA, modelo IF-EdgeMaster. (REDE-AR).....	81
Fig. 4.9. Volumen disponible entre un plano y la superficie 3D, en función del porcentaje de altura con respecto a la mayor cresta, para un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador de 0,7 g/l.....	82
Fig. 4.10. Derivada del volumen disponible con respecto al % de altura en función del % de altura con respecto a la mayor cresta, para un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador de 0,7 g/l.....	83
Fig. 4.11. Geometría de contacto y montaje de probetas (Método Timken) [5].....	84
Fig. 4.12. Izquierda: sección de una conexión roscada premium típica, destacando el área de sellado. Derecha: representación esquemática de la configuración bloque-sobre-anillo utilizada en los ensayos de desgaste.	85
Fig. 4.13. Esquema general de la máquina de ensayo Bloque-sobre-Anillo.	86
Fig. 4.14. Imagen general de la máquina de ensayos bloque-sobre-anillo lubricado, señalando los componentes principales.....	87
Fig. 4.15. Detalle de la zona de contacto.....	87
Fig. 4.16. Diseño y geometría de probetas. (a) Anillo. (b) Bloque.	88
Fig. 4.17. Primer dispositivo de aplicación de grasa (grasera).....	93
Fig. 4.18. Metodología de aplicación de lubricante en campo.....	94
Fig. 4.19. Balanza de precisión utilizada para determinar la cantidad de lubricante. ..	95
Fig. 4.20. Lubricante uniformemente aplicado sobre la superficie de contacto del anillo antes de comenzar un ciclo carga-descarga.....	95
Fig. 4.21. Lubricante aplicado sobre un bloque antes del ensayo.....	96
Fig. 4.22. Lupa Motic con cámara incorporada utilizada para la medición de desgaste.	97

Fig. 4.23. Representación esquemática de la huella de desgaste (escara) en el bloque.	98
Fig. 4.24. Cortadora de precisión marca Buehler, modelo IsoMet Low Speed Saw (LEEM).	98
Fig. 4.25. Microdurómetro Vickers, marca Future Tech, modelo FM-300 (LEEM-UNS).	99
Fig. 5.1. Huella de desgaste después del primer ciclo completo sobre el bloque, producida en una prueba con 0,005 g de grasa. Se observa daño por adhesión severa. MO, 50x.....	105
Fig. 5.2. Comparación de los perfiles superficiales de dos anillos con similar valor de R_a . (a) Perfil irregular $R_a = 2,96 \mu\text{m}$ y (b) Perfil regular $R_a = 2,85 \mu\text{m}$	106
Fig. 5.3. Perfiles superficiales de un anillo con perfil regular y valor inicial en R_a de $2,85 \mu\text{m}$: (a) antes del ensayo; (b) después del ensayo.....	107
Fig. 5.4. Perfiles superficiales de un anillo con perfil irregular y valor inicial en R_a de $2,96 \mu\text{m}$: (a) antes del ensayo; (b) después del ensayo.	107
Fig. 5.5. Gráfico del volumen desgastado en función de la rugosidad inicial del anillo en R_a	110
Fig. 5.6. Relación entre el volumen de desgaste y R_t en función del valor inicial de R_a . Gráfico interno: relación entre R_a vs R_t	111
Fig. 5.7. Imágenes de MO de huellas de desgaste: (a) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$; (b) ensayo con $R_a = 2,74 \mu\text{m}$	112
Fig. 5.8. Izquierda: imagen SEM a 200x del borde de la huella de desgaste. Derecha: espectro EDS de la zona resaltada en la imagen SEM.	112
Fig. 5.9. Micrografía de MO a 1000x en vista lateral de un bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ (sección en la dirección de deslizamiento).	113
Fig. 5.10. Micrografías de MO en vista lateral a 500x de la huella de desgaste del bloque seccionado en la dirección de deslizamiento. (a) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$	114
Fig. 5.11. Micrografía de SEM en vista lateral a 2000x de la escara de desgaste de una probeta tipo bloque ensayada con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$. (sección normal a la dirección de deslizamiento).....	115

Fig. 5.12. (a) Imagen SEM a 1000x del bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ y seccionado en la dirección perpendicular al deslizamiento (sin ataque químico). (b) Espectro EDS del material alojado en la grieta (zona marcada en imagen SEM).	115
Fig. 5.13. Micrografía de MO a 1000x de un perfil de dureza obtenido de un bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ (sección en dirección de deslizamiento).	117
Fig. 5.14. Perfiles de microdureza Vickers correspondientes a la PDR en función de la profundidad desde la superficie: (a) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$	118
Fig. 5.15. Variación del campo local de tensiones causado por el endurecimiento por deformación en función de la profundidad desde la superficie para los ensayos con rugosidades extremas: (a) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$. ..	119
Fig. 5.16. Imágenes de microscopía láser comparando las marcas de desgaste de cuatro ensayos característicos: (a) $R_a = 1,427 \mu\text{m}$; (b) $R_a = 2,14 \mu\text{m}$; (c) $R_a = 2,243 \mu\text{m}$; (d) $R_a = 2,792 \mu\text{m}$	120
Fig. 5.17. Gráfico del comportamiento de la carga normal, la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción con el tiempo durante un ciclo de carga.	123
Fig. 5.18. COF promedio de los primeros 2 segundos de ensayo en función de la rugosidad inicial.	123
Fig. 5.19. Variación del COF con el tiempo en el ciclo de carga inicial para los ensayos con la mayor y menor rugosidad dentro del rango estudiado.	124
Fig. 5.20 Comparación del COF entre los ciclos de carga y descarga de una prueba efectuada con rugosidad inicial del anillo en R_a de $1,82 \mu\text{m}$: (a) ciclo de carga; (b) ciclo de descarga.	125
Fig. 6.1. (a) Imagen SEM a 400x de la grasa Bestolife 72733 secada. (b), (c), (d), (e) y (f) representan los mapeos de EDS de Pb, Zn, C, silicatos y Ca, respectivamente. .	133
Fig. 6.2. (a) Imagen SEM a 400x de la grasa Bestolife 2000 secada. (b), (c), (d), (e) y (f) representan los mapeos de EDS de Cu, F, carbono, silicatos y Ca, respectivamente.	134
Fig. 6.3. Viscosidad al corte en función de la velocidad de deformación a temperatura ambiente.	136
Fig. 6.4. Gráfico del volumen de desgaste en función del tipo de lubricante.	137

Fig. 6.5. (a) Imagen SEM a 29x de la marca de desgaste en un bloque luego de ensayado con grasa Bestolife 72733. (b) Imagen SEM a 200x de la zona de selección en la imagen SEM a 29x. (c), (d), (e) y (f) Imágenes de mapeo con EDS; Pb, Zn, Cu y Fe respectivamente.	139
Fig. 6.6. (a) Imagen SEM a 29x de la escara (ensayo con grasa Bestolife 72733). (b) Imagen SEM a 200x de la zona demarcada en la imagen SEM a 29x. (c) Imagen de MO a 200x de la misma zona que en (b). (d) Espectroscopia EDS de la zona marcada en la imagen (b).....	140
Fig. 6.7. Esquema simplificado de los procesos de deformación y rasurado de asperezas, y laminación de aditivos durante el deslizamiento entre las probetas.	141
Fig. 6.8. (a) Imagen SEM a 29x de la huella de desgaste en un bloque luego de ensayado con grasa Bestolife 2000. (b) Imagen SEM a 200x de la zona de selección en la imagen SEM a 29x ((a)). (c) Imagen SEM a 1890x de la zona demarcada en la imagen (b). (d) Espectroscopia EDS confirmando la presencia de partículas de cobre en la huella de desgaste.....	142
Fig. 6.9. COF promedio durante el 1 ^{er} ciclo de carga en función del tipo de grasa utilizada.	144
Fig. 6.10. Comportamiento típico de la carga normal y la fuerza de fricción con el tiempo durante un ciclo de ensayo.....	145
Fig. 6.11. Comparación del COF entre los primeros ciclos de carga de una prueba efectuada con grasa Multidope Yellow: (a) primer ciclo; (b) segundo ciclo.....	145
Fig. 7.1. Gráfico comparativo de tamaño de cristal en función de la concentración de activador.....	150
Fig. 7.2. Imagen SEM a 500x de un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador en el baño de activado de 0,3 g/l.	151
Fig. 7.3. Imágenes SEM a 500X de recubrimientos de fosfato de Mn con diferentes concentraciones de activador: (a) 0 g/l; (b) 0,1 g/l; (c) 0,3 g/l; (d) 0,7 g/l.	151
Fig. 7.4. Imágenes SEM a 200x y 400x en vista lateral de la sección de un anillo recubierto con fosfato generado con 0,1 g/l de activador.	152
Fig. 7.5. Imágenes 3D a 20x obtenidas con el equipo ALICONA. (a) 0 g/l, (b) 0,1 g/l, (c) 0,3 g/l, (d) 0,5 g/l.....	153
Fig. 7.6. Volumen disponible para alojar grasa en función de la concentración de activador utilizada para generar el recubrimiento.....	154

Fig. 7.7. Volumen disponible para el lubricante en función del tamaño de cristal de fosfato.....	154
Fig. 7.8. Par de desgaste anillo-bloque correspondiente al ensayo de 0,1 g/l de activador, antes y después del ensayo.	155
Fig. 7.9. Gráficos de carga en función del tiempo de ensayo para cuatro tipos de recubrimiento.....	156
Fig. 7.10. Distancia de deslizamiento hasta el inicio de galling como función del tamaño de cristal.	157
Fig. 7.11. (a) Imagen SEM a 100x de la superficie de contacto de un anillo recubierto con fosfato de 0,1 g/l de activador luego de ensayado. (b), (c), (d) y (e) Mapeos de EDS correspondientes a “P”, “Mn”, “Fe” y “C” respectivamente.	159
Fig. 7.12. Imágenes de MO a 40x del par de desgaste bloque-anillo luego de un ensayo con recubrimiento de 0,5 g/l.	160
Fig. 7.13. Mecanismos de desgaste involucrados	161
Fig. 7.14. Evolución del COF en función del tiempo de ensayo para los diferentes tipos de recubrimientos.	162
Fig. 7.15. COF en zona estable en función del tamaño de cristal de fosfato.....	163
Fig. 7.16. Variación del COF en los primeros 20 segundos de ensayo.....	164
Fig. 9.1. Vista general de la máquina de ensayo.	172
Fig. 9.2. Imagen de la zona del cabezal superior, detallando sus componentes principales.	173
Fig. 9.3. Imagen de la zona del cabezal inferior, detallando sus componentes principales.	173
Fig. 9.4. Diseño y geometría de probetas. (a) Cono o Pin. (b) Copa o Box.....	174
Fig. 9.5. Imágenes de las probetas confeccionadas. Izq.: Copa o Box. Der.: Cono o Pin.	175

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Clasificación del daño superficial [15].	27
Tabla 3.1. Listado de diferentes tipos de fosfato y su principal campo de aplicación. .	58
Tabla 3.2. Comparación de dureza entre diferentes fosfatos.....	59
Tabla 3.3. Comportamiento de fosfatos bajo diferentes condiciones de ensayo [47]. .	62
Tabla 4.1. Análisis químico de los materiales ensayados (% en peso).	73
Tabla 4.2. Tipos de grasas evaluados.	75
Tabla 4.3. Resumen de los tipos de ensayos de desgaste bloque-sobre-anillo.	92
Tabla 6.1. Resultados de la caracterización de lubricantes e identificación de aditivos	132
Tabla 6.2. Resultados del análisis mediante ANOVA.	137
Tabla 6.3. Resultados de la prueba DMS protegida de Fisher.....	138
Tabla 6.4. Resumen de los resultados de este capítulo.....	146
Tabla 7.1. Resumen de los resultados de este capítulo.....	165

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

1.1 INTRODUCCIÓN GENERAL

Las fallas de productos de acero tubular de la industria del gas y el petróleo alcanzan anualmente el costo de varios millones de dólares [1]. Además, la protección ambiental constituye un factor de gran atención dentro de las operaciones petroleras. Por ello existe un significativo interés por desarrollar componentes con mejor desempeño mecánico, tribológico y corrosivo, reduciendo costos y optimizando la extracción y posterior utilización de dicho recurso ambiental.

Típicamente las uniones roscadas empleadas en las conexiones de tuberías para aplicaciones de gas y petróleo son denominadas “Oil Country Tubular Goods” (también denominado por sus iniciales OCTG), y tienen como función principal prevenir el ingreso y egreso de fluidos, es decir, proveer sellabilidad. No obstante debe tenerse presente que también deben resistir tensiones de compresión-tracción y, además, es muy importante el control del esfuerzo de torsión durante la fase de ensamblaje del encamisado y entubado, a través de un bajo coeficiente de fricción.

Durante las operaciones de enroscado y desenroscado de las conexiones (en inglés, Make & Break operations), se desarrollan intensas presiones de contacto bajo el deslizamiento relativo, que requieren la optimización del diseño geométrico de los componentes y la aplicación de recubrimientos y grasas, tanto para asegurar la sellabilidad y lubricidad como para evitar el contacto metal-metal [2,3].

En años recientes y a partir de varios estudios a escala real, se han efectuado variaciones en las geometrías de las superficies de los componentes en las conexiones OCTG con el objeto de optimizar las tensiones de contacto [4-9].

Para disminuir la fricción, comúnmente se utilizan recubrimientos de fosfato de manganeso en combinación con lubricantes adecuados. Estos recubrimientos se producen por conversión química, siendo el componente principal la hureaulita $(Mn,Fe)_5H_2(PO_4)_2$. La bibliografía indica que estos recubrimientos poseen excelentes propiedades de lubricidad y anti-rayado [10-12]. La función principal del recubrimiento de fosfato es la de proveer cualidades anti-adhesión y retención de lubricante.

Las grasas lubricantes utilizadas en las aplicaciones de Make & Break son denominadas “thread compounds”, o también “dopes”. Existe una gran variedad de estas grasas, pero las más comunes, según la norma API RP 5A3, contienen metales pesados tales como cobre, plomo y zinc en su composición. En consecuencia, por

razones medio ambientales la utilización de estos lubricantes está siendo restringida en varias regiones del mundo. Es por ello que se requiere el remplazo de las mismas por otras aditivadas con grafito y PTFE, las cuales si bien exhiben mejor comportamiento en fricción, presentan inconvenientes en cuanto a la capacidad de sellabilidad [13-18].

La forma más común de daño de las conexiones OCTG es el galling, que según la norma ASTM G40, se denomina así a la adhesión severa, que se origina entre sólidos deslizantes bajo altas presiones mecánicas. Se produce cuando no existe lubricación o cuando el régimen de lubricación es marginal, promoviendo la modificación a nivel macroscópico de las superficies y causando la formación de protuberancias, deformación plástica y/o transferencia de material.

El comportamiento al daño por galling como concepto general, puede ser analizado aplicando la norma ASTM G 98-02 [19], la cual describe una metodología de ensayo de laboratorio de configuración "flat on flat" que permite determinar de manera subjetiva el valor umbral de la presión de contacto a partir de la cual se produce el daño por galling. En este ensayo una probeta gira lentamente bajo carga de compresión sobre la contraparte fija. No obstante, la configuración propuesta por la norma no resulta muy precisa para muchas de las aplicaciones, motivo por el cual varios investigadores han desarrollado estudios experimentales reportando diferentes tipos de ensayos de galling con el objetivo de entender el comportamiento y otorgar mejor respuesta de las conexiones OCTG.

Debido a la complejidad de las operaciones de ensamble y desensamble, es muy difícil de reproducir las mismas condiciones a pequeña escala. Desde hace varios años algunos grupos de investigación, tanto de empresas y universidades, han buscado geometrías de prueba que permitan determinar diferencias entre los materiales y componentes en el laboratorio.

El boletín API PRAC Project 88, 89, 91 [20] ha analizado varias metodologías de ensayo para la determinación del daño por galling en aplicaciones petroleras. Entre ellas, el ensayo Falex de 4 bolas, el ensayo cono-copa desarrollado por Ertas et al. [21] en el Engineering Department at Texas Tech University y por último el ensayo Fâlex estándar de Pin and Vee-Block. Este boletín sugiere evaluar el galling mediante la configuración tipo Pin and Vee-Block modificada. Aunque los resultados obtenidos con este ensayo fueron aceptables, posee la desventaja de no poder evaluar eficazmente lubricantes con sólidos o partículas grandes debido a la geometría de probetas que utiliza.

A. Ertas et al. [21], desarrollaron una interesante metodología de ensayos de galling empleando el ensayo del tipo “copa y cono”. El mismo reproduce bastante bien las condiciones de componentes OCTG, tales como: geometría de contacto del tipo conforme, movimiento relativo de rotación entre ambas partes de ensayo con lubricación semisólida y variación de la presión de compresión con la distancia de roscado. Sin embargo, las condiciones iniciales de carga y distribución de la presión, así como los resultados obtenidos, no fueron validados con el comportamiento a escala real, y solo fueron efectuados durante un ciclo de ensamble y desensamble (debe tenerse presente que las conexiones OCTG deben resistir hasta 10 ciclos).

Según K. Ludema [22], cuando se diseña para otorgar resistencia al desgaste a partir de un ensayo, pretendiendo extrapolar los resultados obtenidos a un componente real, es necesario que el sistema tribológico ensayado pueda proveer la misma información que la generada durante la vida del producto. Por lo tanto durante el ensayo se deben emplear las mismas condiciones y mecanismos de desgaste que en el componente real. Solo así es posible una razonable predicción de vida.

Hasta el presente los diferentes componentes involucrados en las conexiones OCTG tales como lubricantes, recubrimientos, terminaciones superficiales y el diseño geométrico han sido evaluados utilizando ensayos a escala real y del tipo copa-cono, involucrando altos costos operativos y de maquinado.

A partir de lo descrito precedentemente y de lo observado en la búsqueda en la bibliografía científica referida a la temática, se destaca que los factores que motivaron a esta tesis son:

- ✓ El alto costo (varios millones de dólares) involucrado en las fallas de los tubos.
- ✓ La necesidad de reemplazar por razones medio ambientales las grasas ampliamente utilizadas que contienen gran cantidad de metales pesados.
- ✓ El interés por desarrollar un ensayo a escala de laboratorio y una metodología capaz de reproducir las condiciones reales de una conexión, y de esta manera evitar los elevados costos de los ensayos a escala real.
- ✓ El hecho de que en la literatura abierta no se encuentran estudios sistemáticos vinculados directamente a las condiciones del tipo de contacto en aplicaciones petroleras.
- ✓ Hasta el presente aún no se reconoce un estudio profundo y sistemático orientado a evaluar el rol de la rugosidad y el tipo de recubrimiento de fosfato de Mn en el

desempeño tribológico de sistemas con altas presiones de contacto y baja velocidad, como el de componentes de esta industria.

- ✓ La existencia de información desarrollada en colaboración con empresas del rubro, que se encuentra a nivel de confidencialidad, reportándose sólo estudios sobre aspectos parciales de la problemática.

1.2 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

El objetivo general de esta tesis es aportar al conocimiento sobre el comportamiento tribológico de uniones roscadas de tubos de acero con recubrimiento de fosfato y lubricación semisólida. Específicamente, la investigación desarrollada en la tesis se orientó a la evaluación de la región del sello mecánico, acero - acero fosfatizado con lubricante, debido a que es la zona tribológicamente más solicitada de la conexión. Para ello, se focalizó en los siguientes objetivos: determinar el efecto de la rugosidad superficial sobre la fricción y el desgaste, establecer comparativamente el comportamiento tribológico de diferentes grasas petroleras e identificar la influencia de los parámetros de formación de recubrimientos de fosfato de manganeso. Además, dentro del marco de la tesis se planteó el objetivo de diseñar, construir e instrumentar una máquina de ensayo para efectuar los estudios planteados, así como también el desarrollo de la metodología de ensayo idónea para este tipo de aplicaciones.

Para los ensayos de desgaste se confeccionó e instrumentó un tribómetro del tipo bloque-sobre-anillo lubricado, que permitió efectuar las distintas evaluaciones en condiciones de deslizamiento con alta presión de contacto y baja velocidad relativa.

En relación al primer objetivo, el análisis de la influencia de la rugosidad superficial en el comportamiento tribológico fue analizado con superficies con valores de rugosidad entre $1,3 \mu\text{m}$ y $3 \mu\text{m}$ de R_a . Los resultados de desgaste así como los obtenidos de la caracterización de la región afectada por el proceso tribológico fueron correlacionados empleando modelos analíticos propuestos en la bibliografía. También se identificaron los mecanismos de desgaste desarrollados mediante microindentación, microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM).

En lo referente al segundo objetivo se evaluaron cuatro grasas con y sin aditivos de metales pesados. Las diferencias de los resultados de desgaste obtenidos fueron estudiadas estadísticamente mediante análisis de varianza (ANOVA). Para determinar el efecto de estos aditivos sobre el comportamiento tribológico, se observó su distribución mediante MO, SEM, y espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Finalmente respecto del tercer objetivo, se estudiaron distintos tipos de recubrimientos de fosfato de Mn, los cuales fueron obtenidos por variación de la concentración de activador en el baño de activado entre 0 g/l y 0,7 g/l. Los recubrimientos fueron identificados y analizados mediante microscopía y perfilometría óptica 3D sin contacto. De este modo fueron determinadas las relaciones entre la concentración de activador, el tamaño de cristal, el nivel de cobertura de la superficie, el volumen disponible en la superficie para alojar lubricante y el nivel de desgaste.

El desarrollo del presente trabajo de tesis está estructurado en nueve capítulos. En el primero se aborda la temática planteada y los objetivos propuestos.

En el segundo se plantean los conceptos básicos sobre desgaste mecánico, describiendo los mecanismos principales, los métodos de medición del desgaste y el comportamiento tribológico de las superficies en contacto durante el proceso de deslizamiento.

El tercer capítulo está destinado a la aplicación de recubrimientos de fosfato, describiendo los conceptos básicos, las principales aplicaciones y los parámetros del proceso que juegan un rol fundamental en sus propiedades.

En el capítulo 4, se realiza una descripción de los materiales empleados, las técnicas de medición y caracterización de superficies y componentes, así como de las metodologías y condiciones de ensayo en las cuales se efectuaron los estudios.

En los capítulos 5, 6 y 7 se presentan los resultados obtenidos y la correspondiente discusión sobre el desgaste y la fricción relativa a los tres objetivos planteados, la influencia de la rugosidad superficial, diferentes tipos de lubricantes utilizados y diferentes recubrimientos de fosfato de manganeso.

Luego, en el capítulo 8 se plantean las conclusiones globales relevantes de la tesis y finalmente, en el capítulo 9 se mencionan los trabajos futuros de esta investigación. Asimismo, se presentan los avances en el desarrollo de una nueva metodología de ensayos, incorporando el diseño y construcción de un equipo de ensayos del tipo cono y copa.

1.3 REFERENCIAS

1. Guangjie, Y., Zhenqiang, Y., Qinghua, W., & Zhentong, T. (2006). Numerical and experimental distribution of temperature and stress fields in API round threaded connection. *Engineering Failure Analysis*, 13(8), 1275-1284.

2. Farias, M. C. M., Santos, C. A. L., Panossian, Z., & Sinatora, A. (2009). Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. *Wear*, 266(7), 873-877.
3. Koz, A., & Czechowski, W. (1975). Wear resistance of manganese phosphate coatings. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3(1), 55-63.
4. Bollfrass, C. A. (1985). Sealing tubular connections. *Journal of petroleum technology*, 37(06), 955-965.
5. Santi, N. J., Carcagno, G. E., & Toscano, R. (2006, May). Premium-connection design, *JPT, Journal of Petroleum Technology*, 58(5), 74-75.
6. Castineiras, T., Nunez, A., Gallo, E., & Carcagno, G. E. (2009, January). Dry Dope-free OCTG Connections: A Novel Environmentally Friendly Technology Validated Through Diverse and Severe Field Conditions. In *SPE/IADC Drilling Conference and Exhibition*. Society of Petroleum Engineers. Proceedings Volume 2, 879-890.
7. Carcagno, G. E., & Endres, K. (2008). Nanocomposite coatings for threaded connections, U.S. Patent No. 2008129044. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
8. Santi, N., & Carcagno, G. (2010). High-strength sealed connection for expandable tubulars, U.S. Patent No. 2005093250.
9. Yuan, G., Yao, Z., Han, J., & Wang, Q. (2004). Stress distribution of oil tubing thread connection during make and break process. *Engineering Failure Analysis*, 11(4), 537-545.
10. Hivart, P. B. J. P., Hauw, B., Bricout, J. P., & Oudin, J. (1997). Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions. *Tribology International*, 30(8), 561-570.
11. Hivart, P., Hauw, B., Dubar, L., & Bricout, J. P. (2003). Numerical identification of bulk behavior law of manganese phosphate coatings. Comparison with tribological properties. *Journal of Coatings Technology*, 75(942), 37-44.
12. Oyamada, T., & Inoue, Y. (2003). Evaluation of the wear process of cast iron coated with manganese phosphate. *Tribology transactions*, 46(1), 95-100.
13. Rudnick, L. R. (2009). *Lubricant additives: Chemistry and Applications*. 2nd ed. Wilmington.
14. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1995). Rating Thread Compounds for Galling Resistance. *Journal of tribology*, 117(4), 639-645.

15. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1994). Effect of contact geometry and other tribological variables on the friction coefficient in threaded connections. In: American Society of Mechanical Engineers (ASME), Petroleum Division. Proceedings of the Energy-Sources Technology Conference; 1994 Jan 23-26; New Orleans, LA, USA. ASME; 61(4), 117-122.
16. Leech, A. J., & Roberts, A. (2007). Development of dope-free premium connections for casing and tubing. SPE Drilling & Completion, 22(02), 106-111.
17. Cuvalci, O., Sofuoglu, H., & Ertas, A. (2003). Effect of surface coating and tin plating on friction characteristics of P-110 tubing for different thread compounds. Tribology international, 36(10), 757-764.
18. Tsuru, E., Maruyama, K., Yazaki, Y., & Peters, E. J. (1990). Influence of compound grease on the performance of premium connections. SPE Drilling Engineering, 5(01), 71-78.
19. Standard test method for galling resistance of materials, ASTM G98- 02. Annual book of ASTM standards, vol. 03.02, ASTM.
20. API PRAC Project 88,89, 91–51; (1992), Investigation of Pipe, Thread Compounds.
21. Ertas, A., Carper, H. J., & Blackstone, W. R. (1992). Development of a test machine and method for galling studies. Experimental mechanics, 32(4), 340-347.
22. Ludema, K. C. (1996). Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology. CRC press.

Capítulo 2: DESGASTE MECÁNICO

2.1 INTRODUCCIÓN Y CONCEPTOS FUNDAMENTALES

El desgaste es conocido desde que el ser humano comenzó a utilizar elementos naturales que le servían como utensilios domésticos. Este fenómeno al igual que la corrosión y la fatiga, es una de las formas más importantes de degradación de elementos mecánicos y equipos industriales.

La salida de servicio o final de la vida útil de los elementos de máquina o conjuntos mecánicos se debe a tres motivos principales: obsolescencia, rotura o falla catastrófica y degradación superficial. Esta última a su vez puede dividirse en corrosión y desgaste (Fig. 2.1). La degradación superficial ocasiona el 70 % de las salidas de servicio, entre las cuales el 80 % de las mismas se deben al desgaste, siendo esta la mayor causa de pérdida de material.

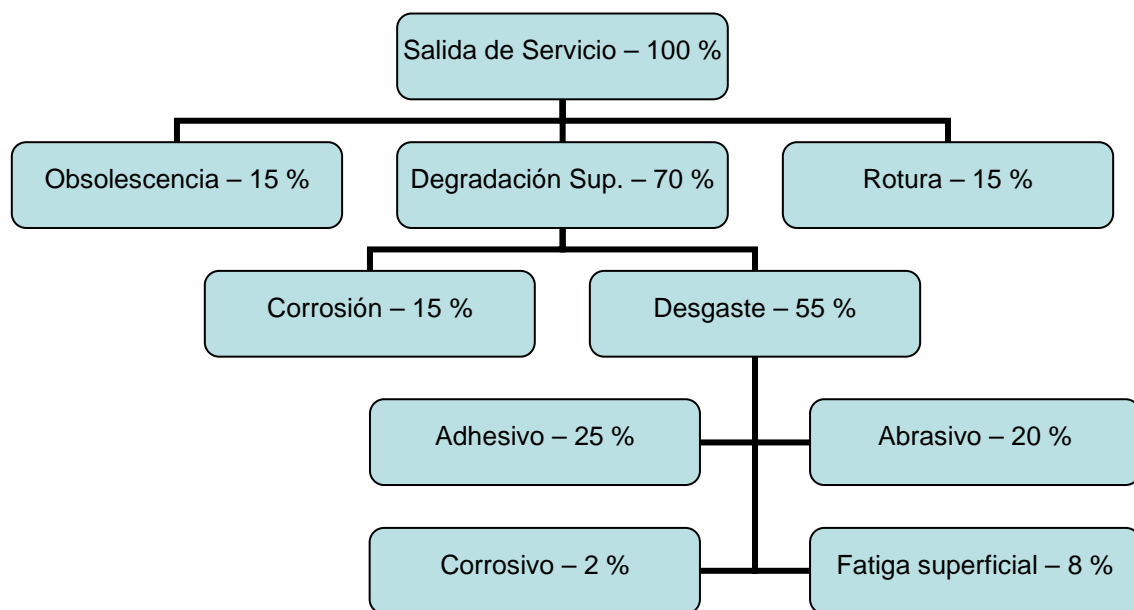


Fig. 2.1. Causas de la pérdida de utilidad de los objetos materiales [3].

Existen numerosas definiciones del término desgaste. Entre ellas, la norma ASTM G40 lo define como el daño a una superficie sólida, que generalmente implica la pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y una sustancia o sustancias de contacto [1,2]. La palabra “daño” puede involucrar: la pérdida o ganancia de masa de un cuerpo, la formación de redes de fisuras, así como el cambio geométrico o dimensional de una parte, como resultado de deformación plástica. Además, al considerar al desgaste como el movimiento de una superficie con

respecto a una sustancia y no con respecto a otro cuerpo, no se limita la definición solo a la interacción entre cuerpos sólidos, sino que en términos de todo cambio que afecte el desempeño de una pieza o parte de una máquina, por algún tipo de interacción con otro cuerpo o un fluido.

El desgaste afecta tanto las superficies de los materiales como la subsuperficie. Cuando se refiere a la pérdida de material, específicamente se comprende como la eliminación de material de una superficie como resultado de una acción mecánica. La necesidad de una acción mecánica, en forma de contacto debido a un movimiento relativo, es una distinción importante entre desgaste mecánico y cualquier otro proceso con similares resultados. La ganancia de material se produce cuando debido a las condiciones de deslizamiento y contacto entre dos superficies, una de ellas transfiere material a la otra mediante el mecanismo denominado adhesivo y que más adelante se explicará con más detalle. Además, puede ocurrir que al impactar partículas sobre la superficie de un cuerpo sólido, estas queden atrapadas, resultando en una ganancia de material.

Inevitablemente, cuando dos cuerpos en contacto deslizan entre sí o involucran un movimiento de rodadura, junto con el desgaste estará presente la fricción. Se define como fuerza de rozamiento o de fricción, a la fuerza que se opone al movimiento relativo entre dos superficies en contacto, (fuerza de fricción dinámica) o a la fuerza que se opone al inicio del deslizamiento o rodadura (fuerza de fricción estática).

Esta fuerza actúa tangencialmente a la superficie, en los puntos de contacto de los cuerpos y en dirección opuesta a la del movimiento producido o incipiente. Matemáticamente se define a la fuerza de fricción como $F = \mu * N$, donde “ F ” es la fuerza de fricción, “ N ” es la carga normal sobre el contacto y “ μ ” es una constante conocida como el coeficiente de fricción.

Aunque es frecuente asociar o confundir la fricción con el desgaste, se trata de dos fenómenos diferentes, pero relacionados. En tal sentido, es erróneo asociar un comportamiento de alta fricción con un desgaste elevado.

Es posible diferenciar la fricción del desgaste mediante un análisis de las energías involucradas en el sistema. En general, la energía generada por fricción, se transforma mayoritariamente en calor, y una pequeña porción en deformación del material y creación de nuevas superficies. Según P. Blau [4], dos materiales pueden exhibir el mismo coeficiente de fricción pero diferente velocidad de desgaste, debido a que la energía del proceso es particionada de manera diferente.

2.2 RESEÑA HISTÓRICA

Sería muy difícil, aún remontándose a la Prehistoria y, dentro de ella, tanto como lo permitiera la existencia de datos conocidos, establecer cuál fue la época en la que el hombre inició su lucha contra los fenómenos de la fricción y el desgaste. Las primeras aplicaciones prácticas debieron ser generar calor para encender fuego y la de superar la fricción y el desgaste en la construcción de sus armas e instrumentos rudimentarios.

Cualquiera que fueran los primitivos medios de transporte para el arrastre, levantamiento y colocación de los monumentos megalíticos, tuvo que tropezar con los fenómenos de fricción. Podemos afirmar que, desde el comienzo de su existencia, debió enfrentarse a los fenómenos de fricción y desgaste, intentando suavizarlos y disminuirlos.

El invento de la rueda se conoce como uno de los hitos de la humanidad. El uso adecuado de este invento permite reducir el trabajo necesario para superar la fricción. Los estudios arqueológicos concluyen que el hombre reconoció las ventajas del movimiento de rodadura frente al deslizado hacia el año 5.000 a.c. en algún lugar de la Mesopotamia.

En la construcción de las pirámides (del 5.000 al 3.000 a.c.) se utilizó el sustituir los materiales de las superficies en contacto (madera sobre suelo) por otra combinación con menor coeficiente de rozamiento (patín de madera sobre troncos de madera) y el patín deslizante, porque las ruedas no soportaban grandes cargas. La pintura mural mostrada en la Fig. 2.2, hallada en una gruta de El Bersheh (Bajo Egipto), data de 1880 AC y representa minuciosamente el traslado de un coloso de alabastro con unos rodillos sobre dos patines de madera. Puede observarse en la parte delantera del trineo de madera sobre la que descansaba la estatua, una figura humana suministrando un líquido, presumiblemente grasa animal, en los grandes rodillos de madera utilizados para transportar el enorme trineo. Es curioso comprobar la exactitud del cálculo que tuvieron que efectuar los técnicos encargados de aquella operación de transporte.

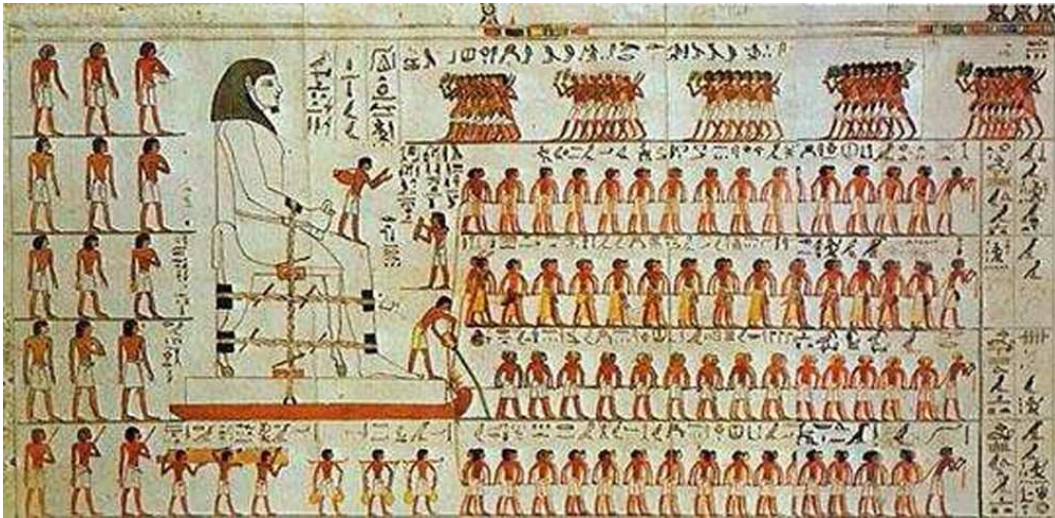


Fig. 2.2. Pintura mural egipcia, El Bersheh, (1880 AC) [5].

El artista-científico renacentista Leonardo Da Vinci (1452–1519) fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci bosquejó varios tipos de aparatos para estudiar la fricción por deslizamiento y dedujo las leyes que gobiernan el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana. Además, presentó por primera vez, el concepto del coeficiente de fricción como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal. Aun así, su trabajo no tuvo influencia histórica debido a que sus cuadernos permanecieron sin publicarse durante cientos de años [5-7].

Las dos primeras leyes clásicas de la fricción, son generalmente atribuidas al francés Guillaume Amontons (1699). En primer lugar, la fuerza de fricción que resiste el deslizamiento en una interfaz es directamente proporcional a la carga normal aplicada. En segundo lugar, la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto. Estas observaciones fueron verificadas por el francés Charles Agustin Coulomb (1785), quien además agregó una tercera ley: la fuerza de fricción es independiente de la velocidad una vez comenzado el movimiento [5-7].

P. Blau [6], destaca que a pesar de la asociación de Amontons con estas dos leyes fundamentales, los conceptos que se le atribuyen son paralelos en las explicaciones detalladas en estudios anteriores de Leonardo da Vinci. Un dato interesante es que Amontons no desarrolló estos conceptos en un centro de investigación, sino en un comercio donde se pulían lentes de vidrio.

Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referente al tema, científicos como, Isaac Newton (1668), Robert Hooke (1684), Morin (1833), Osborne

Reynolds (1886) entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia [3].

Al surgir la Revolución Industrial el desarrollo tecnológico de la maquinaria para producción avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura. En los inicios del siglo veinte, desde el enorme crecimiento industrial hasta la demanda de una mejor tribología, el conocimiento de todas las áreas de la tribología se expandió rápidamente.

Las denominadas leyes de la fricción no siempre se cumplen, sobre todo cuando el deslizamiento se produce en ambientes extremos, como a altas velocidades o en un amplio rango de cargas normales [6]. A pesar de ello, estos simples postulados han sido elementales para comprender el comportamiento de las máquinas.

A mediados del siglo XVII Robert Hooke consideró la naturaleza de la fricción de rodadura y los cojinetes planos. Al analizar el movimiento de los carruajes, identificó dos componentes en la fricción de rodadura: (a) la influencia del piso durante la rodadura y (b) la adhesión de las piezas. A principios del siglo XVIII, el alemán Gottfried Wilhelm von Leibniz distinguió entre fricción de deslizamiento y fricción de rodadura.

En su libro, P. Blau [6] menciona que Leonhard Euler fue uno de los científicos y matemáticos más productivos de todos los tiempos, con más de 750 contribuciones. Su contribución más importante fue la de distinguir entre fricción estática y dinámica, analizando el caso de un cuerpo deslizando sobre un plano inclinado. De hecho, el uso del símbolo griego μ para identificar el coeficiente de fricción se acredita a Euler.

Charles Augustin Coulomb (ingeniero militar francés) investigó el deslizamiento de superficies planas, la rigidez de las cuerdas y la fricción de las piezas rotativas [6]. Estudió sobre los efectos de la naturaleza de los materiales en contacto, el tamaño de la superficie, la presión normal (carga), y el tiempo en que las superficies estaban en contacto. Su trabajo fue publicado impreso en 1785.

También P. Blau [6], en su libro, menciona que a principios del siglo XIX existían dos problemas industriales fundamentales, la construcción de puentes y arcos y el botado de barcos. En la construcción de arcos, se encontró que el uso de materiales de mortero de mayor fricción, permite el uso de ángulos más bajos entre las piedras que componen el arco. En cuanto al inconveniente en el botado de barcos, a mediados del siglo XIX George Rennie realizó experimentos con telas, madera y metales, utilizando un trineo horizontal unido por un cable y una polea a una bandeja con pesos. Rennie contribuyó al problema de botado de barcos señalando que la dureza

de la madera afecta la fricción, y además, que el uso de jabón en las gradas reduce la fricción a $1/26$ de su valor anterior.

A finales del siglo XIX, se continuaba trabajando sobre la naturaleza de la fricción por deslizamiento y rodadura, reforzada por el desarrollo de una serie de tratamientos analíticos de contacto sólido, sobre todo las obras de Heinrich Hertz (1881-1882), quien desarrolló la base de los actuales cálculos de presión de contacto para cuerpos elásticos.

Posteriormente, entre 1898 y 1902 Richard Stribeck publicó importantes avances en tribología básica, en particular en lo que respecta a la relación entre la fricción y el estado de lubricación líquida, incluyendo la publicación de la famosa curva de Stribeck, que permite identificar el régimen de lubricación en función del coeficiente de fricción.

E. Rabinowicz [3] reportó que a principios del siglo XX, aproximadamente en 1920, la explicación de la fricción mediante la hipótesis de adhesión comenzó a adquirir más importancia gracias a los trabajos de W.B. Hardy y A.K. Hardy (1919) y G.A. Tomlinson (1929). Ya para ese entonces la ciencia de la química de superficies estaba bien desarrollada gracias a los trabajos de Langmuir y otros durante el siglo XIX. En aquel momento, el problema de la hipótesis de adhesión recaía en que la fuerza de fricción sea proporcional al área de contacto, oponiéndose a la hipótesis de rugosidad.

Estas dificultades fueron aclaradas aproximadamente en 1940 por tres grupos de investigación: R. Holm (1938); H. Ernst y E. Merchant (1940); y J. Borden y D. Tabor (1942). Ellos concluyeron que existe una diferencia crucial entre el área aparente de contacto y el área real de contacto y que el área real de contacto es la que determina la magnitud de la fuerza de fricción. Esto permitió demostrar que el área real es proporcional a la carga e independiente del área aparente, y por ende la hipótesis de adhesión podía explicar el motivo por el cual la fuerza de fricción es independiente del área aparente de contacto [3].

El desgaste es un tema mucho más reciente que la fricción y el desarrollo del cojinete, iniciándose en gran parte sobre una base empírica. B. Bhushan [5] mencionó en su libro que los estudios científicos de desgaste apenas se habían desarrollado hasta mediados del siglo XX. Ragnar Holm hizo una de las primeras contribuciones sustanciales al estudio del desgaste (Holm, 1946).

El desarrollo de los automóviles en la década de 1900 a 1910 y los aviones en la década de 1940 a 1950 llevó a la necesidad de componentes de máquinas más fiables. Desde principios del siglo XX, a partir de un enorme crecimiento industrial que exigía una mejor tribología, produjo la enorme expansión de la tribología en todas las

áreas (Holm, 1946; Bowden y Tabor, 1950, 1964; Bhushan, 1996, 2001a; Bhushan y Gupta, 1997; Nosonovsky y Bhushan, 2012) [5,6].

El surgimiento de la palabra tribología, como identificación de la ciencia que abarca la fricción, lubricación y desgaste, puede remontarse al año 1966 cuando H. P. Jost, presidente de un grupo de ingenieros de lubricación británicos, publicó un artículo en cual fue promulgado el uso del término. Según *The Oxford English Dictionary* (edición de 1989), la palabra “fricción” deriva del verbo latino “fricare”, que significa frotar. Curiosamente, la palabra tribología, deriva de la palabra griega τριβος (tribos), que también significa frotar, pero el uso de este término es mucho más reciente [5-9].

2.3 RELACIÓN FRICCIÓN Y DESGASTE VS. RUGOSIDAD

Cuando se analiza lo que ocurre entre dos superficies sólidas deslizando una sobre la otra, ya sea en condiciones secas o lubricadas, se suelen medir y comparar la textura y rugosidad superficial, antes, durante y después del proceso de desgaste. El comprender la relación entre las propiedades de desgaste y la textura superficial puede llevar a optimizar las texturas superficiales y los procesos de fabricación para diversos requerimientos de superficies [10].

Las superficies de los sólidos representan una forma muy compleja de materia, mucho más que un simple plano. Hay una variedad de defectos y distorsiones presentes en cualquier superficie real. Estas características superficiales, que van desde las distorsiones generales de la superficie a las irregularidades microscópicas o nanoscópicas locales, ejercen una fuerte influencia sobre la fricción y el desgaste. Las imperfecciones y características de una superficie real influyen las reacciones químicas que se producen en contacto con líquidos o lubricantes, mientras que la rugosidad visible de la mayoría de las superficies controla la mecánica de contacto entre los sólidos y el desgaste resultante [9].

El término “textura superficial” se refiere a las irregularidades finas (crestas y valles) producidas en una superficie por el proceso de fabricación. Por convención, la textura comprende dos componentes; rugosidad y ondulación. La rugosidad consta de las características irregularidades más finas del proceso en sí mismo, tales como la separación de grano de una muela o el avance de una herramienta de un solo punto. La ondulación se refiere a las irregularidades ampliamente espaciadas que a menudo se producen por la vibración en el proceso de mecanizado. Por lo general, sin embargo, los términos “textura superficial” y “rugosidad” se utilizan indistintamente, ya que la rugosidad se especifica y se mide mucho más a menudo que la ondulación. La

topografía superficial incluye estos componentes de acabado superficial, así como cualesquier otra irregularidad, tal como los errores de forma [5,10].

El perfil de una superficie es casi siempre aleatorio, aunque en ocasiones se inducen características regulares, por ejemplo, mediante maquinado. Los componentes aleatorios de los perfiles superficiales se parecen mucho cualquiera que sea su origen, independientemente de la escala absoluta de tamaño utilizada [11]. Esto se ilustra en la Fig. 2.3, donde se muestra una serie de perfiles de rugosidad superficial extraídos de las superficies mecanizadas, de la superficie de la tierra y la luna (a gran escala). Otra propiedad única de la rugosidad superficial es que al ampliarla varias veces, cada vez mayores detalles de la superficie se observan a escala nanométrica. Además, la apariencia de los perfiles superficiales es independiente de la ampliación [11]. Esta auto-similitud de perfiles de superficie se ilustra en la Fig. 2.4.

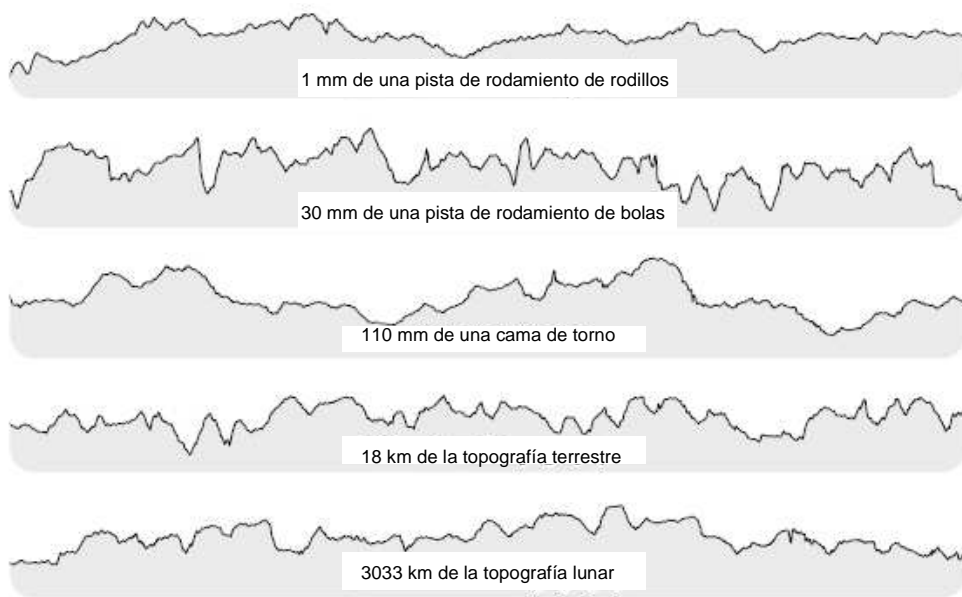


Fig. 2.3. Similitudes entre perfiles aleatorios de superficies rugosas ya sea naturales o artificiales [9,11].

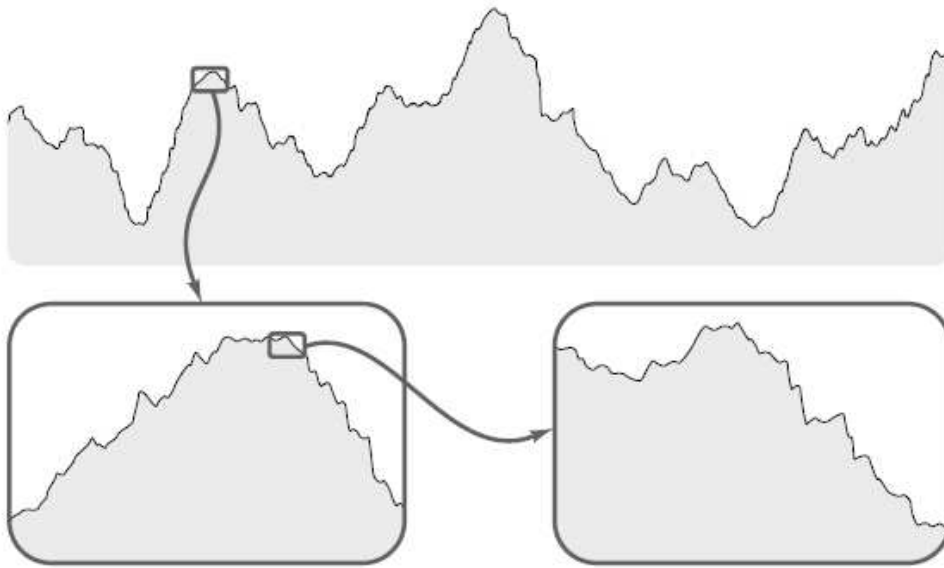


Fig. 2.4. Auto-similitud de perfiles de superficie [9].

La rugosidad superficial limita el contacto entre cuerpos sólidos a una porción muy pequeña del área aparente de contacto. El verdadero contacto sobre la mayor parte del área aparente de contacto, sólo se encuentra en las tensiones de contacto extremadamente altas, que se producen entre las rocas a considerables profundidades por debajo de la superficie de la tierra y entre una herramienta de conformado de metal y su pieza de trabajo. El contacto entre los cuerpos sólidos con cargas normales de funcionamiento, se limita a pequeñas áreas de contacto entre los puntos altos de ambas superficies [9]. Por lo tanto, el área real de contacto se distribuye entre un número de micro-áreas de contacto.

Si se eleva la carga, se incrementa el número de zonas de contacto en lugar del tamaño promedio de las microáreas, es decir, un aumento en la carga se equilibra con la formación de nuevas áreas de contacto. Una representación de contacto entre sólidos se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.5. El área real de contacto es el resultado de la deformación de las crestas de las superficies de contacto, normalmente denominadas como asperezas. Las tensiones de contacto entre asperezas son grandes, como se muestra en la Fig. 2.6, y en algunos casos pueden dar lugar a la deformación plástica localizada, aunque en general la mayor proporción del contacto entre las asperezas es totalmente elástico [9].

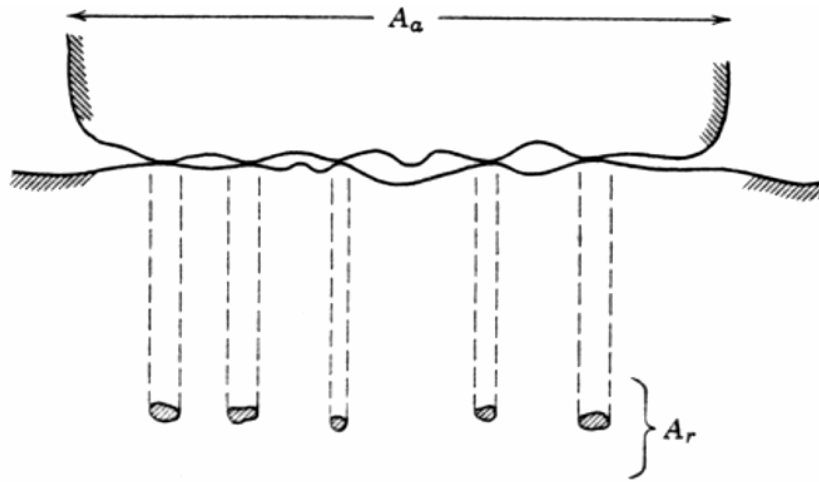


Fig. 2.5. Vista esquemática de una interfaz de contacto entre superficies rugosas, mostrando el área real y aparente de contacto [3].

Las superficies reales son difíciles de definir. Con el fin de describir la superficie se necesitan al menos dos parámetros, uno que describa la variación en la altura, es decir, el parámetro de altura y otro que describa cómo varía la altura en el plano de la superficie, es decir, el parámetro espacial [11]. La desviación de una superficie a partir de su plano medio se supone que es un proceso aleatorio que puede ser descrito usando un número de parámetros estadísticos.

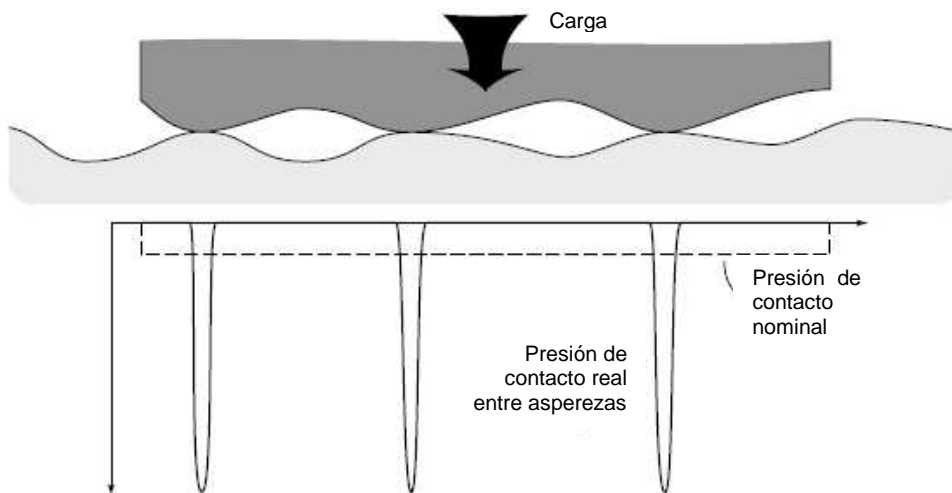


Fig. 2.6. Tensiones de contacto entre asperezas [9].

Hay una gran variedad de parámetros superficiales, muchos de las cuales se han desarrollado para caracterizar la función de determinadas superficies, para aplicaciones particulares. De hecho, alrededor de 50 a 100 parámetros se han definido para su uso industrial, apareciendo muchos de ellos en normas nacionales. No

obstante, los parámetros de superficie generalmente se pueden clasificar como parámetros de altura, parámetros de longitud de onda, parámetros de forma, y combinaciones de éstos, conocidos como parámetros híbridos [10].

Los dos parámetros de altura más comunes son el promedio de rugosidad, “ R_a ”, y la rugosidad “rms” (también llamada “ R_q ”). Estos están estrechamente relacionados y son dados por las ecuaciones 2.1 y 2.2:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |y(x)| dx = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i| \quad (2.1)$$

$$R_q = \left[\frac{1}{L} \int_0^L y^2(x) dx \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

Donde “ $y(x)$ ” es el perfil de la superficie, muestreada por el conjunto de “ N ” puntos “ y_i ” sobre la longitud “ L ”, tal como se muestra en la Fig. 2.7. Los parámetros “ R_a ” y “ R_q ” son estimadores útiles de las alturas medias y profundidades de perfiles de superficie.

La rugosidad “ r_{ms} ” se especifica comúnmente para las superficies de los componentes ópticos. La rugosidad media se utiliza en la industria automotriz y metalúrgica para especificar el acabado de la superficie de muchos tipos de componentes. Además de estos dos parámetros, se han definido muchos otros parámetros de altura para diversas aplicaciones, incluyendo varios para la caracterización de la altura de cresta a valle [10].

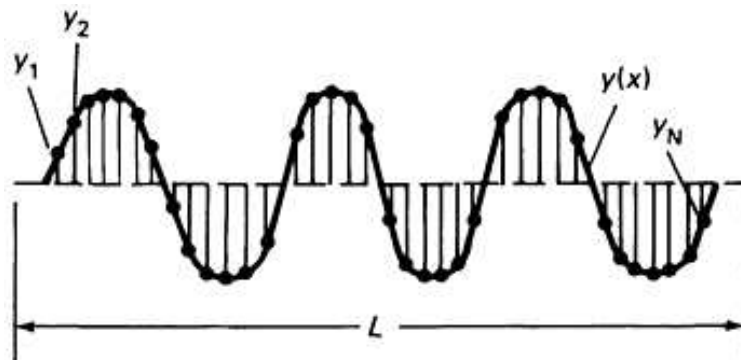


Fig. 2.7. Perfil idealizado mostrando la línea media; la longitud de evaluación, L ; y los puntos digitalizados, y_i [10].

Otro descriptor característico de medición de la rugosidad superficial muy utilizado es el parámetro “ R_t ” o altura máxima de pico a valle. “ R_t ” es la distancia entre la mayor

aspereza (pico o cresta) y el valle más bajo. Los parámetros de altura " R_a " y " R_t " son los que se especifican con mayor frecuencia en componentes de máquina [5,7].

Una rama de investigación importante en tribología es determinar la relación entre la textura de la superficie y las propiedades de desgaste. Muchos investigadores utilizan geometrías de ensayo estándar para pruebas de desgaste y fricción, como pin-on-disk o de cuatro bolas. En estos ensayos es de vital interés medir la cantidad y estructura del daño en los componentes [10].

2.4 PARÁMETROS TRIBOLÓGICOS BÁSICOS

Los parámetros tribológicos son característicos de los sistemas mecánicos con superficies que interactúan con movimiento relativo, incluyendo el inicio del movimiento.

El análisis de la fricción y el desgaste de un tribosistema o ensayo de laboratorio requiere una atención especial, debido a numerosas características, parámetros y factores que deben ser tomados en consideración. Esto se debe a que la fricción y el desgaste no son propiedades intrínsecas de los materiales y, por lo tanto, deben relacionarse con todo el sistema de variables que interactúan, como por ejemplo, los materiales y lubricantes involucrados [12].

En un ensayo de fricción o desgaste, la resistencia contra el movimiento (fricción) o la resistencia contra el daño superficial (desgaste) de un par material/material (sistema seco) o una combinación de material/lubricante/material (sistema lubricado) en un entorno dado se determina por la acción de un cierto tipo de movimiento, tales como el deslizamiento o rodadura. En este sentido, las características tribológicas resultantes deben pensarse como características del sistema tribológico asociados con el siguiente grupo de parámetros (Fig. 2.8):

- ✓ Parámetros estructurales, caracterizan los componentes (materiales, lubricantes y medio ambiente) que participan en los procesos de fricción y desgaste, y sus propiedades físicas, químicas, y tecnológicas.
- ✓ Parámetros operativos, tales como, la carga, la cinemática, y condiciones de temperatura y su duración funcional.
- ✓ Parámetros de interacción, caracterizan la acción de los parámetros de funcionamiento de los componentes estructurales del sistema tribológico y definen sus modos de contacto y lubricación

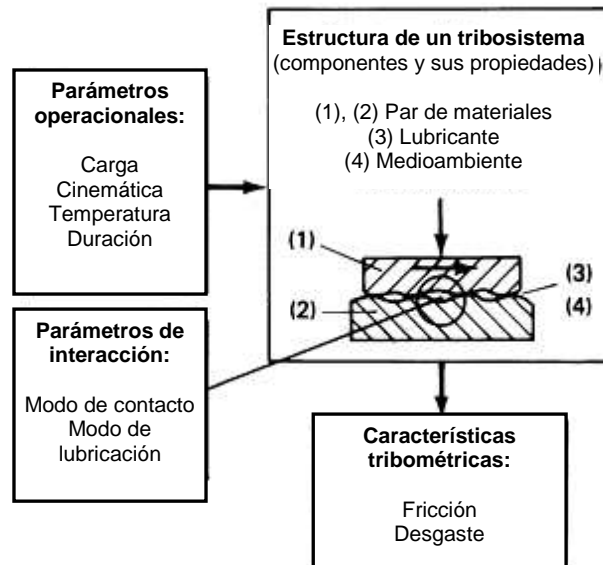


Fig. 2.8. Características y parámetros de ensayos de fricción y desgaste [12].

2.4.1 Parámetros estructurales

El análisis de los parámetros estructurales debe identificar primero los elementos que intervienen en un problema de fricción y desgaste, también llamados triboelementos (Fig. 2.8):

- ✓ Triboelemento (1)
- ✓ Triboelemento (2)
- ✓ Elemento interfacial (3), por ejemplo, lubricante o partículas de polvo.
- ✓ Medio ambiente (4), por ejemplo, medio ambiente.

Los datos de fricción y desgaste del tribosistema dependen de diversas propiedades de sus componentes estructurales (tribocomponentes). Los parámetros estructurales de tribosistemas cerrados pueden clasificarse en la mayoría de los casos en dos grupos [12]:

- ✓ Grupo A: compone los triboelementos (1) y (2) e implica:
 - Parámetros químicos: composición del volumen y la superficie.
 - Parámetros físicos: conductividad térmica.
 - Parámetros mecánicos: módulo elástico, dureza y tenacidad a la fractura.
 - Parámetros geométricos: dimensiones geométricas y topografía de la superficie.

- Parámetros microestructurales: tamaño de grano, densidad de dislocaciones, y energía de falla de apilamiento.
- ✓ Grupo B: consiste en el elemento interfacial (fluido) (3) y el medio ambiente (en estado gaseoso) (4) y consiste en:
 - Parámetros químicos: la composición, contenido de aditivos, acidez y humedad.
 - Parámetros físicos: la densidad y conductividad térmica.
 - Parámetros mecánicos: la viscosidad y las relaciones viscosidad-temperatura y viscosidad-presión.

2.4.2 Parámetros operacionales

Estos parámetros caracterizan las condiciones de funcionamiento de un sistema tribológico. Pueden considerarse (con excepción de la temperatura inducida por fricción) como variables independientes que se pueden variar durante los ensayos tribológicos para obtener datos experimentales de fricción y desgaste. Los parámetros operacionales básicos en tribología son:

- ✓ Tipo de movimiento: la cinemática de los triboelementos (1) y (2), clasificada en términos de deslizamiento, rodadura, rotación e impacto y sus posibles superposiciones (Fig. 2.9). La cinemática puede ser continua, intermitente, reversible u oscilante.
- ✓ Carga (F_N): fuerza total (incluyendo el peso) que actúa perpendicular a la superficie de contacto entre los triboelementos (1) y (2) (Fig. 2.9).
- ✓ Velocidad (v): se especifica con respecto a los componentes vectoriales y los valores absolutos de los movimientos individuales de los triboelementos (1) y (2).
- ✓ Temperatura (T): de los componentes estructurales en la ubicación y tiempo indicado, es decir, la temperatura inicial en estado estacionario y el aumento de temperatura inducida por fricción.
- ✓ Dependencia en el tiempo del conjunto de parámetros operacionales (F_N , v , T , por ejemplo, ciclos de carga e intervalos de calentamiento o enfriamiento).
- ✓ Duración (t) de la operación, el desempeño o el ensayo.

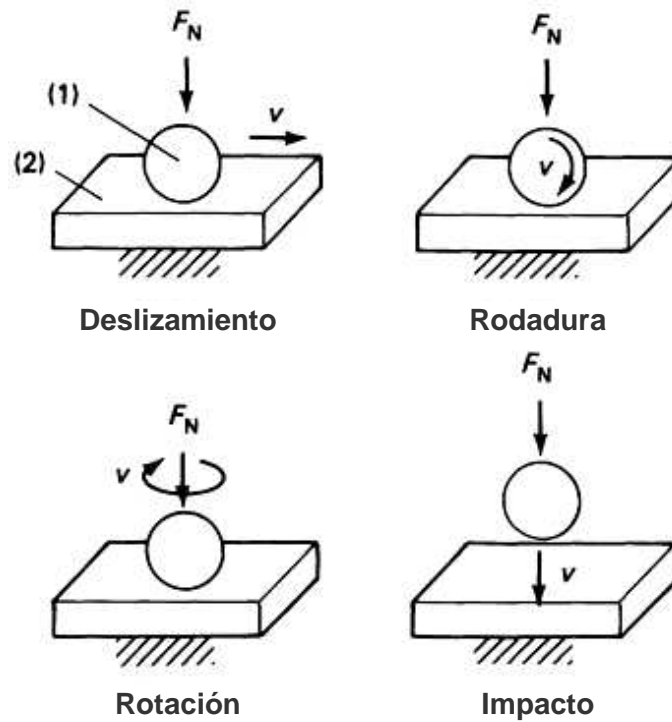


Fig. 2.9. Cinemática de tribosistemas [12].

2.4.3 Parámetros de interacción

Son aquellos que caracterizan la acción de los parámetros operacionales de los componentes estructurales de los tribosistemas. Estos parámetros definen, el modo de contacto y el modo de lubricación de un tribosistema.

El modo de contacto entre dos cuerpos sólidos se caracteriza microscópicamente por la interacción entre materiales, que se describen por las tensiones de contacto y su distribución.

Las interacciones entre los materiales y las tensiones son responsables de la resistencia al movimiento (fricción) y pueden conducir a daños en la superficie (desgaste). Estas interacciones se denominan mecanismos de fricción y desgaste o generalmente procesos tribológicos, y se clasifican como adhesión, abrasión, reacciones triboquímicas, fatiga superficial, y así sucesivamente [12].

2.5 MEDICIÓN DEL DESGASTE

Diferentes enfoques se han utilizado para evaluar el desgaste, tanto cualitativa como cuantitativamente. Existen varias causas por las que puede deberse esta situación, una de ellas es que el tipo de daño por desgaste puede tomar varias formas.

Si existe pérdida de material, un método comúnmente utilizado de medición es determinar la cantidad de material eliminado (por ejemplo, por la pérdida de peso). Esta metodología también se utiliza en el campo de la corrosión. Alternativamente, si el proceso de desgaste conduce a la fatiga superficial en algún componente, se suele medir la rugosidad o el fisuramiento superficial. Además, se pueden encontrar otras formas de daños superficiales o sub-superficiales, y se pueden medir otras variables, señales o parámetros de interacción por otros métodos directos e indirectos [13].

La cantidad de desgaste va a influir en la selección del método de medición. Ante grandes cantidades de desgaste, la medición resulta relativamente simple y de bajo costo, pudiéndose determinar como el cambio de volumen o de masa. Pero si se experimentan muy pequeñas cantidades de desgaste, se requerirá de técnicas más sensibles, sofisticadas y costosas para poder detectar cambios pequeños de masa o volumen [13].

Otro factor que influye en la elección del método de medición de desgaste es el tipo de investigación que se realiza. En un laboratorio de investigación, puede ser esencial llevar a cabo una medición de alta precisión con el fin de identificar correctamente la influencia de las variables.

Por el contrario, en un estudio de campo efectuado para determinar posibles cambios en las condiciones de uso de un sistema tribológico, tal vez el uso de un método de medición menos exigente sería suficiente como base hacia una decisión válida [13].

2.5.1 Mediciones por pérdida de masa

El daño por desgaste que conduce a la pérdida importante de material es la situación más sencilla de cuantificar. Para aplicar esta técnica es necesario pesar la parte o probeta antes y después del ensayo, para luego realizar la diferencia entre ambas mediciones y de esta manera determinar la diferencia de peso (es decir, el cambio de masa). Cuando las partes o probetas se hacen más pequeñas y más ligeras, la pérdida de masa por desgaste se hace más pequeña y será necesario el uso de equipos de pesaje cada vez más sensibles. En algún momento, el cambio de masa será demasiado pequeño para que el método sea factible [13].

Otros problemas con este enfoque incluyen la necesidad de limpiar la pieza con cuidado para evitar que sustancias extrañas en la superficie contribuyan en cualquier diferencia de peso. Otra consideración es que el material desplazado plásticamente

por el proceso de desgaste, pero no eliminado realmente de la probeta, no será incluido en la diferencia de peso [13].

El desgaste puede expresarse como la pérdida de masa (en gramos), o como la velocidad de desgaste, al considerar la pérdida de masa referida al tiempo de ensayo o a la distancia de ensayo, expresando los resultados en g/h o g/m, respectivamente [13].

2.5.2 Mediciones lineales de desgaste

Medir el cambio dimensional de componentes, es una alternativa común a la medición del desgaste por pérdida de peso. Se utiliza en las situaciones en que el diseño de un componente sujeto a desgaste sólo permite hasta una cierta pérdida de la dimensión antes de perder la integridad del sistema. En estos casos, el seguimiento de las dimensiones de los componentes es un enfoque natural para la evaluación de la cantidad de desgaste. Con frecuencia, este tipo de estudios conducen al establecimiento de criterios para el mantenimiento o recambio de piezas. Ejemplos: el desgaste de bujes o ejes, retenes de rodamientos de bolas, partes de actuadores deslizantes, y paredes de cilindros. Aunque este tipo de medición se utiliza con frecuencia, al igual que el caso de medición del desgaste por pérdida de masa, posee dificultades en la medición de pequeñas cantidades de desgaste [13].

2.5.3 Mediciones de áreas de desgaste

Ciertas geometrías de contacto producen pérdida de material sobre un área localizada en las dos superficies. En ocasiones, las áreas desgastadas pueden medirse y estas son proporcionales a la cantidad de desgaste. Ejemplos: áreas desgastadas en dientes de engranaje y retenes de rodamientos. Si se conoce la curvatura de la superficie, entonces la cantidad de desgaste se puede cuantificar sobre la base de la zona desgastada. Debido a que muchos componentes tribológicos involucran contactos de área, en lugar de contactos puntuales o lineales, las medidas de áreas de desgaste son importantes [13].

Como ejemplo concreto, se puede citar al ensayo de laboratorio de la norma ASTM G77 [14] que comprende un bloque estacionario y un anillo giratorio. Este tipo de ensayo se suele utilizar para evaluar lubricantes y desgaste del material. En este ensayo, aunque el contacto inicial entre las probetas en teoría es lineal (en realidad hay una pequeña anchura lateral asociada a la deformación elástica), la huella de

desgaste resultante en el bloque se convierte en una superficie rectangular curvada con el radio del anillo de contraparte. El volumen desgastado del bloque puede calcularse a partir de las dimensiones de la huella de desgaste y el radio del anillo, a veces también se suele informar el área proyectada de la huella de desgaste. La Fig. 2.10 muestra un esquema del volumen desgastado en este tipo de geometría y las relaciones geométricas que se utilizan para calcular el volumen de desgaste bajo el supuesto de una forma ideal de la huella de desgaste.

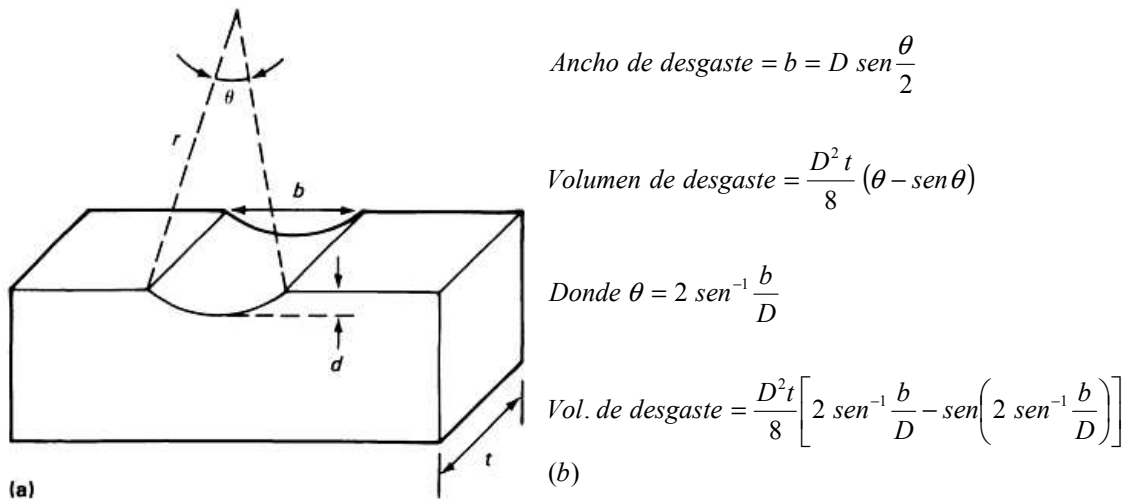


Fig. 2.10. (a) Volumen de desgaste del bloque. (b) Relaciones geométricas utilizadas para calcular el vol. de desgaste, donde “t” es el ancho del bloque en mm, “r” es el radio del anillo en mm, “D” es 2r (diámetro del anillo) en mm, “b” es la anchura media de la huella de desgaste en mm, “θ” es el ángulo del sector en radianes, y “d” es la profundidad de desgaste en mm. [14]

2.5.4 Mediciones de volúmenes de desgaste

La medición del desgaste por volumen permite una mejor comparación de la cantidad de desgaste entre materiales con diferentes densidades. Muchas de las normas de ensayos de desgaste requieren la presentación del desgaste en unidades de volumen (mm³). Generalmente cuando la región desgastada es muy irregular o de forma asimétrica, o cuando se necesita una alta precisión en el resultado, es necesario medir directamente el volumen de desgaste. Lamentablemente estas mediciones requieren mucho tiempo [13].

2.5.5 Otras medidas del desgaste

En muchos sistemas mecánicos, algunas superficies de contacto se fabrican con estrictos controles en rugosidad y acabado superficial. Estas superficies pueden estar

lubricadas durante el funcionamiento, requiriendo un acabado superficial de suavidad adecuada, para mantener una película lubricante correcta, pero fina en las zonas de contacto. Durante el servicio, esas superficies pueden volverse rugosas y rayarse, produciendo regiones en donde no se pueda formar la película lubricante capaz de cubrir los picos en la topografía. Por ende, estas regiones son propensas a la adhesión local y soldadura en frío. En este caso, la medición del estado de desgaste implicaría la inspección visual de la superficie y la medición del valor final de la rugosidad de la superficie [13].

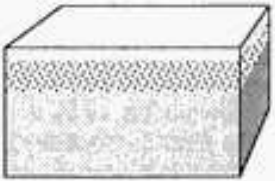
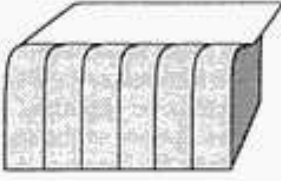
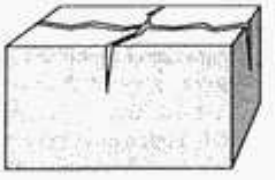
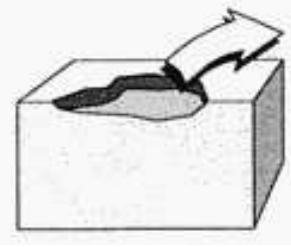
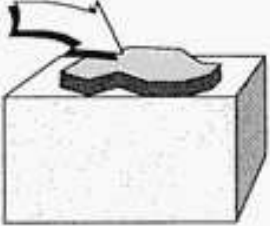
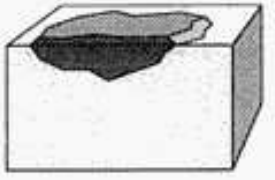
2.6 DAÑO SUPERFICIAL

En el contexto de desgaste, el daño superficial se define como el conjunto de cambios topográficos y/o microestructurales de una superficie. En esta descripción varias clases de micrografías tienen un papel dominante, esto puede pensarse como una introducción a “tribografía”, definiendo este término como una descripción micrográfica de las modificaciones topográficas y estructurales en tribocontactos. Clasificar a las superficies con respecto a los mecanismos y procesos que causaron el daño, y relacionar esos mecanismos a la geometría, propiedades de los materiales, y otras características del sistema tribológico, puede ser fundamental para llegar a una comprensión más profunda de los componentes tribológicos [15].

En general el daño superficial a un tribosistema es producido por pequeños pasos consecutivos de micromecanismos diferentes que están activos en el tribosuperficie. El daño observado es el efecto acumulativo de estos micromecanismos. El enfoque tribográfico se basa en una clasificación directa de las características del daño superficial, como se muestra en la superficie resultante, en lugar de en la clasificación tradicional por los mecanismos de desgaste que estaban activos en la producción del mismo [15].

En principio, una tribosuperficie puede exhibir daños de un solo tipo, pero en general el patrón es una combinación de dos o más tipos. Aunque el examen e interpretación puede ser bastante compleja, la Tabla 2.1 ilustra una clasificación de los tipos de daño idealizados.

Tabla 2.1. Clasificación del daño superficial [15].

Daño superficial sin pérdida de material	
Cambios estructurales: envejecimiento, revenido, transformación de fase, recristalización, etc.	
Deformación plástica: deformación residual de la capa superficial, ya sea a nivel local o general. Este último se observa como un cambio de forma.	
Figuración superficial: causada por tensiones de contacto locales o tensiones inducidas por variaciones térmicas o mecánicas cíclicas.	
Daño superficial con pérdida de material	
La pérdida de material de la superficie deja marcas de desgaste de varias formas y tamaños. Los procesos de remoción de material involucran: fracturas de corte, extrusión, formación de viruta, desgarramiento, fractura frágil, fractura de fatiga, disolución química y difusión.	
Daño superficial con ganancia de material	
Recolección de partículas sueltas, transferencia de material de la contraparte, etc.	
Corrosión, degradación del material por reacciones químicas con los elementos ambientales o elementos de la contraparte.	

2.7 Mecanismos de desgaste

Quizás el reto más grande en la solución de problemas de desgaste es predecir la tasa de desgaste y la vida de un componente, así como anticipar el tipo(s) de desgaste al que serán sometidos. La remoción de material de una superficie puede efectuarse solo de tres maneras: por fusión, por disolución química, o por la separación física de los átomos de la superficie. El último método puede lograrse ya sea mediante la aplicación de un alto esfuerzo de una sola vez o por esfuerzos cíclicos en magnitudes inferiores. Los procesos mecánicos y químicos pueden funcionar por separado o en conjunto, tal como la abrasión en un medio corrosivo.

El estudio de los procesos de desgaste es parte de la tribología. La naturaleza compleja del desgaste ha retardado su estudio y lo ha encaminado hacia mecanismos o procesos específicos de desgaste.

Se han propuesto muchos mecanismos diferentes para explicar el desgaste de los metales. En general todos involucran deformación plástica, formación y propagación de grietas, corrosión y/o desgaste, pero difieren en los procesos detallados por el cual se retira el material. No es fácil distinguir inequívocamente entre los posibles mecanismos que podrían estar operando en un caso particular, pero una examinación crítica de las superficies desgastadas y las partículas de desgaste pueden proporcionar información útil. Tanto el examen de la superficie topográfica, como las microestructuras sub-superficiales pueden efectuarse mediante microscopía óptica (OM), electrónica de barrido (SEM) y electrónica de transmisión (TEM) [16].

Los mecanismos de desgaste básicos pueden clasificarse en los siguientes:

1. Desgaste adhesivo o por deslizamiento
2. Desgaste por abrasión
3. Desgaste por fatiga de contacto
4. Desgaste corrosivo

Y los mecanismos secundarios son aquellos formados por uno o más mecanismos principales. Entre los más importantes pueden mencionarse:

5. Desgaste por Fretting
6. Desgaste por erosión
7. Impacto

2.7.1 Desgaste Adhesivo o por Deslizamiento

Los términos desgaste adhesivo y desgaste por deslizamiento se suelen utilizar indistintamente. Varios autores prefieren utilizar el término desgaste por deslizamiento, y considerar a la adhesión dentro de esta categoría, ya que ésta es solo uno de los procesos físicos y químicos involucrados en el desgaste por deslizamiento [16,17].

El desgaste adhesivo se produce cuando dos cuerpos sólidos nominalmente planos están en contacto deslizante, ya sea lubricados o no. La adhesión (o unión) se produce entre las asperezas superficiales, que luego se rompen debido al esfuerzo de deslizamiento, pudiendo resultar en el desprendimiento y/o transferencia de fragmentos de una superficie a la otra. Como el deslizamiento continúa, los fragmentos transferidos pueden actuar como protuberancias duras y producir abrasión al salir de la superficie sobre la que se transfieren, y se transferirán de nuevo a la superficie original, o bien desprenderse y formar partículas de desgaste sueltas que también actúan como abrasivos [5,17].

Con el aumento del daño o sobrecarga debido a las tensiones, la velocidad o la temperatura en la zona de contacto, la adhesión puede incrementarse y resultar en el arrastrado del material (en inglés, scuffing). Esta forma de daño está relacionada con un gran aumento del coeficiente de fricción y el desgaste, ocurriendo usualmente con la falla de la lubricación a altas velocidades de deslizamiento. En el caso extremo se producirá adhesión severa (en inglés, "seizure"), en la cual no es posible el movimiento relativo entre las superficies de contacto. Entre estos casos extremos se identifica el daño por "galling", el cual representa una forma más severa que el daño por "scuffing". El galling se caracteriza por la generación de superficies severamente rugosas y la transferencia o desplazamiento de grandes fragmentos de material [7,16].

La mayoría de los sólidos se adherirán al contacto con otro sólido, en la medida que se cumplan ciertas condiciones. La adhesión entre dos objetos colocados casualmente juntos se ve reducida porque generalmente están presentes capas de contaminantes de oxígeno, agua y aceite. La atmósfera de la tierra y materia orgánica terrestre proporcionan capas de contaminantes de superficie en los objetos que disminuyen de manera muy eficaz cualquier adhesión entre sólidos. La adhesión también se reduce con el aumento de rugosidad de la superficie o de la dureza de los cuerpos de contacto [9].

Las piezas o elementos de maquinaria donde está normalmente involucrado el desgaste adhesivo, son: sistemas biela-seguidor, dados de extrusión-alambre, cola de milano-apoyo, engranajes, rodamiento-apoyo y herramientas de corte.

La tendencia a formar regiones adheridas, depende de las propiedades físicas y químicas de los materiales en contacto, al igual que de los valores de carga aplicados y las propiedades de los materiales que están sobre las superficies, y finalmente de la rugosidad. Generalmente el contacto entre metales es no metálico, debido a la presencia de capas adsorbidas como óxidos. La adhesión en este caso se da por medio de enlaces débiles o fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, la deformación elástica o plástica de las asperezas puede provocar rompimiento de estas capas, por lo que la unión de la interface se da por medio de enlaces covalentes y metálicos, siendo los enlaces iónicos insignificantes en los metales [9].

Mientras la fuerza de adhesión dependa del área real de contacto, esta será influenciada por la resistencia de los materiales a la deformación plástica, por el tipo de estructura cristalina y por el número de sistemas de deslizamiento. El investigador Sikorski [18] mostró que hay una fuerte tendencia a la adhesión de acuerdo al tipo de estructura cristalina que presenten los materiales. En la Fig. 2.11 se presenta la dependencia del coeficiente de adhesión en función de la dureza y el tipo de estructura cristalina presente. Aquí el coeficiente de fricción es definido como la relación entre la fuerza necesaria para romper las uniones adheridas y la carga normal con la cual las muestras fueron inicialmente comprimidas. De esta figura es posible notar que a medida que aumenta la dureza, en general hay un decrecimiento del coeficiente de adhesión.

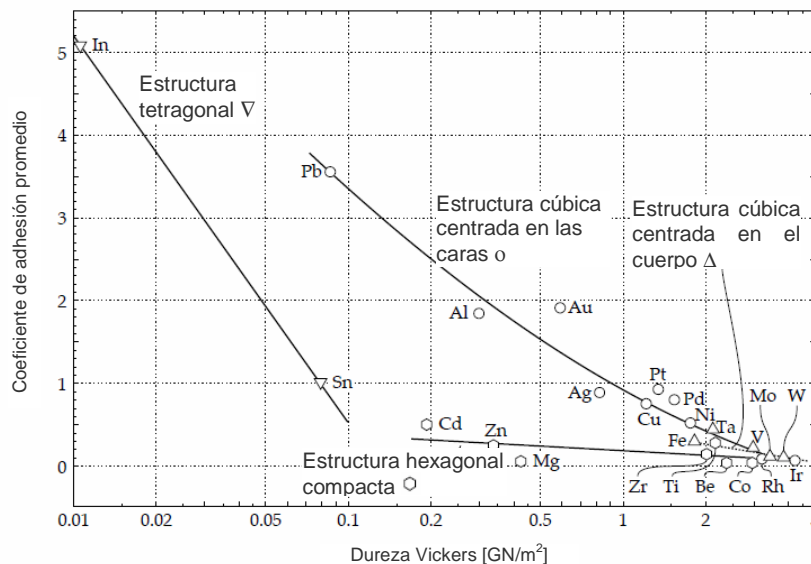


Fig. 2.11. Coeficiente de adhesión en función de la dureza y el tipo de estructura cristalina [7,18].

En situaciones donde existe desgaste por deslizamiento severo, el efecto de la fuerza de fricción promueve la deformación de la superficie de metal, produciendo el corte en la dirección de deslizamiento. Este mecanismo es denominado “desgaste plásticamente dominado” e involucra la adhesión y la delaminación [19].

La delaminación implica la nucleación de fisuras subsuperficiales y su propagación paralela a la superficie. Las fisuras se originan dentro del material deformado plásticamente debajo de la superficie, quizás pero no necesariamente a partir de los huecos (en inglés, voids) causados por el corte de inclusiones, y que luego de crecer y unirse entre ellos, eventualmente se extienden hasta la superficie, formando partículas laminares [16].

En la Fig. 2.12 se muestra una imagen SEM de la zona plásticamente deformada producida por contacto deslizante con alta fricción. Se puede observar como la magnitud de la deformación por corte se incrementa hacia la superficie. La deformación plástica es el resultado del proceso conocido como "ratchetting", en la que grandes deformaciones permanentes se adquieren a través de la acumulación de pequeños incrementos que ocurren con cada ciclo repetido de carga. En el ratchetting puede ocurrir que la falla se produzca por fatiga o por fractura dúctil debido a la acumulación de la tensión unidireccional [20].

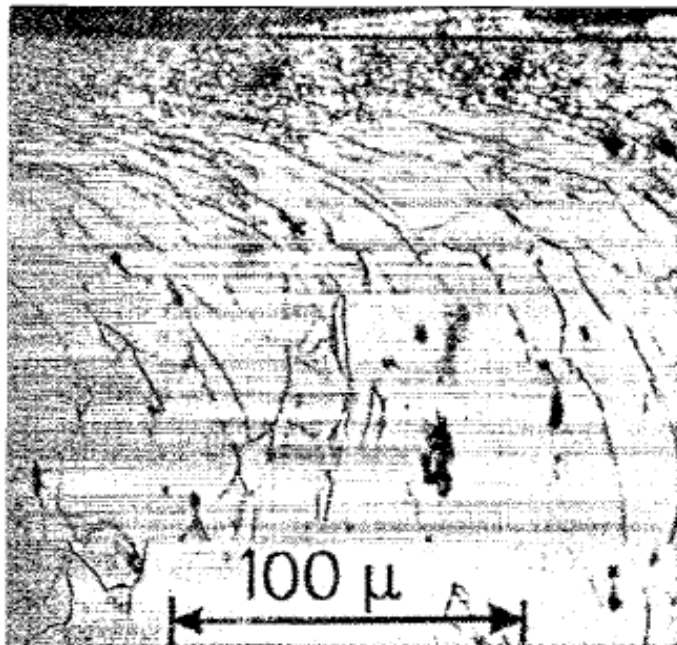


Fig. 2.12. Sección longitudinal de una huella de desgaste, con el desplazamiento de derecha a izquierda [20,21].

2.7.2 Desgaste Abrasivo

La norma ASTM G40-92 define el desgaste abrasivo como la pérdida de masa resultante de la interacción entre partículas o asperezas duras, que son forzadas contra una superficie y se mueven a lo largo de ella dejando un surco y removiendo material [22].

La "partícula dura" puede ser el producto del procesamiento, por ejemplo, minerales como sílice, alúmina u otros, o un fragmento de desgaste endurecido por trabajo en frío. Además, las partículas pueden provenir de la entrada accidental de tierra desde fuera del sistema tribológico. Los salientes o protuberancias producidas normalmente por el mecanizado de las superficies pueden actuar como "partículas duras", si la superficie es más dura que la superficie contraria [7].

En el caso de materiales dúctiles con alta tenacidad a la fractura (por ejemplo, metales y aleaciones), las asperezas o partículas duras producen la deformación plástica del material más blando. La mayoría de las superficies metálicas y cerámicas muestran una clara evidencia de flujo plástico durante el deslizamiento.

En el caso de materiales frágiles con baja resistencia a la fractura, el desgaste se produce por fractura frágil [5].

La abrasión se clasifica típicamente según el tipo y medio ambiente de contacto. Según el tipo de contacto, existen básicamente dos tipos de desgaste abrasivo, de dos o tres cuerpos (ver Fig. 2.13). La abrasión de dos cuerpos ocurre cuando un abrasivo o rugosidades duras pertenecientes a una de las superficies en contacto deslizan sobre la otra superficie. Mientras que en la abrasión de tres cuerpos, el desgaste es provocado por partículas duras sueltas entre las superficies que se encuentran en movimiento relativo. Como ejemplo de desgaste abrasivo de dos cuerpos, se tiene un taladro penetrando una roca, mientras que de tres cuerpos se puede citar el desgaste sufrido por las mandíbulas de una trituradora al quebrar la roca, o por la presencia de partículas contaminantes en un aceite que sirve para lubricar superficies en contacto deslizante.

Los sistemas de dos cuerpos experimentan típicamente de 10 a 1000 veces más pérdida de material que los sistemas de tres cuerpos para una carga y longitud de deslizamiento determinada. En abrasión de tres cuerpos sólo una pequeña proporción de las partículas abrasivas causa desgaste, debido a variaciones en el ángulo de ataque. Las partículas que ruedan libremente o deslizan causan poca pérdida de desgaste [5,7,22].

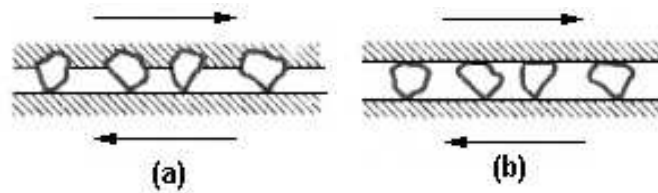


Fig. 2.13. Desgaste abrasivo: (a) dos cuerpos y (b) tres cuerpos.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar cómo el material se retira de la superficie durante la abrasión. Estos mecanismos incluyen la deformación, fractura, fatiga y la fusión. Debido a la complejidad de la abrasión, ningún mecanismo representa completamente toda la pérdida. La Fig. 2.14 representa algunos de los procesos que son posibles cuando una sola punta abrasiva atraviesa una superficie. Incluyen el microsurgado, el microcorte, la microfátiga y la microfisuración [9,22].

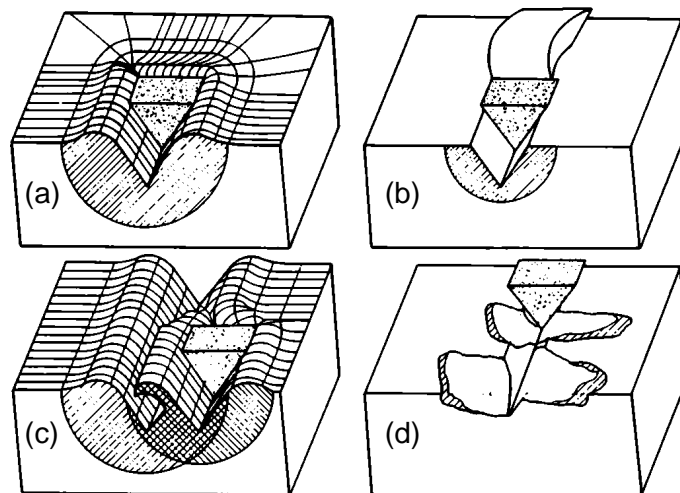


Fig. 2.14. Interacciones físicas entre partículas abrasivas y superficies de materiales. (a) microsurgado; (b) microcorte; (c) microfátiga; (d) microfisuración [7].

En el caso ideal, el microsurgado (en inglés, microploughing) debido a una sola pasada de una partícula abrasiva no resulta en desprendimiento de material de una superficie. En este caso, se forma una proa por delante de la partícula abrasiva y el material se desplaza continuamente hacia los lados para formar crestas adyacentes al surco producido. Durante el microsurgado, la pérdida de material puede ocurrir debido a muchas partículas abrasivas que actúan simultánea o sucesivamente. El material puede ser desplazado a un lado al pasar varias veces las partículas y puede romperse por fatiga de bajo ciclo (microfatiga) [7].

La microfisuración tiene lugar cuando las partículas abrasivas producen tensiones altamente concentradas, en particular en la superficie de materiales frágiles. En este

caso, gran cantidad partículas de desgaste se separan de una superficie debido a la formación de fisuras y su propagación [7,9].

El mecanismo más efectivo de remoción de material en desgaste abrasivo para materiales dúctiles, es el corte. Aunque en función de determinadas variables del sistema y propiedades de los materiales involucrados, la eficiencia en la remoción de material bajo este mecanismo puede ser atenuada. El microcorte es el mecanismo por el cual un grano afilado o aspereza dura corta la superficie más blanda, eliminando el material como residuos de desgaste.

El microsurchado y microcorte son las interacciones dominantes en materiales dúctiles. La proporción de material del volumen del surco desplazado durante el proceso de abrasión de un material dúctil a los lados del surco, es decir la relación entre microsurchado y microcorte depende del ángulo de ataque de la partícula abrasiva. De acuerdo a Rulheram, Samuels y Sedriks, el material es sacado de la superficie por microcorte cuando el ángulo de ataque (α) de la partícula erosiva es mayor que un valor crítico (α_c). Ese valor crítico del ángulo de ataque es función del material abradido y de las condiciones de ensayo. Teóricamente α_c describe una transición aguda entre microsurchado y microcorte. En la práctica, se observa una transición más gradual de microsurchado o microcorte con el incremento del ángulo de ataque [7]. Esto se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.15.

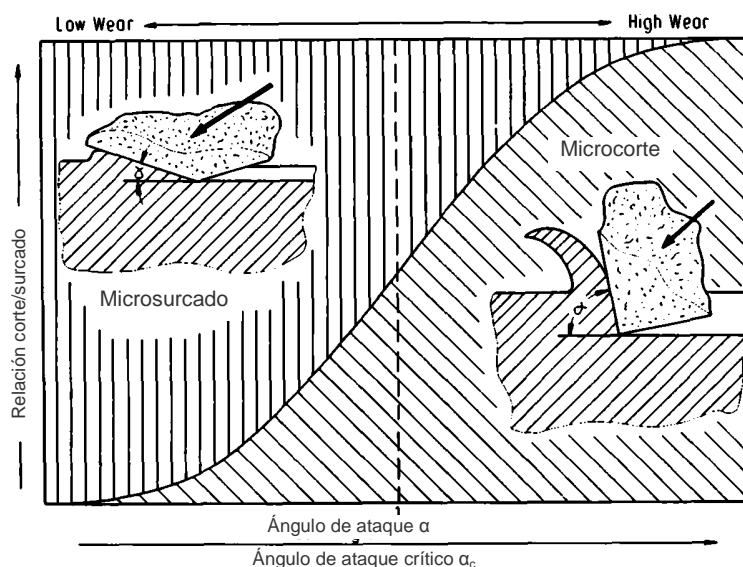


Fig. 2.15. Relación entre microcorte y microsurchado en función del ángulo de ataque para el ángulo de ataque crítico [7].

Varios autores como M. F. Stroud y H. Wilman (1962), T. C. Butterly y J. F. Archard (1970) y M. A. Moore y P. A. Swanson (1983) discutieron el hecho de que solo una parte del volumen del surco, es removido como partículas de desgaste, el resto se localiza en el borde en forma de proa (en inglés, wedge). El microcorte y el microsurcado están relacionados con altas deformaciones de la superficie desgastada. Se han logrado medir grandes deformaciones en el rango de 2,5 a 8 por diferentes métodos experimentales en superficies desgastadas [7].

2.7.3 Desgaste por Fatiga de Contacto

La fatiga superficial y subsuperficial se observa tanto con rodadura (fricción despreciable) y/o deslizamiento repetido. Los ciclos de carga y descarga repetidas a los que están expuestos los materiales pueden inducir la formación de fisuras subsuperficiales o superficiales, lo que finalmente, después de un número crítico de ciclos, dará lugar a la ruptura de la superficie con la formación de grandes fragmentos, dejando huecos (pits) en la superficie, también conocido como picaduras (pitting). Antes de este punto crítico (que puede ser cientos, miles o incluso millones de ciclos), el desgaste es despreciable (aunque el daño avanza), contrariamente a lo que ocurre con el desgaste mecánico adhesivo o abrasivo, donde el mecanismo de desgaste provoca un deterioro gradual desde el principio. Por lo tanto, la cantidad de material eliminado por desgaste por fatiga de contacto no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o de tiempo antes de que ocurra la falla [5].

Teniendo en cuenta un tribosistema con dos superficies deslizando y/o rodando entre ellas, el análisis de la tensión elástica de Hertz, indica que las tensiones máximas de compresión ocurren en la superficie, pero las tensiones máximas de cizallamiento (corte) se producen a una cierta distancia debajo de la superficie (ver Fig. 2.16). A medida que aumenta la rodadura, las direcciones de los esfuerzos de corte para cualquier elemento cambian de signo. El tiempo hasta la falla por fatiga depende de la amplitud de las tensiones de corte invertidas, las condiciones de lubricación de la interfaz, y las propiedades de fatiga de los materiales rodantes (Lundberg y Palmgren, 1947, 1951). Cuando se desarrolla una fisura por fatiga, la cual se produce por debajo de la superficie, y avanza hasta que una región de metal se separa del metal base dejando un pequeño cráter o pit en la superficie. Un ejemplo típico de desprendimiento en una pista de deslizamiento de un cojinete de bolas debido a fatiga subsuperficial se muestra en la Fig. 2.17.

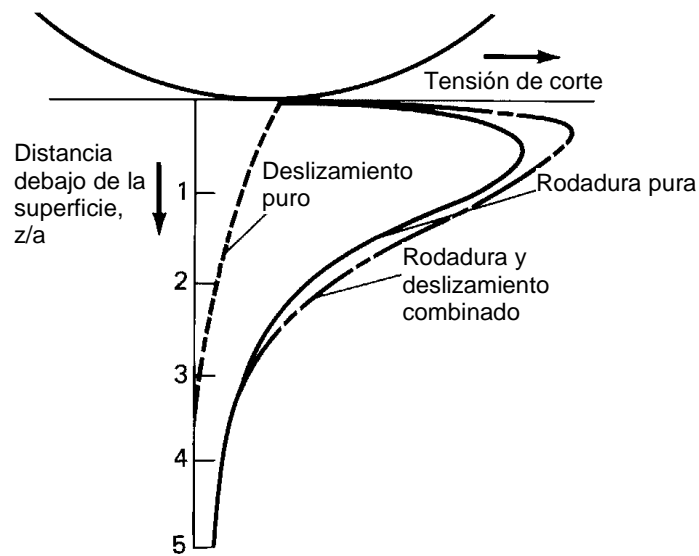


Fig. 2.16. Variación de la tensión de corte principal en función de la profundidad, por debajo del contacto entre dos superficies en rodadura pura ($\mu = 0$), deslizamiento puro (μ , de gran valor), y en contacto combinado (μ , de valor moderado). “z” es la distancia por debajo de la superficie en la dirección vertical y “a” es la semiamplitud del contacto de Hertz [5].



Fig. 2.17. Desprendimientos (spalling) en una pista de rodadura de un rodamiento de bolas SAE 52100 con fatiga subsuperficial [5].

El picado originado a partir de fisuras, es una de las fallas por fatiga de contacto superficial típica de elementos de máquinas, los cuales operan bajo régimen de lubricación elastohidrodinámica y elevadas cargas superficiales. Este es el caso de cojinetes de rodamiento y ruedas dentadas en su punto de contacto. Aquí el mecanismo principal de falla es la aparición y propagación de grietas después que las

superficies han almacenado una determinada deformación plástica. Por esto, es importante el buen acabado superficial y la correcta selección y filtrado de los lubricantes.

La fatiga superficial también puede ser importante en el contacto deslizante entre dos sólidos. En relación con el mecanismo de adhesión o abrasión, el deslizamiento repetido de asperezas duras a través de una superficie sólida puede causar la formación de grietas y la propagación de las mismas en o por debajo de la superficie. De acuerdo con el modelo propuesto por N. Suh y su equipo de trabajo [24], las grietas subsuperficiales se propagan paralelas a la superficie. Las partículas de desgaste se generan cuando una grieta subsuperficial se rompe hacia la superficie.

En general, este daño superficial por delaminación se debe a la acción simultánea de adhesión y/o abrasión y fatiga superficial. La carga cíclica superficial proviene de la fricción y las fuerzas normales en el área de contacto. Mientras que las fuerzas de fricción surgen de la adhesión y/o abrasión entre las asperezas y la superficie de desgaste [5,7].

2.7.4 Desgaste Corrosivo

El desgaste corrosivo se produce en una amplia variedad de situaciones, tanto lubricadas como no lubricadas. La característica fundamental de esta forma de desgaste es una reacción química concurrente entre el material desgastado y un medio corrosivo, que puede ser un reactivo químico, lubricante reactivo o incluso aire. Desgaste corrosivo es un término general relacionado a cualquier forma de desgaste mecánico (adhesivo, abrasivo, erosivo, fatiga, fretting, etc.) que se combina con un proceso químico o corrosivo. Hoy en día se suele utilizar el término “tribocorrosión” en lugar de “desgaste corrosivo”, sobre todo en los casos en que la corrosión electroquímica interactúa con daños mecánicos [9].

El desgaste corrosivo o químico se produce cuando el deslizamiento se produce en un ambiente corrosivo. En el aire, el medio corrosivo más dominante es el oxígeno. Por lo tanto el desgaste químico en aire es generalmente llamado desgaste oxidativo. En ausencia de deslizamiento, los productos químicos de la corrosión (por ejemplo, óxidos) forman una película típicamente de menos de un micrómetro de espesor sobre las superficies, lo que tendería a reducir la velocidad o incluso detener la corrosión, pero la acción de deslizamiento desgasta la película química, permitiendo que el ataque químico continúe. Así el desgaste químico requiere tanto de la reacción química (corrosión) como del frotamiento. Las maquinarias que trabajan en un entorno

industrial o cerca de la costa producen generalmente productos químicos (es decir, se corroen) más rápidamente que cuando operan en un ambiente limpio. El desgaste químico es importante en una serie de industrias, como la minería, procesamiento de minerales y procesamiento de químicos [5].

La corrosión puede ocurrir debido a la interacción química o electroquímica de la interfaz con el medio ambiente. La corrosión química se produce en un ambiente altamente corrosivo y en ambientes de alta humedad y alta temperatura. La corrosión electroquímica es una reacción química acompañada por el paso de una corriente eléctrica, esta puede acelerarse en un ambiente corrosivo, debido a que los fluidos corrosivos pueden proporcionar un medio conductor necesario para que se produzca la corrosión electroquímica en las superficies de rozamiento [5].

Un ejemplo típico de un rodillo corroído, luego de su utilización en un cojinete, se muestra en la Fig. 2.18. La corrosión dejó una multitud de cavidades con fondo oscuro, mientras que los alrededores de los mismos se pulieron durante el funcionamiento.



Fig. 2.18. Micrografía SEM de un rodillo de un rodamiento SAE 52100 después del desgaste corrosivo [5].

La velocidad de formación de los óxidos es la base para el mecanismo oxidativo de desgaste formulado por T. Quinn [25,26], en el cual una superficie de deslizamiento se calienta y se oxida a una velocidad que disminuye con el aumento de espesor de la película de óxido. En algún momento la película alcanza un espesor crítico y se desprende [27].

2.7.5 Desgaste por Fretting

El desgaste por fretting ocurre entre dos superficies en contacto (no necesariamente moviéndose tangencialmente), las cuales experimentan pequeñas oscilaciones cíclicas (del orden de 1 a 100 μm). Cuando algunas vibraciones aparecen en las superficies en contacto, ocurren pequeños deslizamientos en la dirección del movimiento relativo, esos pequeños deslizamientos son causa de desgaste por fretting [5].

Básicamente, el fretting es una forma de desgaste adhesivo o abrasivo, donde la carga normal provoca adhesión entre asperezas y el movimiento oscilatorio provoca las rupturas, resultando en partículas de desgaste. Comúnmente el fretting se combina con la corrosión, en cuyo caso el modo de desgaste es conocido como fretting corrosión [5].

Las superficies sometidas a desgaste por fretting tienen una apariencia característica. La Fig. 2.19 muestra una micrografía SEM de una marca de desgaste por fretting producida durante un ensayo “ball-on-flat”.

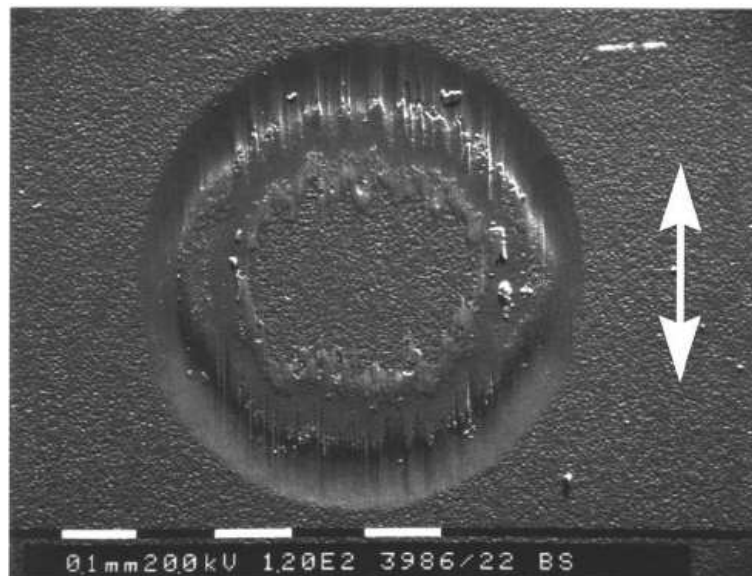


Fig. 2.19. Imagen SEM de la marca de desgaste producida por una bolilla con movimiento alternativo durante un ensayo ball-on-flat [28,29].

El aumento de la amplitud de oscilación produce un rápido aumento de la tasa de desgaste dentro de un rango de amplitud (ver Fig. 2.20). Para una amplitud de deslizamiento dada, la cantidad de desgaste por unidad de distancia de deslizamiento y por unidad de carga normal aplicada, aumenta linealmente con el número de ciclos oscilantes hasta una amplitud de aproximadamente 100 micrómetros. Por encima de

esta amplitud, la tasa de desgaste por unidad de distancia de deslizamiento se hace constante e idéntica a la tasa de desgaste por deslizamiento unidireccional o movimiento alternativo. En consecuencia, esto indica un posible límite superior para la amplitud de deslizamiento en fretting. Comparando con las condiciones en el típico deslizamiento unidireccional, en el caso de pequeñas amplitudes, característico del fretting, las velocidades relativas son mucho más bajas, incluso a altas frecuencias.

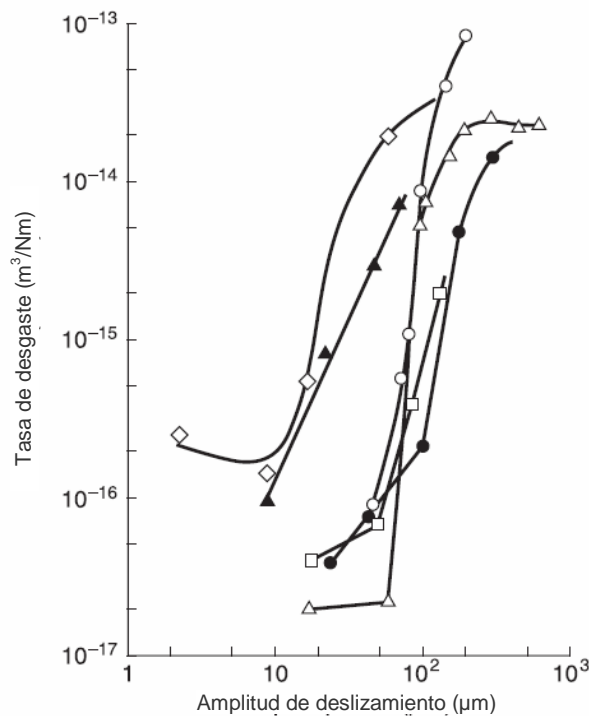


Fig. 2.20. Tasa de desgaste por unidad de distancia de deslizamiento por unidad de carga normal como una función de la amplitud para acero contra sí mismo. Cada curva es el resultado de una investigación por separado [5,30].

La tasa de desgaste de fretting es directamente proporcional a la carga normal para una amplitud de deslizamiento dada. En una situación de deslizamiento parcial, la frecuencia de oscilación tiene poco efecto sobre la tasa de desgaste por unidad de distancia en el rango de baja frecuencia. Mientras que el aumento de la velocidad de deformación a altas frecuencias conduce a un aumento de daño por fatiga y el aumento de la corrosión debido al aumento de temperatura. Sin embargo, en la situación total de deslizamiento, hay poco efecto de la frecuencia [5].

2.7.6 Desgaste por Erosión

Según Zum Gahr, el desgaste erosivo se presenta en la superficie de los cuerpos como resultado del impacto de partículas sólidas, líquidas o gaseosas. Estas partículas pueden actuar solas o de manera combinada. La erosión afecta muchos materiales de ingeniería, especialmente elementos que componen maquinaria usada en la industria minera y en general toda pieza que sea impactada por cualquier tipo de partícula [7].

El término 'Desgaste erosivo' se refiere a un número indeterminado de formas de desgaste que se producen cuando las partículas relativamente pequeñas impactan contra los componentes mecánicos. Los mecanismos conocidos de desgaste erosivo se ilustran en la Fig. 2.21 [9].

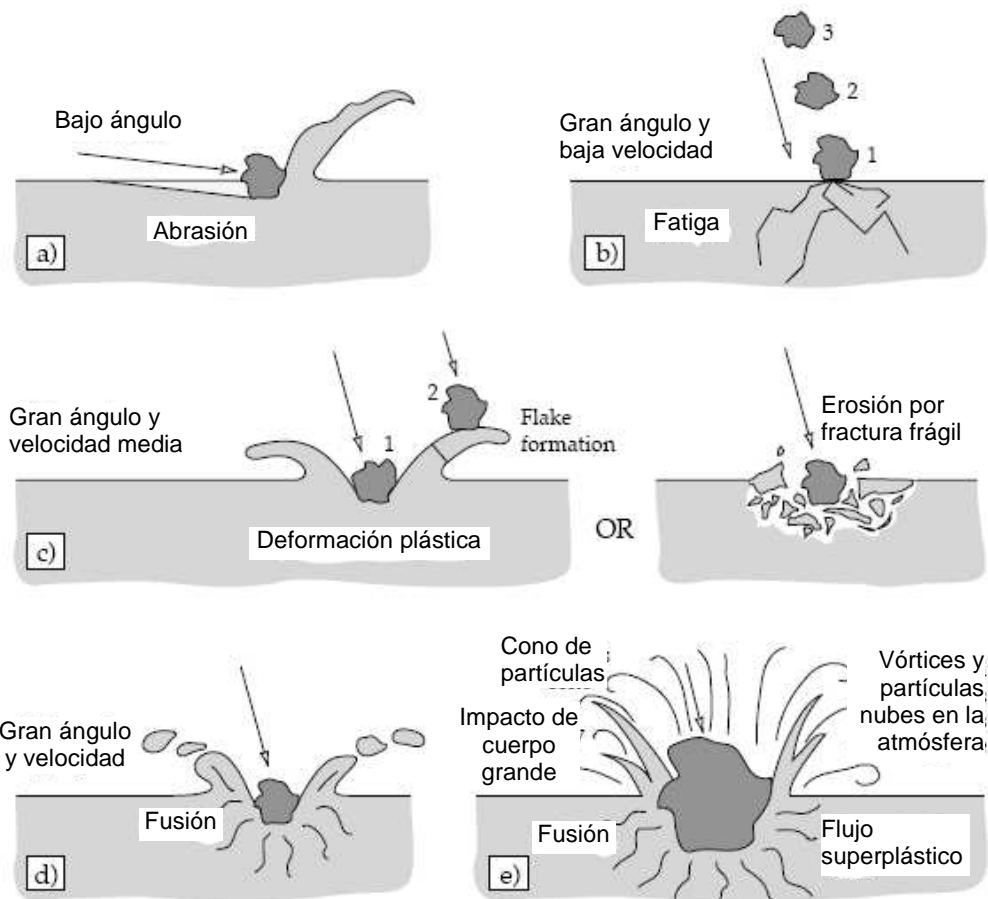


Fig. 2.21. Posibles mecanismos de erosión; a) bajo ángulo de impacto, b) baja velocidad, alto ángulo de incidencia, c) velocidad media, gran ángulo de impacto, d) fusión superficial a altas velocidades de impacto, e) erosión macroscópica con efectos secundarios [9].

En este mecanismo de desgaste es importante el ángulo de incidencia de las partículas. Este es el ángulo entre la superficie erosionada y la trayectoria de la

partícula inmediatamente antes del impacto, puede variar desde 0° a 90°. Además, la velocidad de impacto de la partícula tiene un efecto muy importante sobre la tasa de desgaste. Si la velocidad es muy baja, las tensiones de impacto son insuficientes para que se produzca deformación plástica y el desgaste procede por fatiga superficial. Cuando aumenta la velocidad es posible que el material erosionado se deforme plásticamente. Por otra parte, las características de las partículas son muy importantes, tales como la dureza, el tamaño y la forma. La mayoría de los problemas de desgaste erosivo involucran partículas con un tamaño entre 5 μm y 500 μm [9].

Según B. Bhushan [5], el desgaste por erosión se puede subclasificar como:

- ✓ Erosión por impacto de partículas sólidas: es la forma más común y ampliamente difundida de desgaste erosivo. La erosión de partículas sólidas se produce por el choque de partículas sólidas sobre la superficie erosionada. El arenado y granallado son procesos que se basan en este tipo de desgaste.
- ✓ Erosión por impacto de gotas de líquido: se produce cuando pequeñas gotas de líquido impactan sobre la superficie de un sólido a altas velocidades (tan bajo como 300 m/s), se experimentan presiones muy elevadas, excediendo el límite de elasticidad de la mayoría de los materiales. Por lo tanto, la deformación plástica o fractura pueden resultar de un solo impacto, y el impacto repetido conduce a picaduras y desgaste erosivo.
- ✓ Erosión por cavitación: se define como la repetida nucleación, crecimiento y colapso violento de cavidades o burbujas en un líquido. La erosión por cavitación surge cuando un sólido y el líquido están en movimiento relativo, y las burbujas formadas en el fluido se vuelven inestables e implosionan cerca de la superficie del sólido.

2.7.7 Desgaste por Impacto

El desgaste por impacto se puede definir como el desgaste de una superficie sólida debida a la percusión, que es la exposición repetitiva a un contacto dinámico por otro cuerpo sólido. Esta definición es un tanto restringida, permitiendo distinguir al mismo con respecto al desgaste erosivo, ya que en este último el daño es consecuencia del choque de partículas [31].

Un ejemplo clásico de este tipo de desgaste se encuentra en las cabezas de los martillos (ver Fig. 2.22). Esta forma de desgaste implica superficies planas o superficies casi planas con un radio de curvatura grande en comparación con el

tamaño de la huella de desgaste. Esta característica es otra distinción del desgaste por impacto con respecto al erosivo, donde las partículas que impactan son angulosas. En el desgaste por impacto la superficie se somete a impacto repetitivo por una serie de pulsos de alta tensión de contacto en combinación con algún tipo de disipación de energía.



Fig. 2.22. Desgaste por impacto y deformación en una cabeza de zincel bien utilizada [32].

Los impactos repetitivos que tienen lugar en los contactos metálicos de máquinas, tienden a crear una marca de desgaste, que aparece después de un cierto período de servicio en la vida útil. Esto significa que hasta un determinado número de ciclos iniciales, llamado “límite de cero desgaste”, no existe desprendimiento de material mensurable [31].

El mecanismo de desgaste por impacto implica deformación elástica y plástica cuando la energía de impacto es alta y/o fatiga acompañada por liberación de partículas de desgaste debido a la formación de grietas. Si el oxígeno está presente y el material desgastado puede oxidarse, puede actuar a su vez un mecanismo de desgaste corrosivo u oxidativo. Los componentes de hierro y acero son susceptibles a desgaste de impacto por trioxidación, especialmente a temperaturas elevadas en el que se produce una rápida oxidación. Los mecanismos de desgaste por impacto se ilustran esquemáticamente en la Fig. 2.23.

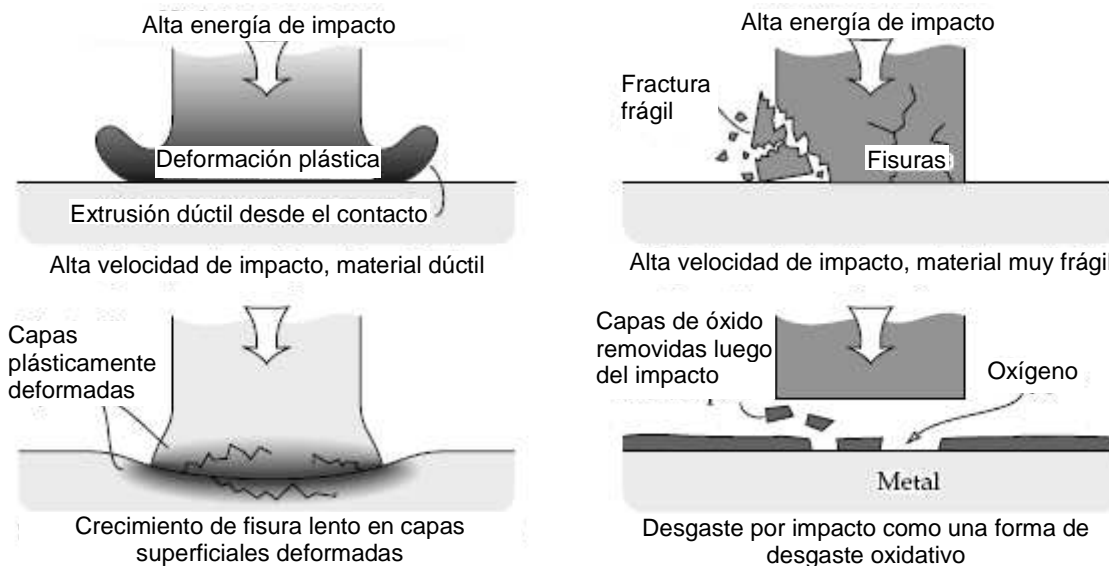


Fig. 2.23. Ilustración esquemática de los mecanismos de desgaste por impacto [9].

En general, el desgaste por impacto depende de la formación de capas deformadas, particularmente cuando predomina el desgaste por fatiga o por formación de grietas. En tales casos, las grietas sub-superficiales se extienden en paralelo a la superficie de una manera muy similar al desgaste por delaminación. En materiales frágiles puede ocurrir desgaste por fractura y formación de grietas frágiles, no existiendo deformación plástica de la superficie [9].

2.8 REFERENCIAS

1. Blau P. (1995), Glossary of terms, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
2. ASTM G40-13, (2013), Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org.
3. Rabinowicz, E. (1995), Friction and wear of materials, Ed. Wiley & Sons, NY, USA.
4. Blau, P. J. (2001). The significance and use of the friction coefficient. Tribology International, 34(9), 585-591.
5. Bhushan, B. (2013). Principles and applications of tribology, second edition. John Wiley & Sons.
6. Blau, P. J. (2008). Friction science and technology: from concepts to applications. CRC press.
7. Zum Gahr, K. H. (1987). Microstructure and wear of materials (Vol. 10). Elsevier.

8. Quinn, T. F. (1977). Tribology. *Physics Education*, 12(3), 140-143.
9. Stachowiak, G. W. y Batchelor, A. W. (2014). *Engineering tribology*, fourth edition. Butterworth-Heinemann. Elsevier Inc.
10. Song J.F. y Vorburger T.V. (1995), *Surface Texture*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
11. Thomas, T. R. (editor), (1982). *Rough surfaces*, Longman Group Limited.
12. Czychos H. (1995), *Basics tribological parameters*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
13. Ruff A. (1995), *Wear measurement*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
14. ASTM G77-05 (2010), *Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test*, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
15. Sture Hogmark, Staffan Jacobson, y Olof Vingsbo, (1995), *Surface Damage*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
16. Hutchings, I. M. (1992). *Tribology: friction and wear of engineering materials*. Ed. Arnold, Bristol.
17. Ludema K. (1995), *Sliding and adhesive wear*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
18. Sikorski, M. E. (1963). Correlation of the coefficient of adhesion with various physical and mechanical properties of metals. *Journal of Fluids Engineering*, 85(2), 279-285.
19. Lim, S. C. y Ashby, M. F. (1987). Overview no. 55: Wear-mechanism maps. *Acta metallurgica*, 35(1), 1-24.
20. Johnson, K. L. (1995). Contact mechanics and the wear of metals. *Wear*, 190(2), 162-170.
21. Dautzenberg, J. H. y Zaat, J. H. (1973). Quantitative determination of deformation by sliding wear. *Wear*, 23(1), 9-19.
22. Joseph H. Tylczak, Albany Oregon, (1995), *Abrasive Wear*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
23. Zum Gahr, K. H. (1998). Wear by hard particles. *Tribology International*, 31(10), 587-596.

24. Suh, N. P. (1977). An overview of the delamination theory of wear. *Wear*, 44(1), 1-16.
25. Quinn, T. F. J. (1983). Review of oxidational wear: Part I: The origins of oxidational wear. *Tribology International*, 16(5), 257-271.
26. Quinn, T. F. J. (1983). Review of oxidational wear part II: recent developments and future trends in oxidational wear research. *Tribology international*, 16(6), 305-315.
27. Ludema, K. C. (1996). *Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*. CRC press.
28. Fouvry, S., Kapsa, P. y Vincent, L. (1994). Fretting behaviour of hard coatings under high normal load. *Surface and Coatings Technology*, 68, 494-499.
29. Stachowiak, G. W. (Ed.). (2006). *Wear: materials, mechanisms and practice*. John Wiley & Sons.
30. Waterhouse R.B. (1995), *Fretting Wear*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
31. Engel Peter A. (1995), *Impact Wear*, ASM Handbook Vol 18, Ed. ASM International, Ohio, USA.
32. Budinski, K. G. (2013). *Friction, Wear, and Erosion Atlas*. CRC Press.

Capítulo 3: RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN: FOSFATOS

3.1 INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de conversión son aquellos que se producen por efecto de una conversión química de la superficie de un sustrato metálico, y cuya finalidad es la de proteger al sustrato de la corrosión o modificar sus propiedades de adherencia.

Uno de los procesos más comunes que involucra la formación de un recubrimiento de conversión, es el fosfatado de metales. Está basado en una solución de ácido fosfórico (H_3PO_4) y sales de fosfato que son aplicadas por aspersión o inmersión y que reaccionan químicamente con la superficie del metal, para formar una capa o película cristalina de fosfato no soluble.

Los recubrimientos fosfatados son utilizados en piezas metálicas, principalmente de acero, pero también pueden ser aplicados en otros metales, como aluminio, zinc, cadmio y estaño.

Los procesos de fosfatado comienzan a fin del siglo XIX con la necesidad de evitar que las ballenitas metálicas de los corsets femeninos, con la ayuda de la transpiración, comenzaran a oxidarse destruyendo la tela. Un inglés llamado Coslett calentaba esas ballenitas hasta el rojo vivo, y las introducía rápidamente en ácido fosfórico obteniendo así el primer proceso de fosfatado.

Pero la segunda guerra mundial fue la que comenzó con el desarrollo a gran escala, debido a la necesidad de que las armas y vehículos fabricados en América llegaran sin oxidarse hasta los escenarios de guerra, en todos los casos por transporte marítimo.

Los principales usos de este tipo de recubrimiento son:

- ✓ Medio de retención de aceites anticorrosivos para protección del sustrato.
- ✓ Base para mejorar del anclaje de la pintura en sustratos que requieren ser pintados y para prevención de la corrosión bajo la pintura.
- ✓ Medio de retención de aceites lubricantes para procesos de maquinado, conformado o deslizamiento de partes móviles.

Los principales tipos de fosfatos son de manganeso, hierro y zinc. El fosfato de manganeso se usa para prevenir la corrosión y mejorar la lubricación del metal y se aplica solo por inmersión. El fosfato de hierro se usa generalmente como base para recubrimientos posteriores y se aplica por inmersión o aspersión. El fosfato de zinc se

usa como protector de oxidación y como capa base lubricante o capa base para recubrimientos posteriores y puede ser también aplicado por aspersion y inmersión.

El ácido fosfórico tiene numerosas aplicaciones en la industria. Es poco conocido que el ácido fosfórico es un ingrediente clave en las sodas Coca-Cola y Pepsi que les confiere el "picor" característico de su sabor.

3.2 DESARROLLO HISTÓRICO

La mayor parte de la literatura sobre fosfatizado se encuentra presentada por especificaciones de patentes, y por ello es posible trazar el desarrollo de la tecnología primaria de fosfatización casi exclusivamente por este medio [1,2]. El número de patentes en este campo es enorme; una revisión en 1958 enumeró 522 patentes registradas.

Según D. Freeman [2], la evolución del proceso de fosfatizado moderno puede ser tratada en 4 etapas:

1. El período antes de la primera guerra mundial. En este período se sentaron las bases y se desarrollaron muchos de los descubrimientos básicos, principalmente en Inglaterra.
2. El período entre guerras. Este período vio el establecimiento del fosfatizado a escala industrial, que surge de la evolución en Estados Unidos.
3. La segunda guerra mundial. Durante este tiempo se desarrollaron nuevas aplicaciones para los recubrimientos de fosfato, particularmente en Alemania.
4. El período post-guerra. A partir de la segunda guerra mundial, el trabajo se ha focalizado principalmente en mejorar las técnicas ya establecidas, en lugar de buscar nuevos avances.

3.2.1 El fosfatizado antes de la primera guerra mundial

La idea de utilizar un recubrimiento de fosfato para proporcionar resistencia a la corrosión a la superficie del hierro aparece a finales del siglo XIX. El primer registro confiable sobre la aplicación de un recubrimiento de fosfato como medio de protección anticorrosivo se encuentra en una patente inglesa concedida a G. Ross en 1869 [3]. De acuerdo con la invención de Ross, se prevenía la oxidación de los corsés de hierro de esa época al sumergirlos al rojo vivo en ácido fosfórico. Otros autores aproximadamente en el mismo tiempo propusieron tratamientos similares [3,4].

Aunque estas ideas no formaron las bases de ningún desarrollo tecnológico significativo, permanecen como interés como los primeros pasos en el desarrollo del fosfatizado como una tecnología para el tratamiento a la corrosión [1].

En el contexto histórico también puede observarse que descubrimientos arqueológicos sostienen la teoría de que el fosfato de hierro fue un método de protección a la corrosión utilizado por los Romanos. Aunque esta hipótesis es refutada ya que los artefactos recubiertos con fosfato fueron encontrados solo en un sitio donde por coincidencia presentaba las condiciones idóneas para que se produjera el proceso [5]. Otro argumento contra la hipótesis es que se encontraron evidencias de cristales de vivianita no solo en los artefactos de hierro, sino también en las cavidades de los huesos que se encontraban cerca de los artefactos de acero [1,2,6]. La vivianita es un mineral de la clase de los minerales fosfatos, siendo nombrada así en honor a su descubridor John H. Vivian, político inglés y mineralogista.

Generalmente se considera al fosfatizado como lo conocemos hoy en día como descubierto por Thomas Coslett, de Birmingham, Inglaterra. La patente original de Coslett data de 1906 [7], en la cual menciona la utilización de ácido fosfórico al cual se le adicionan limaduras de hierro. En este proceso el fosfatizado se producía luego de aproximadamente dos a dos y media horas de tratamiento en la solución en ebullición. A esta patente le subsiguieron de cerca las patentes francesas, estadounidenses y alemanas [8-10]. También en aquel entonces reconoció que el recubrimiento de fosfato mejora la adhesión de aceite, barniz o recubrimientos de pinturas, y de esta forma, incrementar la resistencia a la corrosión [11].

La historia posterior de la tecnología del fosfatizado se ha concentrado principalmente en acortar el tiempo de tratamiento, reducir la temperatura del proceso, mejorar el desempeño de los recubrimientos y utilizar el recubrimiento con otros propósitos además de cómo protección anticorrosiva [2].

Coslett en 1909 descubre la utilización de zinc metálico, óxido de zinc o fosfato de zinc en ácido fosfórico [12]. De este modo Coslett gana su reconocimiento por ser el autor de un proceso que aún hoy permanece en uso.

El uso de baños de fosfatizado conteniendo manganeso y la aplicación de recubrimientos de fosfato de manganeso como un medio de protección del acero contra la oxidación se remonta al trabajo de R.G. Richards en Coventry y su patente publicada en 1911 [13]. Las patentes correspondientes se presentaron en Francia, Estados Unidos y Alemania [14-16]. Dos años después, R.G. Richards y Adams

patentan el uso de soluciones de manganeso metálico, carbonato de manganeso u otros compuestos de manganeso en ácido fosfórico [17].

Ambos, el baño de fosfato de zinc de Coslett y el de manganeso de Richards, eran significativamente más rápidos que el proceso original de fosfato de hierro, requiriendo una hora para completar el recubrimiento en lugar de las dos a dos y media horas que duraba el baño original de Coslett [2].

De este modo, a comienzos de la primera guerra mundial, se establecieron las bases de la industria del fosfatizado moderno, pero fue en el período entre guerras en el cual se desarrollaron la mayor parte de las técnicas de fosfatizado [2].

3.2.2 El fosfatizado en los años entre guerras

Hasta 1914 los mayores desarrollos en el fosfatizado se habían concentrado en una pequeña área de Inglaterra. Durante los años de la primera guerra mundial el énfasis se trasladó a los Estados Unidos, donde se estableció la compañía *Parker Rustproof* con el propósito de explotar los procesos de fosfatizado. Ellos utilizaron un baño con cristales de fosfato de manganeso dihidrogenado y operaron el proceso de fosfatizado conocido como "*Parkerizing*". Este proceso duraba aproximadamente una hora, aún así, el consumo de *Parco Powder* en Estados Unidos durante el año 1931 fue de 2000000 lb [2].

Además en Estados Unidos, en 1914 James Harvey Gravell fundó la compañía *American Chemical Paint*, la cual utilizó el nombre comercial de *Granodine* [2].

De esta manera, la producción industrial a gran escala evolucionó rápidamente en los Estados Unidos durante el final de la década de 1920 y comienzos de la de 1930. Por ejemplo, en el año 1933 se trataron 2,75 millones de guardabarros de automóviles, correspondiendo al 52 % de la producción anual [18].

En 1929 se encontró que el agregado de pequeñas cantidades de sales de cobre disminuye el tiempo de formación del recubrimiento de fosfato de zinc desde una hora a diez minutos [19]. Esta fue la base del proceso original de "*Bonderizing*", el cual se convirtió en un método ampliamente utilizado para preparar superficies a ser pintadas. El acortar el tiempo del proceso permitió automatizar el proceso y efectuar la producción en masa.

En 1931 se descubrió que agregando agentes oxidantes permitía obtener un recubrimiento de base de pintura adecuada en tan solo cinco minutos.

Otra característica que ha ido cambiando es la del espesor de recubrimiento. En el comienzo del desarrollo del proceso, se suponía que utilizando espesores de aproximadamente 15 g/m^2 , se garantizaba una buena adsorción de aceite, buena adhesión de pinturas y otorgamiento de una satisfactoria protección a la corrosión. Luego, durante la Segunda Guerra Mundial, se corroboró que con espesores de 5 gr/m^2 se lograba una buena adhesión de pinturas [1].

Para lograr estos recubrimientos con reducidos espesores se desarrollaron técnicas para producir fosfatos con estructura de cristales finos. Para refinar la estructura de los recubrimientos de fosfato de zinc y manganeso, se introdujo la utilización de baños de pre-enjuague con activadores, en los cuales la superficie del metal era tratada previa al fosfatizado [1].

Antes de la segunda guerra mundial, el fosfato anticorrosivo y el uso de recubrimientos de fosfato como base para pinturas había llegado a ser bien establecido, tanto en Europa como Estados Unidos. Estas aplicaciones monopolizaron los primeros 30 años de la tecnología del fosfatizado, Sin embargo, en 1934, el Dr. Fritz Singer patentó, en Alemania y luego en Francia, Inglaterra y Estados Unidos, un proceso para el pre-tratamiento de los metales antes de aplicarles algún proceso de deformación, como la extrusión, embutido o laminado [20,21]. Este pre-tratamiento se basó en un recubrimiento delgado de cristal coherente de un óxido metálico o sal que mejoraba y facilitaba todas las operaciones de conformado en frío de los metales. Estas aplicaciones abrieron un nuevo campo para los procesos de fosfatizado basándose en sus propiedades lubricantes. No obstante, se requirió del estímulo de la segunda guerra mundial para ver la explotación completa del descubrimiento de Singer [2]. Hoy en día, en este tipo de aplicaciones, lo más utilizado es el fosfato de zinc en combinación con un lubricante [1].

En relación con la aplicación anterior, el fosfatizado se suele utilizar para reducir la fricción en partes de maquinarias en movimiento. En este caso, se suele utilizar en mayor medida al fosfato de manganeso. La función principal de este recubrimiento es la de almacenar y transportar el lubricante. Además, en casos de emergencia, cuando la película lubricante se rompe, actúa como una barrera, impidiendo el contacto directo metal-metal y minimizando de esta manera el daño de las superficies por adhesión. La utilización del fosfatizado para este tipo de aplicaciones se observa en engranajes, piñones, pistones, vástagos de válvula y en las uniones roscadas de la industria del gas y el petróleo [1].

3.2.3 Desarrollos durante la guerra

Desde sus comienzos, el desarrollo del fosfatizado como un tratamiento anti-corrosivo hasta la década del 30 fue registrado por O. Macchia y E. Rackwitz [22-24]. Macchia publicó un libro citando los desarrollos en el proceso hasta 1940, primero en Italiano y luego traducido al Alemán en 1941 [25,26]. H. Krause publicó un libro pequeño citando los avances entre 1940 y 1944 y W. Machu cubrió el período hasta 1950, nuevamente con un fuerte énfasis en la literatura de patentes [27,28]. Luego le sucedieron los libros publicados por I. Chain, G. Lorin y D. Freeman, incluyendo tanto aspectos teóricos como prácticos del fosfatizado [29-31,2].

En Alemania, antes del final de la guerra, la mayor proporción de los químicos fosfatizantes utilizados en este país se utilizaba para el trefilado de alambre y tubos, embutido y extrusión en frío [2].

La escasez de estaño durante la guerra que surge del corte de los suministros Malayos y de Extremo Oriente, condujo a la adopción en gran escala del acero fosfatizado como un sustituto a la hojalata, especialmente para las latas de comida [2].

Antes de la guerra, en Estados Unidos ya se conocían los beneficios de los recubrimientos de fosfato como un medio de retención de lubricantes, para el uso en cojinetes o superficies deslizantes y así facilitar el asentado y eliminar el desgaste adhesivo severo (en inglés, *scuffing, galling and pick-up*). Pero la aplicación a gran escala y la explotación de las ventajas particulares de los recubrimientos de fosfato de manganeso ocurrieron durante los años de guerra [32,33].

3.2.4 Desarrollos posguerra

En los años posteriores a la guerra se propagaron las nuevas aplicaciones en Estados Unidos e Inglaterra, mientras que las antiguas aplicaciones estuvieron disponibles en muchos otros países. Se puede decir que los años de la posguerra han traído comparativamente pocos avances fundamentales en el fosfatizado, sino más bien un avance constante de las técnicas [2].

Las mejoras han incluido una progresiva reducción de las temperaturas de operación, el control del peso del recubrimiento por el uso de agentes reinantes, y el desarrollo de procesos de alta velocidad, logrando reducir el tiempo de procesado a 5 segundos [2].

A pesar de que en Alemania durante la guerra se lograron realizar procesos en frío, no se han adoptado a gran escala porque requieren soluciones de alta resistencia. Además, aunque se pueda efectuar el fosfatizado en frío, la limpieza en frío es mucho más complicada [2].

Los procesos de pulverizado y limpieza a 25 - 35 °C [34,35] se desarrollaron en los primeros años de la década de 1960, pero no se utilizaron ampliamente hasta mediados de la década de 1970, cuando el ahorro en combustible superaba al incremento en el costo de los químicos.

En los años posteriores el trabajo se ha centrado en la mejora de la calidad de los recubrimientos y su desempeño.

3.3 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

3.3.1 Mecanismo de formación del recubrimiento

Las soluciones de fosfatizado consisten de fosfatos metálicos disueltos en soluciones de ácido fosfórico. La aplicación del proceso de fosfatado en metales se aprovecha de la baja solubilidad de los fosfatos en soluciones de pH medio a alto, y por tanto, de su tendencia a la precipitación. Se produce una reacción química entre el metal y el ácido fosfórico (H_3PO_4), (Ver 3.3.1), y de esta manera se consigue la precipitación de las sales de fosfato disueltas, que se depositan en la superficie del metal.

Las sales de fosfato de hierro, zinc o manganeso se disuelven en la solución de ácido fosfórico. Mientras la acidez de la solución se mantenga en un valor crítico, el fosfato metálico permanece en la solución como fosfato primario soluble. Cuando un metal se introduce en la solución ocurre una reacción de corrosión en la superficie, la cual causa que el pH interfacial exceda el valor crítico y favorezca la formación de fosfato terciario insoluble y se precipite sobre la superficie del metal.

La reacción ácido-metal también genera localmente fosfato de hierro, que también es precipitable y susceptible de depositarse sobre la superficie. En el caso de deposiciones de fosfato de zinc o fosfato de manganeso, el fosfato de hierro adicional es generalmente considerado como una deposición no deseable. La reacción de ácido y metal también genera gas de hidrógeno en forma de pequeñas burbujas, que se adhieren a la superficie del metal.

La composición de la solución de fosfatizado determina la morfología y características del recubrimiento formado. La acidez del baño (acidez libre (AL), acidez

total (AT)) y la relación entre ellas (RA) debe mantenerse en un nivel óptimo requerido para obtener un recubrimiento uniforme y de buen espesor.

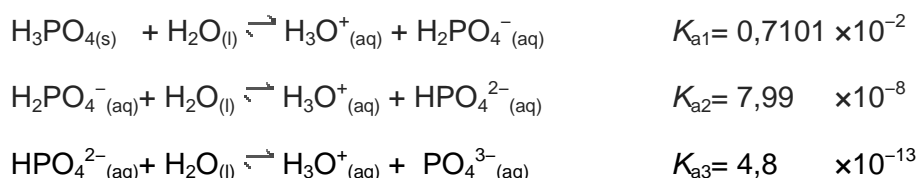
La conversión de fosfatos primarios solubles a fosfatos terciarios insolubles ocurre con la regeneración de ácido fosfórico. Se requiere una cierta cantidad de ácido fosfórico libre en el baño para reprimir la hidrólisis y mantener el baño estable para una deposición efectiva de un recubrimiento de fosfato. Sin embargo, la presencia de ácido fosfórico en exceso, no sólo retrasa la formación del recubrimiento, sino que también conduce a la pérdida excesiva de metal. En contraste, el incremento de la temperatura de proceso favorece la precipitación de fosfatos terciarios en tiempos cortos.

Los procesos de fosfatado generalmente son catalizados mediante el uso de agentes oxidantes o aceleradores, por ejemplo, ácido nítrico (HNO₃), los cuales son importantes, ya que favorecen el proceso de disolución evitando el bloqueo físico de la superficie del sustrato por burbujas de hidrógeno (Hivart y col., 1997) [36]. Sin embargo, aunque el aumento de la concentración de acelerador favorece la formación de mejores recubrimientos, concentraciones demasiado altas pueden causar la pasivación de la superficie metálica e inhibir el crecimiento (Narayanan, 2005) [37].

3.3.2 Ácido fosfórico y fosfatos metálicos (Química del Fosfatado)

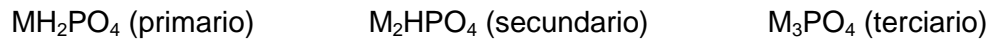
El ácido fosfórico, suele denominarse también como ácido ortofosfórico. En estado puro es anhídrido, un sólido inorgánico, no tóxico, de color blanco y que funde a 42,35 °C para formar un líquido casi transparente y viscoso.

La molécula de ácido fosfórico es muy polar, por lo que es altamente soluble en agua. Es un ácido triprótico, es decir, una molécula de ácido ortofosfórico puede disociarse hasta tres veces, dando lugar a un átomo de hidrógeno libre, H⁺, cada vez, que generalmente se recombina con una molécula de agua, H₂O, y produce un catión hidronio H₃O⁺. A continuación se muestran las reacciones químicas y los valores de las constantes de disociación a 25 °C citados por J.R. Van Wazer [40]:

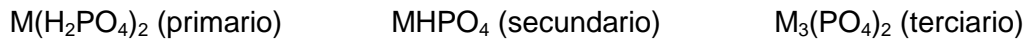


El anión después de la primera disociación, H₂PO₄⁻, es dihidrógeno fosfato. El anión después de la segunda disociación, HPO₄²⁻, es hidrogeno fosfato. El anión después de la tercera disociación, PO₄³⁻, es fosfato u ortofosfato.

Por lo tanto, sólo el primer átomo de hidrógeno se disocia fácilmente. Las tres series de fosfatos correspondientes para un metal univalente "M" serían:



Los fosfatos metálicos divalentes son los siguientes:



La formación del recubrimiento de fosfato cristalino en la superficie de los metales depende de las características de solubilidad de los fosfatos de hierro, manganeso y zinc. En general, los fosfatos primarios de estos metales son solubles en agua, los fosfatos secundarios son o bien inestables o insolubles y los fosfatos terciarios son insolubles [2].

3.3.3 Métodos de aplicación de recubrimientos (fosfatado)

Existen 4 tipos de fosfatado en uso: el fosfatado de hierro, el fosfatado cristalino de zinc, el fosfatado microcristalino de zinc y el fosfatado de manganeso. A continuación se describen brevemente los procedimientos de aplicación:

(1) Inmersión: Mediante este método se pueden aplicar todos los tipos de fosfatado mencionados anteriormente. El tiempo de aplicación es de aproximadamente cinco minutos y su mayor ventaja es que proporciona un mayor espesor de recubrimiento, siendo esta técnica una de las más difundidas y aplicadas para obtener primarios elaborados de fosfatados.

(2) Rociado (Spray). Los fosfatados de zinc y de hierro son aplicados mediante este método, los de manganeso, no. Este método hace posible la aplicación en un tiempo menor, al del fosfatado por inmersión. El rociado por spray requiere una aplicación no mayor a los 60 segundos y los espesores obtenidos en promedio son de 1 a 2 μm (micrómetros = 1×10^{-6} metros).

(3) Fosfatado electroquímico: El proceso toma entre 0,5 y 5 minutos de polarización electroquímica seguida de consolidación química del depósito para un tiempo total de 14 minutos, consiguiéndose de esta manera un recubrimiento uniforme de baja porosidad. La desventaja de este proceso es el costo elevado de instalación y del uso de una fuente de energía eléctrica.

3.4 PRINCIPALES TIPOS Y APLICACIONES DEL FOSFATIZADO

Los recubrimientos fosfatados se aplican sobre superficies ferrosas y no ferrosas. Estos recubrimientos inorgánicos al cubrir las superficies metálicas, retardan la corrosión, promueven una mayor adherencia para pinturas e incrementa las propiedades friccionantes de superficies, entre otras.

Con fines industriales, los tipos de fosfatos más utilizados son tres:

- ✓ El fosfato de Hierro (Fe), que es un recubrimiento amorfo de apariencia iridiscente, ampliamente utilizado en el pintado de metales. El peso promedio del recubrimiento es de $0,4 \text{ g/m}^2 - 1,0 \text{ g/m}^2$. Existen fosfatos de Hierro a los que se agregan surfactantes adecuados para que la limpieza y el fosfatizado se realicen en una sola etapa. El fosfato de Hierro se aplica en metales que no requieren de gran protección anticorrosiva. Se elige de preferencia en artículos metálicos que se utilizan en interiores. En la Fig. 3.1 se observa una imagen SEM típica de un recubrimiento de fosfato de Hierro.

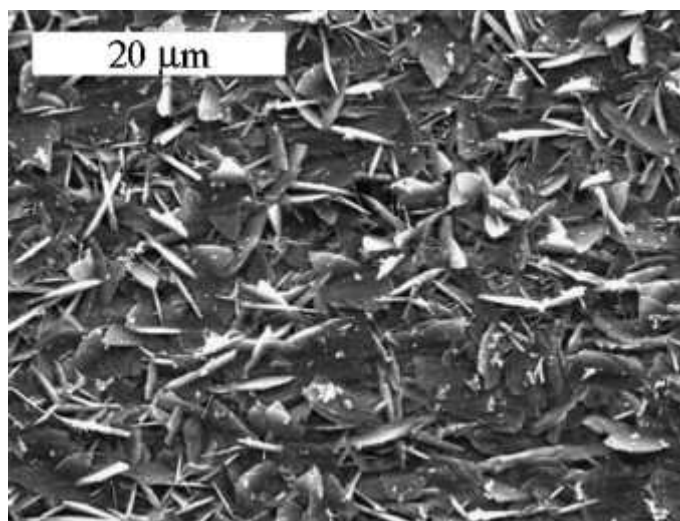


Fig. 3.1. Imagen SEM de un fosfato de Fe típico [38].

- ✓ La aplicación del fosfato de Zinc (Zn) implica un proceso más complejo, que requiere de etapas previas y separadas de limpieza y enjuague del metal. Este recubrimiento es de naturaleza cristalina, de color gris y un peso promedio de recubrimiento de $2 \text{ g/m}^2 - 4 \text{ g/m}^2$. La imagen SEM de la Fig. 3.2 muestra un recubrimiento de fosfato de Zinc comúnmente producido. Es muy usado para el pintado de metales y ofrece la más alta adherencia a la pintura. El fosfato de Zinc sirve para metales que requieren de gran protección anticorrosiva, como los

empleados en la industria automotriz, de electrodomésticos y todas aquellas que proyectan su producción a la exportación, para garantizar sus productos.

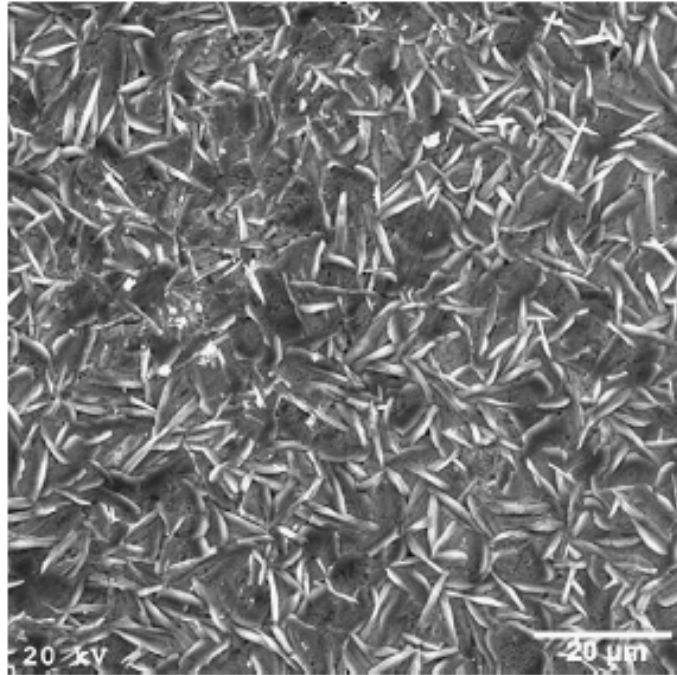


Fig. 3.2. Imagen SEM de un recubrimiento de fosfato de Zn [39].

- ✓ El recubrimiento de fosfato de Manganeseo (Mn) es de naturaleza cristalina, de color gris oscuro a negro brillante, el cual se utiliza como protección y capa antifricción, ampliamente empleado en la industria del automóvil y militar. A continuación, la Fig. 3.3 presenta una imagen de microscopía SEM a 1000x mostrando la estructura de un recubrimiento de fosfato de Manganeseo.

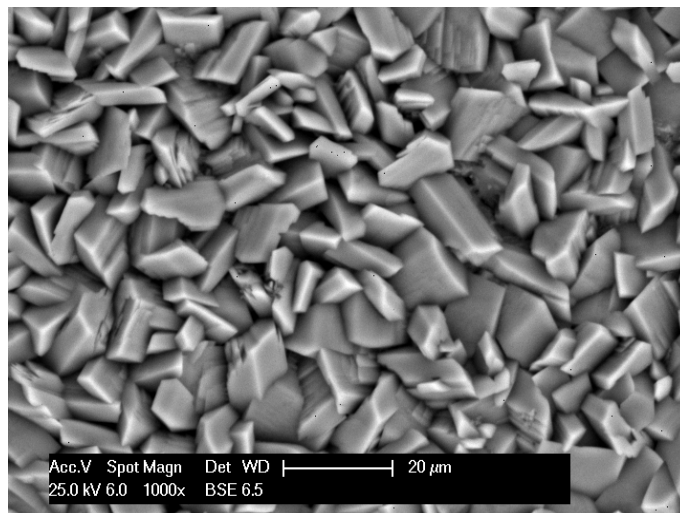


Fig. 3.3. Imagen SEM a 1000x de un recubrimiento de fosfato de Mn obtenida durante el desarrollo de esta tesis.

En la Tabla 3.1 se listan los diferentes tipos de fosfatos existentes, junto con una breve descripción de las principales aplicaciones industriales de cada uno de ellos. Luego, teniendo en cuenta el tema de estudio de esta tesis, se profundizará sobre la utilización del fosfato como tratamiento para la mejora de las propiedades deslizantes de componentes.

Tabla 3.1. Listado de diferentes tipos de fosfato y su principal campo de aplicación.

Tipo de Fosfato	Aplicaciones Industriales
Fosfato de Hierro	Previo pintura en talleres de automóvil, piezas industriales, electrodomésticos.
Fosfato de Zinc	Líneas de deformación en frío de aceros planos y productos tubulares, trefilado de alambres y varillas.
Fosfato de Zinc-Calcio	Tratamiento previo al pintado industrial.
Fosfato de Zinc-Níquel	Tratamiento previo al pintado de bobinas de acero.
Fosfato Tricatiónico	Tratamiento previo en líneas de acero plano para automóvil, línea blanca.
Fosfato de Manganeso	Como tratamiento antifricción en roscas y transmisiones.

3.5 MEJORA DE LAS PROPIEDADES DESLIZANTES

Aunque en 1934 F. Singer patentó el uso de los recubrimientos de fosfato para mejorar las operaciones de conformado en frío, no fue hasta 1940 que se descubrió su utilidad para mejorar la fricción deslizante. Este hecho se produjo cuando el proceso de Parco Lubrite fue introducido en Estados Unidos. Este proceso fue utilizado en gran escala en Estados Unidos e Inglaterra para tratar componentes de motores de aviación durante la segunda guerra mundial y luego de 1945 se convirtió en uso general.

La lubricación de superficies metálicas deslizantes es esencial para prevenir la adhesión de las superficies bajo carga. Por lo que la facilidad de deslizamiento y reducción del desgaste, asociado a dos superficies metálicas deslizando una sobre la otra, puede ser muy mejorada por el fosfatizado [41].

La presencia de este recubrimiento cristalino en la superficie metálica, resulta efectiva para obtener una mejor retención de lubricante en la superficie, debido a las propiedades de absorción del recubrimiento. Además, provee una capa no-metálica capaz de absorber tensiones mecánicas, aún cuando el suministro de lubricante fuera interrumpido. Por otra parte, el período de asentamiento de motores es más rápido y suave, ya que la presencia del recubrimiento supera los efectos de los puntos altos e irregularidades superficiales.

En 1943 Mansion [32] mostró que para esta aplicación, los recubrimientos de fosfato de manganeso son más efectivos que los de fosfato de zinc. Esto puede deberse a la mejor estabilidad térmica de los primeros, y también debido a su alta dureza (ver Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Comparación de dureza entre diferentes fosfatos.

Constituyente del recubrimiento	Dureza (Mohrs)
Hureaulite, $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5
Hopite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4
Phosphophyllite, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3

Cavanagh [42] reportó que los recubrimientos de fosfato de manganeso resistieron mejor que los de fosfato de zinc una operación de bruñido, siendo la remoción de 50 % y 70 %, respectivamente. Otro beneficio que provee el fosfato de manganeso es la reducción del ruido, lo cual resulta importante en el ambiente doméstico para artículos como los componentes de refrigeradores.

Los recubrimientos de fosfato prácticamente no poseen propiedades lubricantes intrínsecas, pero su utilización en combinación con lubricantes tales como aceites, bisulfuro de molibdeno o grafito, produce un fácil asentamiento y reduce el desgaste a altas presiones de contacto. Además, produce menos ruido y brinda la posibilidad de que en un caso de emergencia, los componentes puedan trabajar en seco por un período corto sin inconvenientes [1].

En el asentamiento inicial, el recubrimiento de fosfato forma una barrera no metálica para separar las dos superficies metálicas y reducir el desgaste. Además,

reduce la posibilidad de que se produzca soldadura en frío (en inglés, cold-welding) y el correspondiente picado (en inglés, pitting).

La alta capacidad del fosfato de manganeso para retener aceites o lubricantes sólidos es beneficiosa, no solo en el asentamiento inicial, sino también en la operación a largo plazo, especialmente en los casos de lubricación intermitente, o ausencia total. La Fig. 3.4 muestra el comportamiento a la adhesión de engranajes fosfatizados y no fosfatizados [43].

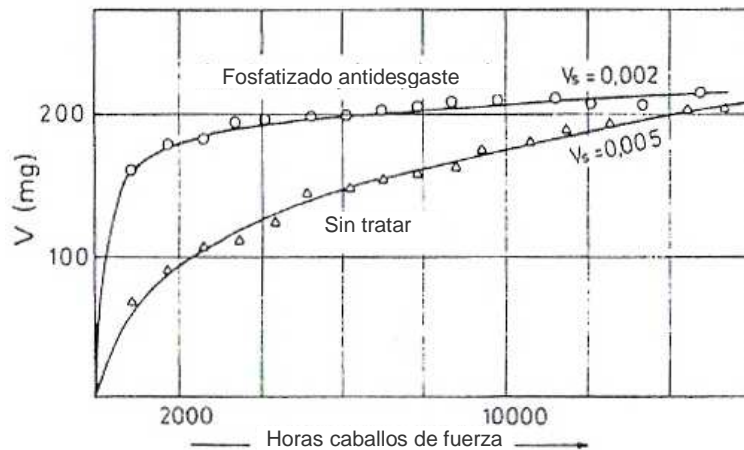


Fig. 3.4. Comportamiento a la abrasión de un par de engranajes en operación a largo plazo. (V= desgaste abrasivo en mg, V_s = abrasión específica en mg/hp hrs; hp hrs= trabajo en hp hrs) [43].

Se observa que aunque la velocidad de desgaste inicial es alta, en el largo plazo, la pérdida de material fue menor para el engranaje fosfatizado. En el caso de engranajes expuestos a altas presiones de contacto, el recubrimiento de fosfato se desgasta casi completamente durante el período de asentamiento, pero se forma una superficie de contacto con una rugosidad muy baja (acabado espejo) y el consiguiente bajo desgaste [44].

3.5.1 Etapas en el proceso de aplicación

El recubrimiento de fosfato de manganeso se produce principalmente por inmersión y su aplicación para propósitos de resistencia al desgaste utiliza la secuencia normal de procesamiento: (1) limpieza, (2) enjuague, (3) pre-acondicionamiento y (4) fosfatizado. Sin embargo, se deben tener especiales consideraciones.

En muchas ocasiones, las partes a tratar son fabricadas con pequeñas tolerancias mecánicas, debiendo evitarse la formación de recubrimientos cristalinos bastos y pesados. Actualmente, existen procesos de fosfatizado capaz de producir recubrimientos de fosfato uniforme y delgado con rugosidades superficiales cercanas a las del sustrato metálico [45].

A continuación se mencionan algunas particularidades del proceso de fosfatizado de manganeso. Se sabe que, hasta cierto punto, las características del recubrimiento pueden ser influenciadas por las condiciones de operación de los baños [2].

Limpieza

Los recubrimientos de fosfato de manganeso son muy susceptibles a los efectos de engrosamiento producido por limpiadores fuertes y desoxidantes ácidos. Por esta razón, normalmente se utiliza la limpieza con solventes o limpiadores alcalinos moderados. Aunque, el desarrollo de técnicas de pre-acondicionamiento, permitió la utilización de una amplia variedad de métodos de limpieza.

Pre-acondicionamiento

En 1967 se descubrió que los efectos adversos producidos por los limpiadores de alto o bajo pH, pueden ser mitigados mediante un pre-acondicionamiento de las partes en una suspensión de fosfato de manganeso molido muy finamente [46]. A fin de mantener el fosfato de manganeso en suspensión, debe emplearse alguna forma de agitación del depósito (tanque) y, para maximizar el proceso, las piezas deberían ser transferidas al baño de fosfato de manganeso sin enjuagarse.

Fosfatizado de manganeso

El tiempo del tratamiento óptimo depende de la condición superficial, pero varía entre cinco y veinte minutos. Usualmente se emplea un baño nitrato-acelerado conteniendo níquel a temperaturas superiores a los 95 °C. La aceleración del proceso mediante nitratos produce que la reacción del fosfatizado sea también acompañada por una importante producción de hidrógeno, que disminuye luego de la mitad del tiempo en el baño.

Para resultados óptimos, el contenido de hierro en el baño debe mantenerse dentro del rango de 2 g/l a 4 g/l. Si se alcanza el límite superior, el contenido de hierro

se puede bajar con el agregado de un agente oxidante, tal como el peróxido de hidrógeno.

3.5.2 Tipos de componentes tratados

Los recubrimientos de fosfato de manganeso, como protección ante el desgaste, son comúnmente aplicados a componentes de acero de baja aleación, tales como engranajes, piñones, árboles de leva, botadores, balancines, bombas de aceite, válvulas, cojinetes de deslizamiento, pistones, bielas, cigüeñales, empujadores, compresores de refrigerador y partes de armamento [1]. El amplio rango de aceros de baja aleación utilizados incluye a aquellos aceros aleados al cromo-molibdeno, cromo-manganeso, cromo-vanadio, níquel-cromo y cromo-níquel-molibdeno. Como regla general, la cantidad de elementos aleantes no debe exceder el 5 a 6 % del total en peso. Los procesos de fosfato de manganeso modificados pueden tratar aleaciones conteniendo hasta 8 a 9 % en peso de elementos aleantes [2].

Una aplicación más reciente resulta en el tratamiento de equipos de perforación de petróleo. El fosfato de manganeso se utiliza comúnmente para prevenir el desgaste adhesivo severo (en inglés, galling, o seizure), de las uniones roscadas cónicas utilizadas para unir las secciones de tubos. En un medioambiente altamente corrosivo tal como el del Mar del Norte, las propiedades anti-corrosivas del recubrimiento resultan de suma importancia. El desempeño de superficies con fosfato de manganeso bajo varias condiciones de ensayo fue descrito por T. Gueguen [47]. Sus resultados se muestran en la Tabla 3.3 y en la Fig. 3.5.

Tabla 3.3. Comportamiento de fosfatos bajo diferentes condiciones de ensayo [47].

Tratamiento	Carga máxima soportada (kg)
Utilizando una máquina de 4 bolas (Shell)	
Parco Lubrite (fosfato de manganeso)	340
Fosfato de zinc (clorato-acelerado)	240
Fosfato de zinc (nitrato-acelerado)	280
Sin tratamiento	120
Utilizando una máquina Amsler: reducción en el coeficiente de fricción desde 0,3 (sin tratar) a 0,1 (fosfatizado de manganeso) (ver Fig. 3.5)	

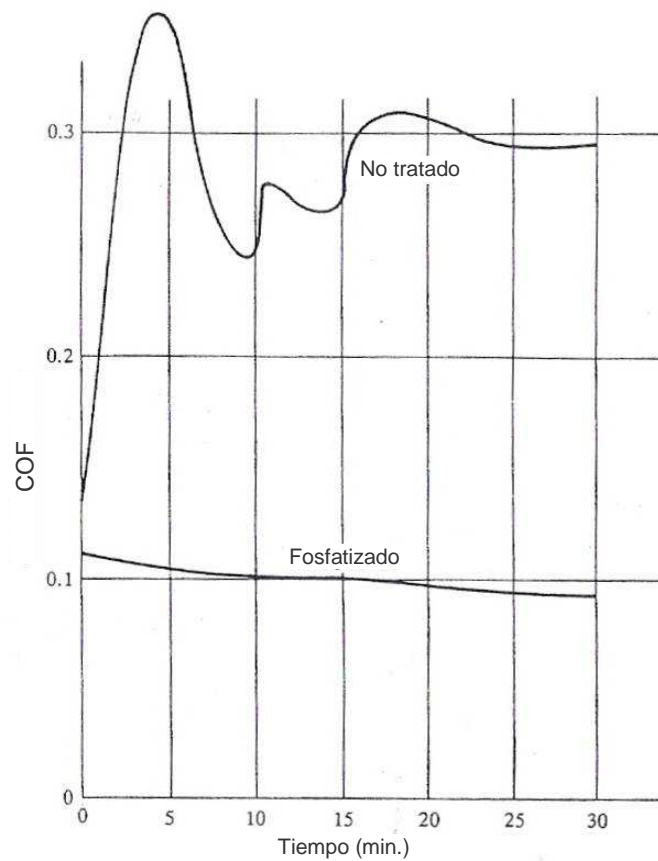


Fig. 3.5. Coeficiente de fricción en una máquina Amsler A135, carga de 10 daN; deslizamiento puro, probetas de acero 100 C6; lubricación con aceite mineral puro [47].

3.6 TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO

La caracterización de recubrimientos de fosfato es comúnmente orientada a cada aplicación particular y requerida por un cierto número de razones específicas para ese uso [48]. En la práctica, se utilizan en gran medida como un medio de control de procesos, siendo el peso del recubrimiento el parámetro de control de proceso más ampliamente utilizado.

Las mediciones de la rugosidad superficial son muy importantes en el control de la producción de recubrimientos de fosfato de manganeso en partes de acero. En el desarrollo de procesos nuevos y mejorados, resulta de gran importancia el control y la determinación de la pérdida de material por decapado durante la etapa de fosfatizado, la porosidad del recubrimiento, así como su tamaño de cristal y estructura de fase [1].

3.6.1 Determinación del peso del recubrimiento

El peso del recubrimiento por unidad de área es el parámetro más importante y usualmente se expresa en g/m^2 .

La determinación de este parámetro se puede realizar de varias maneras:

- ✓ Determinación del peso del recubrimiento por el método de remoción y pesaje. Se efectúa utilizando una muestra de metal fosfatizado, en la cual, el fosfato es disuelto químicamente. Luego el peso del recubrimiento se determina por la diferencia de peso entre antes y después de la operación [49]. El método es especialmente adecuado para determinaciones en hojas y secciones cilíndricas como tubos o alambres.
- ✓ Determinación del peso del recubrimiento por el método de remoción sin pesaje. Este método se utiliza cuando el peso de la pieza es lo suficientemente grande como para medirlo con una precisión de 0,1 mg. Esta determinación se basa en la remoción del recubrimiento con soda cáustica, seguido por la determinación analítica de los iones de fosfato en solución.
- ✓ Determinación del peso del recubrimiento cuando los mismos presentan tratamientos posteriores. Se utiliza cuando los recubrimientos son tratados con aceites, ceras, pinturas, etc, para la protección corrosiva, embutido, etc. Para lo cual, primero debe quitarse esta capa con solventes especiales sin afectar el fosfato y en metal base. Luego, se determina el peso del recubrimiento con alguno de los dos métodos antes descritos.
- ✓ Determinación del peso del recubrimiento mediante absorción infrarroja. En este método, una fuente de luz infrarroja se dirige normalmente contra una superficie de metal plana y fosfatizada. Luego se mide la intensidad de la luz reflejada mediante un detector infrarrojo. El peso del recubrimiento se determina a partir de la disminución de la intensidad de la señal. Según G.D. Cheever [50] este método permite medir el peso del recubrimiento de fosfato de zinc. Aunque posteriormente W. Rausch confirmó que este procedimiento solo es válido para estimaciones de fosfato de zinc sobre acero o acero galvanizado.

3.6.2 Estimación del metal removido durante el decapado

Esta determinación en la etapa de fosfatado inicial provee información de la velocidad a la que el hierro se acumula en solución, así como también predice el volumen de iodo formado y la tasa de consumo de productos químicos [1].

3.6.3 Medición del espesor del recubrimiento

La medición del recubrimiento de fosfato puede efectuarse con métodos destructivos o no-destructivos. Dado que tanto la superficie entre metal y fosfato, y la correspondiente entre el fosfato y el aire son irregulares, resulta complicada la medición del espesor.

Las mediciones basadas en la utilización de instrumentos magnéticos, eléctricos y electromagnéticos dan valores razonables del espesor, siendo muy útiles en la producción en línea. Aunque, no es posible utilizarlos cuando se requieren mediciones absolutas y precisas.

Métodos destructivos de medición de espesor

La norma DIN 50950 (Octubre 1984) indica el procedimiento para efectuar la medición del espesor, utilizando un microscopio metalúrgico para realizar el examen de la sección transversal.

Otro método consiste en disolver una pequeña zona del fosfato y luego utilizar un medidor de rugosidad superficial mecánico para comprobar la profundidad de la cavidad formada. De este modo, el espesor de capa se mide en términos del salto del perfil en la interfaz.

Métodos no destructivos de medición de espesor

Los métodos no destructivos incluyen aquellos basados en: la reducción de la fuerza atractiva de un imán permanente, los efectos del flujo magnético, la reducción de la corriente de Foucault inducida en el metal por corriente alterna de alta frecuencia, y la absorción o modificación de la radiación de electrones retrodispersados.

3.6.4 Determinación de la porosidad y distribución de poros

El método más antiguo para determinar la porosidad es el propuesto por J. Müller y W. Machu. En este método la superficie del metal fosfatizado es anódicamente polarizada a un potencial constante en una solución de sulfato de sodio utilizando un cátodo de Pt. La medición de la densidad de corriente inicial y del tiempo para

completar la pasivación de la superficie anódica, permite determinar el área superficial total de los poros mediante una ecuación derivada por J. Müller.

Una técnica posterior, utiliza mediciones de resistencia entre dos hojas de acero brillantes o fosfatizadas en una solución acuosa de 10 g/l de fosfato disódico [51].

También, otra manera de determinar la porosidad es mediante la medición de la corriente de reducción de oxígeno en un gráfico del voltaje de corriente catódica [52].

Asimismo, para establecer el tamaño y la distribución de tamaño de poros en revestimientos de fosfato, puede utilizarse la cementación de cobre en los poros hasta alcanzar el sustrato [53]. En este procedimiento la muestra es sumergida en una solución diluida de sulfato de cobre, luego secada y observada en un microscopio de escaneo electrónico (SEM) utilizando EDX. Se registra la radiación $K\alpha$ excitada por el haz de electrones al escanear un área de $200 \times 200 \mu\text{m}$. Esto permite la determinación unívoca del tamaño y distribución de los poros.

3.6.5 Determinación de la rugosidad superficial

Las primeras técnicas para medir la rugosidad superficial de los recubrimientos de fosfato se basan en el uso de perfilómetros de contacto [54,55]. Para ello, la superficie es atravesada por una aguja que sigue su topografía. En muchos instrumentos, el movimiento vertical de la aguja se convierte en una señal de corriente alterna, la cual es amplificada y presentada en la forma del perfil real.

Alternativamente, la señal puede ser procesada y convertida en valores de rugosidad superficial. En ocasiones, a pesar de que la carga entre la aguja del instrumento y la superficie es del orden de 1 mN, la presión resulta tan grande que daña el recubrimiento. Además, cabe destacar que este tipo de instrumentos involucra tres tipos de fuentes de errores, siendo desconocida la magnitud de las mismas. Estos errores son: errores de punta, errores debido al rallado (surcado) y errores de locación.

Actualmente existen técnicas que permiten efectuar las mediciones sin contacto y sin alterar la topografía del revestimiento. Estas metodologías emplean instrumentos que funcionan con interferometría láser o de luz blanca. Los resultados obtenidos son muy precisos y permiten medir radios de hasta $0,2 \mu\text{m}$.

3.6.6 Determinación del tamaño de cristal

Dado que existen recubrimientos de fosfatos con cristales grandes y pequeños, surge la necesidad de medir el tamaño de los mismos.

Un método antiguo y relativamente simple es la técnica de réplica metalográfica, en la cual una película de acetil-celulosa, ablandada con acetona, se presiona sobre la superficie del fosfato. De esta manera se forma una impresión negativa de la superficie, la cual puede observarse con el microscopio óptico utilizando luz transmitida. Utilizando una retícula calibrada, pueden determinarse las dimensiones reales.

A pesar del grado de transparencia de los fosfatos, algunos de ellos pueden observarse con el microscopio óptico y determinar mediante un software adecuado las dimensiones de los cristales.

Otra manera de observar la estructura cristalina resulta de utilizar el microscopio electrónico de barrido (SEM), con su excelente profundidad de campo. Rausch y Rudolph [56] mostraron algunos de los alcances de esta técnica.

3.6.7 Determinación de la estructura de fase cristalina

La investigación sistemática de la composición de fase de los recubrimientos de fosfato ha tomado relevancia en las últimas décadas. Antes, la estructura de fase se tendía a deducir a partir de los mecanismos de reacción. La información estructural brinda conocimientos de la resistencia a la corrosión de varias capas, así como también, de su rol en la lubricación y separación durante las operaciones de deformación del metal.

Para el estudio de recubrimientos de fosfato de zinc, zinc-calcio y manganeso, la difracción de electrones ha demostrado ser apropiada [57]. En este método, los cristales son estudiados con el difractómetro, mientras están adheridos al metal. Los resultados brindan información no solo de la estructura de fase, sino además de su textura cristalográfica.

3.7 REFERENCIAS

1. Rausch, W. (1990). The phosphating of metals. Finishing Publications Ltd. (UK), 1990, 406.

2. Freeman, D. B. (1986). Phosphating and metal pre-treatment. D. B. Freeman, Woodhead-Faulkner, Cambridge, 1986, 229, 30.
3. Patente británica 3119 (1869), Ross, G.
4. Patente alemana 9898 (1979), Brown, A. B. y Brown, W. P.
5. Jacobi L. (1897), Das Römerkastell Saalburg bei Bad Homburg vor der Höhe, Homburg v.d. H., Selbstverlag d. Verf., 158-159, 165, 202-203, and tables XIII and XIV.
6. Gericke, cited in ref 5, p. 158, footnote 134.
7. Patente británica 8667 (1906), Coslett, T. W.
8. Patente francesa 376536 (1907), Coslett, T. W.
9. Patente estadounidense 870937 (1907), Coslett, T. W.
10. Patente alemana 209805 (1909), Coslett, T. W.
11. Patente británica 15628 (1908), Coslett, T. W.
12. Patente británica 28131 (1909), Coslett, T. W.
13. Patente británica 17563 (1911), Richards, R. G.
14. Patente francesa 446701 (1912), Richards, R. G.
15. Patente estadounidense 069903 (1912), Richards, R. G.
16. Patente alemana 265249 (1913), Richards, R. G.
17. Patente británica 25134 (1913), Richards y Adams.
18. Patente alemana 313578 (1918), Schmidding, W.
19. Patentes estadounidenses, 1887967 y 1888189.
20. Patente alemana 673405 (1934), Singer, F.
21. Strickland-Constable, R. F. (1968), Kinetics and Mechanism of Crystallization. Academic Press, London/New York.
22. Macchia, O. (1942), Fortschritte auf dem Gebiete der Phosphatierung (Verlag Chemie).
23. Macchia, O. (1936), Geschichte des Phosphatrostschutzes, Korrosion und Metallschutz, 12 No. 8, 197-202.
24. Rackwitz, E. (1934), Der Phosphatrostschutz des Eisens unter besonderer Berücksichtigung der Patentliteratur, Korrosion und Metallschutz, 10, No. 3, 58-68.

25. Macchia, O. (1938), La protezione fosfatica del metalli ferrosi. Lavagnolo, Torino.
26. Macchia, O. (1941), Der Phosphatrostschutz, Verlag Chemie, Berlin.
27. Krause, H. (1944), Phosphatiervverfahren in der Metallindustrie. 3rd edition, Eugen G. Leuze Verlag, Leipzig.
28. Machu, W. (1950), Die Phosphatierung (Verlag Chemie).
29. Chain, I. I. (1973), Theorie und Praxis der Phosphatierung von Metallen, Verlag Chimija, Leningrad, (Russian).
30. Lorin, G. (1973), La phosphatation des métaux, Editions Eyrolles, Paris.
31. Lorin, G. (1974), Phosphating of Metals, Finishing Publications Ltd., Teddington, Middlesex.
32. Mansion, H. D. (1943), Inst. Auto. Eng. Research Report No. 1943/15.
33. Roosa. M. B. (June 1950), Lubrication Engineering.
34. Patente británica 983924.
35. Patente británica 865497.
36. Hivart, P. B. J. P., Hauw, B., Bricout, J. P. y Oudin, J. (1997). Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions. Tribology International, 30(8), 561-570.
37. Narayanan, T. S. (2005). Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. Rev. Adv. Mater. Sci, 9, 130-177.
38. Popić, J. P., Jegdić, B. V., Bajat, J. B., Veljović, Đ., Stevanović, S. I. y Mišković-Stanković, V. B. (2011). The effect of deposition temperature on the surface coverage and morphology of iron-phosphate coatings on low carbon steel. Applied Surface Science, 257(24), 10855-10862.
39. Farias, M. C. M., Santos, C. A. L., Panossian, Z. y Sinatora, A. (2009). Friction behavior of lubricated zinc phosphate coatings. Wear, 266(7), 873-877.
40. Van Wazer, J. R. (1958), Phosphorus and its Compounds, vol I (Interscience Publishers).
41. Bremer, F. (1941), Die Phosphatschicht als Einlaufschicht für Kolbenringe, Korrosion und Metallschutz, 17, No.6, 208-209.
42. Cavanagh, W. R. (1967), SAE Report No. 370041.

43. Ness, P. (1962), Reibungs- und Verschleißminderung bei bewegten Maschinenteilen durch die Gleitbinder-Behandlung, TZ für praktische Metallbearbeitung, 56, 10-14.
44. Bondcr-Post No.7 (March 1953), Phosphatierung zur Gleiterleichterung.
45. Funke, D. (1973), Gleitbinder-Behandlung von Bauteilen beeinflusst die Oberflächeneigenschaften der Werkstoffe, Maschinenmarkt, 79, No. 4, 58-60.
46. Patente Británica 1084017.
47. Gueguen, T. (June 1969), Engineering Materials & Design.
48. Rausch, W. (1985), 'Charakterisierung von Phosphatschichten', Vortrag anlässlich der Tagung der Deutschen Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V. zum Thema Qualitätsprüfung in der Lackiertechnik, 9-10.12.85, Düsseldorf, Proceedings, pp. 52-77.
49. Kaysser, F. (1972), Über die Kennzeichnung der Auftragsstärke von Phosphatschichten durch Angabe der Flächengewichte und der Schichtdicken, Galvanotechnik, 63, No.1, 11-23.
50. Cheever, G.D. (1978), Nondestructive determination of zinc phosphate coating weights using specular reflectance infrared absorbance (SRIRA), Journal of Coatings Technology, 50, No. 640, May, 78-85.
51. Rausch, W. (1969), 'Phosphatieren' im Handbuch der Galvanotechnik, eds. von Dettner, H.W. and Elze, I., Vol. III, Carl Hanser Verlag, Munich, pp. 86-123.
52. Zurilla, R.W. and Hospadaruk, V. (1978), Quantitative test for zinc phosphate coating quality, SAE Technical Paper Series No. 780 187.
53. Binder-Technik No. 16 (May 1969), Chemische Oberflächenbehandlung vor der Elektrotauchlackierung.
54. Henzold, G. (1968), Rauheitsmessungen mit elektrischen Tastschnittgeräten, DIN-Mitt., 47. No. 11, 729-740.
55. Künzli, A. (1964), Das Messen und Prüfen der Rauheit an technischen Oberflächen, Schweizer Archiv, 30, June, 179-190.
56. Oei, H.Y., Rausch, W. and Rudolph, G. (1970), Untersuchungen an chemisch behandelten Metalloberflächen mit dem Rasterelektronenmikroskop, Metalloberfläche, 24, 487-496.

57. Neuhaus, A., Jumpertz, E. and Gebhardt, M. (1963), Über Phasenbestand, Epitaxiebeziehungen und Haftverband von Phosphatierungsschichten auf Eisenblechen, Korrosion 16, eds. E. Rabald and W. Fritsche, Verlag Chemie, Weinheim, pp. 155-171.

Capítulo 4: MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo tiene como objetivo la descripción de los materiales, lubricantes y tipos de recubrimientos utilizados en el desarrollo de la tesis, así como también su caracterización. Se mencionan las técnicas de análisis de superficies empleadas, señalando los diferentes tipos de microscopios y perfilómetros. Además, se describen los ensayos experimentales, probetas y metodologías empleadas para la evaluación tribológica. En este sentido, se incluyen las técnicas y procedimientos de ensayo, medición de desgaste y análisis de la zona afectada por el desgaste.

4.1 MATERIALES

Durante el desarrollo de la tesis se estudió el comportamiento tribológico de diferentes aceros. Se utilizaron dos tipos de aceros de uso general, y otro característico de la industria del gas y el petróleo. Los de uso general son el AISI/SAE 1045 y el AISI/SAE 4140, que se utilizaron en los ensayos destinados a caracterizar diferentes lubricantes y, también, para determinar la influencia de la rugosidad en el comportamiento tribológico. El acero característico de la industria petrolera es el API SCT L80, con el que confeccionaron probetas para estudiar diferentes recubrimientos de fosfato de manganeso.

4.1.1 Caracterización de composición química

Se determinó la composición química de los materiales utilizados, constatando que sus valores se encuentren dentro de los rangos preestablecidos por las normas, mediante un espectrómetro de emisión óptica marca Spectro, modelo Spectromax X (ver Fig. 4.1) perteneciente a la Universidad Nacional del Sur. La Tabla 4.1 muestra los resultados obtenidos.

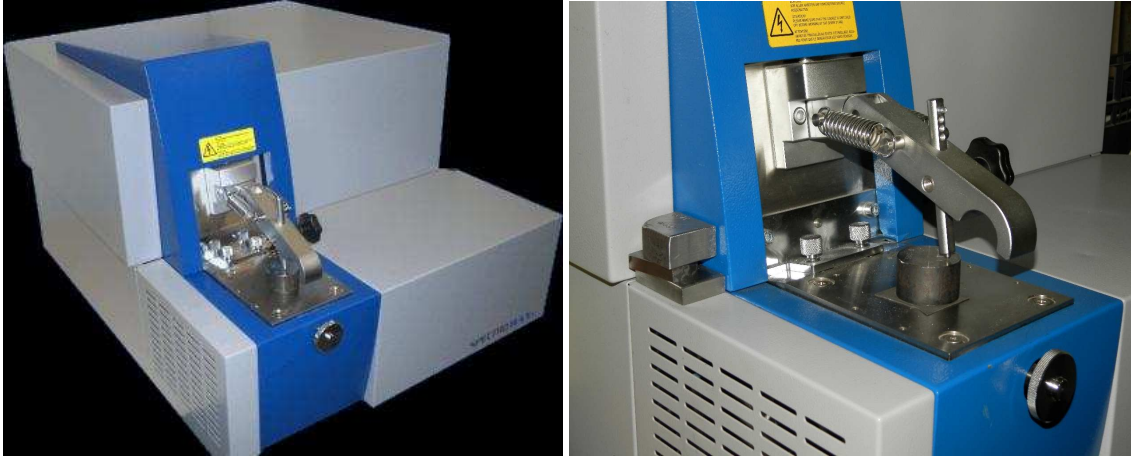


Fig. 4.1. Imágenes del espectrómetro de emisión óptica “Spectromax” utilizado en la caracterización química.

Tabla 4.1. Análisis químico de los materiales ensayados (% en peso).

	C	Mn	Ni	Si	Mo	Cr	V	Al	Nb	P	S
AISI/SAE 1045	,461	,69	,039	,306	,0026	,037	-	-	-	,015	,0072
AISI/SAE 4140	,441	,905	,0315	,308	,172	,975	-	-	-	,018	,0019
L 80	,20	,59	,041	,29	,49	1	,005	,023	,033	,009	,001

4.1.2 Caracterización de propiedades mecánicas

La verificación de las propiedades mecánicas correspondientes de los sustratos se efectuó en el Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales (LEEM) de la Universidad Nacional del Sur (UNS), mediante un durómetro Vickers, modelo HV-50 (Fig. 4.2). Las improntas fueron realizadas aplicando 100 N de carga, durante siete segundos de permanencia.

El nivel de dureza fue determinado en los anillos de acero SAE/AISI 1045, obteniendo un promedio de 233 HV (22 HRC), siendo este valor el resultado de 15 mediciones. El resultado de dureza correspondiente a los bloques de acero SAE/AISI 4140 fue de 270 HV (28 HRC), también promedio de 15 mediciones de dureza.

También se determinó la dureza del acero L80, resultando un valor promedio de 231 HV (promedio de 15 mediciones).



Fig. 4.2. Durómetro Vickers, modelo HV-50A (LEEM-UNS).

4.2 LUBRICANTES

En este trabajo de tesis se evaluaron grasas lubricantes utilizadas en la industria del petróleo y el gas, comercialmente disponibles para conexiones roscadas de tuberías de primera calidad. En la industria petrolera se suele denominar a estas grasas en inglés como “thread compound” o también “dope”. Los cuatro tipos de grasas empleadas son presentados en la Tabla 4.2; la cual también incluye una breve identificación y caracterización de los componentes sólidos contenidos en cada una de ellas. La experiencia en campo y los ensayos a escala real indican que la grasa Bestolife 72733 (similar a la API Modificada) posee el mejor rendimiento tribológico.

Tabla 4.2. Tipos de grasas evaluados.

GRASA	ADITIVOS SÓLIDOS
Bestolife 72733 (similar a API Modificada)	conteniendo plomo, cobre, zinc y grafito
Bestolife 2000	sin plomo, conteniendo cobre
Multidope Yellow	sin plomo, conteniendo únicamente
Bestolife 2010 NM	sólidos no metálicos

4.2.1 Caracterización de lubricantes e identificación de los aditivos

Debido a la diferente densidad de sus componentes y para asegurar una mezcla homogénea, los lubricantes fueron mezclados antes de aplicar las técnicas de caracterización. La cantidad de aditivos se determinó aplicando la técnica de extracción con equipo Soxhlet. La extracción se realizó con tolueno, separando los sólidos del fluido lubricante, el cual fue retenido por el disolvente. Luego, la cantidad de sólidos fue determinada mediante diferencia de peso.

La evaluación y distribución de los aditivos se realizó mediante observación microscópica, y aplicando técnicas analíticas. Además, se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La observación mediante SEM requiere deshidratar las muestras de grasa para evitar que se evaporen dentro de la cámara de microscopio. Además, la técnica de mapeo por EDS también permitió proporcionar una imagen demostrativa de la distribución de los elementos.

La consistencia NLGI se midió mediante el ensayo definido por la norma ASTM D217, que mide la penetración de un cono en la grasa lubricante [1].

4.2.2 Análisis reológico de grasas

La reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia o, más precisamente, de los fluidos. Una definición más moderna expresa que la reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir.

Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa.

El objetivo de esta caracterización fue evaluar la influencia de la viscosidad al corte de los diferentes lubricantes en el comportamiento al desgaste, y también determinar si existe alguna relación entre estas propiedades.

La caracterización reológica se realizó con un reómetro rotacional marca Rheometrics, modelo RDA-II (Fig. 4.3), utilizando una geometría de placas paralelas con un diámetro de 25 mm. La viscosidad de flujo de corte en estado estacionario se midió a velocidades de deformación de 0,1, 0,25, 1 y 4 s⁻¹. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.



Fig. 4.3. Reómetro rotacional marca Rheometrics, modelo RDA-II (PLAPIQUI-CONICET-BB).

4.3 ANÁLISIS DE SUPERFICIES

4.3.1 Técnicas de caracterización

Al finalizar los ensayos, se examinaron las superficies desgastadas por microscopía óptica, electrónica de barrido y de escaneo láser.

Los equipos de microscopía óptica (MO) utilizados en la tesis se presentan en la Fig. 4.4. El microscopio electrónico de barrido (SEM) disponible para el desarrollo de la

tesis es el mostrado en la Fig. 4.5. Este equipo permitió aplicar las técnicas de espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y mapeo por EDS.

Además, por gentileza de OLYMPUS, se pudieron observar varias escaras de desgaste mediante el microscopio confocal de escaneo láser (LSCM) marca OLYMPUS modelo LEXT OLS4100 (Fig. 4.6).



Fig. 4.4. Izquierda: microscopio óptico (MO) digital marca HIROX modelo KH-7700 (REDE-AR).
Derecha: MO marca Nikon modelo Eclipse LV100 (LEEM-UNS).



Fig. 4.5. Microscopio electrónico de barrido (SEM) marca Philips modelo XL 30 CP (REDE-AR).



Fig. 4.6. LSCM marca OLYMPUS modelo LEXT OLS4100.

4.3.2 Perfiles y rugosidad superficial

Las mediciones de rugosidad se realizaron utilizando un rugosímetro 2D de la marca Hommel, modelo T500 (Fig. 4.7), que incluye el software Hommel-Werke Turbo Datawave 1.51. Se seleccionó una longitud de muestreo de 4 mm y un filtro “cut-off” de 0,8 mm.



Fig. 4.7. Perfilómetro 2D marca Hommel, modelo T500 (LEEM-UNS).

La rugosidad de la superficie de contacto de los anillos fue determinada para evaluar la influencia de la topografía superficial en el comportamiento al desgaste y fricción. Estas se realizaron en forma perpendicular a la dirección de deslizamiento y maquinado del anillo. Para obtener estimaciones insesgadas y debido a la dispersión de los resultados, se realizaron diez mediciones en cada anillo, equidistantemente distribuidas en todo su perímetro.

Por otra parte, la medición de la rugosidad superficial de los bloques que no fueron fosfatizados se efectuó en forma paralela a la dirección de deslizamiento. El valor promedio se determinó considerando tres valores, ya que la dispersión de los mismos resultó muy pequeña. Estas mediciones fueron efectuadas para evitar que su variabilidad afecte los resultados de desgaste e impida obtener conclusiones valederas en cuanto a la influencia de otros parámetros.

4.4 RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE MANGANESO

La aplicación y caracterización de los recubrimientos de fosfato de manganeso se efectuó en las instalaciones del centro de investigación y desarrollo de TenarisSidera (CINI) en Campana, Provincia de Buenos Aires.

4.4.1 Aplicación de Recubrimientos

Antes de proceder con la aplicación del recubrimiento de fosfato, las superficies a tratar fueron pulidas con papel de lija grado 500, dejando la superficie con una rugosidad en $R_a = 0,10 \mu\text{m}$. A continuación se describen las etapas que se efectuaron durante la aplicación del recubrimiento:

Desengrase: Las probetas se desengrasaron por inmersión en una solución alcalina débil (60 g/l) a 83 °C durante 15 min.

Enjuague post – desengrase: Se realizó en forma manual, por inmersión en una cuba de agua.

Activado: Tiene como función generar núcleos de crecimiento de cristales. Se realizó por inmersión en una solución de activador comercial (suspensión coloidal de fosfato de manganeso) a 40 °C durante 1 minuto bajo agitación. El valor de ph de la solución debe estar comprendido entre 8 y 10. La cantidad de núcleos de crecimiento de cristales depende de la concentración de activador del baño, por lo que variando este parámetro se consiguen diferentes características y propiedades del recubrimiento.

Fosfatizado: Las probetas activadas se sumergieron en una solución de fosfatizado comercial, compuesta por ácido fosfórico, fosfato de manganeso y aceleradores, a 99 °C durante 10 minutos. Fue comprobado visualmente el desprendimiento de burbujas (gas hidrógeno) al comenzar el proceso. La terminación del burbujeo es indicativa de que la reacción finalizó.

Enjuague y secado post - fosfatizado: Luego de retirar las probetas del baño de fosfatizado, estas se enjuagaron con agua y se secaron por soplado con aire caliente.

4.4.2 Caracterización de Recubrimientos

Una vez efectuados los recubrimientos, los mismos fueron observados mediante microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM) en el centro de investigación y desarrollo de TenarisSiderca (CINI). Además, se corroboraron los elementos presentes mediante EDS.

Se midió el tamaño de los cristales de fosfato y también se observó el grado de cubrimiento de la superficie utilizando ambos tipos de microscopía (sujeto a la

disponibilidad de los equipos). Cabe mencionar que el fosfato tiene un cierto grado de transparencia, lo que en ciertas ocasiones, dificulta la observación mediante MO.

4.4.3 Determinación del volumen disponible en el recubrimiento de fosfato para alojar lubricante

Adicionalmente, mediante un perfilómetro óptico 3D sin contacto marca ALICONA, modelo IF-EdgeMaster (propiedad del CINI), se observó y analizó como la incidencia del tamaño de los cristales de fosfato modifica el volumen disponible para alojar lubricante. Una imagen del equipo utilizado se muestra en la Fig. 4.8. Este equipo permite medir con precisión radios a partir de 2 μm . Además, se pueden realizar mediciones de rugosidad con configuraciones específicas y en planos seleccionados.



Fig. 4.8. Perfilómetro óptico 3D sin contacto, marca ALICONA, modelo IF-EdgeMaster. (REDE-AR)

Dada la imposibilidad de obtener los valores de volumen directamente a través del software del perfilómetro ALICONA, el análisis de los resultados se realizó mediante el software Matlab. La metodología utilizada para medir el volumen disponible puede ser comprendida mediante el concepto de curva portante (en inglés, Abbott-Firestone curve or bearing area curve) [2-4].

El procedimiento efectuado para medir el volumen disponible se detalla a continuación:

- ✓ Las superficies fosfatizadas se observaron mediante el perfilómetro ALICONA y se obtuvo un archivo con más de 1 millón de valores correspondientes a las coordenadas espaciales de los puntos de la superficie medida.
- ✓ Los valores del archivo de coordenadas generado por el equipo de medición fueron ordenados en una matriz de 1000 x 1000. Luego, a partir de esta matriz se generó la superficie 3D mediante el software Matlab.
- ✓ Posteriormente, con el mismo software se determinó el volumen existente entre la superficie 3D y un plano definido por encima de la superficie.
- ✓ Para poder determinar el volumen que realmente puede ser ocupado por el lubricante, se determinaron varios volúmenes correspondientes a diferentes planos seleccionados, a partir de diversos porcentajes de la altura de la cresta más elevada.
- ✓ Para cada superficie 3D, con los resultados de volumen determinados se construyó un gráfico de volumen disponible en función del porcentaje de altura de la cresta más alta, tal como el que se muestra en la Fig. 4.9.

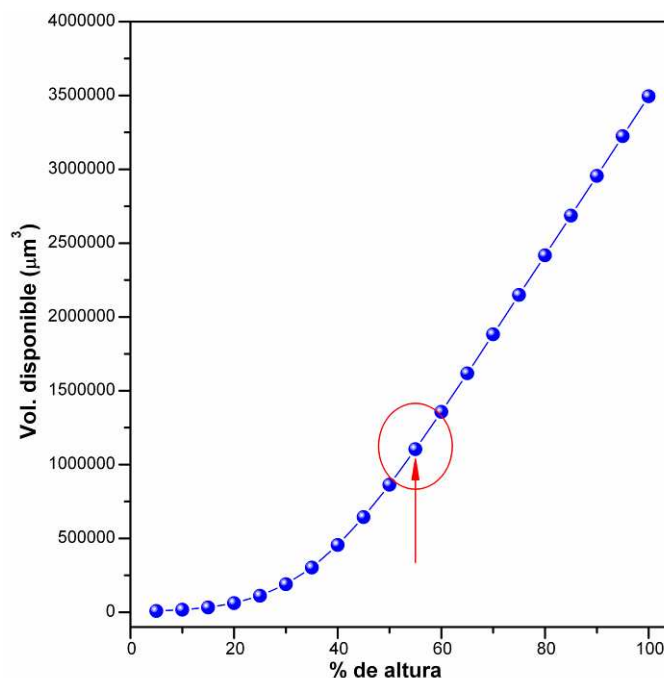


Fig. 4.9. Volumen disponible entre un plano y la superficie 3D, en función del porcentaje de altura con respecto a la mayor cresta, para un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador de 0,7 g/l.

- ✓ Además, se determinó la derivada de esta curva y se la graficó en función del porcentaje de la altura de la cresta más elevada (ver Fig. 4.10). A partir de esta nueva curva, se seleccionó el porcentaje correspondiente para el cual la derivada cambia de pendiente, de positiva a prácticamente nula (punto de inflexión, ver Fig. 4.10). Físicamente, esto indica que superando la altura de este plano, la mayor parte del incremento en el volumen se debe al aumento producido por la altura del plano de referencia y no por la aparición de nuevos huecos intersticiales dados por los cristales de fosfato.

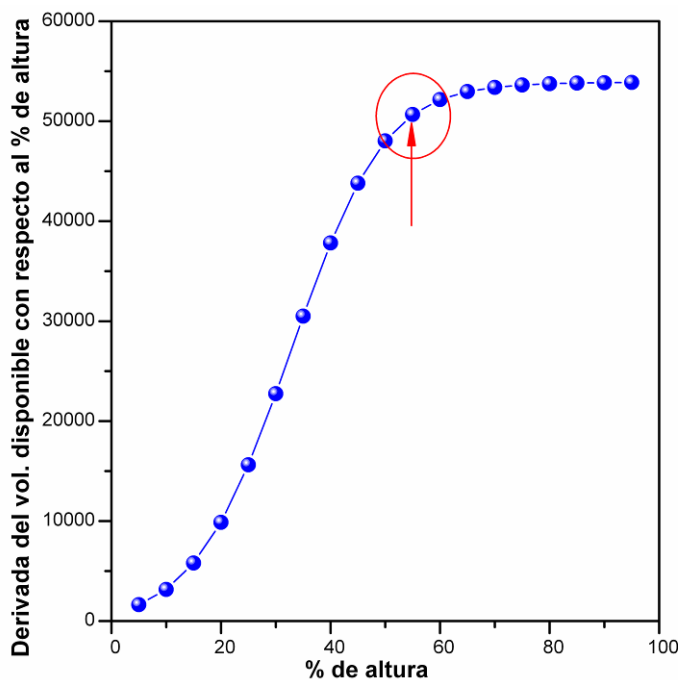


Fig. 4.10. Derivada del volumen disponible con respecto al % de altura en función del % de altura con respecto a la mayor cresta, para un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador de 0,7 g/l.

- ✓ Una vez seleccionada la altura del plano (% de altura), se observa el volumen correspondiente a la misma a partir de la gráfica de vol. disponible, tal como se indica en la Fig. 4.9.

Este procedimiento se realizó varias veces para cada tipo de recubrimiento, con el fin de poder obtener una estimación insesgada del resultado.

4.5 ENSAYOS DE DESGASTE

4.5.1 Selección del Triboensayo

El estudio de la tesis se orientó a evaluar tribológicamente diferentes condiciones de contacto existentes en el sello de las conexiones premium OCTG durante las operaciones de ensamblaje y desensamblaje (en inglés, Make & Brake o M&B). Con el fin de reproducir la geometría de contacto y las condiciones de deslizamiento, se efectuó la evaluación tribológica mediante un ensayo del tipo bloque-sobre-anillo lubricado, en condición de deslizamiento puro, bajo altas cargas y baja velocidad, siendo la probeta bloque la contraparte fija y la probeta anillo la deslizante. Este tipo de configuración es tenida en cuenta por la norma para el ensayo de grasas por el método Timken. De acuerdo a la norma ASTM D 2509 – 03 [5]. Esta fue utilizada como base para los lineamientos principales del ensayo. La Fig. 4.11 muestra la configuración de contacto utilizada por la norma.

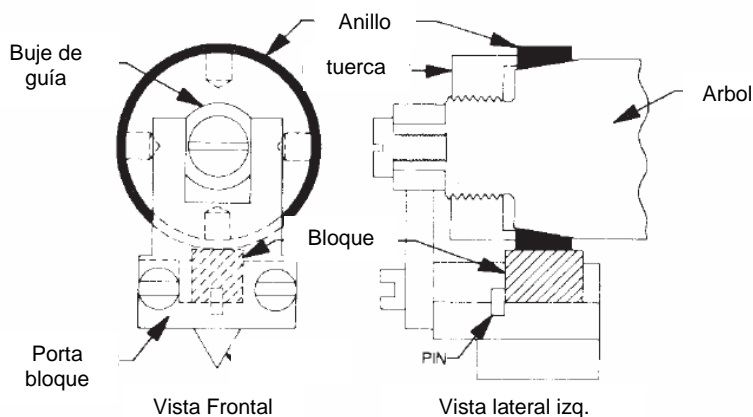


Fig. 4.11. Geometría de contacto y montaje de probetas (Método Timken) [5].

La imagen de la izquierda de la Fig. 4.12 ilustra una vista en corte de una conexión roscada premium típica, destacando la zona de localización del sello metal-metal simulado en el ensayo de laboratorio. A la derecha de la Fig. 4.12 se muestra una representación esquemática del tribómetro. Esta configuración geométrica permite confinar el lubricante entre las superficies de contacto, debido a que el bloque se encuentra en contacto con el anillo desde la parte inferior.

Se analizaron condiciones y causas de falla en los sellos metal-metal de las conexiones OCTG. Estos sellos tienen la particularidad de que hacen contacto a través de una superficie toroidal (pin) contra una cónica (cupla), es decir, el contacto resulta del tipo no conforme. Luego, se tiene que el tipo de contacto existente entre el

bloque y el anillo es también del tipo no conforme, con lo cual resulta en una configuración geométrica de contacto correcta para el estudio en cuestión.

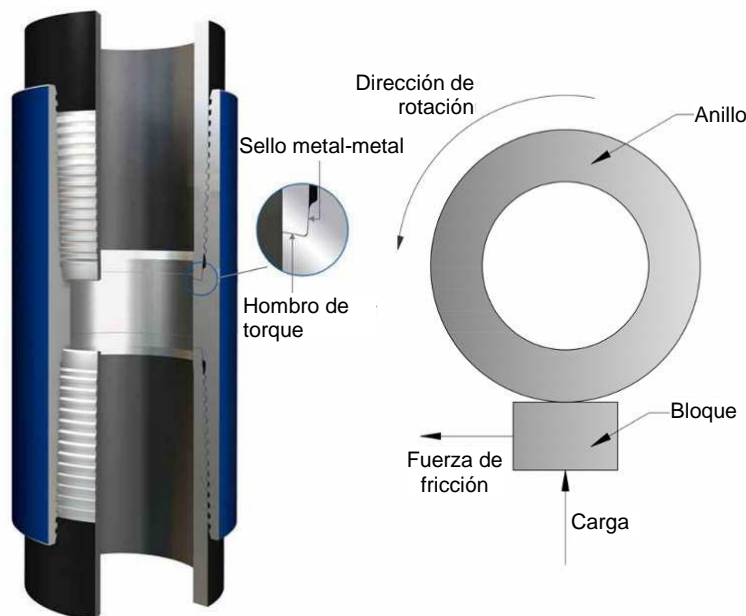


Fig. 4.12. Izquierda: sección de una conexión roscada premium típica, destacando el área de sellado. Derecha: representación esquemática de la configuración bloque-sobre-anillo utilizada en los ensayos de desgaste.

Los parámetros de ensayo tales como, la velocidad de rotación, la carga aplicada y el tiempo de duración, fueron seleccionados analizando las condiciones de contacto en servicio, para el sello de una conexión tubular de 5,5 pulgadas de diámetro durante las operaciones de ensamblaje y desensamblaje. Se seleccionó este diámetro, ya que en la práctica es el mayor tamaño utilizado como tubo de conducción (en inglés, tubing) y, por ende el sujeto a las condiciones de contacto más exigentes. Es decir, posee la máxima distancia de deslizamiento entre los tubos de conducción y debe satisfacer los 10 ciclos de ensamble y desensamble (M&B) fijados por normas de calidad.

Como criterio de correlación se consideró a la distancia de deslizamiento entre superficies. De este modo la distancia de deslizamiento en el ensayo se correspondió con la existente en una conexión real de 5,5 pulgadas. Los planos de fabricación de conexiones premium, indican que por diseño el sello tiene como máximo 0,9 vueltas de contacto (independientemente de la configuración de la rosca) y como mínimo 0,5 vueltas. Como se simuló la situación más crítica de la conexión, en los ensayos de bloque-sobre-anillo se utilizó la distancia de deslizamiento correspondiente a 0,9 vueltas de la conexión real.

Otro parámetro importante a tener en cuenta es la velocidad de deslizamiento, que, para la conexión real girando a 4 rpm resulta en 29,26 mm/seg. Para lograr esta velocidad tangencial, el anillo de 49,22 mm de diámetro debe girar a 11,35 rpm. La distancia de deslizamiento en el sello resulta de 409 mm, lo que equivale a 2,65 revoluciones del anillo, las cuales se alcanzan en 14 segundos.

Además, dado que el sello durante el ensamble adquiere carga de forma lineal creciente (un toroide avanzando sobre un cono), ésta se incrementó linealmente, desde una precarga base (dependiendo del ensayo 250 N o 3800 N) hasta alcanzar la máxima carga. Para simular el desensamblaje el anillo giró en sentido contrario y se alternó la rampa de carga, pasando a variar desde el valor máximo al mínimo con la misma velocidad de variación que para la carga.

El contacto inicial entre las probetas bloque y anillo es del tipo no conforme, un cilindro en contacto con un plano. Pero luego, como producto del ensayo se genera una escara de desgaste en el bloque, reduciendo la presión de contacto y modificando la condición a conforme.

Los ensayos bloque-sobre-anillo fueron efectuados bajo condiciones ambientales de laboratorio de aproximadamente 25 °C de temperatura y 50 % de humedad relativa.

La Fig. 4.13 muestra un esquema general de la máquina de ensayo desarrollada y construida en el marco de la tesis en el Laboratorio de Estudio y Ensayo de Materiales (LEEM) de la Universidad Nacional del Sur (UNS). La Fig. 4.14 muestra una imagen del dispositivo luego de finalizada la construcción y en plena etapa de puesta a punto, señalando los principales componentes. La Fig. 4.15 presenta una fotografía real del detalle de la zona de contacto.

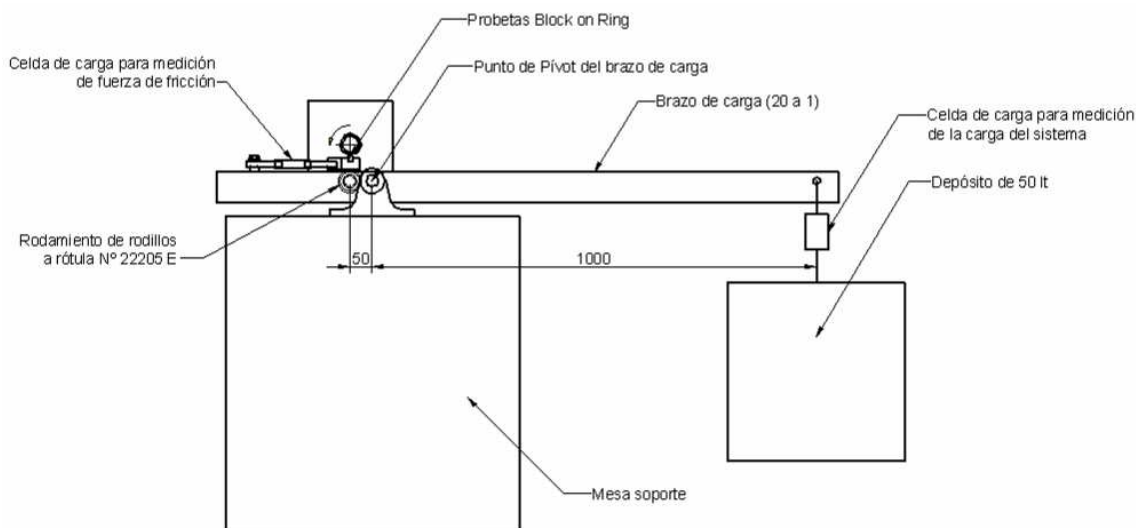


Fig. 4.13. Esquema general de la máquina de ensayo Bloque-sobre-Anillo.

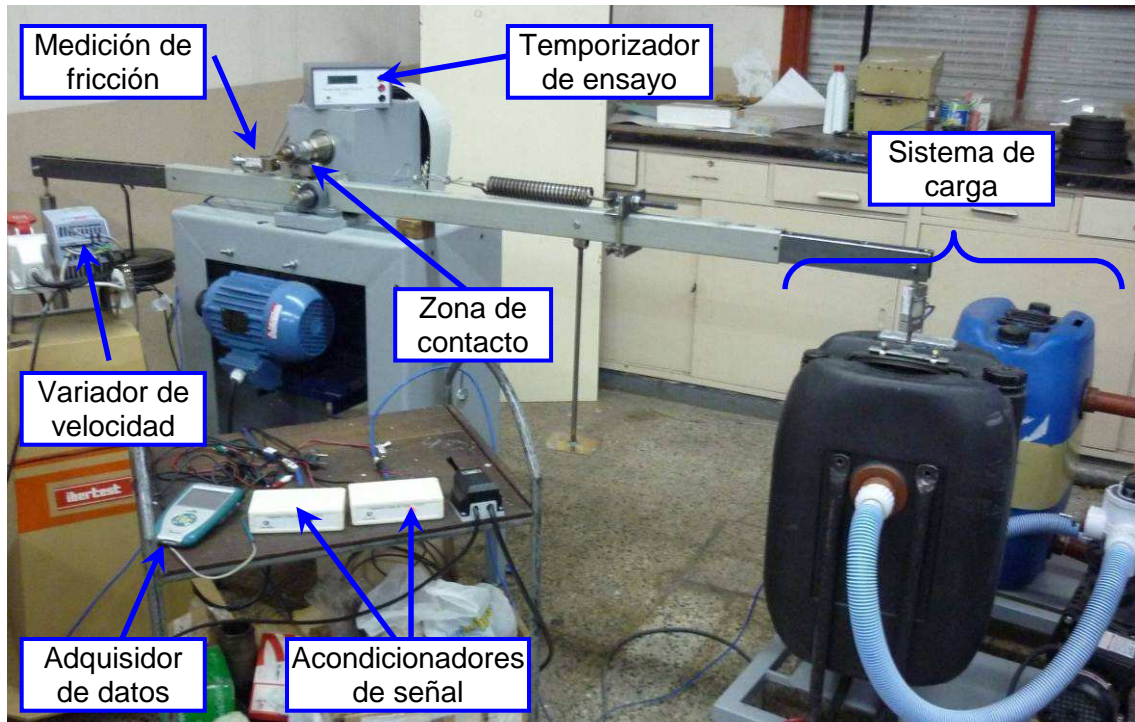


Fig. 4.14. Imagen general de la máquina de ensayos bloque-sobre-anillo lubricado, señalando los componentes principales.

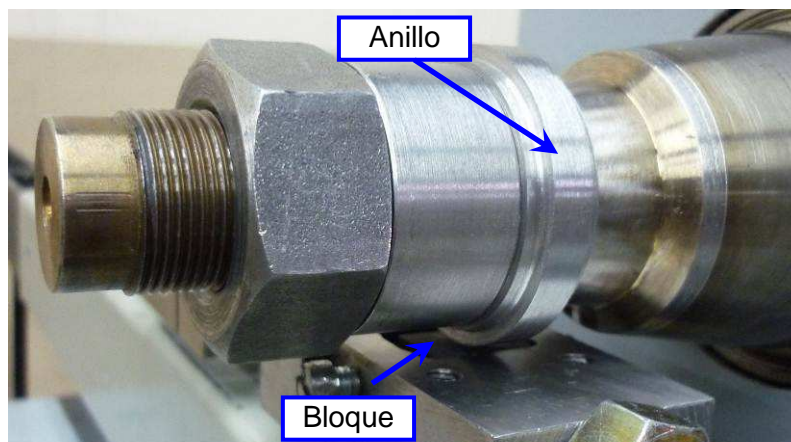


Fig. 4.15. Detalle de la zona de contacto.

4.5.2 Probetas

El diseño y las dimensiones nominales de las probetas de ensayo (especímenes) se muestran en la Fig. 4.16. Los anillos se mecanizaron mediante torno con un diámetro de $49,22 + 0,025, -0,127$ mm y una ancho de $7 \pm 0,05$ mm (Fig. 4.16(a)). Los bloques fueron construidos de forma prismática de base cuadrada de $12,32 \pm 0,10$ mm de ancho y $19,05 \pm 0,41$ mm de largo (Fig. 4.16(b)), de acuerdo con la norma ASTM D 2509 [5].

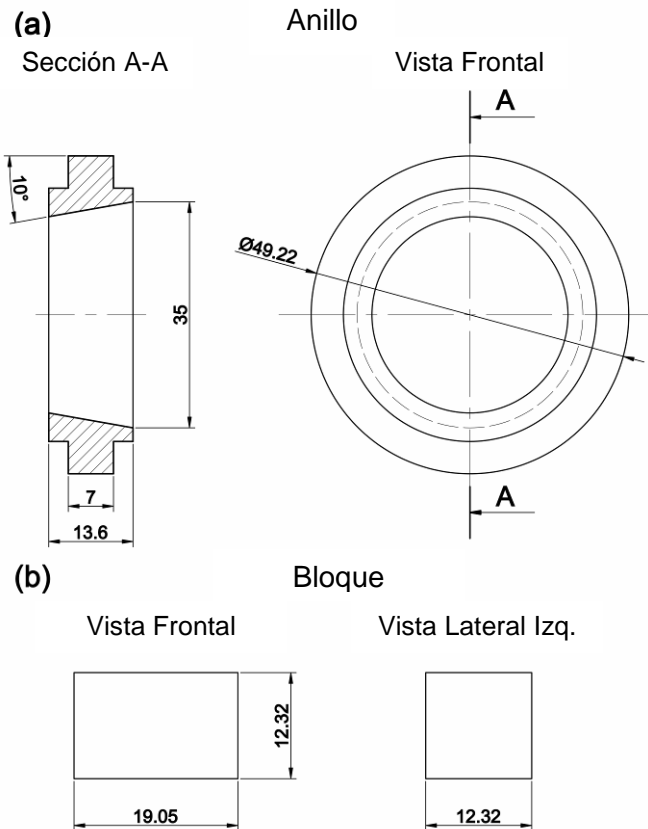


Fig. 4.16. Diseño y geometría de probetas. (a) Anillo. (b) Bloque.

4.5.3 Tipos y Procedimientos de Ensayo

La investigación desarrollada en la tesis se dividió en tres ramas de estudio:

1. Influencia de la rugosidad superficial en el comportamiento tribológico de acero contra acero, bajo condiciones de alta presión y baja velocidad.
2. Comportamiento tribológico de lubricantes con y sin aditivos de metales pesados, para aplicaciones en la industria del gas y el petróleo.
3. Evaluación de la influencia de recubrimientos de fosfato de manganeso sobre el comportamiento tribológico

A continuación se detallan las condiciones de ensayo particulares para cada una de ellas.

4.5.3.1 Condiciones de ensayo destinadas a evaluar la influencia de la rugosidad

Los anillos son de acero AISI/SAE 1045 (233 HV₁₀) y los bloques de acero AISI/SAE 4140 (270 HV₁₀). Ambos fueron mecanizados a partir de material base en condiciones microestructurales estándar.

Como se mencionó anteriormente en el capítulo de desgaste mecánico, desde el punto de vista tecnológico el parámetro de rugosidad superficial más utilizado es el R_a . Por ello, los ensayos se efectuaron variando la rugosidad superficial de los anillos en R_a entre 1,3 y 3 μm . La condición superficial de los anillos se logró por mecanizado con torno y se controló mediante un perfilómetro de rugosidad (Hommel Tester T500). Con el fin de obtener resultados precisos, se midió equidistantemente en 10 lugares la superficie de contacto de cada anillo. De esta manera se logra controlar el error de la medición y mantenerlo por debajo del error del instrumento.

Luego del mecanizado, se observó que a pesar de que algunos anillos tenían valores similares de R_a , estos presentaban diferente perfil de contacto. Estas diferencias se determinaron a partir de la comparación de otros parámetros de rugosidad. Por este motivo, además de medir el R_a , se determinó el parámetro de rugosidad R_t y se analizó como la tendencia del mismo afecta el desgaste. El valor de R_t indica la distancia vertical entre el valle más bajo y la cresta más alta del perfil de rugosidad dentro de la longitud de referencia.

Cada ensayo de bloque-sobre-anillo consta de cuatro ciclos completos (carga-descarga), es decir 4 ciclos de carga y 4 de descarga. El ciclo de carga simula la condición de ensamble de una conexión real, mientras que la descarga simula el desensamble. Durante el ciclo de carga, la misma aumentó linealmente entre 250 N y 7000 N; contrariamente, en la descarga varió desde 7000 N a 250 N. Considerando que el contacto inicial entre el anillo y el bloque en teoría es lineal, se determinó por la teoría de Hertz que la presión de contacto inicial fue de 230 MPa. Además, los ciclos de carga y descarga se llevaron a cabo en direcciones opuestas de rotación, permitiendo simular los procesos de ensamblaje y desensamblaje de las conexiones reales.

Tanto el ciclo de carga como el de descarga duraron 14 segundos, correspondiéndose con una distancia de deslizamiento de 409 mm. Esto se logra después de 2,65 revoluciones del anillo girando a 11,35 rpm. Esto corresponde a una velocidad de deslizamiento lineal de 30 mm/s. La fuerza de fricción y la carga se midieron utilizando celdas de carga y se registraron en función del tiempo por un sistema de adquisición de datos (Vernier LabQuest). El coeficiente de fricción fue determinado mediante el cociente de la fuerza de fricción y la carga aplicada.

Los ensayos para el estudio de la influencia de la rugosidad se efectuaron utilizando como lubricante la grasa Bestolife 72733, comercialmente disponible, que contiene 65 % de plomo, 1 % de cobre, 5 % de zinc y 9 % de grafito. Debido a la

diferente densidad de sus componentes y para asegurar una mezcla homogénea, se mezcló el lubricante antes del comienzo de cada ensayo. Así 0,1 g de grasa ($52,8 \text{ mm}^3$) fueron aplicados uniformemente al comienzo de cada ciclo de carga sobre la superficie de contacto del anillo (luego, en la sección metodologías para la aplicación de lubricante, se ampliará la información sobre este aspecto).

Al finalizar el ensayo, se examinaron las superficies desgastadas utilizando MO, LSCM y SEM. El desgaste se evaluó midiendo el volumen de material eliminado del bloque utilizando microscopía óptica y un software específico según la norma ASTM G 77 (esta condición será detallada posteriormente).

También se midió la rugosidad y el perfil final de la superficie de contacto del anillo. Adicionalmente, los mecanismos de desgaste dominantes fueron discutidos en detalle.

4.5.3.2 Condiciones de ensayo propuestas para caracterizar lubricantes

El procedimiento de ensayo efectuado en este estudio es muy similar al precedente (influencia de la rugosidad). Las diferencias entre estos se centra en la rugosidad superficial de los anillos y el tipo de lubricante utilizado.

En este caso, la rugosidad de la superficie de contacto de los anillos se mantuvo entre valores de R_a de $1,81 \text{ }\mu\text{m}$ y $2,17 \text{ }\mu\text{m}$. En el estudio correspondiente al análisis de rugosidades, se mostró que el efecto en el desgaste con la variación de la rugosidad se minimiza en este rango.

Además, en lugar de utilizar una sola grasa, este estudio se centró en evaluar diferentes lubricantes utilizados en la industria petrolera. Las cuatro grasas utilizadas fueron descritas en la sección de lubricantes (4.2). Debido a la diferente densidad de sus componentes y para asegurar una mezcla homogénea, las grasas se mezclaron antes de ser aplicadas. Al comienzo de cada ensayo, se aplicaron uniformemente $52,8 \text{ mm}^3$ de grasa sobre la superficie de contacto del anillo. Conociendo el peso específico de cada grasa se determinó la cantidad en peso y de esta manera se establece la cantidad a colocar mediante una balanza (posteriormente se ampliará este tema en la sección metodologías para la aplicación de lubricante).

Por otra parte, este estudio se realizó mediante un diseño experimental con un sustento estadístico. Se efectuaron cuatro - cinco ensayos para cada conjunto de condiciones experimentales, con el fin de obtener un comportamiento promedio de desgaste y fricción. Para cada ensayo se utilizó un nuevo par de probetas.

El diseño experimental de los ensayos se seleccionó en base a un análisis estadístico de los resultados. Los resultados de desgaste fueron evaluados con las técnicas de análisis de la varianza (ANOVA simple) y diferencia mínima significativa (DMS). Con el propósito de tomar estimaciones insesgadas de los valores medios de los tratamientos, estos (diferentes lubricantes) se aplicaron al azar a las unidades experimentales (probetas). ANOVA permite descomponer la variación entre todos los ensayos, en la variación debida a los lubricantes y la variación correspondiente entre las distintas probetas de cada tratamiento.

Además, debido a la dificultad de obtener la misma rugosidad superficial en todos los anillos, y con el fin de minimizar el efecto de su variación; las probetas anillo se seleccionaron y asignaron a cada ensayo en forma aleatoria. Además, los anillos disponibles para los ensayos fueron seleccionados a partir de un grupo más grande de anillos, eligiendo aquellos con un valor R_a cercano a $2 \mu\text{m}$. El estudio de rugosidades indicó que para valores de R_a en el rango entre $1,8 \mu\text{m}$ y $2,2 \mu\text{m}$, el efecto de su variabilidad en el desgaste se reduce al mínimo.

4.5.3.3 Condiciones de ensayo utilizadas en la caracterización tribológica de recubrimientos

Para esta etapa, ambas probetas “anillo y bloque” fueron confeccionadas de acero L80, utilizando material propio de la empresa TenarisSiderca. La cara de contacto de los bloques fue pulida con papel grano 100, dejando la superficie con un valor de rugosidad en $R_a \sim 1,15 \mu\text{m}$.

Los recubrimientos de fosfato de manganeso fueron preparados y aplicados sobre las probetas anillo en el Centro de Investigación y Desarrollo de TenarisSiderca. Los diferentes tipos de fosfatos se lograron variando la concentración de activador en el baño de activado entre 0 g/l y 0,7 g/l. Las concentraciones ensayadas en g/l fueron: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5 y 0,7. Se optó por esta clasificación y no por el tamaño de cristales de fosfato ya que esta última característica no es un parámetro controlable en producción y, además, existe una cierta dispersión de tamaños para una misma concentración de activador. Luego los resultados serán presentados en función de ambas características.

Durante los ensayos, el anillo también giró a 11,35 rpm, logrando una velocidad de deslizamiento en la zona de contacto de 29,26 mm/s. La carga aplicada entre el bloque y el anillo se varió linealmente entre 3800 N y 14500 N en los primeros 18 segundos del ensayo, luego la carga permaneció constante en 14500 N hasta la

finalización del ensayo. Cada prueba finalizó al fallar el recubrimiento y detectar el inicio de galling. Este fue evidenciado por indicios de remoción de parte del recubrimiento junto con el incremento del COF. De esta manera, se determinó la distancia de deslizamiento hasta el inicio de galling. Al finalizar el ensayo, se examinaron las superficies desgastadas por MO y SEM.

En este estudio, al comienzo de cada ensayo se colocó de modo uniforme 0.024 g de grasa Bestolife 2010 NM sobre la superficie de contacto del bloque. También, durante los ensayos se registraron las curvas de fuerza de fricción y carga en función del tiempo.

4.5.3.4 Resumen Ensayos de Desgaste

En la Tabla 4.3 se presenta un resumen de los tipos de ensayos de desgaste efectuados, junto con las características destacadas de cada uno de ellos.

Tabla 4.3. Resumen de los tipos de ensayos de desgaste bloque-sobre-anillo.

	TIPO DE ENSAYO		
	Rugosidades	Lubricantes	Recubrimientos
Anillo	AISI/SAE 1045, desnudos con rugosidad variable $R_a = 1,3 - 3 \mu\text{m}$	AISI/SAE 1045, desnudos con rugosidad $R_a \sim 2 \mu\text{m}$	Acero L80, recubiertos con diferentes tipos de fosfato de Mn
Bloque	AISI/SAE 4140, recubierto con fosfato de Mn estándar	AISI/SAE 4140, recubierto con fosfato de Mn estándar	Acero L80, desnudos con rugosidad $R_a = 1,15 \mu\text{m}$
	4 ciclos carga-descarga	4 ciclos carga-descarga	
Carga	Lineal desde 250 N a 7000 N	Lineal desde 250 N a 7000 N	Lineal desde 3800 N a 14500 N, luego cte.
t_{carga}	14 s	14 s	18 s
Descarga	Lineal desde 7000 N a 250 N	Lineal desde 7000 N a 250 N	No efectuada.
t_{descarga}	14 s	14 s	No efectuada.
Duración del ensayo	112 s (total)	112 s (total)	Hasta la falla (máx 1000 s)
Distancia de deslizamiento	818 mm por ciclo carga-descarga	818 mm por ciclo carga-descarga	Hasta la falla
Lubricante	52,8 mm ³ (0,1 g) de grasa Bestolife 72733; aplicada sobre el anillo.	52,8 mm ³ de grasa (diferentes tipos); aplicada sobre el anillo.	18,7 mm ³ (0,024 g) de grasa Bestolife 2010; aplicada en el bloque.
Criterio de evaluación	Volumen desgastado en el bloque.	Volumen desgastado en el bloque.	Distancia de deslizamiento hasta falla del recubrimiento.

4.5.4 Metodologías para la aplicación de lubricante

Según la norma ASTM D 2509 – 03 (Timken Method) [5], la cantidad de grasa a suministrar durante el ensayo es de 45 g/mín. Dado que la condición de velocidad ha sido disminuida en gran medida con respecto a la de la norma (de 800 a 11,35 rpm), se procedió a disminuir también la cantidad de grasa necesaria.

En un comienzo, con el objetivo de tratar de mantener las condiciones de ensayo lo más cercanas a las correspondientes a la norma, se diseñó un dispositivo de alimentación de lubricante similar al correspondiente a la norma respectiva (ver Fig. 4.17). Este dispositivo (grasera) se calibró para que pueda suministrar 0,18 g/s (10,8 g/mín). La imagen de la derecha de la Fig. 4.17 muestra este dispositivo funcionando durante una prueba de puesta a punto.

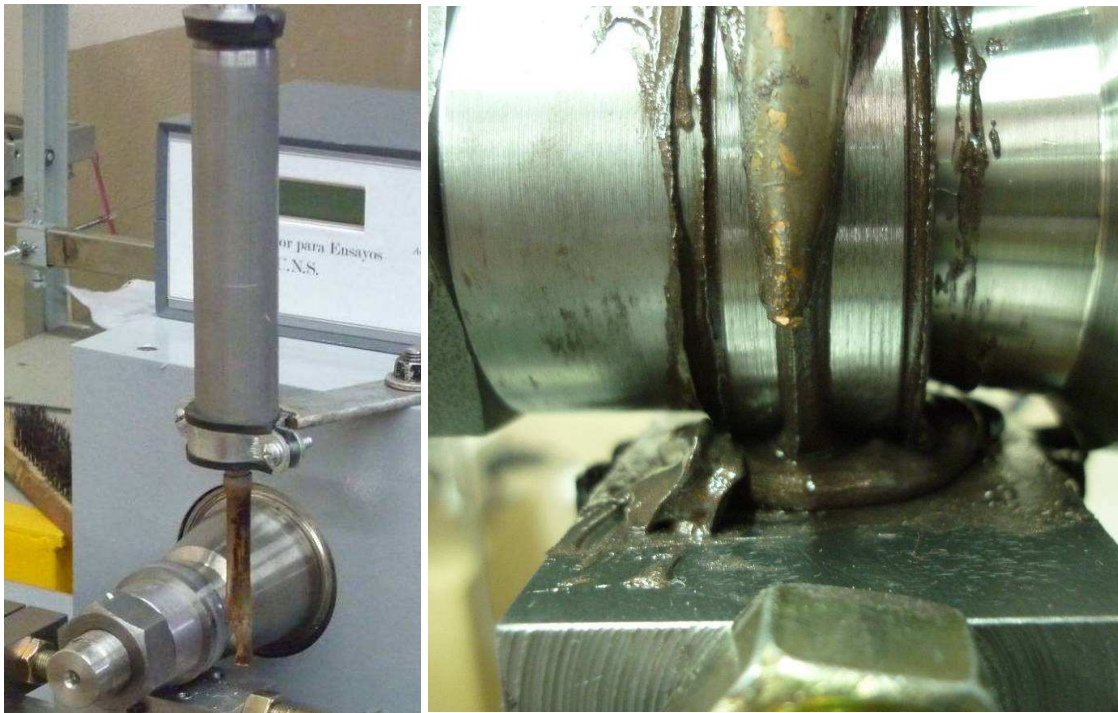


Fig. 4.17. Primer dispositivo de aplicación de grasa (grasera).

Durante la fase de puesta a punto se observó que a pesar de la reducción de cantidad de lubricante con respecto a la norma, aún parecía que la cantidad era excesiva, es decir, no aportaba beneficio alguno. Además, se observó que el caudal de suministro cambiaba según la cantidad de grasa en el contenedor, por lo que se procedió a disminuir la cantidad de lubricante y a cambiar la metodología de aplicación de grasa. En lugar de utilizar la grasera, se procedió a aplicar de manera uniforme una determinada cantidad de grasa, mediante un pincel, directamente sobre la superficie

de contacto del anillo. Esta técnica es similar a la utilizada en los ensayos a escala real de Make & Break y también a la utilizada en campo para la aplicación de lubricante en una conexión real (ver Fig. 4.18).



Fig. 4.18. Metodología de aplicación de lubricante en campo.

Por otra parte, se utilizaron diferentes tipos de grasa, con densidades distintas. Por tal motivo, se procedió a fijar la cantidad de grasa en términos de cantidad volumétrica, independizándose del peso. La cantidad se estipuló de modo empírico en $52,8 \text{ mm}^3$. Dado que resulta complejo medir el volumen de grasa, se determinó la cantidad en peso a colocar de cada grasa, teniendo en cuenta el peso específico de cada una de ellas, el cual se encuentra en la hoja de especificaciones. Luego, la cantidad en peso se midió utilizando una balanza electrónica marca Precisa con sensibilidad de $1 \times 10^{-4} \text{ gf}$ (Fig. 4.19).



Fig. 4.19. Balanza de precisión utilizada para determinar la cantidad de lubricante.

El procedimiento de aplicación de lubricante se efectuó antes de comenzar cada ciclo de ensayo (carga-descarga). Además, a partir del segundo ciclo, se procedió a retirar el lubricante del ciclo anterior mediante un paño de papel, práctica similar a la realizada tanto en campo, como en ensayos a escala real. La Fig. 4.20 muestra una fotografía en la que se observa la grasa en la superficie del anillo previo a un ensayo.



Fig. 4.20. Lubricante uniformemente aplicado sobre la superficie de contacto del anillo antes de comenzar un ciclo carga-descarga.

Finalmente, la metodología antes descrita se utilizó tanto en todos los ensayos de caracterización de lubricantes, como en los de evaluación de la influencia de la rugosidad en el desgaste.

No obstante, en los ensayos correspondientes a la caracterización de diferentes recubrimientos de fosfato se redujo la cantidad de grasa a $18,7 \text{ mm}^3$, debido a que los $52,8 \text{ mm}^3$ resultaban suficientes para producir una buena lubricación y no permitir distinguir diferencias en el comportamiento entre los recubrimientos. Además, en lugar de aplicar el lubricante sobre el anillo, se lo colocó sobre la cara del bloque. En la Fig. 4.21 se presenta una imagen inicial del lubricante aplicado sobre un bloque antes de proceder con el ensayo.

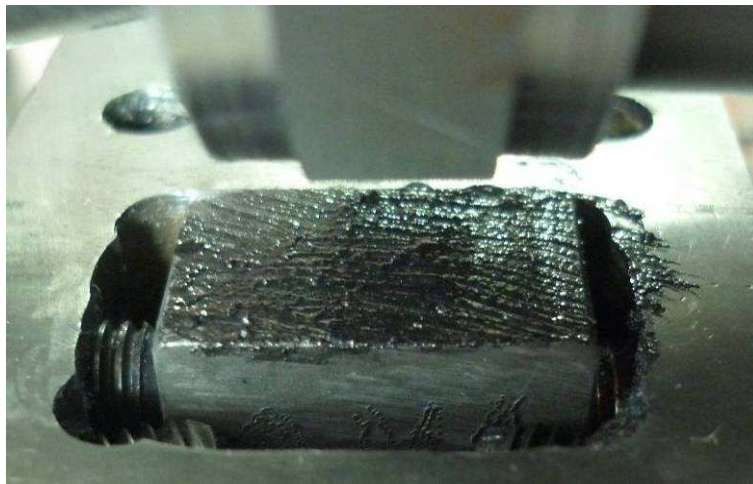


Fig. 4.21. Lubricante aplicado sobre un bloque antes del ensayo.

4.5.5 Medición del desgaste

El desgaste fue evaluado midiendo el volumen de material eliminado del bloque, utilizando microscopía óptica y el software “Motic Images Plus 2.0” para realizar mediciones según la norma ASTM G77 [6]. El volumen desgastado se calculó utilizando cinco mediciones del ancho equidistantemente determinadas a lo largo de la huella de desgaste. Este procedimiento se repitió tres veces para cada ensayo, con el fin de minimizar los errores debidos al enfoque y la medición. En la Fig. 4.22 se presenta una imagen del equipo óptico utilizado para la medición del desgaste.



Fig. 4.22. Lupa Motic con cámara incorporada utilizada para la medición de desgaste.

Posteriormente, una vez conocida la geometría de las superficies en contacto (Fig. 4.23), el volumen de la huella de desgaste en el bloque se calculó con la siguiente Ecuación (4.1):

$$Volumen\ desgastado\ [mm^3] = \frac{D^2 t}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right] \quad (4.1)$$

Donde " t " es la longitud de la escara (ancho del anillo) en mm, " $D=2 \cdot R$ ", el diámetro del anillo (mm) y " b " el ancho medio de la huella de desgaste (mm).

De acuerdo con la norma ASTM G 77 [6], el volumen de la escara del bloque no debe calcularse a partir de la pérdida de masa, porque la masa del bloque está sujeta a efectos de transferencia de materiales, generación de películas de óxido, o la penetración del lubricante en el material.

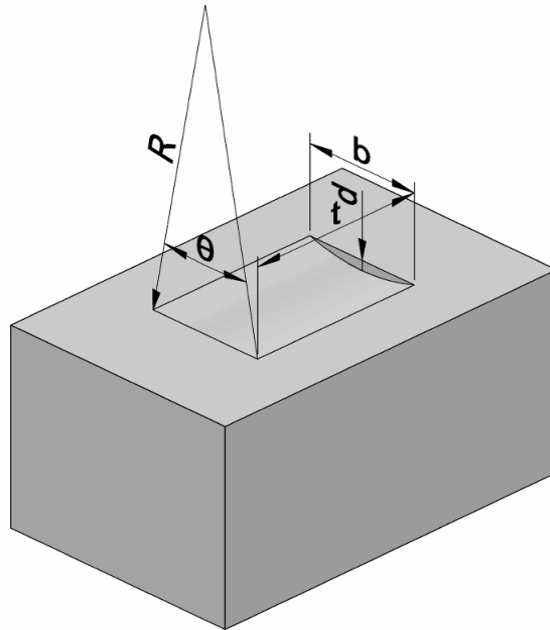


Fig. 4.23. Representación esquemática de la huella de desgaste (escara) en el bloque.

4.5.6 Análisis de la zona afectada por desgaste

La sub-superficie afectada fue observada mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, utilizando los detectores de electrones secundarios y retrodifundidos, y EDS.

El análisis metalográfico de la capa sub-superficial a la huella de desgaste se efectuó cortando los bloques tanto en dirección normal, como paralela a la dirección de deslizamiento. Los cortes fueron realizados mediante un equipo de corte de precisión marca Buehler, modelo IsoMet Low Speed Saw, con disco de diamante de 0.2 mm de espesor (Fig. 4.24).



Fig. 4.24. Cortadora de precisión marca Buehler, modelo IsoMet Low Speed Saw (LEEM).

Las muestras fueron pulidas con papel de SiC desde grano medio hasta fino y finalmente pulidas con paño embebido con pasta de diamante de 1 μm . Luego, para revelar las microestructuras, las muestras pulidas fueron atacadas químicamente con Nital al 2 % (ácido nítrico al 2 % en alcohol).

Las zonas plásticamente deformadas (PDR) durante el proceso de desgaste se caracterizaron mediante perfiles de microdureza Vickers. Estos fueron obtenidos utilizando un microdurómetro Vickers marca Future Tech, modelo FM-300 (Fig. 4.25) y empleando cargas de 0,245 N.



Fig. 4.25. Microdurómetro Vickers, marca Future Tech, modelo FM-300 (LEEM-UNS).

4.5.7 Estimación del campo de tensiones sub-superficiales

Según Tabor [7], el límite elástico puede determinarse a partir de la medición de dureza utilizando un penetrador piramidal, tal como el del método Vickers. Observó que el flujo plástico comienza cuando la presión media de contacto resulta:

$$P_m = c * \sigma_y \quad (4.2)$$

Donde “ c ” es una constante con un valor cercano a 3, y se considera a “ σ_y ” como la tensión de fluencia. Luego, utilizando dureza Vickers y Meyer, Cahoon et al. [8]

desarrollaron la Ecuación empírica (4.3) para calcular la tensión de fluencia, sin necesidad de conocer la curva tensión-deformación.

$$\sigma_{y0.2} = \frac{HV}{3} (0.1)^{m-2} \quad (4.3)$$

En esta ecuación, " $\sigma_{y0.2}$ " es la tensión de fluencia, " HV " es la dureza Vickers y " m " el exponente de Meyer (el coeficiente de deformación " n " se relaciona con este exponente como $n = m - 2$) [7]. Para un exponente m dado, la Ecuación (4.3) muestra proporcionalidad entre " σ_y " y " HV ". Para un material perfectamente plástico, la ecuación de Cahoon se reduce a la de Tabor. En consecuencia, se observa que si la dureza varía en un cierto grado, debe haber una variación correspondiente en la tensión a la fluencia.

Luego, Nobre et al. [9] teniendo en cuenta las ecuaciones de Tabor y Cahoon, propuso un modelo que relaciona linealmente el aumento de la dureza con el campo de tensiones, el cual puede estimarse para cada nivel de deformación plástica en términos de la dureza utilizando la Ecuación (4.4):

$$\sigma = \sigma_{EH} \left(1 + \frac{\gamma \Delta H}{H_0} \right) \quad (4.4)$$

Donde " σ " es la tensión local, " σ_{EH} " es el límite elástico del sustrato, " γ " es una constante adimensional, " ΔH " es la variación de dureza relativa y " H_0 " la dureza del sustrato. Según Nobre [9], el valor de " γ " es 2,8 cuando se utilizan valores de microdureza para los cálculos.

En el estudio desarrollado en esta tesis, el método propuesto por Nobre et al. fue utilizado para estimar el campo de tensiones locales en la zona plásticamente deformada (PDR), utilizando perfiles de microdureza Vickers.

Debido a que este modelo ignora posibles cambios microestructurales, como las transformaciones de fase causadas por el calentamiento por fricción, y a que los estudios metalográficos sub-superficiales no mostraron evidencia de transformaciones de fase, no hubo inconvenientes en la aplicación del modelo.

4.6 REFERENCIAS

1. ASTM D217-10, (2010), Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.

2. Johnson, K. L. (1985). *Contact Mechanics*. Cambridge University Press. p. 407. ISBN 0-521-34796-3
3. Stachowiak, G. W., & Batchelor, A. W. (2014). *Engineering tribology*, fourth edition. Butterworth-Heinemann. Elsevier Inc. p. 477. ISBN: 978-0-12-397047-3
4. Abbott, E.J.; F.A. Firestone (1933). Specifying surface quality: a method based on accurate measurement and comparison. *Mechanical Engineering* 55: 569–572.
5. ASTM D2509-14, (2014), Standard Test Method for Measurement of Load-Carrying Capacity of Lubricating Grease (Timken Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
6. ASTM G77-05(2010), Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test, ASTM International, West Conshohocken, PA, www.astm.org.
7. Tabor D. (1948, February). A simple theory of static and dynamic hardness. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 192, No. 1029, pp. 247-274). The Royal Society.
8. Cahoon J., Broughton W. and Kutzac A., Determination of Yield Strength from Hardness Measurements. *Metallurgical Transactions*, 2, 1979-1983 (1971).
9. Nobre, J. P., Dias, A. M., & Kornmeier, M. (2004). An empirical methodology to estimate a local yield stress in work-hardened surface layers. *Experimental mechanics*, 44(1), 76-84.

Capítulo 5: INFLUENCIA DE LA RUGOSIDAD SUPERFICIAL SOBRE EL DESGASTE Y LA FRICCIÓN

5.1 INTRODUCCIÓN

Las superficies de los sólidos representan una forma muy compleja de la materia, mucho más complicada que un simple plano. Existe una variedad de defectos y distorsiones presentes en cualquier superficie real. Estas características de la superficie, que van desde las distorsiones generales de la superficie a las irregularidades microscópicas o nanoscópicas locales, ejercen una fuerte influencia sobre la fricción y el desgaste. Las imperfecciones de una superficie real influyen en las reacciones químicas que se producen en contacto con líquidos o lubricantes, mientras que la rugosidad visible de la mayoría de las superficies, controla la mecánica de contacto entre los sólidos y el desgaste resultante. El estudio de las superficies es relativamente reciente y los descubrimientos hasta ahora dan lugar a una amplia gama de preguntas para el tecnólogo o tribólogo, como: ¿cuáles son las mejores maneras de describir o caracterizar una superficie? ¿Cuál es la superficie óptima? ¿Hay un tipo particular de superficie óptima para cualquier aplicación específica? ¿Cómo se forman partículas por deformación plástica cuando las cargas de funcionamiento entre las superficies en contacto son relativamente bajas? [1].

La rugosidad y la topografía son dos de las propiedades superficiales más importantes. Con el fin de mejorar el diseño de las superficies de contacto, es importante comprender la influencia de la rugosidad superficial en la fricción y el desgaste. El parámetro R_a es la media aritmética de los valores absolutos de la desviación del perfil dentro de la longitud de base. Desde el punto de vista tecnológico, la rugosidad superficial media (R_a) es el parámetro más utilizado para la descripción de la rugosidad superficial. M. Sedlacek et al. [2] evaluaron la influencia de la preparación superficial en los parámetros de rugosidad, fricción y desgaste mediante un ensayo del tipo pin-on-disc, tanto en condiciones secas como lubricadas. Bajo tales condiciones llegaron a la conclusión de que la abrasión fue el mecanismo de desgaste dominante en ensayos en seco. También, en estos ensayos observaron que el coeficiente de fricción (COF) disminuía con el aumento de la rugosidad. Por otra parte, en ensayos lubricados, el COF fue menor para rugosidades bajas; este comportamiento es influenciado por una mejor lubricación EHD (elastohidrodinámica).

Según la norma API RP 5A3, si bien se han efectuado varias aproximaciones, aún no se ha podido obtener un ensayo estándar a escala de laboratorio que permita

reproducir con precisión el comportamiento de las uniones roscadas. En tal sentido, en la literatura abierta existen sólo unas pocas publicaciones sobre la influencia de la rugosidad en el comportamiento tribológico para este tipo de aplicaciones.

En este sentido, mediante un ensayo tipo pin-on-box rotativo, Carper et al. [3] estudiaron el efecto de diferentes materiales, métodos de fabricación y variables de operación en el COF de conexiones OCTG. Mostraron pequeñas diferencias en el valor del COF al cambiar la rugosidad superficial en R_a entre 0,37 y 1,5 μm . Más aún, también en otro trabajo, Carper et al. [4] además de estudiar diferentes geometrías de contacto y lubricantes, ensayaron dos niveles de rugosidad diferentes y reportaron la inexistencia de diferencias en el COF al utilizar pines con contacto cónico. Aunque, con pines de contacto toroidal observaron aumentos en el COF de ~30 % al incrementar la rugosidad superficial por un factor de tres.

Sin embargo, hasta el presente aún no se reconoce en la literatura abierta un estudio profundo y sistemático respecto del rol de la rugosidad en el desempeño tribológico de sistemas con altas presiones de contacto y baja velocidad, como el de componentes OCTG.

El presente capítulo tiene como objetivo evaluar la influencia de la rugosidad superficial sobre el comportamiento en desgaste y fricción, en el tribosistema acero contra acero lubricado con grasa, bajo condiciones de alta presión de contacto y baja velocidad de deslizamiento. Para ello, el nivel de rugosidad R_a inicial de los anillos fue sistemáticamente modificado, variando entre 1,3 y 3 μm . Es analizada la relación entre la ponderación de la rugosidad promedio y el parámetro de rugosidad de máxima altura valle-pico respecto del daño por desgaste, así como también el efecto de la variación de la topografía superficial sobre el coeficiente de fricción y su evolución. Estos resultados son correlacionados con los campos de tensiones locales en la región afectada por el proceso tribológico.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1 Estimación de la presión de contacto inicial

Debido al nivel de carga aplicado en el estudio de esta tesis, las presiones de contacto iniciales desarrolladas en las crestas superficiales son significativamente más elevadas que la presión de contacto promedio. Esto promueve la deformación plástica de las asperezas. Por ello, durante el contacto inicial entre las superficies bloque

anillo, el aplanamiento inicial de las crestas en los anillos se debe a deformación plástica.

Al cesar el flujo plástico, se restablecen condiciones elásticas y la presión de contacto máxima puede determinarse aplicando la teoría de contacto de Hertz para contacto elástico lineal, mediante la Ecuación (5.1):

$$P_0 = \left(\frac{L E^*}{\pi R} \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

Siendo “ P_0 ” la presión máxima, “ L ” la carga por unidad de longitud de contacto, “ E^* ” es el modulo de elasticidad compuesto y “ R ” el radio compuesto entre superficies en contacto.

Aplicando este modelo bajo las condiciones iniciales (carga inicial 250 N, ancho de contacto = 7 mm), la presión de contacto inicial máxima previa a cada ensayo a sido igual a 230 MPa. Para esta determinación se supuso que el aplanamiento de las asperezas superficiales no produjo cambios significativos en el área de contacto global.

5.2.2 Rol de la grasa lubricante en el proceso tribológico

En lo referente al régimen de lubricación, debido a las condiciones de velocidad y presión de contacto, es posible inferir que en el tribosistema estudiado es del tipo marginal. Esta situación es extrapolable a las condiciones reales de lubricación en una conexión roscada durante las fases de ensamblaje y desensamblaje.

El propósito principal de la lubricación mediante grasa en este tipo de aplicaciones es el de proteger la superficies en contacto relativo. Se requiere que el sistema de lubricación sea capaz de prevenir el daño severo, contribuir con la sellabilidad del sistema, proporcionar lubricación y proveer protección anticorrosiva.

En los ensayos bloque-anillo se ha observado que la grasa es alojada y retenida principalmente en los intersticios o valles de las superficies en contacto, ya que la misma es colocada sobre la superficie de contacto de los anillos. Por ello, resulta de vital importancia la influencia de la rugosidad superficial en el comportamiento de este tipo de componentes. Este comportamiento es consistente con estudios a escala real y el trabajo reportado por Le et al. [5], quienes reprodujeron mediante un ensayo de cilindros cruzados condiciones de contacto comparables con las existentes en

conexiones petroleras, y evaluaron diferentes condiciones superficiales modificadas mediante granallado.

Cabe destacar que los ensayos realizados en el presente capítulo fueron lubricados con 0,1 g de grasa, la cual fue reaplicada al finalizar cada ciclo. No obstante en una etapa inicial y a los efectos de analizar si la grasa resulta indispensable, también se efectuaron pruebas con 0,005 g de grasa. En esta condición el tribosistema resultó altamente dañado por desgaste adhesivo severo del tipo seizure, durante el primer ciclo de ensayo. En la Fig. 5.1 puede observarse una imagen de microscopía óptica (MO) en la cual se destaca el desgaste adhesivo severo producto de los ensayos con 0,005 g de grasa. A partir de esta experiencia resultó evidente concluir que el tribosistema sin lubricante no era viable desde el punto de vista tribológico.

El efecto y rol de los aditivos de este tipo de grasas en el proceso tribológico será evaluado en detalle en el capítulo 6.

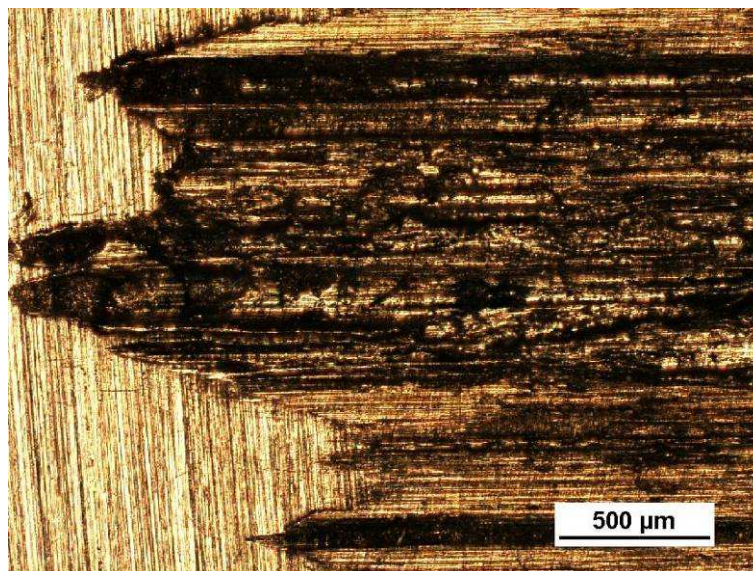


Fig. 5.1. Huella de desgaste después del primer ciclo completo sobre el bloque, producida en una prueba con 0,005 g de grasa. Se observa daño por adhesión severa. MO, 50x

5.2.3 Comportamiento al Desgaste

Desgaste en probetas anillo

Se observaron dos tipos de patrón para los perfiles de rugosidad de los anillos, uno irregular y otro regular, los cuales se observan en las Fig. 5.2(a) y Fig. 5.2(b), respectivamente. Estas diferencias en el perfil pueden atribuirse a varias causas, pero probablemente se debieron a la pérdida de filo de la herramienta de corte. A partir de

la Fig. 5.2 es posible observar que para dos anillos con valor similar de R_a , el valor de R_t del perfil irregular es mayor que el del regular.

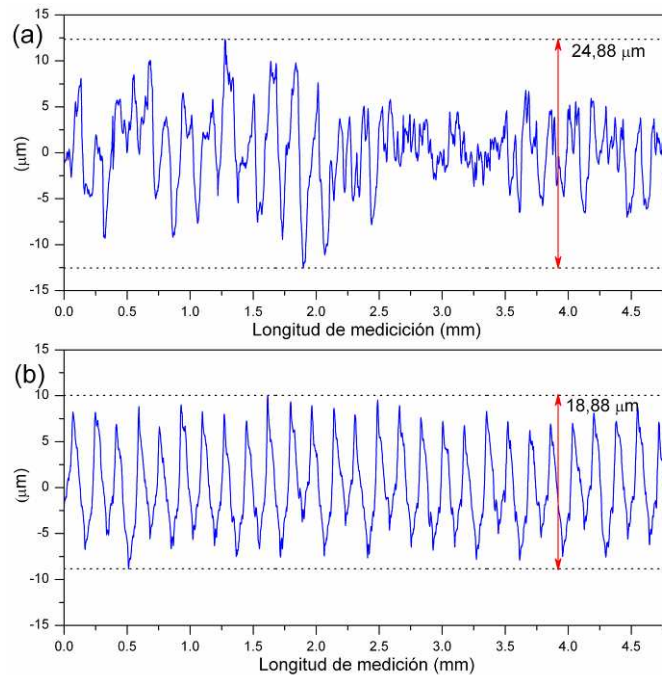


Fig. 5.2. Comparación de los perfiles superficiales de dos anillos con similar valor de R_a .
(a) Perfil irregular $R_a = 2,96 \mu\text{m}$ y (b) Perfil regular $R_a = 2,85 \mu\text{m}$.

Los perfiles superficiales de los anillos antes y después de ensayados se muestran en la Fig. 5.3 y Fig. 5.4. La Fig. 5.3(a) representa un perfil regular típico con valores iniciales de R_a y R_t de $2,85 \mu\text{m}$ y $18,88 \mu\text{m}$, respectivamente. Después del ensayo se observó una reducción de $3,32 \mu\text{m}$ en el valor de R_t (Fig. 5.3(b)). El desgaste de los anillos con perfil regular se localizó en las crestas. Esto fue inferido mediante la comparación de los perfiles de la Fig. 5.3, donde la forma de los valles del perfil antes y después del ensayo revelan el mismo patrón.

Cuando se efectuaron ensayos con anillos de perfil irregular como el de la Fig. 5.4, con similar valor en R_a , pero mayor valor de R_t que el de la Fig. 5.3, pudo observarse una reducción de $7,32 \mu\text{m}$ en el valor de R_t . En este caso, el contacto y el consiguiente desgaste se localizaron en los picos más altos, aunque algo de desgaste también se observó en las zonas con crestas más bajas.

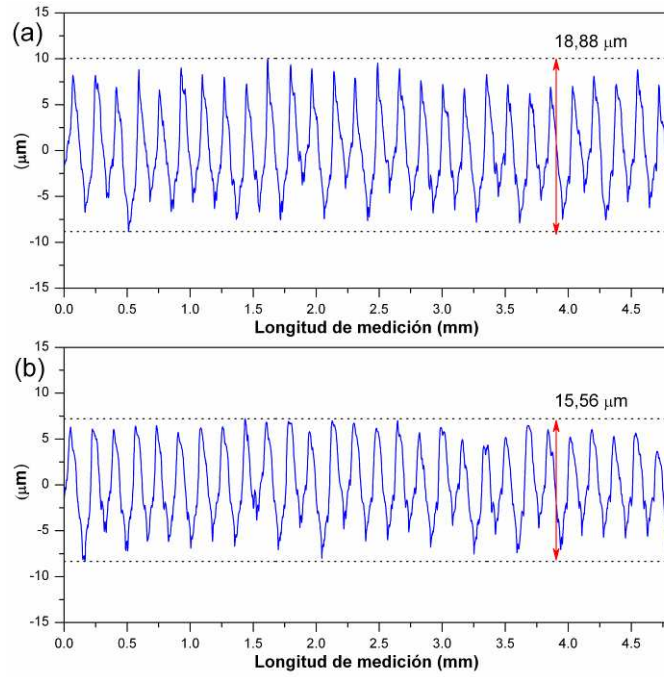


Fig. 5.3. Perfiles superficiales de un anillo con perfil regular y valor inicial en R_a de 2,85 μm :
(a) antes del ensayo; (b) después del ensayo.

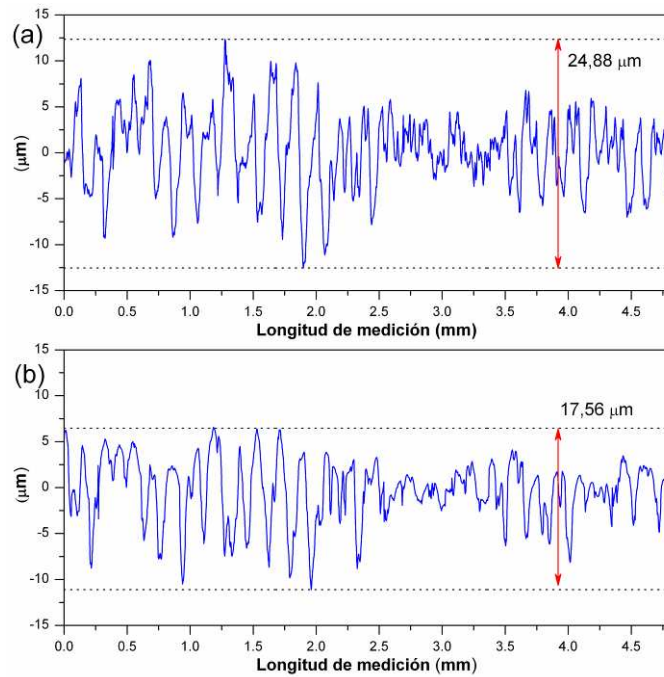


Fig. 5.4. Perfiles superficiales de un anillo con perfil irregular y valor inicial en R_a de 2,96 μm :
(a) antes del ensayo; (b) después del ensayo.

Mecanismos de desgaste observados en probetas anillo

Tal como se ha señalado en el capítulo de desgaste mecánico, está bien establecido que el área de contacto real de cualquier superficie rugosa es sólo una pequeña proporción de la superficie de contacto aparente, cuando está en contacto con una superficie rígida [6].

Durante los ensayos efectuados, así como en el procedimiento de ensamblaje de una conexión petrolera real, las crestas de las superficies son desgastadas, alterando de esta forma las características topográficas de la superficie.

Debido a que la presión de contacto es muy alta en las conexiones tubulares, es de esperarse que exista desgaste superficial y deformación plástica significativa de las asperezas. Por ello, resulta irreal asumir que las asperezas superficiales se deforman elásticamente.

Un indicador del nivel de deformación (elástica o plástica) alcanzado en las crestas superficiales es denominado "índice de plasticidad" y se señala con la letra griega " ψ ". El mismo es un valor adimensional que depende de la topografía superficial y las características mecánicas de los materiales en contacto. Greenwood and Williamson fueron los primeros en definirlo como se muestra en la Ecuación (5.2).

$$\psi = \frac{E^*}{H} \left(\frac{\sigma^*}{R} \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

Donde " $E^* = E/(1 - \nu)$ ", siendo " E " el módulo de Young y " ν " la relación de Poisson, " H " la dureza, " σ^* " la desviación estándar de la distribución de alturas de las crestas y " R " el radio promedio de las asperezas.

Cuando $\psi < 1$, entonces las crestas se deforman elásticamente, mientras que cuando $\psi \geq 1$ indica que aún bajo presiones de contacto muy pequeñas, la mayor parte de las asperezas de la superficie se deforman plásticamente.

Luego, a partir de la aproximación de Greenwood and Williamson, varios autores plantearon diferentes aproximaciones para determinar " ψ " en base a otros parámetros superficiales. B. B. Mikić [7] propuso una definición alternativa del índice de plasticidad basada en el parámetro de pendiente media cuadrática del perfil superficial " σ_m ", la cual se presenta en la Ecuación (5.3):

$$\psi = \frac{E^*}{H} \sigma_m \quad (5.3)$$

Esta definición evita la dificultad de determinar las dos cantidades estadísticas involucradas en otras definiciones de “ ψ ” y que no son independientes.

Aplicando el modelo propuesto por Mikic se pudieron determinar los valores de “ ψ ” para las diferentes superficies iniciales de los anillos del presente estudio. Como era de esperar, los mismos fueron superiores a uno, variando en el rango 5,7 a 8,8, correspondientes a los anillos con perfiles de menor y mayor rugosidad, respectivamente.

Una vez que las protuberancias o crestas superficiales resultaron aplanadas plásticamente, la subsecuente deformación plástica de las asperezas se produjo mediante desgaste por deslizamiento. Por lo tanto, a partir del análisis de la evolución de la topografía superficial (ver Fig. 5.3 y Fig. 5.4), se infiere que el daño en los anillos, fue promovido por la interacción mutua de dos micromecanismos. Por un lado la deformación plástica local de las crestas superficiales (aplastamiento) y por otro el desgaste por el rasurado de esas asperezas. Estas observaciones son coincidentes con lo concluido en el trabajo de Le et al. [5], al observar el rasurado de protuberancias de la superficie debido a deformación plástica y el desgaste de las mismas.

Análisis del desgaste en probetas bloque

La ponderación del desgaste producido por el proceso tribológico en los bloques serán analizados como función de la rugosidad inicial de las probetas anillos en términos de R_a y R_t . Estos resultados en términos de volumen de desgaste en función del R_a inicial del anillo son presentados en la Fig. 5.5. Cada punto corresponde a un ensayo y las barras de error indican la dispersión en las mediciones de rugosidad y desgaste.

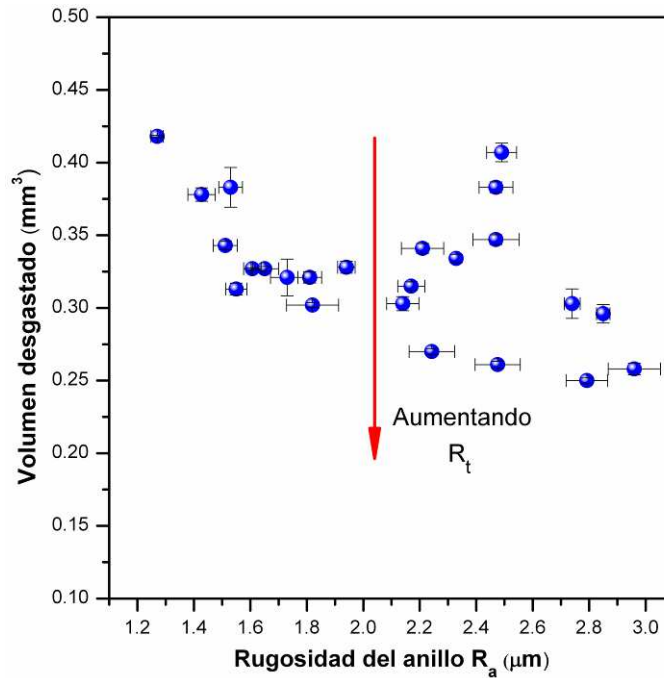


Fig. 5.5. Gráfico del volumen desgastado en función de la rugosidad inicial del anillo en R_a .

A partir del análisis de los resultados es posible observar que al aumentar la rugosidad del anillo en R_a desde $1,3 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$, el desgaste se redujo $\sim 40 \%$. Tal como fue mencionado previamente, la rugosidad de los anillos es importante para el transporte y contención del lubricante en la zona de contacto. En este sentido, la disminución del desgaste producido por el aumento de la rugosidad, puede ser explicada por la mayor capacidad de retención de lubricante de las superficies más rugosas.

La gran dispersión de los resultados de desgaste superando $R_a = 2,0 \mu\text{m}$ se debe a la incidencia del parámetro de rugosidad R_t . En tal sentido, la flecha representada en la Fig. 5.5 indica una tendencia en la reducción del nivel de desgaste con el incremento del valor inicial del parámetro R_t . Es bien sabido que para superficies con valores de R_a similares, cuando el valor de R_t es mayor, se incrementa la distancia entre la cresta más alta y el valle más profundo. De este modo, es posible incrementar la retención de lubricante en la zona de contacto, favoreciendo la separación entre superficies en contacto y evitando el excesivo desgaste.

Asimismo, la influencia del parámetro R_t en el comportamiento al desgaste es representada gráficamente en la Fig. 5.6, donde la relación entre el volumen de desgaste ($WVOL$) y el parámetro R_t es presentada en función del valor inicial del parámetro R_a . Así es posible evidenciar que la relación entre estos parámetros se correlaciona bien con una función del tipo exponencial. Esta condición fue analizada

con un estudio de regresión de los resultados, utilizando el software estadístico “InfoStat”, y obteniendo el modelo exponencial presentado por la Ecuación (5.4). Este análisis indica que la estimación de los parámetros del modelo es altamente significativa y los residuos estudentizados han demostrado que los supuestos del modelo de regresión fueron verificados, y sus errores no observables fueron bien controlados por el modelo exponencial propuesto.

Para visualizar mejor el efecto del parámetro R_t , en la Fig. 5.6 se presenta un gráfico interno mostrando la interacción entre R_a y R_t .

$$\frac{WVol}{R_t} = 0,07^{(-0,62 \cdot R_a)} \tag{5.4}$$

$$WVol = R_t \cdot 0,07^{(-0,62 \cdot R_a)} \tag{5.5}$$

Operando matemáticamente la Ecuación (5.4), es posible obtener la Ecuación (5.5), en la que el volumen desgastado se expresa en términos de los parámetros iniciales de rugosidad R_a y R_t . De este modo, conociendo los valores de R_a y R_t y utilizando la Ecuación (5.5) propuesta, es posible predecir el volumen de desgaste en la probeta bloque.

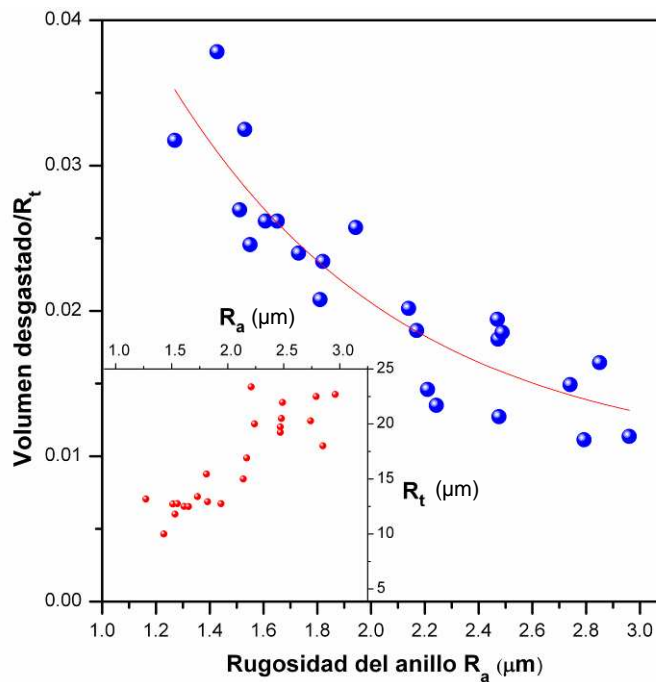


Fig. 5.6. Relación entre el volumen de desgaste y R_t en función del valor inicial de R_a . Gráfico interno: relación entre R_a vs R_t .

En la Fig. 5.7 se muestran dos imágenes de microscopía óptica de las escaras de desgaste correspondientes a ensayos con rugosidad baja (Fig. 5.7(a)) y alta (Fig.

5.7(b)), indicando las mediciones efectuadas del ancho de la escara para cada una. Estas imágenes permiten evidenciar comparativamente el mayor tamaño de la huella del ensayo con menor rugosidad.

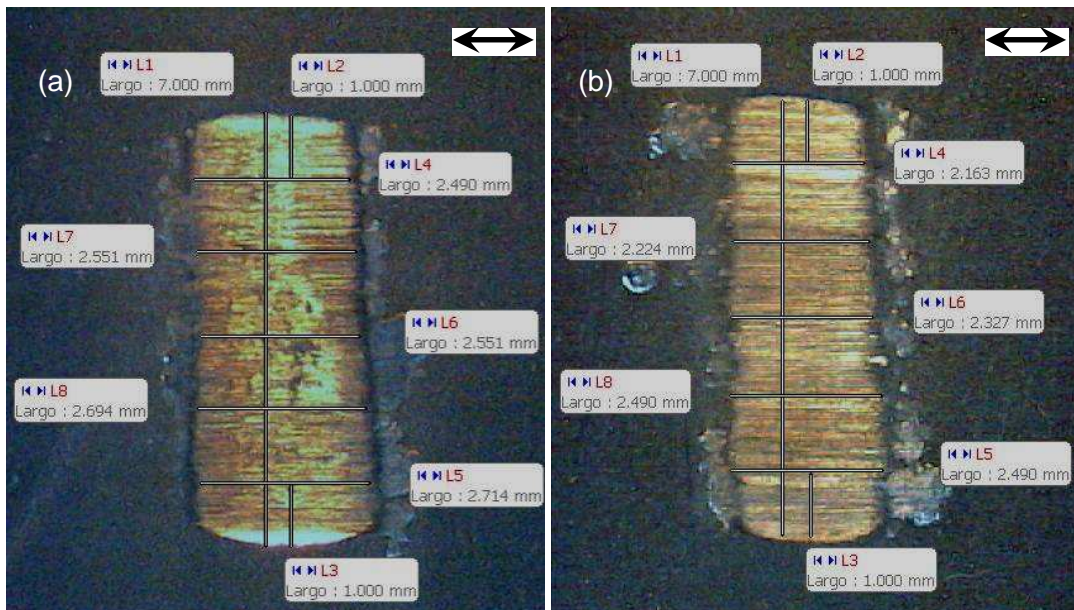


Fig. 5.7. Imágenes de MO de huellas de desgaste: (a) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$; (b) ensayo con $R_a = 2,74 \mu\text{m}$.

También se pudo observar la formación de rebabas en los bordes de la escara. Una imagen SEM y el correspondiente espectro de EDS de la zona de la rebaba, son mostrados en la Fig. 5.8. Se demuestra la presencia de plomo, cobre y zinc, siendo los mismos los aditivos sólidos presentes en la grasa lubricante utilizada. Esto indica que la rebaba se formó a partir de la laminación de los aditivos metálicos de la grasa [8,9].

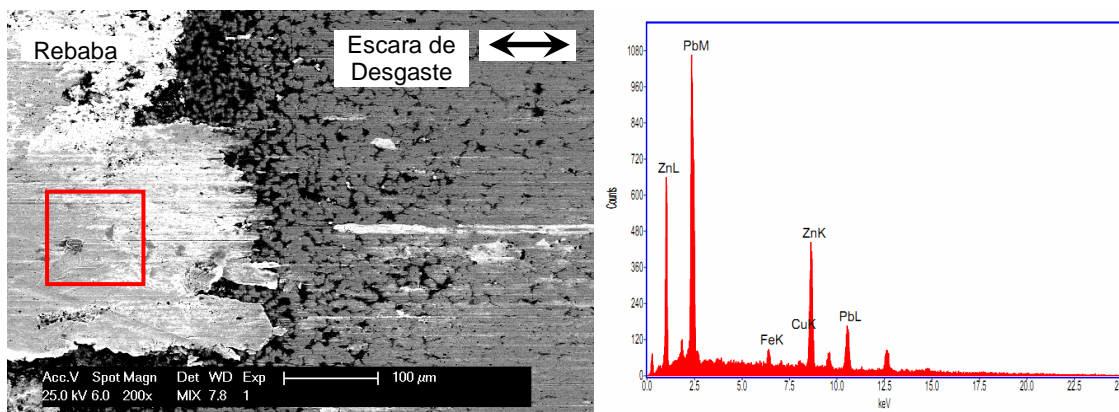


Fig. 5.8. Izquierda: imagen SEM a 200x del borde de la huella de desgaste. Derecha: espectro EDS de la zona resaltada en la imagen SEM.

Caracterización de la zona plásticamente deformada (PDR)

Es bien sabido que durante el contacto deslizante entre superficies de materiales dúctiles es usualmente acompañado de deformación plástica localizada dentro de un pequeño volumen de material cercano a la superficie [10,11].

El análisis metalográfico de la superficie y la subsuperficie afectadas por el desgaste, reveló la presencia de fisuras cercanas y paralelas a la superficie, astillas (en inglés, slivers) en ángulo agudo y una región plásticamente deformada (en inglés, Plastically Deformed Region “PDR”) en la sub-superficie, como puede observarse en las Fig. 5.9 y Fig. 5.10. Asimismo, la Fig. 5.11 muestra indicios de flujo plástico turbulento promovido en la dirección normal a la de deslizamiento. Estas líneas de flujo plástico fueron observadas en las probetas bloque ensayadas con la mayor y la menor rugosidad inicial. Sin embargo, fueron más intensas en las de menor rugosidad (Fig. 5.10(a)) que fueron las que presentaron comparativamente mayor nivel de desgaste.

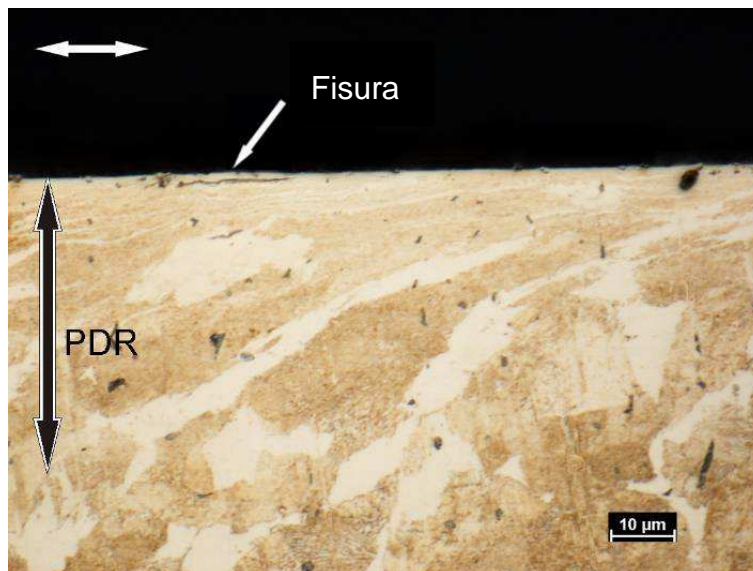


Fig. 5.9. Micrografía de MO a 1000x en vista lateral de un bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ (sección en la dirección de deslizamiento).

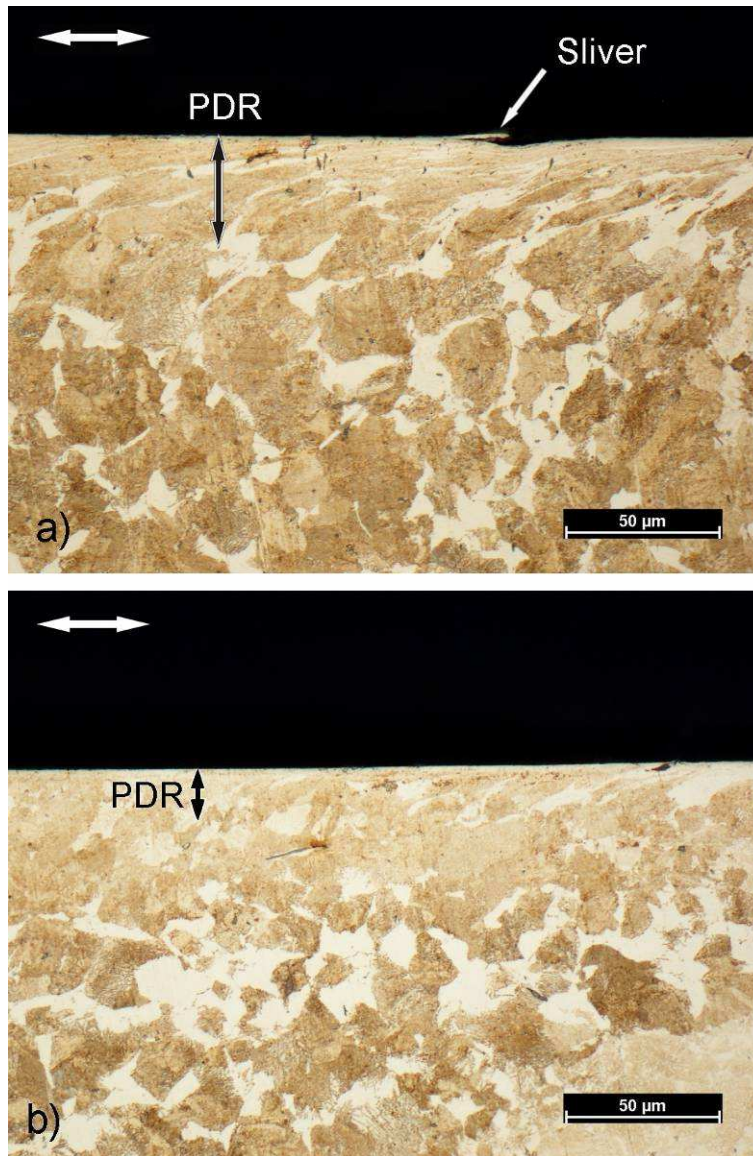


Fig. 5.10. Micrografías de MO en vista lateral a 500x de la huella de desgaste del bloque seccionado en la dirección de deslizamiento. (a) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$.

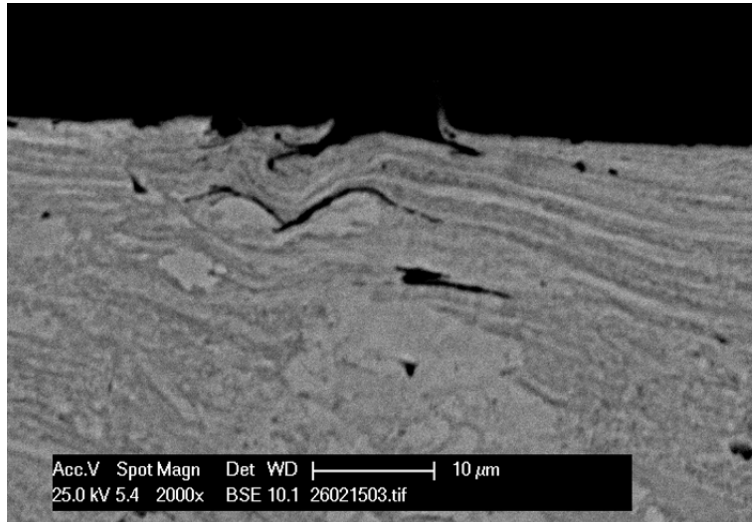


Fig. 5.11. Micrografía de SEM en vista lateral a 2000x de la escara de desgaste de una probeta tipo bloque ensayada con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$. (sección normal a la dirección de deslizamiento).

Por otra parte, los estudios metalográficos también revelaron la presencia de aditivos en grietas superficiales. En la Fig. 5.12 son mostrados una imagen SEM y un espectro EDS de la zona de una grieta generada en el bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ y seccionado en la dirección perpendicular al deslizamiento. El espectro de EDS indica la presencia de plomo y zinc dentro de la grieta, por lo que se infiere que parte de los aditivos sólidos de la grasa se alojaron y quedaron atrapados. Esto permite inferir la presencia de grasa en la zona del contacto, aún luego de activados los mecanismos de desgaste, y de que gran parte del lubricante fue eyectado de la zona de contacto. Esto es consistente con lo señalado anteriormente en relación a la localización de la grasa en los intersticios de las superficies en contacto.

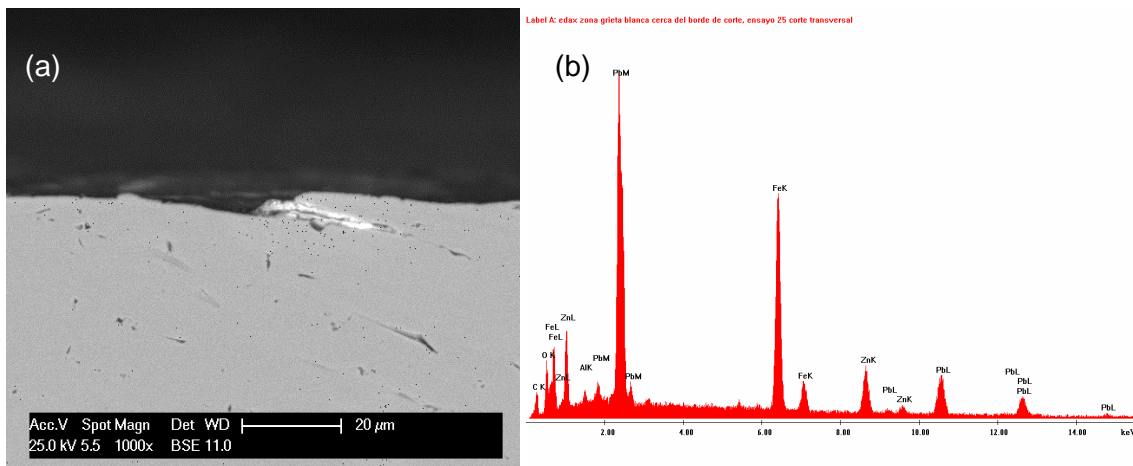


Fig. 5.12. (a) Imagen SEM a 1000x del bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ y seccionado en la dirección perpendicular al deslizamiento (sin ataque químico). (b) Espectro EDS del material alojado en la grieta (zona marcada en imagen SEM).

La profundidad hacia la cual se extiende la PDR por debajo de la superficie de desgaste, puede ser estimada según diferentes enfoques. Una de ellas es por la identificación de las líneas de flujo, por lo que la profundidad respecto de la superficie se determina a partir del punto en el que las líneas comienzan a desviarse con respecto a la dirección normal a la superficie desgastada. Esta metodología fue utilizada para demarcar la zona de la PDR en las imágenes de MO correspondientes a las Fig. 5.9 y Fig. 5.10. La variación de la deformación plástica en la PDR puede establecerse a partir del análisis de la curvatura de las líneas de flujo tal como fue descrito por Alpas et al. [12].

El análisis de las líneas de flujo en las imágenes de las Fig. 5.9 y Fig. 5.10, sugiere un importante gradiente de deformación por cizallamiento en la subsuperficie de la región desgastada. El alto nivel de deformaciones es posible gracias a la gran presión hidrostática existente en la subsuperficie de la región de contacto. Esta elevada presión hidrostática incrementa la ductilidad del material, retardando la iniciación y la velocidad de crecimiento del daño [13].

Por otra parte, la extensiva deformación plástica posee el efecto contrario de favorecer el daño. Según Venkataraman y Sundararajan [14] la nucleación de cavidades es influenciada por el incremento de la deformación por cizallamiento. Es decir, la alta deformación plástica promueve el movimiento de dislocaciones y su agrupamiento, causando la formación de cavidades y finalmente la falla. Por ello, para que se produzca la nucleación de cavidades en el área por debajo de la superficie de contacto, en donde la presión hidrostática es elevada, se requieren elevadas tensiones locales producidas por grandes deformaciones plásticas. De esta forma, es posible explicar desde otra perspectiva el elevado desgaste correspondiente a los ensayos con baja rugosidad, en los cuales se produjo alta deformación plástica debido a la escasa lubricación producida por la insuficiente capacidad de retención de lubricante de la superficie.

Asimismo, la variación de las propiedades mecánicas de la PDR fue analizada mediante perfiles de dureza, obtenidos a partir de las superficies seccionadas de los bloques desgastados. Se destaca que el perfil de dureza en función de la profundidad es muy útil en la estimación de la variación de la tensión de fluencia con la profundidad, ya que se relacionan por una constante. De este modo, es posible determinar el campo de tensiones desarrolladas en la PDR durante el proceso de desgaste.

Los perfiles de dureza Vickers fueron realizados utilizando 0,245 N de carga. La imagen de microscopía óptica de la Fig. 5.13 muestra las improntas de un perfil, obtenido a partir del corte en la dirección de deslizamiento de un bloque ensayado con rugosidad $R_a = 1,27 \mu\text{m}$.

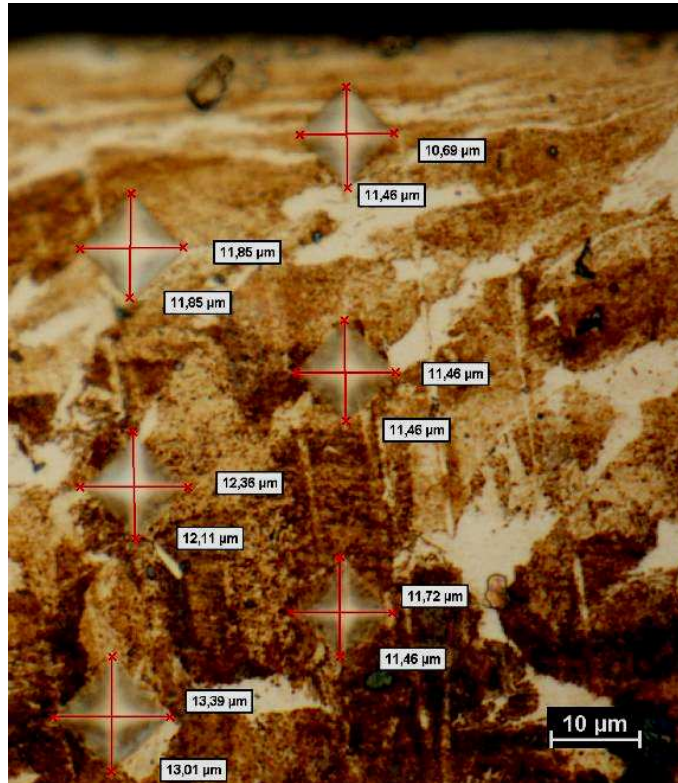


Fig. 5.13. Micrografía de MO a 1000x de un perfil de dureza obtenido de un bloque ensayado con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$ (sección en dirección de deslizamiento).

Las mediciones de dureza Vickers para los ensayos con rugosidades extremas son presentadas en la Fig. 5.14. El perfil de dureza de la Fig. 5.14(a) es el correspondiente al ensayo con mayor rugosidad ($R_a = 2,96 \mu\text{m}$) e indica que la deformación plástica de la PDR no fue suficientemente intensa como para producir el incremento de la dureza, siendo la dureza de la capa subsuperficial del mismo orden que la del material as-received.

En cambio, el perfil de dureza correspondiente al ensayo con menor rugosidad ($R_a = 1,27 \mu\text{m}$), indica un incremento gradual en la dureza en la PDR, desde el material as-received hacia la superficie (ver Fig. 5.14(b)). Esto muestra que la deformación en la PDR produjo el endurecimiento del material por deformación plástica. Se puede observar en este caso, que la dureza alcanzó $\sim 650 \text{ HV}$ a unos $8 \mu\text{m}$ de distancia de la superficie y luego disminuye progresivamente hasta el valor del material as-received a

~30 μm de profundidad. Además, permite confirmar lo mencionado anteriormente al comparar las Fig. 5.10 (a) y (b) y detectar líneas de flujo plástico más acentuadas en los bloques ensayados con menor rugosidad.

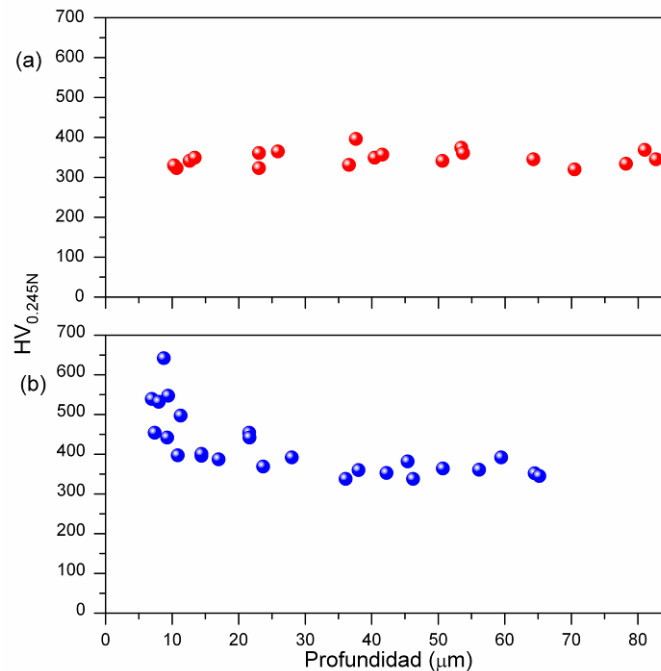


Fig. 5.14. Perfiles de microdureza Vickers correspondientes a la PDR en función de la profundidad desde la superficie: (a) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$.

Luego, a partir de los perfiles de microdureza y utilizando el modelo propuesto por Nobre et al. [15] se determinaron los campos de tensiones locales. En la Fig. 5.15 se presentan los resultados de los campos de tensiones determinados para los ensayos con mayor y menor rugosidad. De esta figura es posible observar que el bloque desgastado con baja rugosidad alcanzó una tensión máxima de alrededor de 3300 MPa a unos 8 μm de profundidad desde la superficie y luego disminuye progresivamente hasta el valor del material as received. Además, se infiere que las tensiones superficiales alcanzaron un valor aproximadamente tres veces superior al del material base. Un incremento del mismo orden de magnitud fue también observado por Alpas et al. [12] y Venkataraman y Sundararajan [14]. Estas importantes tensiones, que superan la resistencia del material en un ensayo de tracción estática en condiciones estándar, son promovidas, tal como se mencionó anteriormente, gracias a la elevada presión hidrostática presente en la subsuperficie, permitiendo el desarrollo de grandes deformaciones antes de producirse la falla, y admitiendo también que el material se endurezca por deformación plástica.

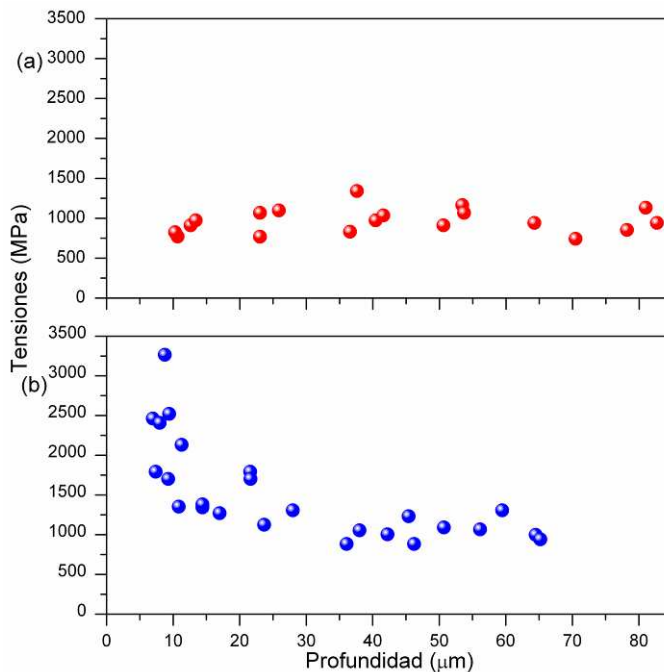


Fig. 5.15. Variación del campo local de tensiones causado por el endurecimiento por deformación en función de la profundidad desde la superficie para los ensayos con rugosidades extremas: (a) ensayo con $R_a = 2,96 \mu\text{m}$. (b) ensayo con $R_a = 1,27 \mu\text{m}$.

Mecanismos de desgaste observados en bloques

En la Fig. 5.16 se presenta un grupo de imágenes correspondientes a las huellas de desgaste de cuatro ensayos, obtenidas mediante un microscopio confocal de escaneo láser (en inglés, Laser Scanning Confocal Microscopy "LSCM"). Las Fig. 5.16 (a) y (d) pertenecen a los ensayos con las rugosidades iniciales más baja y más alta respectivamente. En cuanto a las Fig. 5.16 (b) y (c), muestran una transición en la severidad del daño, principalmente en los bordes de la huella de desgaste. Esta transición se produjo cuando el valor de rugosidad inicial en R_a del anillo superó $2,2 \mu\text{m}$.

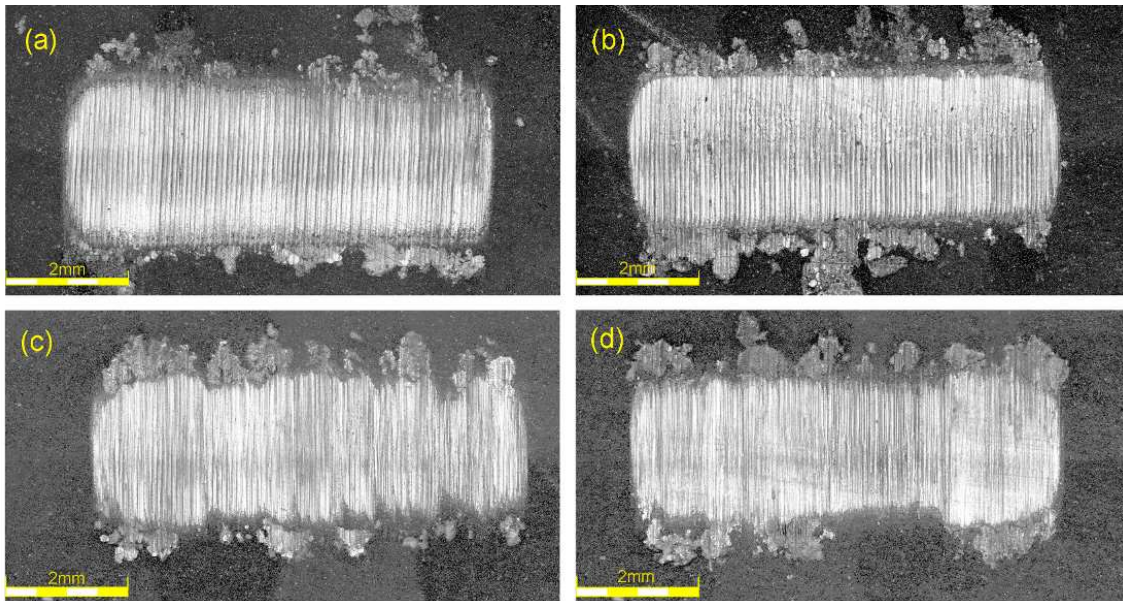


Fig. 5.16. Imágenes de microscopía láser comparando las marcas de desgaste de cuatro ensayos característicos: (a) $R_a = 1,427 \mu\text{m}$; (b) $R_a = 2,14 \mu\text{m}$; (c) $R_a = 2,243 \mu\text{m}$; (d) $R_a = 2,792 \mu\text{m}$.

La presencia de grietas cercanas y paralelas a la superficie, de astillas en ángulo agudo y de la región plásticamente deformada en la sub-superficie, observadas a partir del análisis metalográfico realizado en las Fig. 5.9, Fig. 5.10 y Fig. 5.11, indican que el comportamiento al desgaste fue dominado por el flujo plástico acumulado (ratchetting de bajo ciclo), bajo condiciones de abrasión por microsurcado (en inglés, microploughing) y también por el desgaste por fatiga de bajo ciclo producido por la iniciación y propagación de grietas (delaminación). Estos mecanismos operan simultáneamente produciendo que el daño total sea la suma de las contribuciones de ambos.

En tal sentido, la deformación plástica desarrollada durante el proceso de deslizamiento, fue el resultado del ratchetting de bajo ciclo producido bajo condiciones de microsurcado. Las grandes deformaciones permanentes fueron adquiridas a través de la acumulación de pequeños incrementos que ocurren con cada ciclo de carga repetida debido a muchas partículas abrasivas. Zum Gahr [16] y K. L. Johnson [17] postularon que se puede formar una proa por delante de las partículas de abrasión y que el material es desplazado continuamente hacia los lados para formar astillas adyacentes al surco producido. Estas pueden observarse en las Fig. 5.10(a) y Fig. 5.11. Así, el ratchetting de bajo ciclo por microsurcado, promueve el desgaste por extrusión en rodajas finas, por lo cual la fractura no controla la velocidad de desgaste [17-19].

Además, durante el deslizamiento, el material de la subsuperficie que no es extruido, sigue acumulando deformación plástica y puede romperse por fatiga de bajo ciclo (desgaste por delaminación). La Fig. 5.9 muestra, después de unos pocos ciclos de ensayo, grietas subsuperficiales que confirman la presencia de desgaste por delaminación. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Jahanmir y Suh [20] quienes estudiaron la mecánica de la nucleación de cavidades subsuperficiales en el desgaste por delaminación y concluyeron que pueden ser nucleados después de 1 a 10 pasadas de asperezas y que el número de pasadas requerido para la nucleación disminuye con el aumento del COF.

Por otro lado, las líneas de flujo plástico de la PDR orientadas en la dirección de deslizamiento durante el ciclo de carga (ver Fig. 5.9 y Fig. 5.10), indican la presencia a nivel subsuperficial de acumulación neta de material en un sentido, a pesar de que el ciclo de carga es totalmente invertido en la descarga. Esto se debe a que este flujo plástico es principalmente producido durante el primer ciclo de carga, dado que durante esa etapa se desarrolla el mayor nivel de tensiones de contacto generadas por la geometría de contacto inicial del tipo no-conforme y, además, debido a que durante este primer ciclo es en donde se produce la mayor parte del rasurado de asperezas, proceso que ocurre junto con una gran deformación plástica. Este tipo de comportamiento bajo deslizamiento bidireccional recíprocante también ha sido observado por otros investigadores [21]. Además, es consistente con lo concluido por Kapoor [18] y Benham y Ford [22], quienes determinaron empíricamente que a pesar de invertir totalmente la dirección del ciclo de carga, algunos especímenes se deformaron por ratchetting (es decir, acumulación de deformación plástica).

En resumen, en esta subsección fue determinado el índice de plasticidad correspondiente a todos los ensayos, el cual indica que las crestas superficiales (mayoritariamente del anillo) se deformaron plásticamente, posteriormente, estas crestas fueron rasuradas gracias a la elevada presión de contacto y el deslizamiento producto del ensayo.

Además, cabe destacar que la PDR de los bloques (ver Fig. 5.9 y Fig. 5.10), fueron provocadas por el mecanismo de ratchetting de bajo ciclo. Tal como fue mencionado previamente, la extensa PDR provocada por el elevado nivel de ratchetting y observada en los bloques ensayados con baja rugosidad, fue producida por la escasa capacidad de retención de lubricante de las superficies más lisas. El grado de retención de lubricante de una superficie está relacionado con la topografía superficial, por lo que fue analizada la influencia de la rugosidad superficial mediante los parámetros de rugosidad R_a y R_t , demostrando el mayor nivel de desgaste de los

ensayos con baja rugosidad (ver Fig. 5.5 y Fig. 5.6). Este elevado desgaste fue causado por alta deformación plástica que promovió el movimiento de dislocaciones y su agrupamiento, causando la formación de cavidades subsuperficiales, las cuales crecieron hasta producir la delaminación.

En este sentido, la gran deformación plástica fue posible gracias a la elevada presión hidrostática subsuperficial presente, la cual incrementó la ductilidad del material y permitió que el mismo aumente su resistencia (superando la resistencia del material en un ensayo de tracción estática) por endurecimiento por deformación. Aunque se observó PDR, tanto en los ensayos con baja rugosidad como en los de alta rugosidad, la deformación producida por anillos con alta rugosidad no fue suficiente como para provocar un incremento en las propiedades mecánicas de la subsuperficie (ver Fig. 5.14 y Fig. 5.15).

5.2.4 Comportamiento a la Fricción

Los valores de los coeficientes de fricción de los ensayos bloque-sobre-anillo en general mostraron patrones similares. En la Fig. 5.17 se presenta un conjunto típico de resultados para un ciclo de carga de un ensayo bloque sobre anillo. Como puede verse en este gráfico, tanto la carga normal, la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción están representados gráficamente en función del tiempo. Se observó que los valores obtenidos del coeficiente de fricción están en concordancia con los publicados por Stewart et al. [23] y Le et al. [5], utilizando un ensayo de fricción del tipo cilindros cruzados, para el rango de presiones de contacto evaluadas en esta tesis.

Además, se observó una marcada disminución en el valor del COF con la finalización de los giros completos del anillo a los 5,2 s y 10,4 s (ver Fig. 5.17). Esta condición está en buen acuerdo con el proceso de asentamiento (en inglés, running-in), donde la fricción disminuye cuando se bruñen las asperezas superficiales.

Dado que la rugosidad superficial cambia rápidamente, especialmente al comienzo del ensayo, se evaluó la influencia de la rugosidad superficial en la fricción comparando el COF promedio de los dos primeros segundos del ensayo en función de la rugosidad inicial del anillo (Fig. 5.18). A partir de este análisis se observó un aumento del COF con la disminución de la rugosidad.

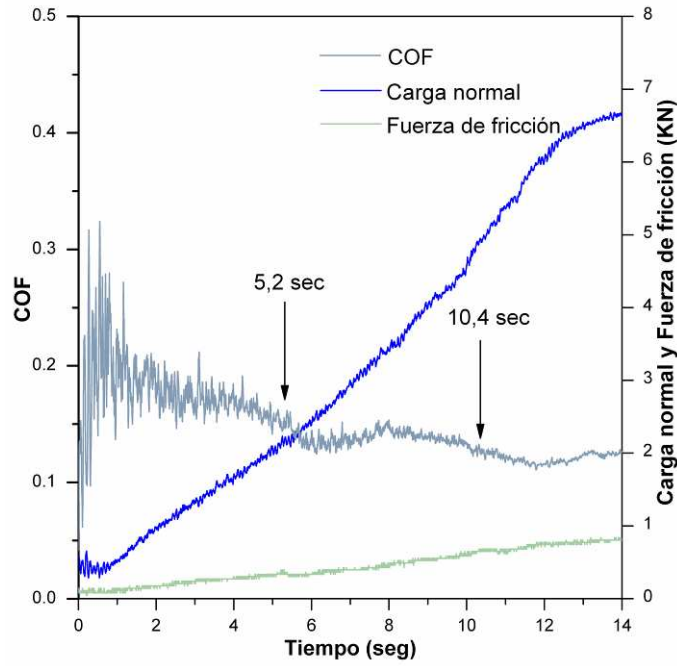


Fig. 5.17. Gráfico del comportamiento de la carga normal, la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción con el tiempo durante un ciclo de carga.

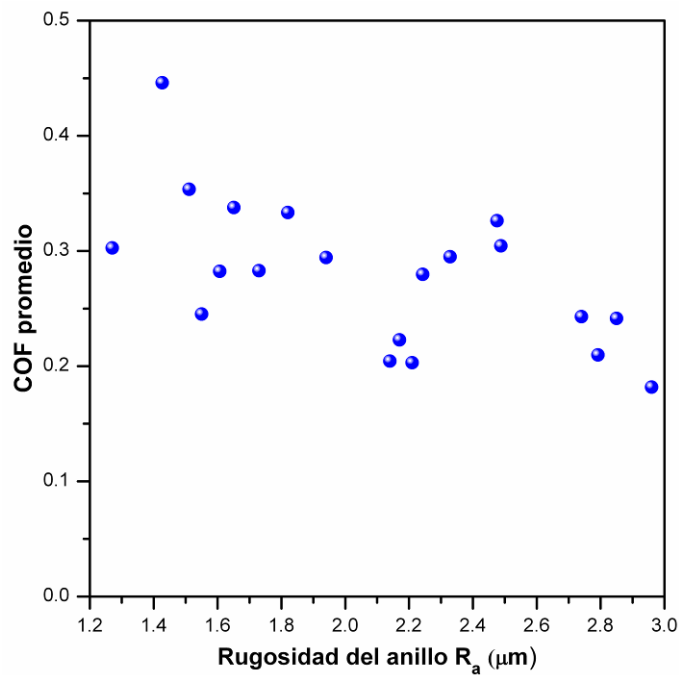


Fig. 5.18. COF promedio de los primeros 2 segundos de ensayo en función de la rugosidad inicial.

Como se mencionó anteriormente, el mayor nivel de fricción existente en los ensayos con menor rugosidad produjo mayor grado de deformación plástica, y por

consiguiente el incremento de la severidad de los mecanismos de desgaste. Estos resultados sugieren que el aumento del COF es promovido por el crecimiento del área real de contacto, como consecuencia de la disminución de la rugosidad. Es decir, con superficies lisas, la fricción tiende a ser alta, debido al aumento del área real de contacto [24]. Por otra parte, la mayor fricción también está influenciada por la incapacidad de retención de lubricante de las superficies menos rugosas, provocando el contacto metal-metal e incrementando el coeficiente de fricción, y consecuentemente también el desgaste.

La evolución en el tiempo del comportamiento a la fricción en el primer ciclo de carga de los ensayos con mayor y menor rugosidad se ilustra en la Fig. 5.19. La comparación de estas curvas permite identificar una reducción en el valor del COF de aproximadamente 40 % al aumentar la rugosidad superficial en R_a de $1,43 \mu\text{m}$ a $2,96 \mu\text{m}$.

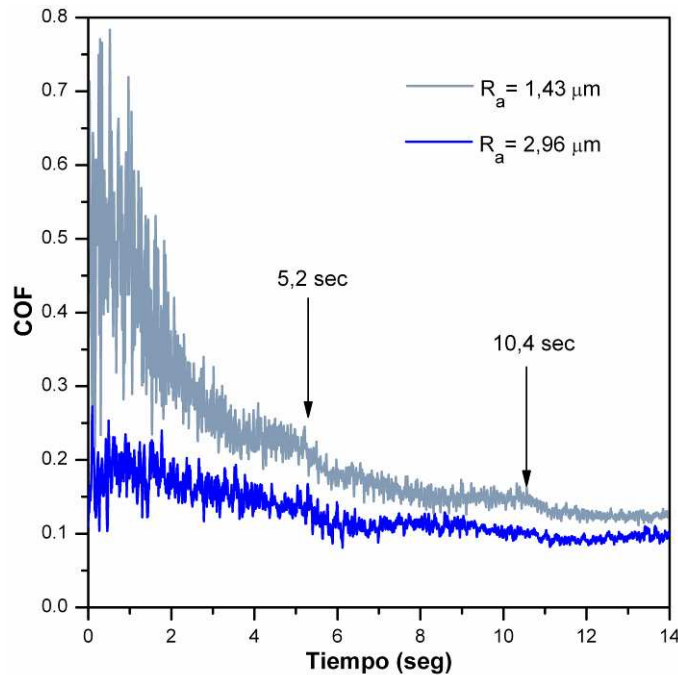


Fig. 5.19. Variación del COF con el tiempo en el ciclo de carga inicial para los ensayos con la mayor y menor rugosidad dentro del rango estudiado.

Otros autores [2,25] observaron una tendencia similar y señalaron que en condiciones no lubricadas, el mecanismo de desgaste predominante es abrasión y el COF se reduce al incrementar la rugosidad.

Por otra parte, los resultados de fricción obtenidos en el presente estudio difieren de los encontrados por Carper et al. [3] mediante el ensayo rotativo de pin-on-box

utilizando como lubricante la grasa API modificada. Ellos observaron pequeñas diferencias en el valor del COF al cambiar el valor de rugosidad en R_a de $0,37 \mu\text{m}$ a $1,5 \mu\text{m}$ y utilizando pines de contacto cónico; bajo estas condiciones mostraron que el coeficiente de fricción de los ensayos con menor rugosidad resultó $\sim 15 \%$ inferior a los ensayos con especímenes más rugosos. Además, Carper et al. [4] con el mismo tipo de ensayo informó un incremento en el valor del COF de $\sim 30 \%$ mediante el uso de pines de contacto toroidal, cuando la rugosidad R_a cambio de $0,5 \mu\text{m}$ a $1,5 \mu\text{m}$. Las discrepancias entre el trabajo de Carper et al. con los resultados presentados en esta tesis, podrían explicarse por las diferencias en el diseño geométrico entre ensayos y la posible incidencia de la lubricación hidrodinámica en los ensayos de Carper y colaboradores.

También, se observó una diferencia en el comportamiento del COF entre los ciclos de carga y descarga, donde el COF fue constante y ligeramente inferior en los ciclos de descarga (ver Fig. 5.20). Esta diferencia en el COF contribuye a la explicación de la direccionalidad del flujo plástico, orientado en la dirección de deslizamiento durante el ciclo de carga y mostrado en las Fig. 5.9 y Fig. 5.10. Este comportamiento está en concordancia con Johnson [17] y Kapoor [18], quienes concluyeron que la mayor fricción aumenta la deformación subsuperficial y las deformaciones plásticas por ciclo, produciendo una mayor velocidad de desgaste.

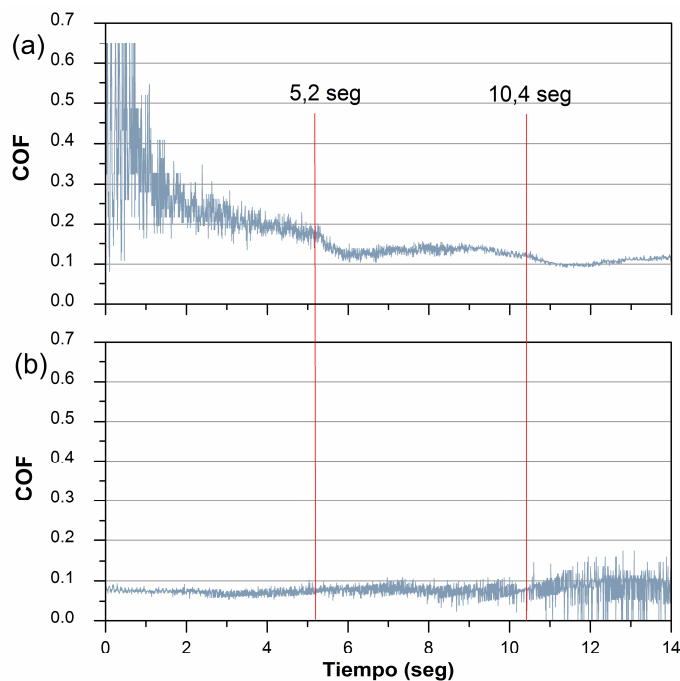


Fig. 5.20 Comparación del COF entre los ciclos de carga y descarga de una prueba efectuada con rugosidad inicial del anillo en R_a de $1,82 \mu\text{m}$: (a) ciclo de carga; (b) ciclo de descarga.

En resumen, el mayor nivel de fricción observado en los ensayos con anillos de baja rugosidad, es causado por dos factores. Por un lado la insuficiente capacidad de retención de lubricante y aditivos por parte de superficie y por otra parte la elevada presión hidrostática subsuperficial, promovida por las tensiones de contacto, que provocaron un mayor grado de deformación plástica en la zona afectada por el desgaste en el bloque. Esto resultó en un incremento de formación de cavidades y acumulación de daño subsuperficial, lo cual finalmente produjo mayor desgaste por delaminación y fatiga de bajo ciclo.

5.3 CONCLUSIONES

A partir de los estudios efectuados evaluando la rugosidad superficial en el comportamiento al desgaste y fricción, a baja velocidad de deslizamiento y alta carga de contacto, realizados mediante el tribosistema acero contra acero lubricado, es posible concluir:

- ✓ Dentro del rango de rugosidades estudiadas (R_a : 1,3 - 3 μm), se redujo ~40 % el desgaste, al aumentar la rugosidad del anillo. En tal sentido, existe una correlación exponencial entre los valores del parámetro de rugosidad R_a y el parámetro R_t con el volumen desgastado.
- ✓ Se recomienda utilizar una alta rugosidad en R_a para reducir el desgaste y la fricción. Asimismo para superficies que poseen valores de rugosidad en R_a similares, el desgaste se reduce cuando se incrementa el valor de rugosidad según el parámetro R_t .
- ✓ El desgaste total en el bloque es el resultado de dos mecanismos de desgaste actuando en simultáneo: flujo plástico acumulado (ratchetting de bajo ciclo) bajo condiciones de abrasión por microsurcado y fatiga de bajo ciclo, producida por la iniciación y propagación de grietas (delaminación). La deformación plástica subsuperficial en los bloques fue mayor cuando la rugosidad superficial del anillo fue baja.

5.4 REFERENCIAS

1. Gwidon W. Stachowiak, & Andrew W. Batchelor (2014). *Engineering Tribology*. Fourth Edition. Elsevier Inc. Waltham, MA 02451, United States. ISBN: 978-0-12-397047-3.
2. Sedlaček, M., Podgornik, B., & Vižintin, J. (2009). Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear. *Wear*, 266, 3, pp. 482-487.
3. Carper, H. J., Ertas, A., Issa, J., & Cuvalci, O. (1992). Effect of some material, manufacturing, and operating variables on the friction coefficient in OCTG connections. *Journal of Tribology*, 114, 4, pp. 698-705.
4. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1994). Effect of contact geometry and other tribological variables on the friction coefficient in threaded connections. *Proceedings of the Energy-Sources Technology Conference*, New Orleans, LA, United States, January 1994, American Society of Mechanical Engineers, New York, United States.
5. Le, H. R., Stewart, F., & Williams, J. A. (2015). A Simplified Model of Surface Burnishing and Friction in Repeated Make-Up Process of Premium Tubular Connections. *Tribology Letters*, 59(2), 1-11.
6. Persson, B. N. J. (2001). Elastoplastic contact between randomly rough surfaces. *Physical Review Letters*, 87(11), 116101.
7. Mikić, B. B. (1974). Thermal contact conductance; theoretical considerations. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 17(2), 205-214.
8. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1995). Rating thread compounds for galling resistance. *Journal of Tribology*, 117, pp. 639-645.
9. Ertas, A., Cuvalci, O., & Carper Jr, H. J. (1999). Determination of friction characteristics of J-55 OCTG connections lubricated with environmentally safe thread compound. *Tribology Transactions*, 42, 4, pp. 881-887.
10. Hirst, W., & Lancaster, J. K. (1960, December). The influence of speed on metallic wear. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 259, No. 1297, pp. 228-241). The Royal Society.
11. Dautzenberg, J. H., & Zaat, J. H. (1973). Quantitative determination of deformation by sliding wear. *Wear*, 23(1), 9-19.
12. Alpas, A. T., Hu, H., & Zhang, J. (1993). Plastic deformation and damage accumulation below the worn surfaces. *Wear*, 162, 188-195.

13. Bridgman, P. W. (1952). *Studies in large plastic flow and fracture* (Vol. 177). New York: McGraw-Hill.
14. Venkataraman, B., & Sundararajan, G. (1996). The sliding wear behaviour of A I-SiC particulate composites-II. The characterization of subsurface deformation and correlation with wear behaviour. *Acta Materialia*, 44(2), 461-473.
15. Nobre, J. P., Dias, A. M., & Kornmeier, M. (2004). An empirical methodology to estimate a local yield stress in work-hardened surface layers. *Experimental mechanics*, 44(1), 76-84.
16. Zum Gahr, K. H. (1987). *Microstructure and wear of materials*. (Vol. 10), Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, USA, ISBN 0-444-42754-6 (Vol. 10).
17. Johnson, K. L. (1995). Contact mechanics and the wear of metals. *Wear*, 190, 2, pp. 162-170.
18. Kapoor, A. (1994). A re-valuation of the life to rupture of ductile metals by cyclic plastic strain. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 17, 2, pp. 201-219.
19. Kapoor, A. (1997). Wear by plastic ratchetting. *Wear*, 212, 1, pp. 119-130.
20. Jahanmir, S., & Suh, N. P. (1977). Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear. *Wear*, 44, 1, pp. 17-38.
21. Long, M., & Rack, H. J. (2005). Subsurface deformation and microcrack formation in Ti-35Nb-8Zr-5Ta-O (x) during reciprocating sliding wear. *Materials Science and Engineering C*, 25, 3, pp. 382-388.
22. Benham, P. P., & Ford, H. (1961). Low endurance fatigue of a mild steel and an aluminium alloy. *Journal of Mechanical Engineering Science*, 3, 2, pp. 119-132.
23. Stewart, F., Le, H. R., Williams, J. A., Leech, A., Bezensek, B., & Roberts, A. (2012). Characterisation of friction and lubrication regimes in premium tubular connections. *Tribology International*, 53, pp. 159-166.
24. Rabinowicz, E. (1995). *Friction and wear of materials*. 2 nd Edition, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, United States, ISBN 0-471-83084-4.
25. Khun, N. W., Frankel, G. S., & Sumption, M. (2014). Effects of Normal Load, Sliding Speed, and Surface Roughness on Tribological Properties of Niobium under Dry and Wet Conditions. *Tribology Transactions*, 57, 5, pp. 944-954.

Capítulo 6: CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE GRASAS DE APLICACIÓN PETROLERA

6.1 INTRODUCCIÓN

En los campos petroleros se utilizan diferentes compuestos para roscas o grasas. En inglés, se las denomina “*thread compound*” o también “*dopes*”. Los lubricantes más comunes se fabrican de acuerdo a la práctica recomendada API RP 5A3 / ISO 13678:2000, y contienen metales pesados tales como plomo, zinc y cobre en su composición. Debido a los peligros ambientales, su utilización en algunas regiones del mundo no es aceptada. Durante años, la grasa de mayor éxito ha sido la comúnmente denominada grasa “API Modificada”, que contiene 64 % en peso de sólidos, el cual a su vez está compuesto por 47,5 % de plomo, 19,3 % de zinc y el resto corresponde a grafito y cobre. Estos aditivos sólidos se añaden para otorgarle a la grasa una buena capacidad de sellabilidad y para controlar el coeficiente de fricción [1].

Debido a la preocupación por el cuidado medioambiental, cada vez se hace más importante encontrar un reemplazo de la grasa API Modificada por otros lubricantes que contengan grafito, politetrafluoruro de etileno (PTFE o teflón) y otros sólidos no metálicos [2-7]. Los tres parámetros más importantes para evaluar el rendimiento de una grasa son: el coeficiente de fricción (COF), la resistencia al desgaste y la capacidad de sellado. El control del torque a través del COF es importante durante la fase de montaje (en inglés, *make-up*) en tuberías de conducción y revestimiento en los campos petroleros.

Predecir el COF y el desgaste para una grasa a la que se le cambian sus aditivos es complejo y de difícil cuantificación. Hasta el presente el rendimiento de un lubricante para roscas generalmente se determina mediante ensayos a escala real que requieren altos costos para su ejecución.

Cabe destacar que debido a la complejidad de las operaciones de ensamble y desensamble, no es simple reproducir las mismas condiciones a pequeña escala. En este sentido, durante muchos años algunos grupos de investigación, tanto de empresas como de universidades, han buscado geometrías de ensayo que permitan diferenciar entre diferentes materiales y componentes para conexiones OCTG en condiciones de laboratorio. En el boletín “API PRAC Project 88, 89, 91” [8] fueron evaluados varios ensayos con diferentes configuraciones geométricas y se sugiere una configuración tipo Pin on Vee-Block modificada para ensayos de galling. Aunque

los resultados obtenidos con este ensayo fueron aceptables, tiene como desventaja, que debido a la geometría de las probetas de ensayo, un lubricante que contiene sólidos o partículas grandes no pudo ser evaluado eficazmente.

Por otra parte, varios investigadores estudiaron el comportamiento de grasas con y sin aditivos de metales pesados utilizando una configuración de ensayo "pin-on-box" (POB). Sin embargo, la evaluación de lubricantes no fue concluyente en cuanto a la influencia de los aditivos libres de plomo, sobre el comportamiento tribológico de los componentes OCTG.

En este sentido, Ertas et al [4] investigaron sobre el comportamiento de grasas utilizando acero J-55 y concluyeron que, aunque los lubricantes libres de plomo tienen valores de COF generalmente más bajos que la grasa API modificada, estas grasas no pudieron demostrar resistencia al galling y capacidad de sellado.

Por otro lado, Cuvalci et al. [5] estudiaron con POB el comportamiento a la fricción de tubos de acero P110 y aun cambiando el tipo de lubricante reportaron valores similares de COF. Ellos observaron que los valores de COF oscilaban entre 0,06 y 0,08 cuando se modificó la carga normal aplicada de 50 a 600 kN.

También cabe destacar una investigación de Carper et al. [3], quienes demostraron que el ensayo POB posee un óptimo desempeño como dispositivo de cribado, ya que sus resultados parecían estar en conformidad con la tendencia general que se había esperado. No obstante, tanto los ensayos a escala real, como los POB, involucran altos costos operacionales, debido a que requieren el mecanizado con alta precisión de muestras de geometría complicada. Por otra parte, este tipo de pruebas requieren personal altamente calificado, debido a la dificultad de operar y controlar los dispositivos. Aunque las pruebas pin-on-box reducen los costos respecto de los ensayos a escala real, aún siguen siendo costosas.

El objetivo de este capítulo es establecer el comportamiento tribológico de diferentes compuestos para roscas utilizados en las tuberías de conducción y revestimiento de la industria del gas y el petróleo. Principalmente, se pretende establecer la influencia de los aditivos en estos lubricantes, utilizando el triboensayo bloque-sobre-anillo lubricado. Para ello, las diferentes grasas fueron evaluadas bajo condiciones de contacto con alta presión y baja velocidad. Los parámetros de prueba fueron seleccionados para simular a pequeña escala la situación de contacto que se encuentra en el sello de las uniones roscadas reales.

Los lubricantes evaluados fueron cuatro grasas comerciales de aplicación petrolífera, las cuales fueron descritas en el capítulo “Materiales y Métodos” (Bestolife 72733, Bestolife 2000, Multidope Yellow y Bestolife 2010 NM).

Con el fin de discutir el rol de los aditivos durante el proceso tribológico, se comprobó y observó la distribución de ellos utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y empleando la técnica de mapeo por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Al término del ensayo, las superficies desgastadas se analizaron mediante SEM, microscopía óptica (MO) y EDS. El desgaste fue cuantificado a partir del volumen de material removido en el bloque, tal como fue descrito en el capítulo de materiales y métodos.

6.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1 Caracterización de lubricantes e identificación de aditivos

Los lubricantes sólidos son utilizados eficazmente en compuestos anti-adhesivos (anti-seizure) y grasas para roscas, proporcionando sellabilidad y reducción de la fricción durante el ensamblaje de la conexión [9]. Las aplicaciones que involucran bajas velocidades de deslizamiento y altas cargas de contacto, también se benefician de los aditivos sólidos.

Los resultados de la caracterización de los lubricantes y la identificación de los aditivos para las cuatro grasas evaluadas son presentados en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Resultados de la caracterización de lubricantes e identificación de aditivos

	Bestolife 72733	Bestolife 2000	Multidope Yellow	Bestolife 2010 NM
Color	Negro	Negro	Beige	Negro
Aspecto	Brillante	Brillante	Brillante	Brillante
Consistencia (NLGI)	Nº 1	Nº 1	Nº 1	Nº 1
Espesante	Litio	Litio	Litio	Litio
Sólidos	65 %	53 %	51 %	43 %
Plomo en polvo	50 %			
Zinc en polvo	5 %			
Cal + talco		20 %	31 %	
Teflón (PTFE)		5 %	20 %	
Cobre	1	3 %		
Grafito amorfo	9 %	25 %		
Grafito amorfo y cristalino				30 %
Mica				13 %
Viscosidad del fluido	ISO VG 100	ISO VG 100	ISO VG 100	ISO VG 100

Para una mejor comprensión, la Fig. 6.1 muestra una imagen SEM de la grasa Bestolife 72733 deshidratada y las imágenes de mapeo correspondientes a los diferentes elementos identificados. La combinación de los mapeos de EDS de diferentes elementos, permite resaltar diferentes fases en el área analizada. Por ejemplo, la Fig. 6.1(e) ilustra el silicato de magnesio (talco) y aluminosilicato de potasio (mica). Cabe destacar que el EDS de la grasa bestolife 72733 identificó la presencia de calcio y silicatos aún cuando el análisis cuantitativo tradicional de elementos no detectó la presencia de dichos elementos. Esto puede deberse a que las cantidades de estos elementos no son suficientes como para superar el umbral de detección de la técnica utilizada.

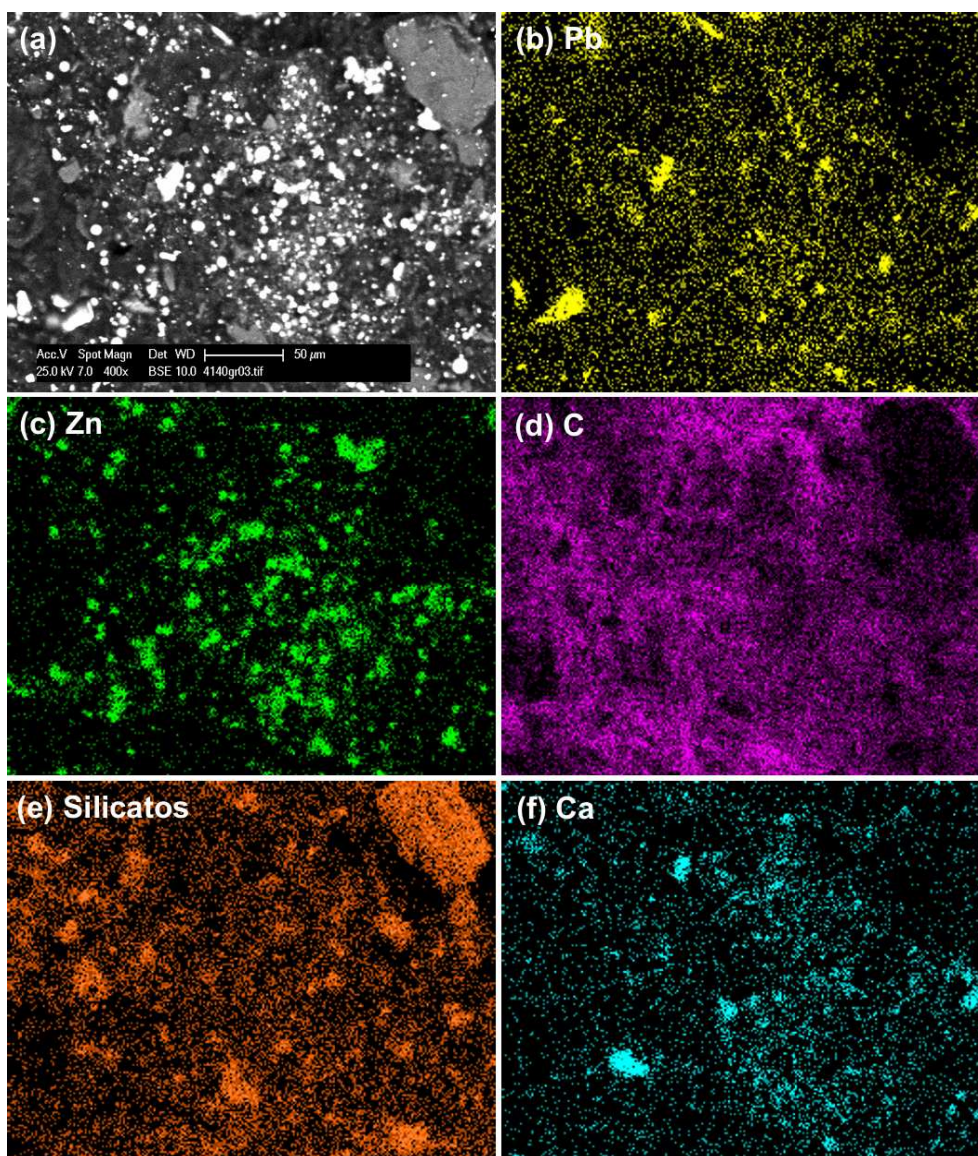


Fig. 6.1. (a) Imagen SEM a 400x de la grasa Bestolife 72733 secada. (b), (c), (d), (e) y (f) representan los mapeos de EDS de Pb, Zn, C, silicatos y Ca, respectivamente.

El análisis del lubricante Bestolife 2000 permitió identificar la presencia de cobre, flúor, carbono, calcio, silicio y magnesio (ver Fig. 6.2). En esta grasa, el cobre se añade en forma de escamas de cobre y la presencia de flúor, indica el contenido de aditivos fluorados. Los restantes elementos están presentes en la misma forma que en la grasa Bestolife 72733.

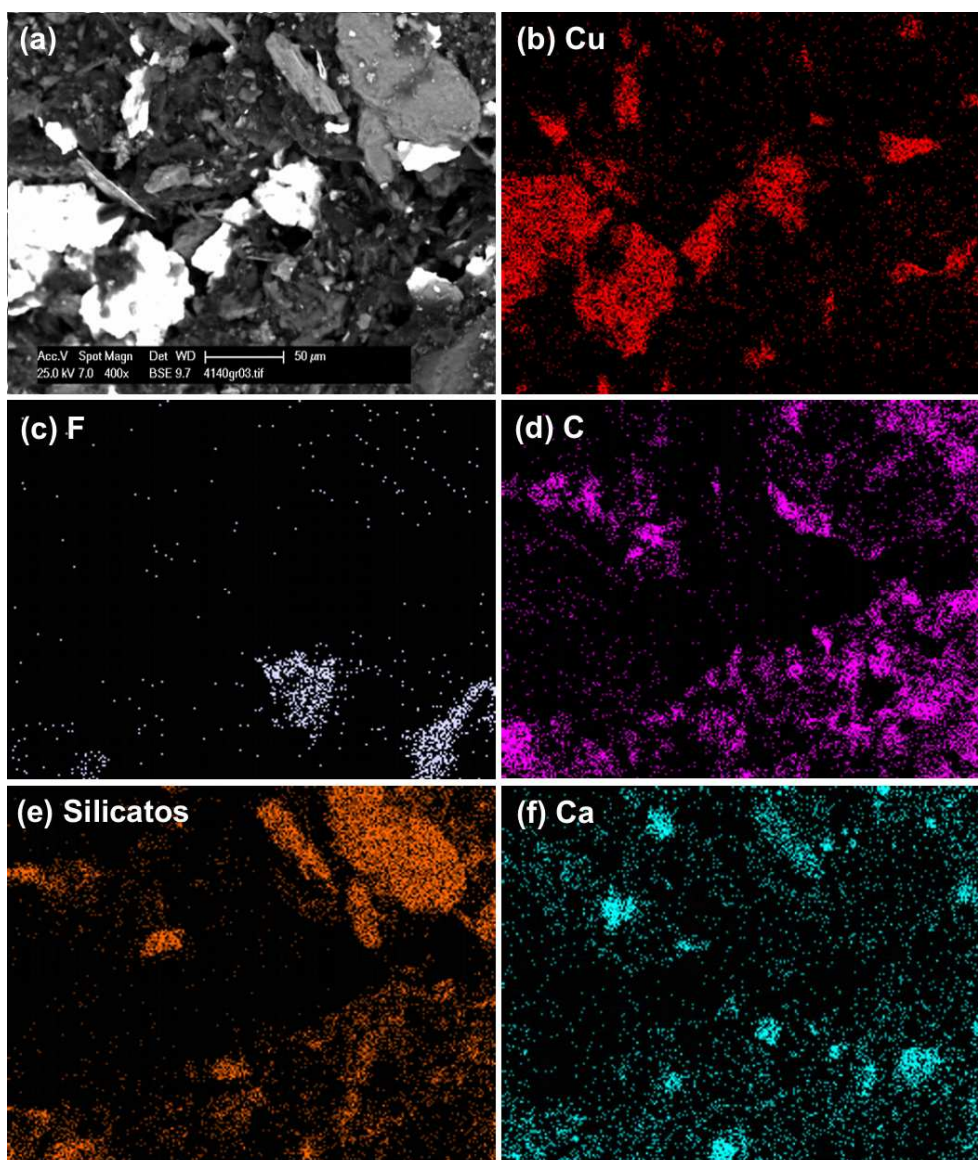


Fig. 6.2. (a) Imagen SEM a 400x de la grasa Bestolife 2000 secada. (b), (c), (d), (e) y (f) representan los mapeos de EDS de Cu, F, carbono, silicatos y Ca, respectivamente.

Es bien sabido que los metales tales como zinc, cobre, plomo, antimonio, bismuto y molibdeno poseen características lubricantes deseables, incluyendo propiedades antidesgaste y antioxidantes. El plomo y el zinc se han utilizado ampliamente en la industria como aditivos antidesgaste y extrema presión (EP), pero las preocupaciones ambientales han llevado prácticamente a su desaparición. Estos metales son los aditivos antidesgaste más conocidos y ampliamente utilizados, no sólo en lubricantes para roscas, sino también en aceites de motor, fluidos de transmisión y aceites hidráulicos [7].

El grafito y el PTFE poseen excelentes propiedades para la reducción de la fricción y contribuyen indirectamente con algunas características antidesgaste y EP. Las

propiedades de lubricación del PTFE, son al menos parcialmente, el resultado de su alto punto de ablandamiento, teniendo uno de los coeficientes de fricción más bajos entre los lubricantes sólidos. El PTFE, similarmente al plomo, tiene la capacidad de formar una película protectora de la superficie. Además, es bien conocido el uso de este polímero en bujes y cojinetes debido a su buen desempeño en fricción.

El grafito es un lubricante sólido muy popular, el cual también actúa principalmente como relleno inerte para fines de sellado y proporciona algo de lubricidad. Su estructura laminar hace que sea un aditivo lubricante eficaz para el soporte de carga. Aunque el grafito amorfo utilizado en la grasa Bestolife 2000 (ver Tabla 6.1) no corresponde a un grado de lubricación, puede proporcionar cierta lubricidad. El grado de lubricación disminuye junto con la cristalinidad y la grafitización. Para las ocasiones en las que se requiere poca lubricidad y se pretenda un revestimiento más térmicamente aislante, es preferible utilizar grafito amorfo. La grasa Bestolife 2010 NM combina una mezcla de grafito amorfo y cristalino (ver Tabla 6.1); esto también suele utilizarse para ajustar la cantidad de lubricación y así adaptarse a los requisitos de la aplicación [7].

6.2.2 Análisis reológico de las grasas

La caracterización reológica fue efectuada para evaluar la influencia de la viscosidad al corte de los diferentes lubricantes en el comportamiento al desgaste, y también para determinar si existe alguna relación entre estas propiedades.

Los resultados de la caracterización reológica son presentados en la Fig. 6.3. El correspondiente gráfico evidencia la viscosidad al corte del lubricante, en función de la velocidad de deformación a temperatura ambiente para las cuatro grasas evaluadas. Las velocidades de deformación ($\dot{\gamma}$) utilizadas fueron: 0,1; 0,25; 1; y 4 s⁻¹.

Dado que las pruebas de reología otorgaron resultados similares para las cuatro grasas, es evidente que el comportamiento al desgaste no fue influenciado por la viscosidad de corte de los lubricantes.

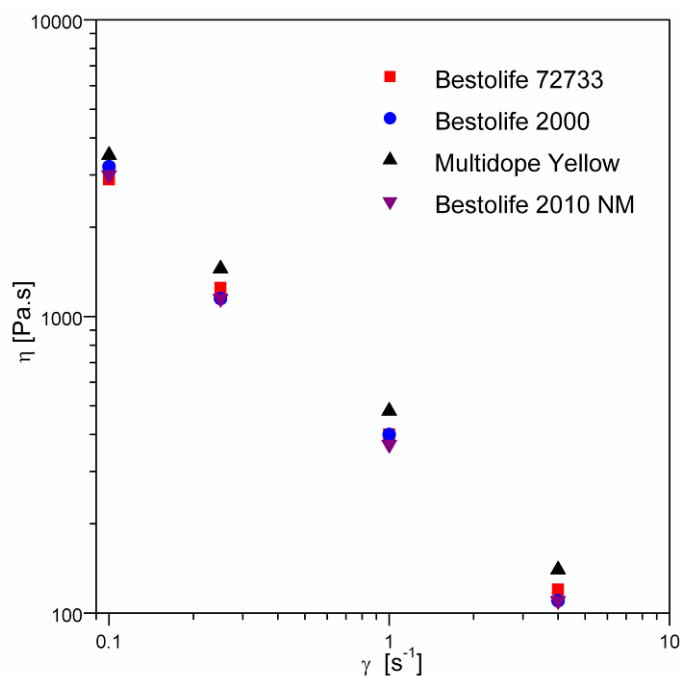


Fig. 6.3. Viscosidad al corte en función de la velocidad de deformación a temperatura ambiente.

6.2.3 Comportamiento al desgaste

Se evaluó la influencia de las distintas grasas en la resistencia al desgaste a partir del volumen desgastado sobre la contraparte bloque. Los valores medios de desgaste y el error estándar de las medias fueron calculados mediante análisis de la varianza (ANOVA). Este análisis permite obtener una estimación precisa del error estándar, dado que tiene en cuenta el número de pruebas realizadas en la estimación de la media de un tratamiento (tipo de lubricante) y también el error, considerando todas las pruebas de todos los tratamientos.

Los resultados de desgaste obtenidos son presentados en el gráfico de barras de la Fig. 6.4, teniendo en cuenta el volumen desgastado como el valor ponderable y el tipo de lubricante como la variable de clasificación. También el gráfico incluye los resultados de la prueba de comparaciones múltiples DMS de Fisher, en el que los tratamientos con una letra en común no fueron significativamente diferentes desde el punto de vista del desgaste.

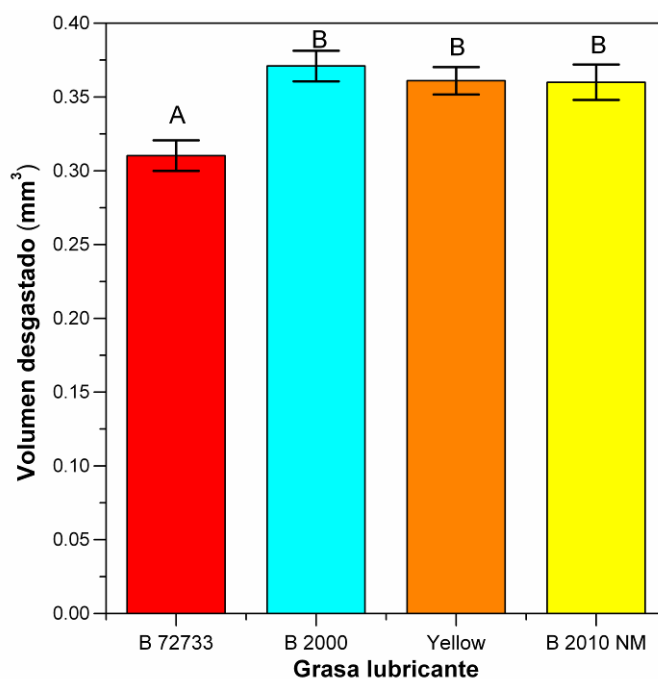


Fig. 6.4. Gráfico del volumen de desgaste en función del tipo de lubricante.

Un resumen del análisis por ANOVA de los resultados de desgaste es presentado en la Tabla 6.2. Por medio de este análisis estadístico fue posible indicar con un error menor al 1 %, que existen diferencias altamente significativas en el comportamiento al desgaste producido por el cambio de lubricante.

Tabla 6.2. Resultados del análisis mediante ANOVA.

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Estadístico "F" de Snedecor	p-valor
Entre tratamientos	0,01	3	0,0029	6,67	0,0067
Dentro	0,01	12	0,00043		
Total	0,01	15			

Por otra parte, para identificar las diferencias entre tratamientos (tipos de lubricantes), se aplicó el análisis estadístico de la prueba DMS protegida de Fisher. El resultado de la prueba DMS de Fisher a dos colas (Tabla 6.3), incluso con un nivel de significación del 1 %, indicó la existencia de diferencias altamente significativas, mostrando que la grasa Bestolife 72733 tuvo el mejor rendimiento ante el desgaste, con una reducción en el desgaste de ~18 % en comparación con los otros lubricantes.

Tabla 6.3. Resultados de la prueba DMS protegida de Fisher.

\bar{y}_i	n_i	\bar{y}_j	n_j	$ES_{dif}(i,j)$	Valor crítico $\alpha = 1 \%$	$t = \frac{ \bar{y}_i - \bar{y}_j }{ES_{dif}(i,j)}$	DMS a dos colas
B 72733	4	B 2010 NM	4	0,01466	3,055	3,365	**
B 72733	4	Yellow	5	0,01391	3,055	3,648	**
B 72733	4	B 2000	3	0,01583	3,055	3,808	**
B 2010 NM	4	Yellow	5	0,01391	3,055	0,102	ns
B 2010 NM	4	B 2000	3	0,01583	3,055	0,693	ns
Yellow	5	B 2000	3	0,01514	3,055	0,631	ns

Para una mejor comprensión de los parámetros obtenidos a partir del análisis estadístico de ANOVA y DMS, el Apéndice A explica con más detalle la información que se obtiene y el significado de la misma.

Según Carper et al. [10], los aditivos de plomo y zinc de la grasa API modificada se compactan entre las superficies, impidiendo el contacto metal-metal. También demostraron que el aditivo de plomo en polvo es capaz de formar una película superficial de resistencia al corte inferior a la del metal base [3]. Esto es coincidente con las imágenes SEM ilustradas en las Fig. 6.5 y Fig. 6.6, las cuales ilustran la escara de desgaste de una probeta tipo bloque ensayada con grasa Bestolife 72733. Las imágenes de la Fig. 6.5 muestran en detalle las partículas depositadas y plastificadas sobre la huella de desgaste, así como también el resultado de la técnica de mapeo con EDS, que permitió identificar restos de plomo, zinc y cobre, corroborando lo postulado por Carper y colaboradores [10].

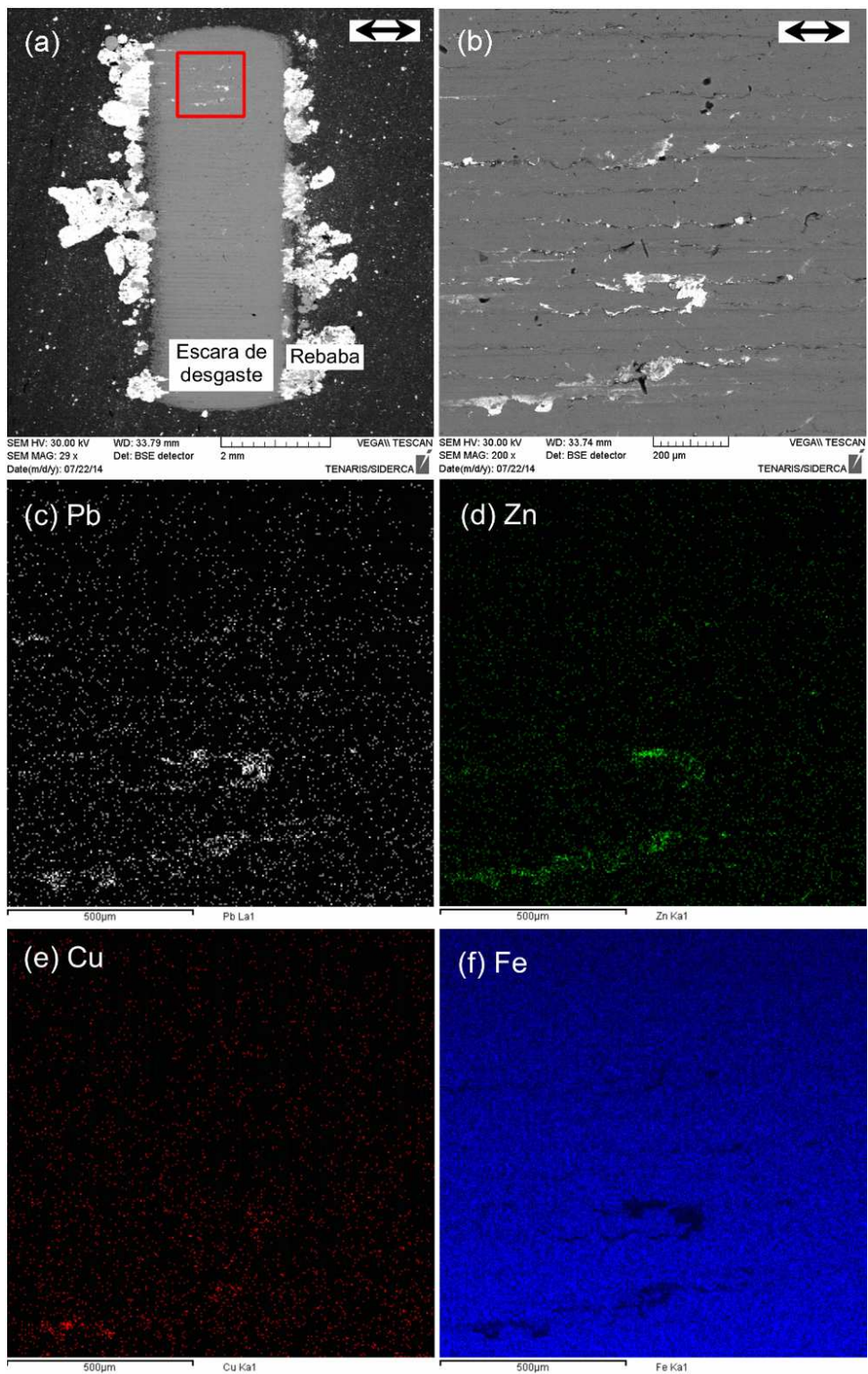


Fig. 6.5. (a) Imagen SEM a 29x de la marca de desgaste en un bloque luego de ensayado con grasa Bestolife 72733. **(b)** Imagen SEM a 200x de la zona de selección en la imagen SEM a 29x. **(c), (d), (e) y (f)** Imágenes de mapeo con EDS; Pb, Zn, Cu y Fe respectivamente.

Asimismo, la rebaba formada en el borde de la huella de desgaste puede observarse en detalle en la Fig. 6.6. Las Fig. 6.6 (b) y (c) muestran imágenes de SEM

y microscopía óptica (MO) de la zona demarcada en la imagen de la Fig. 6.6(a). La comparación entre imágenes SEM y MO permite distinguir e identificar la presencia de diferentes elementos. En este caso, las partículas de cobre se identifican fácilmente desde la imagen de MO mediante el contraste de colores, aunque esta no permite distinguir fácilmente entre el zinc y el plomo. No obstante, descartando las partículas de cobre de la imagen SEM, es posible diferenciar entre las partículas de zinc y las de plomo. La imagen SEM de electrones retrodifundidos no resulta apropiada para discernir entre el cobre y el zinc, ya que estos elementos poseen número atómico muy cercano, 29 y 30, respectivamente. Luego, el espectro EDS (Fig. 6.6(d)) confirmó que los elementos correspondientes a la rebaba fueron principalmente de plomo, zinc y cobre.

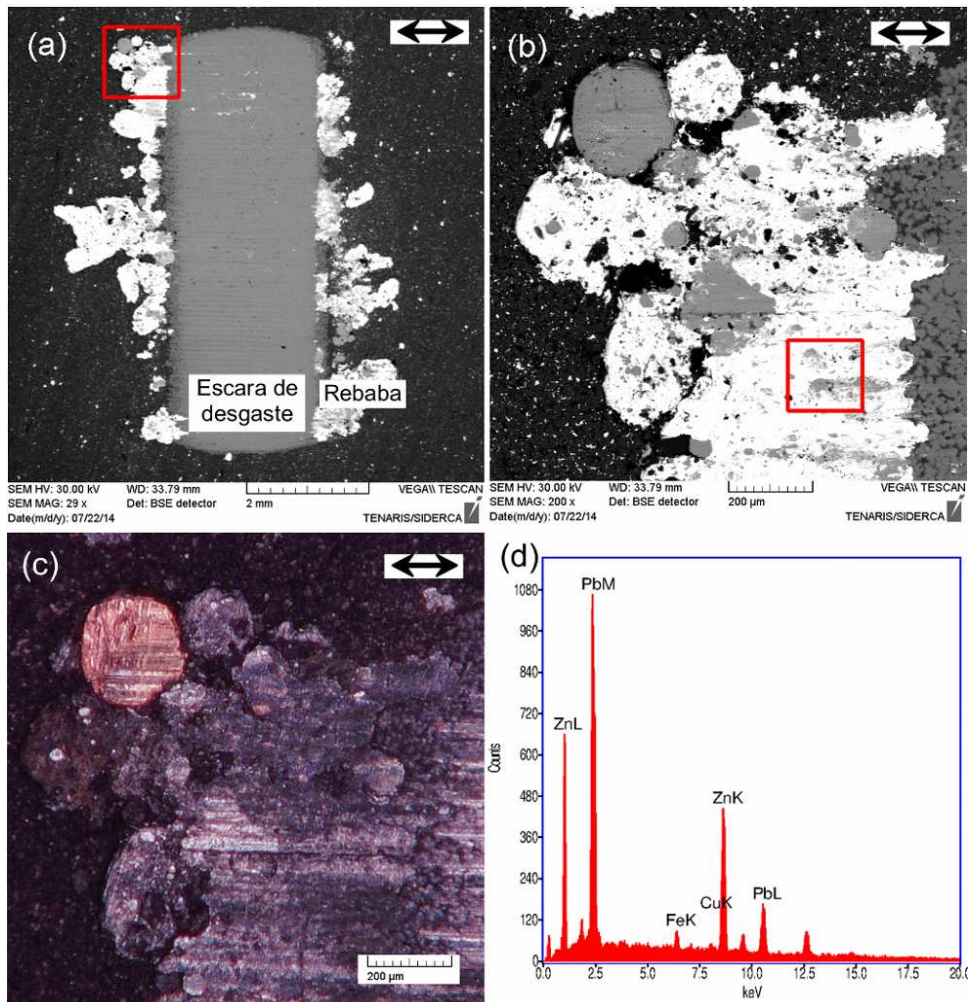


Fig. 6.6. (a) Imagen SEM a 29x de la escara (ensayo con grasa Bestolife 72733). (b) Imagen SEM a 200x de la zona demarcada en la imagen SEM a 29x. (c) Imagen de MO a 200x de la misma zona que en (b). (d) Espectroscopia EDS de la zona marcada en la imagen (b).

El mecanismo de lubricación por medio de aditivos sólidos y el proceso de deformación y rasurado de las asperezas son ilustrados en el esquema simplificado de la Fig. 6.7. En el mismo se muestra la laminación de los aditivos localizados entre los intersticios o valles de la contraparte anillo, así como también la evolución de una cresta superficial durante el contacto directo con otra.

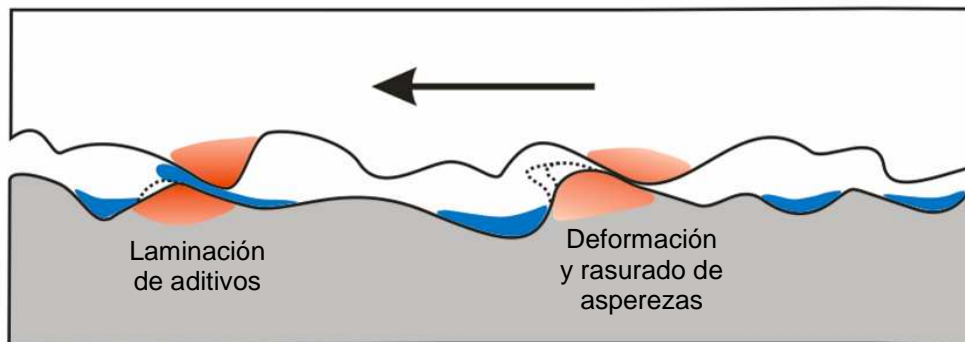


Fig. 6.7. Esquema simplificado de los procesos de deformación y rasurado de asperezas, y laminación de aditivos durante el deslizamiento entre las probetas.

Por otra parte, a partir del análisis estadístico de los resultados de desgaste por la prueba DMS, no se encontraron evidencias para asegurar que no existen diferencias entre el comportamiento de las grasas Bestolife 2000, Multidope Yellow y Bestolife 2010 NM. Esto está en buen acuerdo con las pruebas a escala real llevadas a cabo por la empresa Tenaris, las cuales no han mostrado diferencias entre las tres grasas mencionadas.

En cuanto a la comparación entre los lubricantes libres de plomo; cabe señalar que las hojuelas de cobre presentes en la grasa Bestolife 2000 no mostraron una mejoría significativa en la resistencia al desgaste en comparación con los lubricantes libres de metales, Multidope Yellow y Bestolife 2010 NM. En este sentido, la Fig. 6.8 demuestra mediante SEM y EDS la presencia de restos de partículas de cobre en la escara de desgaste de una muestra tipo bloque ensayada con grasa Bestolife 2000. Cabe destacar que, debido al pequeño tamaño de las partículas, su observación requirió de una significativa magnificación (1890x).

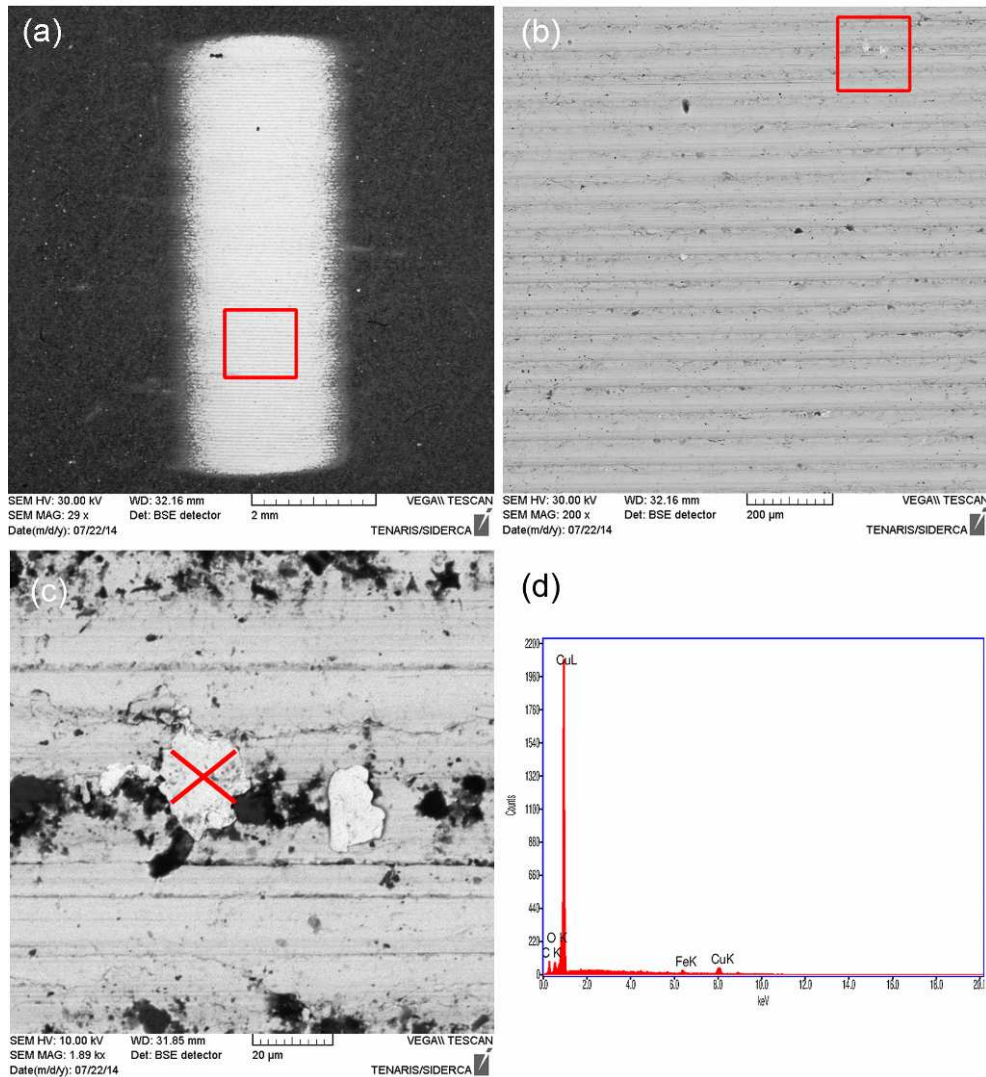


Fig. 6.8. (a) Imagen SEM a 29x de la huella de desgaste en un bloque luego de ensayado con grasa Bestolife 2000. **(b)** Imagen SEM a 200x de la zona de selección en la imagen SEM a 29x ((a)). **(c)** Imagen SEM a 1890x de la zona demarcada en la imagen (b). **(d)** Espectroscopia EDS confirmando la presencia de partículas de cobre en la huella de desgaste.

6.2.4 Mecanismos de desgaste observados

Dado que los parámetros del triboensayo utilizados en el presente estudio fueron muy similares a los correspondientes al capítulo de influencia de la rugosidad (capítulo 5), los mecanismos que dominaron el proceso de desgaste fueron coincidentes con los descriptos en la subsección 5.2.3.

Así, el comportamiento al desgaste de los bloques fue dominado por flujo plástico de corte acumulado (ratchetting de bajo ciclo) bajo condiciones de microsarcado y por fatiga de bajo ciclo producida por la iniciación y propagación de grietas (desgaste por

delaminación). Estos dos mecanismos operaron simultáneamente conduciendo al desgaste total.

Por otra parte, el desgaste en los anillos se produjo por la interacción mutua de los micromecanismos de deformación plástica local de las crestas superficiales (aplastamiento) y el desgaste por rasurado de dichas asperezas, tal como puede observarse a partir del esquema de la Fig. 6.7.

6.2.5 Comportamiento a la fricción

Todos los lubricantes evaluados desarrollaron similares patrones de comportamiento en fricción. Esto es consistente con un estudio desarrollado por Carper et al. [2], en el cual se demostró poca diferencia en el rendimiento a la fricción entre la grasa API modificada y otra libre de metales.

En la Fig. 6.9 se presentan los resultados del COF promedio en el ciclo de carga inicial, mostrando un valor promedio de $\sim 0,15$ para todas las grasas. De esta manera, resulta evidente que no es posible identificar una diferencia significativa entre los valores de COF obtenidos para cada grasa. Por lo tanto, se demuestra que el comportamiento al desgaste no fue influenciado por la capacidad de fricción del lubricante.

Aunque es frecuente asociar o confundir la fricción con el desgaste, se trata de dos fenómenos diferentes. Por ello, no resulta extraño el hecho de que las diferentes grasas desarrollen similares comportamientos ante la fricción, pero distintos ante el desgaste. Este resultado puede ser explicado mediante un análisis de las energías involucradas en el sistema. P. Blau [11] menciona que respecto de la totalidad de la energía aplicada, una parte de la misma es liberada como sonido, calor o formación de nuevas superficies (formación de partículas) y otra parte es almacenada por mecanismos tal como el movimiento de dislocaciones. Así dos materiales pueden exhibir el mismo coeficiente de fricción pero diferente velocidad de desgaste, debido a que cada sistema particiona la energía del proceso de diferente manera.

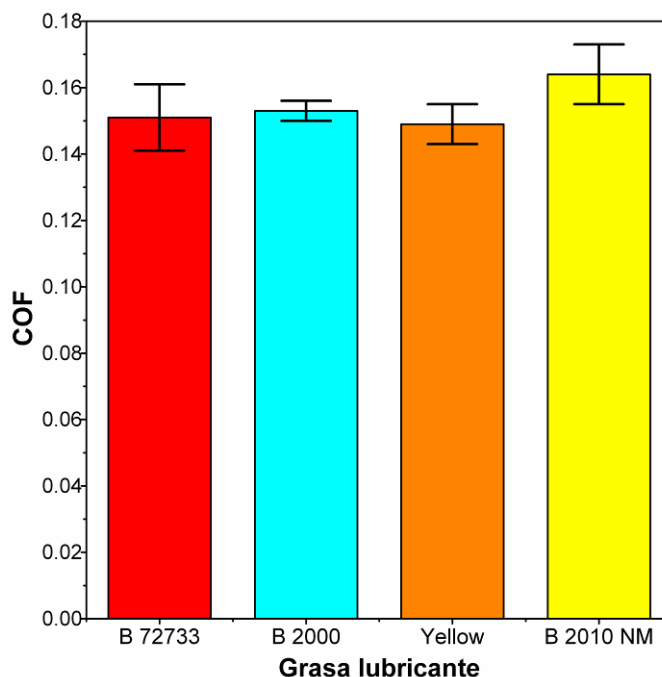


Fig. 6.9. COF promedio durante el 1^{er} ciclo de carga en función del tipo de grasa utilizada.

Como se ilustra en la Fig. 6.10, durante el desarrollo del ciclo de carga, tanto la carga normal, como la fuerza de fricción aumentaron monótonicamente. Mientras que el coeficiente de fricción típicamente presenta variaciones (ver Fig. 6.11(a)). Inicialmente el COF aumenta hasta un máximo y luego disminuye hasta un valor constante a medida que crece la carga. Este comportamiento es típico del régimen de lubricación marginal. Aunque la evolución de fricción fue similar a la reportada por Carper et al. [10] utilizando como lubricante la grasa API modificada, los resultados de coeficiente de fricción obtenidos en el presente estudio fueron ligeramente superiores a los reportados por ellos. Sin embargo, los valores de COF estuvieron en concordancia con los publicados por Stewart et al. [12] para la gama de presión de contacto evaluada en las pruebas de la presente tesis, usando un equipo de ensayos de fricción con cilindros en cruz (en inglés, cross-cylinder friction test rig).

Además, como se ilustra en la Fig. 6.11, se observó una marcada disminución en el valor del COF al completarse las revoluciones del anillo a los 5,2 segundos y 10,4 segundos de comenzado el ciclo de carga. Esta condición es asociada con el fenómeno de asentamiento (en inglés, running-in), donde la fricción disminuye cuando se rasuran las asperezas superficiales.

Por otra parte, el efecto del rasurado también fue demostrado por la disminución del COF, desde el primer ciclo hacia el final de los ensayos. La mayor diferencia de

COF fue observada entre el primer y segundo ciclo, donde el COF se redujo en ~15 % (Fig. 6.11). Esta reducción es consistente con lo reportado por Stewart et al. [12], quienes informaron una reducción del COF de 20 % entre el primer y el segundo ciclo.

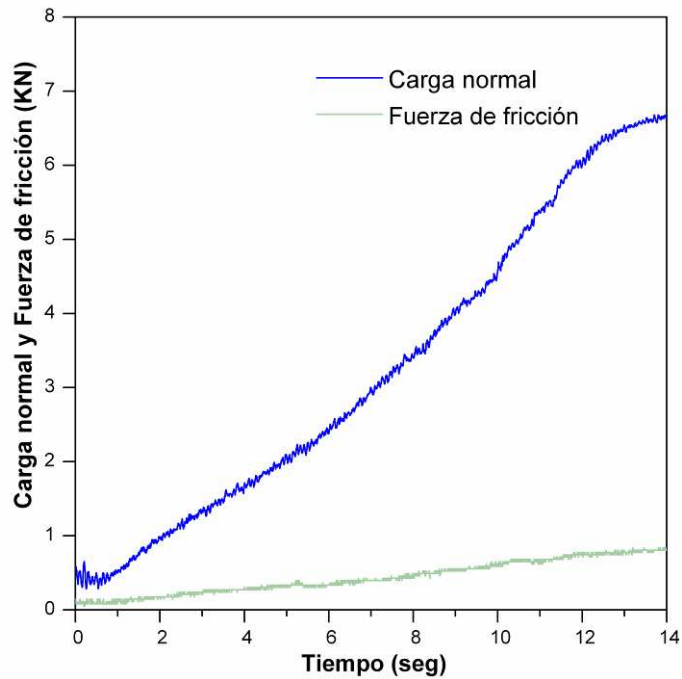


Fig. 6.10. Comportamiento típico de la carga normal y la fuerza de fricción con el tiempo durante un ciclo de ensayo.

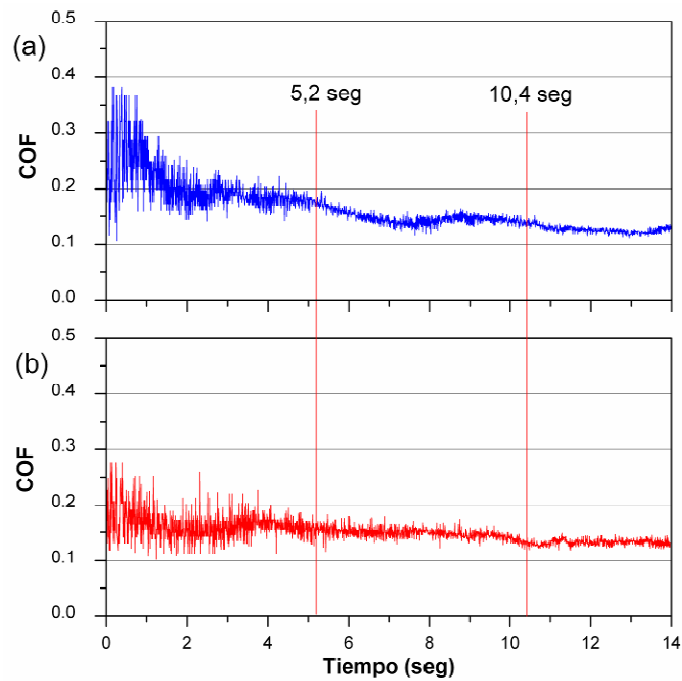


Fig. 6.11. Comparación del COF entre los primeros ciclos de carga de una prueba efectuada con grasa Multidope Yellow: (a) primer ciclo; (b) segundo ciclo.

Durante el ensayo, junto con el incremento de la carga, es de esperarse un aumento en el área, a través del cual las asperezas interactúan. De acuerdo con la ley de fricción de Amontons [13], se supone que el COF es constante en condiciones sin lubricación. Sin embargo, cuando el contacto es lubricado, el COF puede no permanecer constante. Como resultado, en la región donde el COF es estable, se observó una tendencia a fricción seca. Esto se debió a que el lubricante fue expulsado mientras la carga continuó aumentando. Por otra parte, en el caso de la grasa Bestolife 72733, cuando el lubricante fue desalojado, las partículas de plomo y zinc se compactaron entre las superficies deslizantes, evitando el contacto metal-metal. Como se discutió previamente, el mismo comportamiento fue confirmado por Carper et al. [10] en un estudio realizado para determinar el comportamiento del coeficiente de fricción en las conexiones OCTG.

Finalmente, en la Tabla 6.4 se presenta un resumen global de los resultados de coeficiente de fricción y desgaste obtenidos en el presente capítulo.

Tabla 6.4. Resumen de los resultados de este capítulo.

Tipo de grasa	Principal componente	Volumen desgastado (mm ³)	COF promedio
Bestolife 72733	plomo, cobre, zinc y grafito	0,310 ± 0,010	0,151 ± 0,01
Bestolife 2000	sin plomo, conteniendo cobre	0,371 ± 0,010	0,153 ± 0,003
Multidope Yellow	sin plomo, conteniendo	0,361 ± 0,009	0,149 ± 0,006
Bestolife 2010 NM	únicamente sólidos no metálicos	0,360 ± 0,012	0,164 ± 0,009

6.3 CONCLUSIONES

A partir de los estudios efectuados al evaluar el comportamiento tribológico de diferentes grasas de aplicación petrolera, mediante el tribosistema acero contra acero lubricado, realizados a baja velocidad de deslizamiento y alta carga de contacto, es posible concluir:

- ✓ Los resultados de este capítulo demuestran que el tribómetro bloque-sobre-anillo y el método de prueba desarrollado en el marco del presente trabajo de tesis, permite caracterizar el comportamiento en desgaste y fricción de diferentes compuestos para roscas.
- ✓ Los resultados de desgaste, validados por análisis de ANOVA, mostraron que el lubricante que contiene plomo posee el mejor rendimiento al desgaste, lo cual coincide con la experiencia en campo y las pruebas a escala real. Esta grasa evidenció una reducción en el desgaste de aproximadamente 18 % con respecto a las otras.
- ✓ Las grasas libres de plomo no evidenciaron diferencias en el nivel de desgaste entre ellas. En tal sentido, la presencia de hojuelas de cobre en la grasa Bestolife 2000, no demostró influenciar de manera significativa la resistencia al desgaste en comparación con los lubricantes libres de metales.
- ✓ Todos los lubricantes desarrollaron un comportamiento a la fricción similar, con un valor promedio de COF de aproximadamente 0,15. Los resultados obtenidos permiten concluir que no existe una relación entre fricción y desgaste, por lo cual, resulta evidente que la fricción no depende del paquete de aditivos.
- ✓ Las superficies afectadas por el proceso tribológico evidenciaron un efecto de rasurado, el cual fue observado a partir de la disminución del COF desde el ciclo inicial hacia el final. Se destaca que la mayor reducción se produjo entre el primer y el segundo ciclo.

6.4 REFERENCIAS

1. Prengaman, D. (1981). "Thread Compound-How Do They Work?" Pet. Eng. Int'l, Oct.
2. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1994). Effect of contact geometry and other tribological variables on the friction coefficient in threaded connections. ASME J. of Mechanical Design, 61(4), 117-122.
3. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1995). Rating thread compounds for galling resistance. Journal of tribology, 117(4), 639-645.
4. Ertas, A., Cuvalci, O., & Carper Jr, H. J. (1999). Determination of friction characteristics of J-55 OCTG connections lubricated with environmentally safe thread compound. Tribology transactions, 42(4), 881-887.

5. Cuvalci, O., Sofuoglu, H., & Ertas, A. (2003). Effect of surface coating and tin plating on friction characteristics of P-110 tubing for different thread compounds. *Tribology international*, 36(10), 757-764.
6. Leech, A. J., & Roberts, A. (2007). Development of dope-free premium connections for casing and tubing. *SPE Drilling & Completion*, 22(02), 106-111.
7. Rudnick, L. R. (2nd ed.). (2009). *Lubricant additives: chemistry and applications*. CRC Press.
8. API PRAC Project 88, 89, 91 - 51:1992, Investigation of Pipe, Thread Compounds.
9. Jacobs, N. L. (1993). Tubes and pipes used in oil and gas production industry. U.S. Patent No. 5,180,509. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
10. Carper, H. J., Ertas, A., Issa, J., & Cuvalci, O. (1992). Effect of some material, manufacturing, and operating variables on the friction coefficient in OCTG connections. *Journal of tribology*, 114(4), 698-705.
11. Blau, P. J. (2001). The significance and use of the friction coefficient. *Tribology International*, 34(9), 585-591.
12. Stewart, F., Le, H. R., Williams, J. A., Leech, A., Bezensek, B., & Roberts, A. (2012). Characterisation of friction and lubrication regimes in premium tubular connections. *Tribology International*, 53, 159-166.
13. Archard, J. F. (1980). Wear theory and mechanisms. *ASME Wear Control Handbook*, eds., Peterson MB and Winer WO. pp. 35-88.

Capítulo 7: COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS DE FOSFATO DE MANGANESO

7.1 INTRODUCCIÓN

Tal como fue mencionado en el capítulo “introducción”, el fosfato de manganeso (Mn) es un recubrimiento industrial que comúnmente se utiliza para disminuir la fricción cuando es combinado con lubricantes adecuados. Se produce por conversión química, siendo el componente principal la hureaulita $(\text{Mn,Fe})_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_2$. La bibliografía indica que la combinación de este recubrimiento junto con lubricantes posee excelentes propiedades de lubricidad y anti-rayado [1-3]. La función principal del recubrimiento de fosfato es la de proveer cualidades anti-galling y retención de lubricante.

El fosfato de manganeso mejora la facilidad del deslizamiento y la reducción del desgaste asociado de dos superficies de acero deslizando una sobre la otra. Los recubrimientos de fosfato, no poseen propiedades lubricantes intrínsecas, pero pueden absorber y retener grandes cantidades de lubricante debido a su porosidad.

Entre los estudios sobre recubrimientos de fosfato, se encuentra el trabajo de A. Kozlowski y W. Czechowski [4], quienes investigaron sobre el efecto de los diferentes pre-tratamientos del material base antes de aplicar el recubrimiento de fosfato. Concluyeron que los recubrimientos de fosfato de manganeso prolongan la vida considerablemente bajo condiciones de escasa lubricación. Además, remarcaron el interés por examinar el efecto de los activadores, los cuales modifican el tamaño de los cristales.

Otros investigadores, como Perry y T. S. Eyre [5], evaluaron el comportamiento de dos tipos de fosfato aplicados sobre fundición gris, uno grueso y otro fino, primero con ensayos pin sobre disco y luego con deslizamiento recíprocante, y concluyeron que las propiedades al desgaste del recubrimiento de fosfato son muy dependientes de la terminación superficial y del material utilizado como contraparte.

A pesar de la función antifricción de este tipo de recubrimiento, la mayor parte de los estudios relativos al fosfato de manganeso son abordados desde el punto de vista químico. En este sentido, cabe destacar que hasta el presente aún no se reconoce en la literatura abierta un estudio orientado a evaluar el desempeño tribológico de distintos recubrimientos de fosfato de Mn en sistemas con altas presiones de contacto y baja velocidad, como el de componentes de la industria petrolera.

El presente capítulo tiene como objetivo determinar el comportamiento tribológico de diferentes tipos de recubrimientos de fosfato de Mn, en condiciones de deslizamiento bajo altas presiones de contacto y baja velocidad, utilizando un ensayo del tipo bloque-sobre-anillo lubricado.

Los diferentes recubrimientos de fosfato de manganeso evaluados en este capítulo, fueron obtenidos variando la concentración de activador en el baño de activado entre 0 y 0,7 g/l.

7.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1 Caracterización de recubrimientos

Los diferentes recubrimientos fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica (MO), a partir de lo cual se observaron diferencias significativas en la topografía superficial, tanto en el tamaño de los cristales de fosfato, como en la uniformidad del recubrimiento. En el gráfico de la Fig. 7.1 se presentan los resultados de la medición del tamaño de cristal de fosfato, en función de la concentración de activador utilizada. La imagen SEM de la Fig. 7.2 ilustra cómo se efectuó la medición del tamaño de cristales.

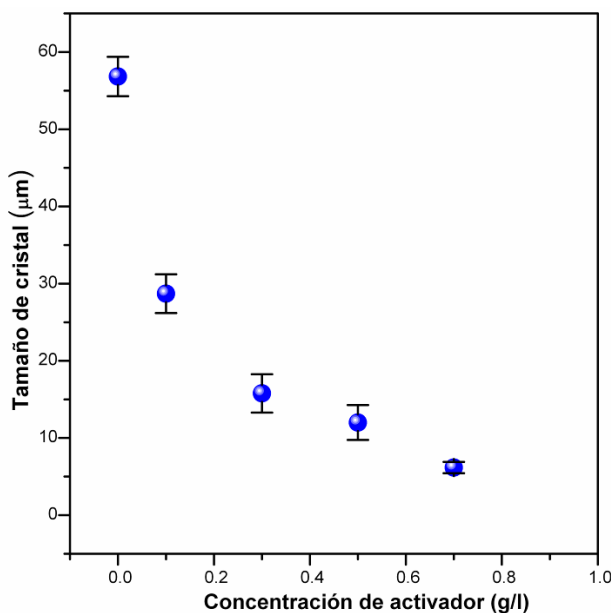


Fig. 7.1. Gráfico comparativo de tamaño de cristal en función de la concentración de activador

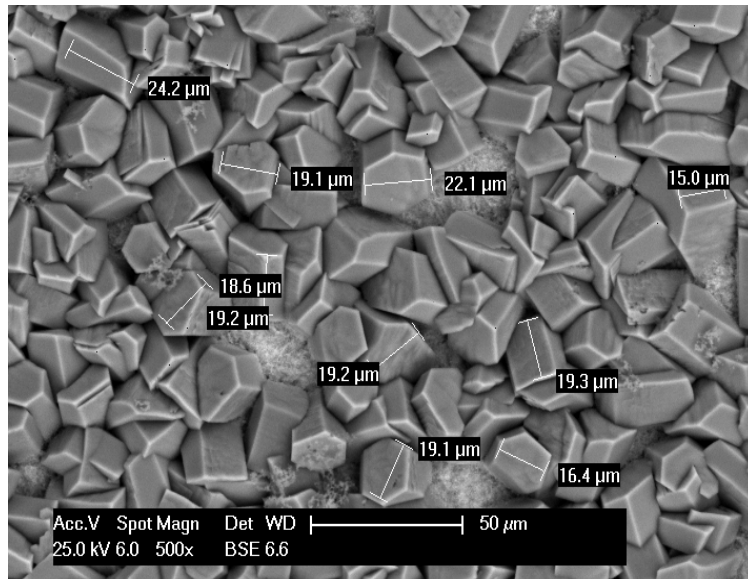


Fig. 7.2. Imagen SEM a 500x de un recubrimiento de fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador en el baño de activado de 0,3 g/l.

En la Fig. 7.3 se presentan imágenes SEM de los diferentes recubrimientos evaluados, cuyo análisis comparativo, permite observar que al incrementar la concentración de activador, se reduce el tamaño de los cristales de fosfato y las zonas descubiertas.

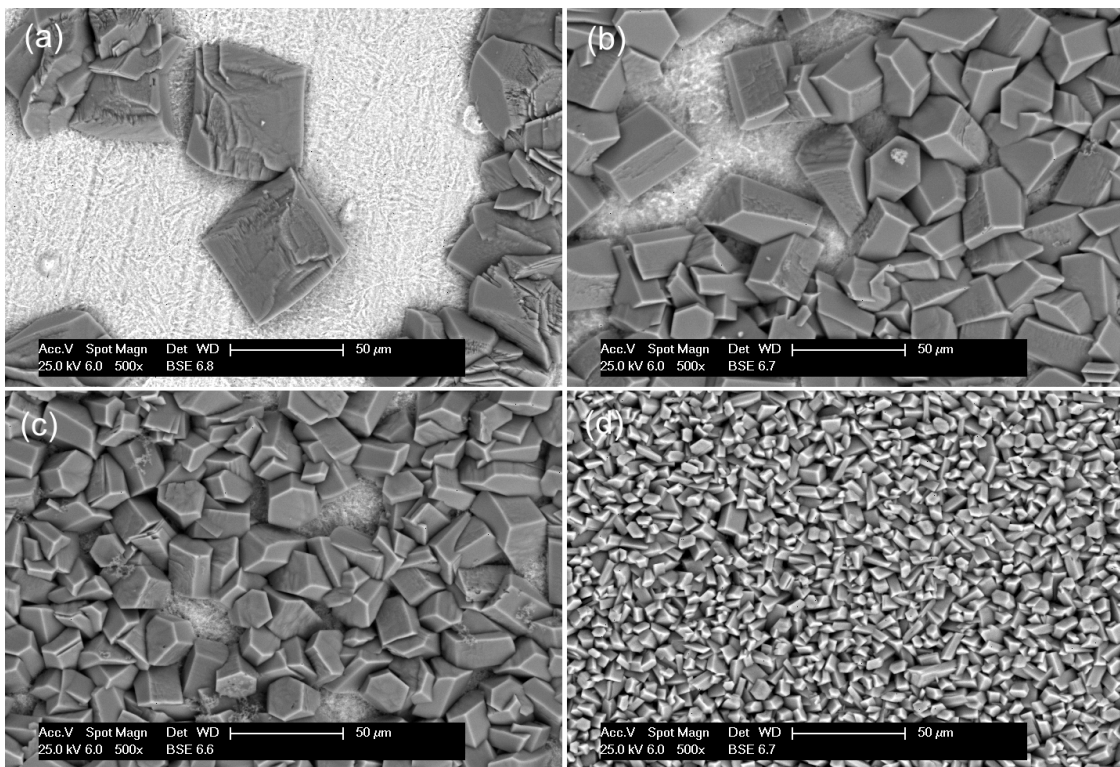


Fig. 7.3. Imágenes SEM a 500X de recubrimientos de fosfato de Mn con diferentes concentraciones de activador: (a) 0 g/l; (b) 0,1 g/l; (c) 0,3 g/l; (d) 0,7 g/l.

Del gráfico de la Fig. 7.1 se puede inferir una relación asintótica decreciente del tamaño de los cristales de fosfato con el aumento de la concentración del activador. Así también, este parámetro de concentración afecta el grado de crecimiento del recubrimiento, dado que, dependiendo del nivel de activador, es posible hallar regiones de la superficie descubiertas. Tal como puede observarse en la Fig. 7.3, se determinó que los recubrimientos de fosfato efectuados con concentraciones de activador superiores a 0,3 g/l producen una buena cobertura de toda la superficie.

Las imágenes SEM de la Fig. 7.4 muestran la sección de un anillo recubierto con fosfato de Mn generado con 0,1 g/l de activador. Puede observarse la morfología y el espesor del recubrimiento de fosfato, así como también el anclaje del mismo sobre el sustrato.

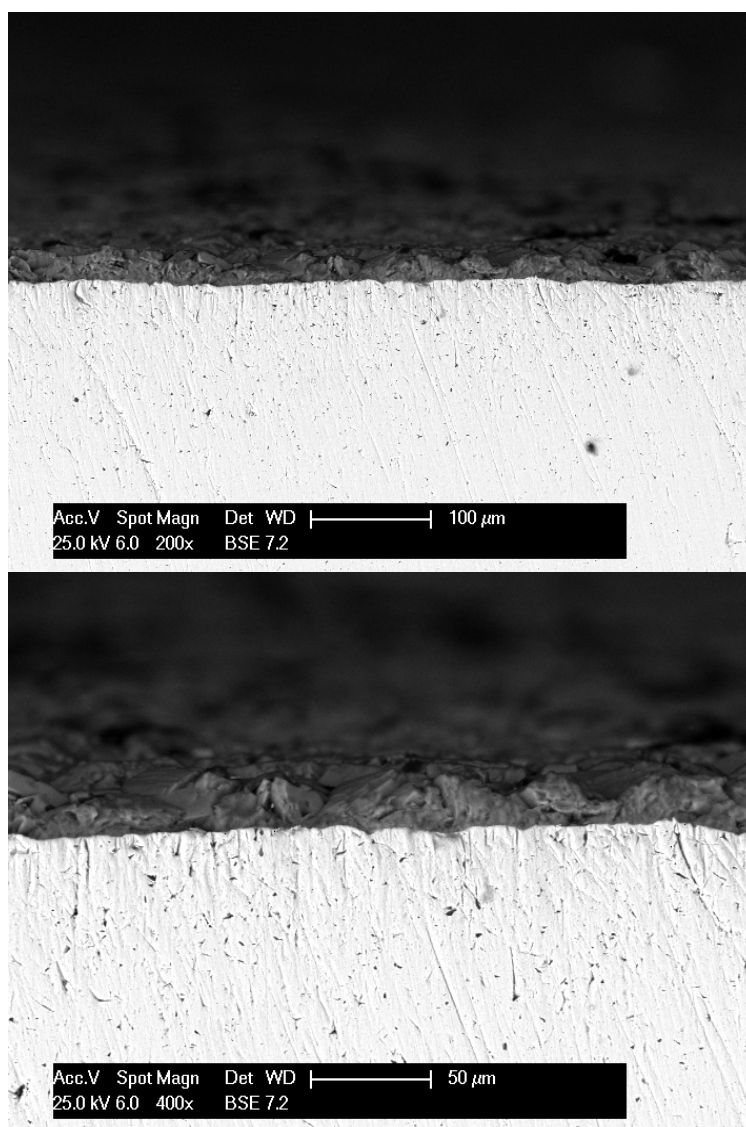


Fig. 7.4. Imágenes SEM a 200x y 400x en vista lateral de la sección de un anillo recubierto con fosfato generado con 0,1 g/l de activador.

7.2.2 Determinación del volumen disponible para alojar lubricante

Si bien se sabe que los recubrimientos de fosfato de manganeso retienen lubricante y de esta manera mejoran su desempeño tribológico. Para poder determinar cómo el tamaño de los cristales de fosfato modifica el volumen disponible para alojar lubricante, se caracterizaron y analizaron los diferentes recubrimientos mediante un perfilómetro óptico 3D sin contacto marca ALICONA y el software Matlab.

Las mediciones fueron efectuadas a 20x de magnificación, resultando en un área aparente de observación de 1 mm². La Fig. 7.5 muestra las imágenes 3D obtenidas mediante el equipo ALICONA para los diferentes tipos de fosfatos; la comparación entre las mismas permite observar la diferencia en la topografía superficial.

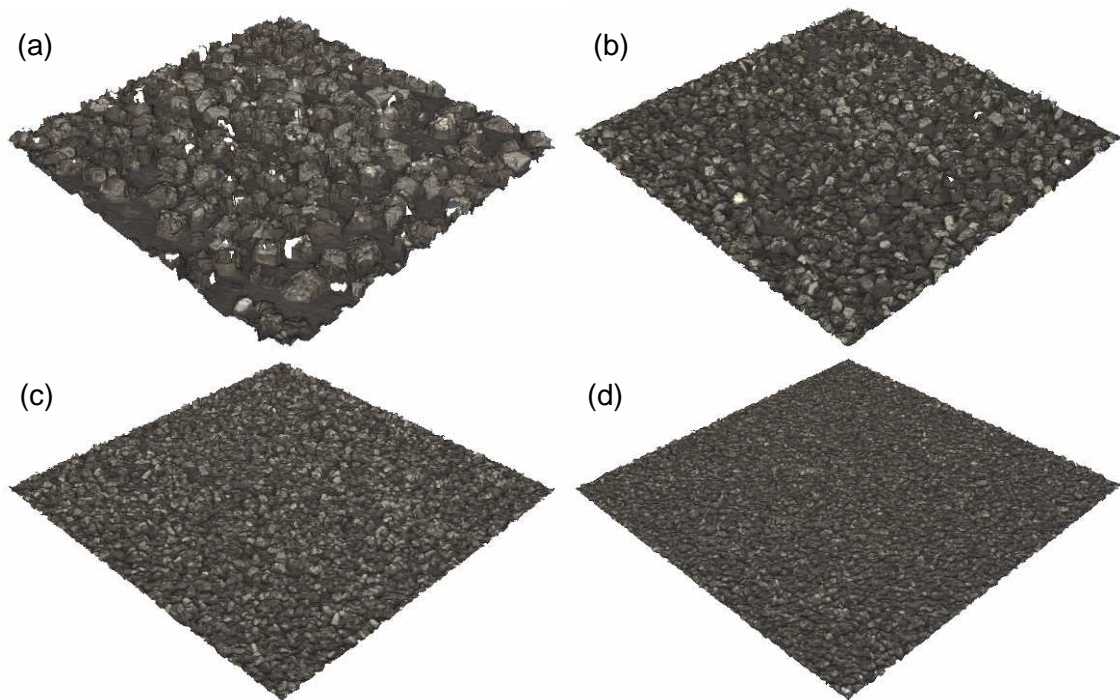


Fig. 7.5. Imágenes 3D a 20x obtenidas con el equipo ALICONA. (a) 0 g/l, (b) 0,1 g/l, (c) 0,3 g/l, (d) 0,5 g/l.

Los resultados del volumen disponible en función de la concentración de activador utilizada se presentan en la Fig. 7.6. De la misma es posible observar un decrecimiento asintótico del volumen con el aumento de la concentración de activador.

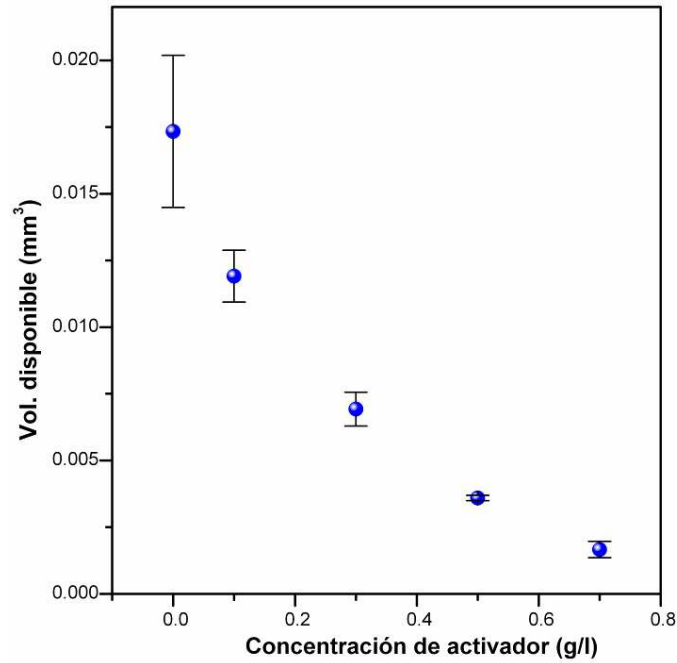


Fig. 7.6. Volumen disponible para alojar grasa en función de la concentración de activador utilizada para generar el recubrimiento.

Como se ha demostrado precedentemente es posible establecer una relación entre la concentración de activador y el tamaño de cristal (ver Fig. 7.1). Así, resulta posible representar los resultados de volumen disponible en función del tamaño de cristal de fosfato de Mn (ver Fig. 7.7), lo cual es consistente con que el aumento del tamaño de los cristales promueve un incremento en el volumen disponible para alojar lubricante.

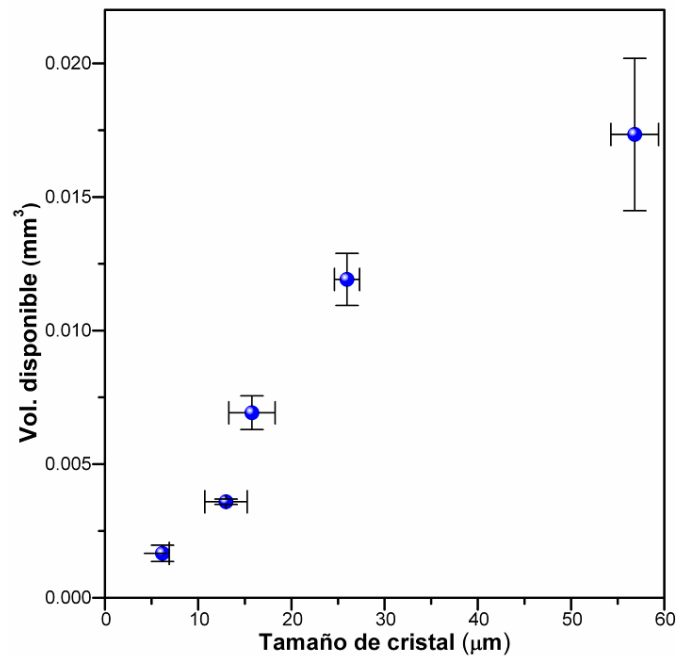


Fig. 7.7. Volumen disponible para el lubricante en función del tamaño de cristal de fosfato.

7.2.3 Comportamiento en Desgaste

Para los ensayos de desgaste se definió como criterio de finalización, la falla del recubrimiento y el inicio de galling, o bien al alcanzarse un tiempo máximo de ensayo de 1000 s. Las imágenes de la Fig. 7.8 muestran una comparación de las superficies de deslizamiento de las probetas antes y después del ensayo. Estas imágenes corresponden a un ensayo efectuado con un recubrimiento generado con una concentración de 0,1 g/l de activador (tamaño de cristal promedio de 28,7 μm).

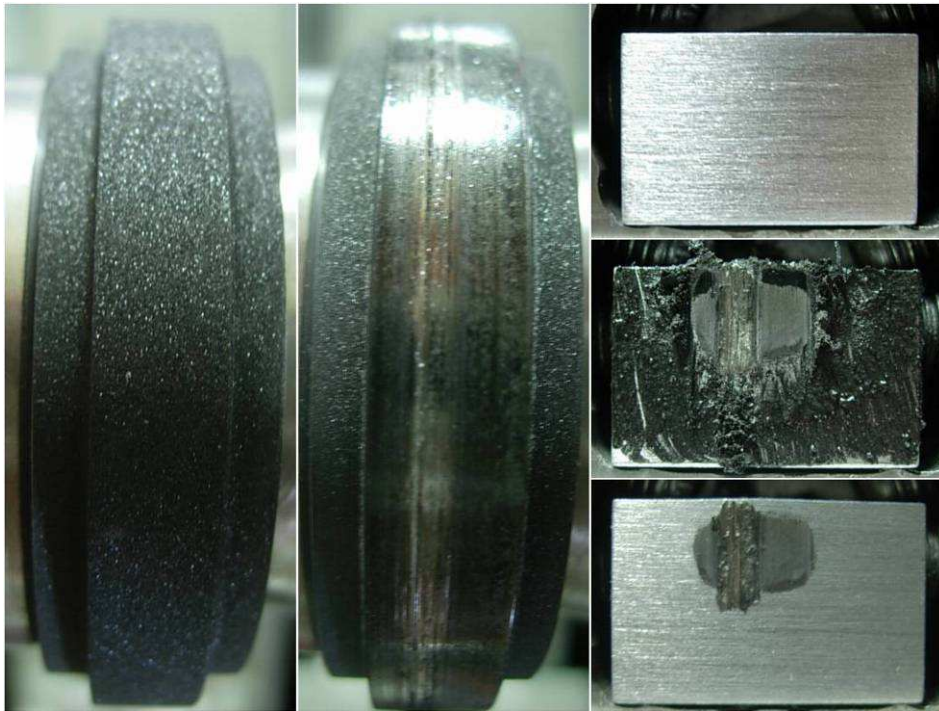


Fig. 7.8. Par de desgaste anillo-bloque correspondiente al ensayo de 0,1 g/l de activador, antes y después del ensayo.

La falla del recubrimiento fue evidenciada por indicios de remoción de parte del fosfato junto con el incremento del COF y la presencia de una discontinuidad en la curva de carga. En la Fig. 7.9 se muestran las gráficas de carga sobre el contacto en función del tiempo, correspondientes a ensayos efectuados con cuatro tipos de recubrimientos. En las mismas, se ha señalado la discontinuidad que se produce al fallar el recubrimiento. Se estima que esta discontinuidad se debió a una vibración repentina producto de la falla que pudo ser detectada por la celda de carga como una señal dinámica.

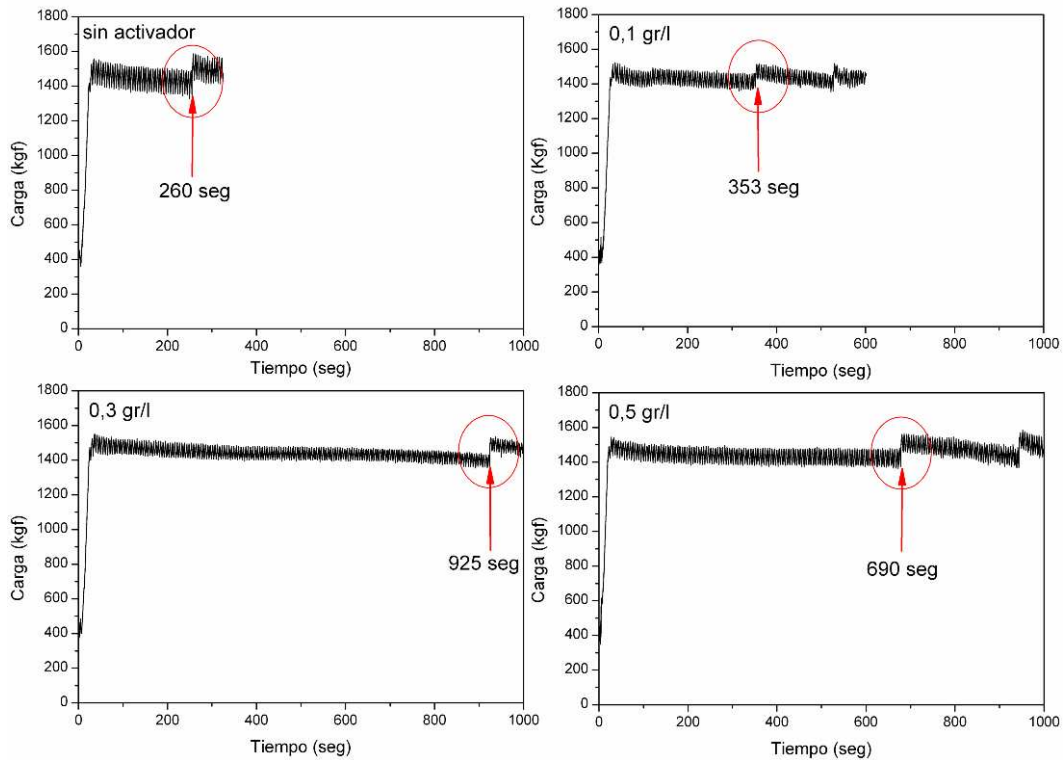


Fig. 7.9. Gráficos de carga en función del tiempo de ensayo para cuatro tipos de recubrimiento.

De esta manera pudo mensurarse el comportamiento al desgaste, determinando el tiempo transcurrido desde el comienzo del ensayo hasta el inicio del galling. Luego, mediante la velocidad de deslizamiento fue posible calcular la distancia de deslizamiento a la falla, siendo esta última la variable reportada como resultado.

Los resultados de los ensayos bloque-sobre-anillo son presentados en la Fig. 7.10 en función del tamaño de cristal de fosfato. Cada punto del gráfico corresponde a un grupo de entre 3 y 7 ensayos efectuados con anillos recubiertos con el mismo tipo de fosfato. Las barras de error indican la dispersión en el tamaño de los cristales y la correspondiente a los resultados de desgaste. Los resultados obtenidos indican un máximo de desempeño para aquellos recubrimientos con un tamaño promedio de cristal de 16 μm . Esto se corresponde con los recubrimientos efectuados con una concentración de activador de 0,3 g/l.

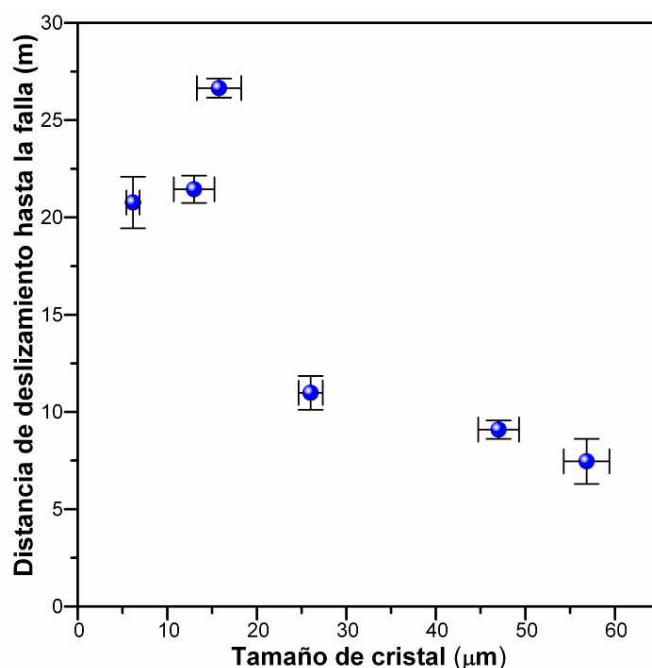


Fig. 7.10. Distancia de deslizamiento hasta el inicio de galling como función del tamaño de cristal.

Como se mencionó anteriormente, con bajas concentraciones de activador se producen fosfatos con cristales grandes, capaces de almacenar mayor cantidad de lubricante en su superficie. Como contrapartida, con bajas concentraciones de activador no se alcanza a cubrir uniformemente toda la superficie, quedando zonas de acero descubierto. En consecuencia, se destaca que el mejor desempeño del recubrimiento realizado con 0,3 g/l de activador se debe a que combina las mejores cualidades de un fosfato con cristales grandes, junto con una buena cobertura de la superficie.

Según J Perry y T. S. Eyre [5], los recubrimientos de fosfato de Mn de gran espesor poseen mejor desempeño cuando deslizan contra superficies de gran rugosidad ($R_a = 1,1 \mu\text{m}$), mientras que los recubrimientos delgados con cristales finos resultan más adecuados si la superficie de contacto es más lisas ($R_a = 0,24 \mu\text{m}$). Estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos en el presente capítulo y los obtenidos en ensayos de “make & break” a escala real.

Sin embargo, otros autores [1,6], han reportado resultados opuestos. Dado que concluyeron que el mejor comportamiento en desgaste es obtenido al utilizar recubrimientos porosos de grano fino, producidos con soluciones de aceleradores mixtos y bajo condiciones lubricadas. Esta diferencia de respuesta podría deberse al

tipo de configuración geométrica y las condiciones de ensayo utilizadas por estos autores.

7.2.4 Mecanismo de desgaste observado

En general, al comenzar cada ensayo, durante el primer giro del anillo, este incorporó parte del lubricante existente en la superficie de contacto del bloque y se produjo el proceso más marcado de asentamiento de las superficies deslizantes, en el cual, tal como se presentará en la subsección “comportamiento a la fricción”, la fricción es importante. Luego de esta etapa, fue formada una capa o barrera no metálica y resistente que separa las dos superficies metálicas, siendo esta capa producida por el deslizamiento y la combinación del fosfato de Mn con el lubricante. Esta capa permaneció estable hasta que comenzó a deteriorarse en una zona y a extenderse a través de toda la circunferencia del anillo, es decir, se produjo un surco sin recubrimiento (inicio del galling). De continuar el ensayo, en algunos casos fueron generados más surcos, pero además, estos comenzaron a ampliarse hasta que alcanzaron las condiciones para que se produzca el agarre o soldadura entre las superficies en contacto y en consecuencia, el bloqueo del motor del equipo de ensayo. Para preservar el equipo, solo un ensayo se prosiguió y culminó con el bloqueo del motor.

Cabe destacar que al igual que en el presente capítulo, Hivart et al. [1]. observaron que la combinación de fosfato de Mn y lubricante, junto con el deslizamiento, favorece el rápido asentamiento en altas presiones de contacto, debido a la formación de una barrera no metálica que separa las dos superficies metálicas y reduce el peligro de desgaste adhesivo severo (seizure).

Una imagen SEM y las imágenes del análisis de mapeo por EDS de la superficie de contacto de un anillo, recubierto con fosfato de Mn efectuado con una concentración de activador de 0,1 g/l luego de ensayado, se presenta en la Fig. 7.11. La zona observada permite distinguir como se deteriora el recubrimiento, dejando el material base expuesto al contacto directo con la contraparte. Los mapeos de EDS muestran la presencia de fósforo (P), manganeso (Mn), hierro (Fe) y carbono (C).

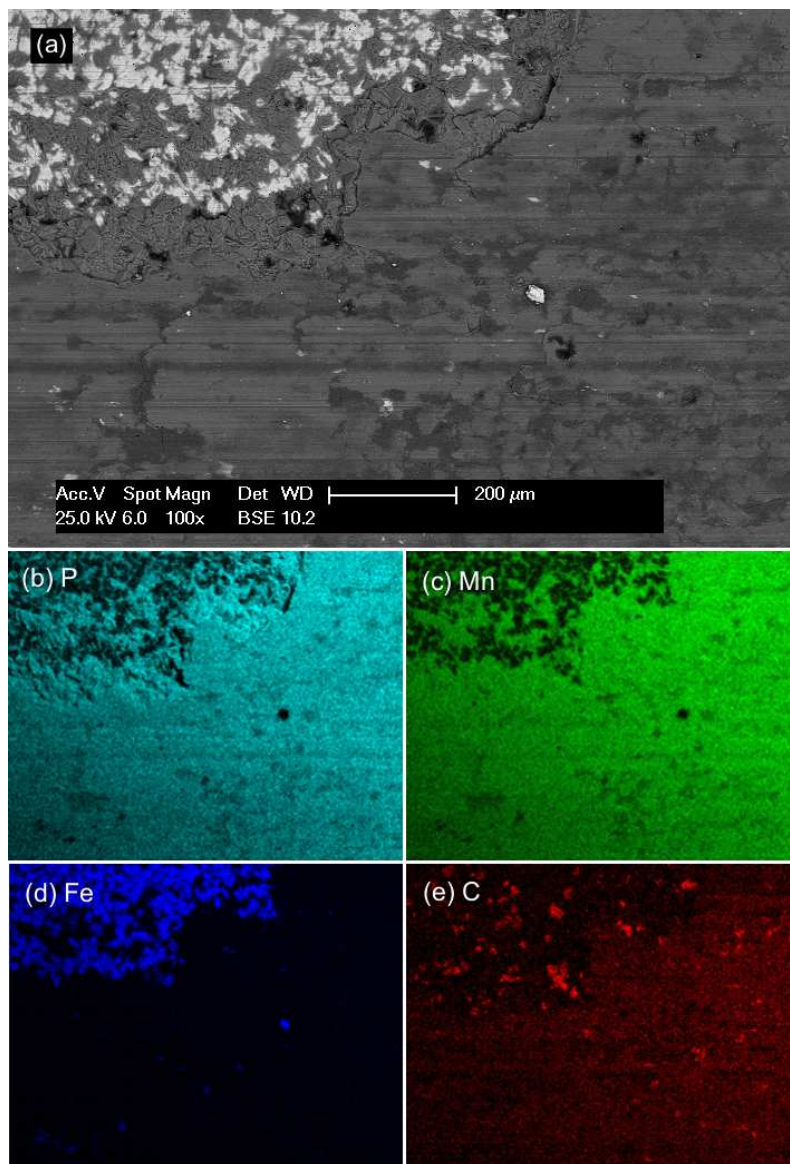


Fig. 7.11. (a) Imagen SEM a 100x de la superficie de contacto de un anillo recubierto con fosfato de 0,1 g/l de activador luego de ensayado. (b), (c), (d) y (e) Mapeos de EDS correspondientes a “P”, “Mn”, “Fe” y “C” respectivamente.

El fósforo y el manganeso se corresponden con el fosfato de Mn y señalan las zonas donde aún no se ha desprendido el recubrimiento. La presencia de hierro (material base) indica la pérdida del recubrimiento. Aun así, en esta zona se observan restos de fosfato de Mn. Esto último se debe a que la interfaz de unión (anclaje) entre el fosfato y el acero es irregular, por lo que, cuando comienza a fallar el recubrimiento y se desprende la parte superior del mismo, las zonas más profundas del anclaje quedan expuestas en la superficie. La presencia de carbono puede deberse a la existencia de restos de lubricante (Bestolife 2010) que resultaron atrapados en la superficie.

La influencia e importancia del anclaje de la capa de fosfato al metal base en el proceso de desgaste durante los ensayos, puede ser explicada por las conclusiones reportadas por A. Kozlowski y W. Czechowski [4], quienes indicaron que la resistencia al desgaste está relacionada con la capa fina de fosfato formada durante la primera etapa del fosfatizado, ya que observaron experimentalmente que al aumentar el tiempo de fosfatizado por encima de un valor crítico, no se producía un cambio significativo en la resistencia al desgaste.

La Fig. 7.12 presenta dos imágenes de microscopía óptica, mostrando el estado superficial del par bloque-anillo luego de un ensayo con recubrimiento de 0,5 g/l de activador (tamaño de cristal promedio de 13 μm). Se observan los surcos en el anillo y las marcas de galling en el bloque.

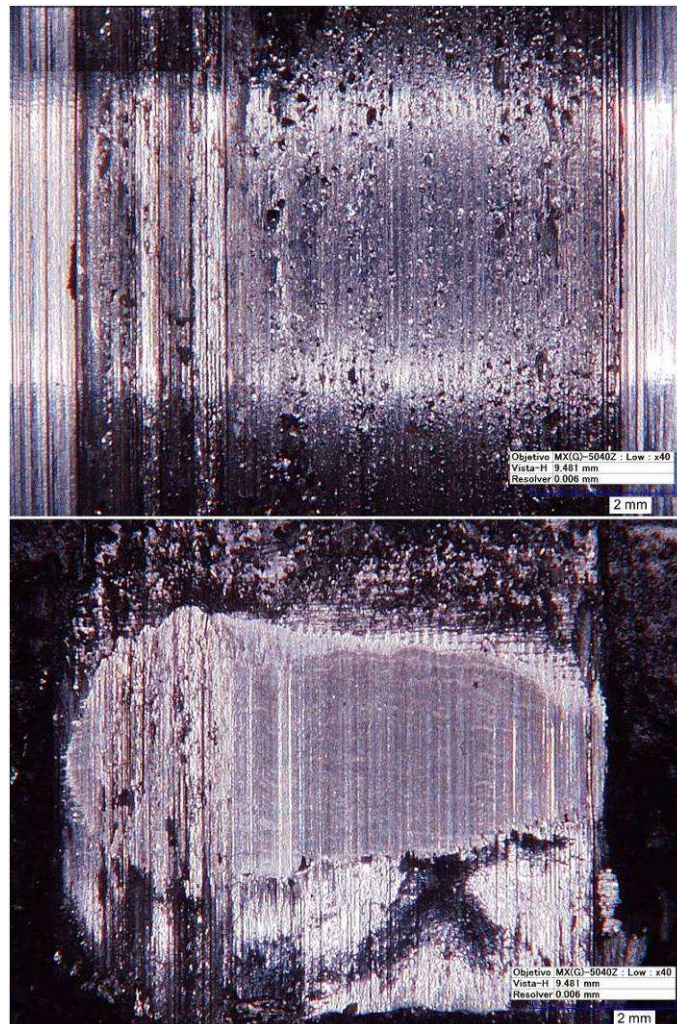


Fig. 7.12. Imágenes de MO a 40x del par de desgaste bloque-anillo luego de un ensayo con recubrimiento de 0,5 g/l.

Durante los ensayos realizados, el recubrimiento de fosfato de Mn con un tamaño de cristal de 16 μm (0,3 g/l de activador) desarrolló la mayor distancia de deslizamiento, mostrando presentar el mejor comportamiento al desgaste (ver Fig. 7.10). Tal como se mencionó anteriormente, comparativamente con los recubrimientos con tamaño de cristal de 16 μm , aquellos con tamaño inferior poseen menor grado de retención de lubricante (ver Fig. 7.7), provocando una deficiente lubricación y en consecuencia el desprendimiento temprano del recubrimiento. Por otra parte, aquellos recubrimientos con un tamaño de grano mayor a 16 μm presentaron el inconveniente de que la superficie fosfatizada no era del todo uniforme, por lo cual, existieron zonas sin cristales de fosfato, permitiendo que se produzca el contacto directo metal-metal. De este modo, en la Fig. 7.13 se han identificado los mecanismos de desgaste que involucran recubrimientos de fosfato de Mn con tamaños de cristal menores y mayores a 16 μm .

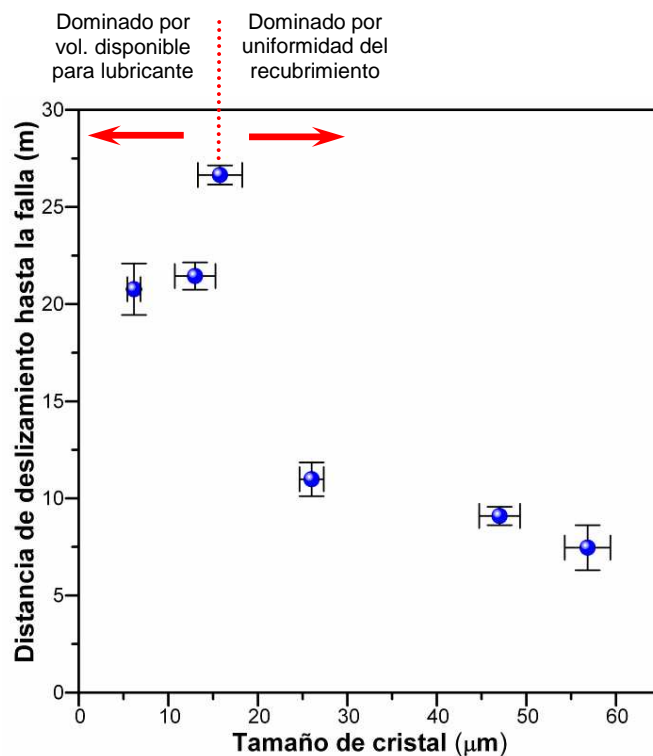


Fig. 7.13. Mecanismos de desgaste involucrados

7.2.5 Comportamiento a la fricción

La variación del coeficiente de fricción (COF) con el tiempo de ensayo para cuatro diferentes recubrimientos es mostrada en la Fig. 7.14, indicando el momento en el cual comienza a fallar el recubrimiento. Estos gráficos revelan un cambio de pendiente del

COF con el tiempo en el momento donde comienza a deteriorarse el recubrimiento, permitiendo el contacto metal-metal.

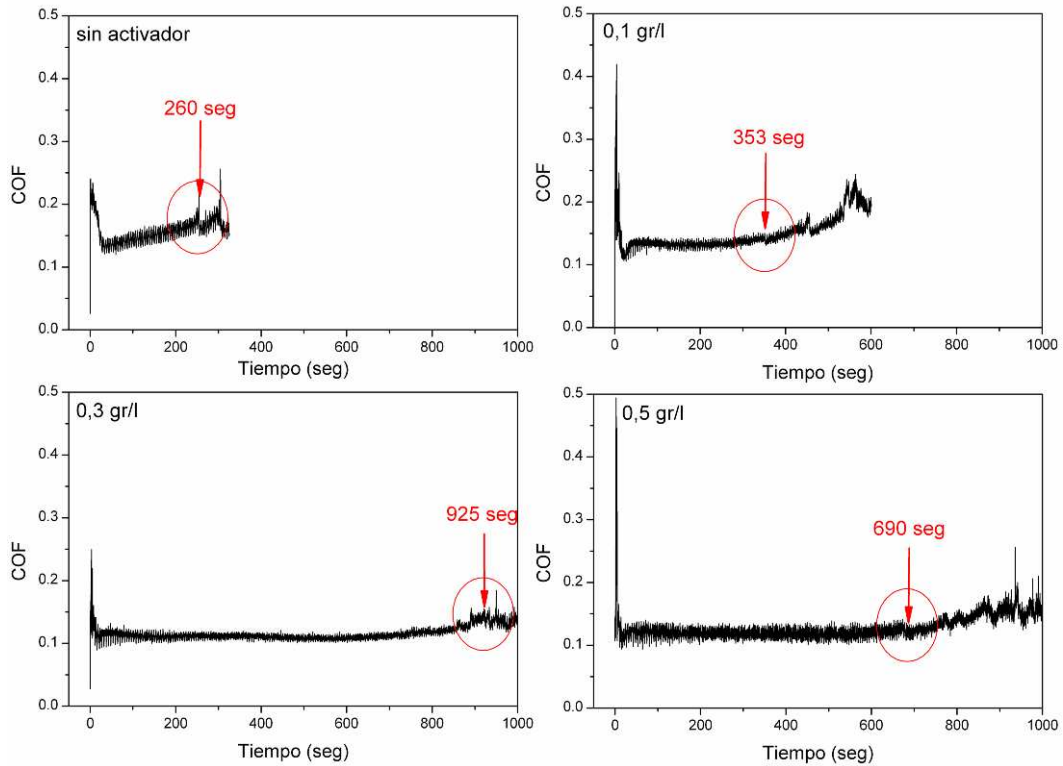


Fig. 7.14. Evolución del COF en función del tiempo de ensayo para los diferentes tipos de recubrimientos.

En la Fig. 7.15 son presentados los resultados del COF promedio en la zona estable, en función del tamaño de cristal de fosfato de Mn, siendo posible observar que no se evidencian diferencias altamente significativas en los valores promedios del COF en los diferentes recubrimientos. No obstante es posible identificar una tendencia a disminuir el COF cuando el tamaño de cristal es de 16 μm , correspondiente al recubrimiento efectuado con 0,3 g/l de activador. Este resultado confirma, desde el punto de vista de la fricción, el mejor desempeño en desgaste de este tipo de fosfato de Mn.

De forma similar al comportamiento ante el desgaste, la mayor fricción correspondiente a los recubrimientos con cristales grandes se debe a las zonas con contacto metal-metal producido por la falta de cubrimiento de la superficie. Por otra parte, el elevado COF manifestado por los fosfatos de Mn con cristales pequeños está influenciado por la inferior retención de lubricante de dichos recubrimientos.

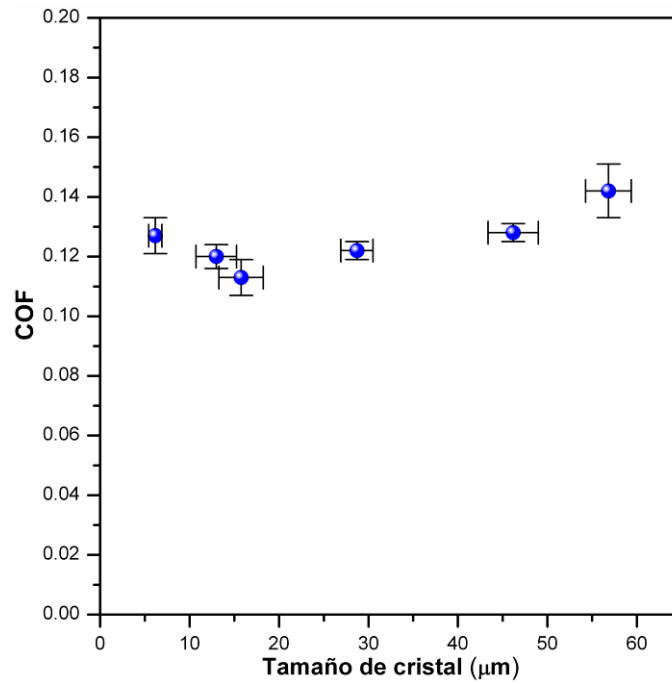


Fig. 7.15. COF en zona estable en función del tamaño de cristal de fosfato.

La variación del coeficiente de fricción en los primeros 20 segundos de ensayo para cuatro tipos diferentes de recubrimientos es presentada en la Fig. 7.16. Tal como fue mencionado en la subsección 7.2.4 (mecanismo de desgaste observado), se distingue un importante nivel de fricción durante el primer giro del anillo, observándose una disminución abrupta del COF al culminar esta primera vuelta (5,2 seg.) y a partir de este instante el COF permaneció prácticamente constante hasta la falla del recubrimiento. No obstante, es posible observar pequeñas disminuciones del COF al finalizar el giro de las siguientes vueltas (ver Fig. 7.16), hasta que finalmente resulta imperceptible. Estas reducciones en la fricción son producto del proceso de asentamiento de las superficies en contacto (en inglés, running-in).

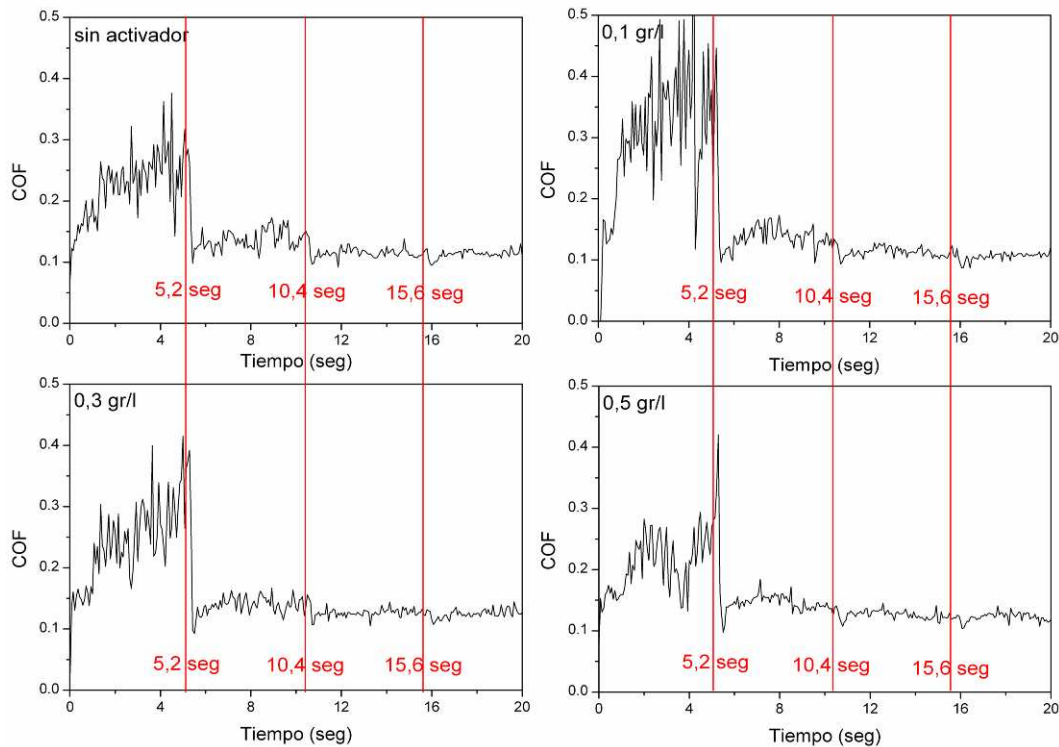


Fig. 7.16. Variación del COF en los primeros 20 segundos de ensayo.

El rápido asentamiento producido en las primeras vueltas de los ensayos está en concordancia con lo reportado por A. Kozłowski y W. Czechowski [4], Ness [7] y Keller [8], quienes concluyeron que aunque la velocidad de desgaste inicial de las partes fosfatizadas es mayor que las no fosfatizadas, el período de asentamiento resulta más corto. En consecuencia, el fosfatizado incrementa la resistencia al desgaste durante el servicio normal en términos del desgaste del metal base.

Tal como fue analizado en la subsección 7.2.4 (mecanismo de desgaste observado), luego de la falla del recubrimiento, el COF comienza a aumentar debido al incremento del daño en la superficie, permitiendo el contacto directo metal-metal entre bloque y anillo. Para poder analizar el límite de esta tendencia, uno de los ensayos efectuados evaluando un recubrimiento generado con 0,1 g/l de activador se continuó hasta que el COF aumentó de manera significativa, produciendo el bloqueo del motor del tribómetro (ver Fig. 7.17).

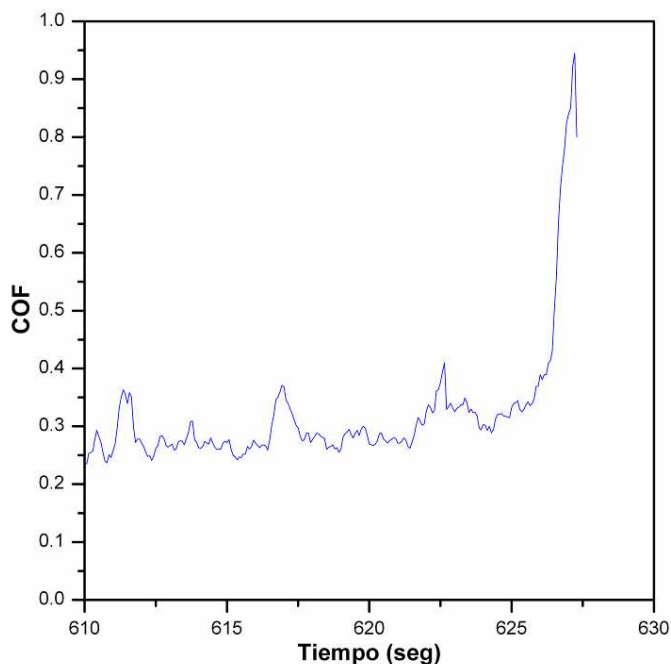


Fig. 7.17. Evolución del COF durante los últimos segundos de ensayo (recubrimiento de 0,1g/l de activador)

Finalmente en la Tabla 7.1 se presentan los resultados más importantes del presente capítulo.

Tabla 7.1. Resumen de los resultados de este capítulo.

	Concentración de activador (g/l)				
	0	0,1	0,3	0,5	0,7
Tamaño de cristal promedio (μm)	$56,8 \pm 8,0$	$28,7 \pm 5,7$	$15,8 \pm 7,8$	$13 \pm 7,2$	$6,2 \pm 2,3$
Vol. disponible para alojar lubricante (mm^3/mm^2 área)	$\sim 0,0173$	$\sim 0,0119$	$\sim 0,0069$	$\sim 0,0036$	$\sim 0,0016$
Distancia de deslizamiento hasta la falla (m)	$7,39 \pm 2$	$11 \pm 0,9$	$26,7 \pm 0,5$	$21,4 \pm 0,7$	$20,7 \pm 1,3$
Mecanismo de desgaste	Dominado por uniformidad del recubrimiento		Dominado por vol. disponible para alojar lubricante		
COF en zona estable	$\sim 0,14$	$\sim 0,12$	$\sim 0,11$	$\sim 0,12$	$\sim 0,12$

7.3 CONCLUSIONES

A partir de los estudios efectuados al evaluar el comportamiento tribológico de recubrimientos de fosfato de manganeso, a baja velocidad de deslizamiento y alta carga de contacto, realizados mediante el tribosistema acero fosfatizado contra acero lubricado, es posible concluir:

- ✓ El tamaño de cristal de fosfato de Mn disminuye exponencialmente con el aumento de la concentración de activador dentro del rango estudiado (0 g/l a 0,7g/l).
- ✓ El crecimiento en la concentración de activador produce el incremento de la capacidad de cubrimiento del recubrimiento, dado que se generan más centros de nucleación y crecimiento de cristales de fosfato.
- ✓ Cuando se incrementa el tamaño de los cristales se promueve un aumento del volumen disponible en la superficie para alojar lubricante.
- ✓ Bajo condiciones de alta carga y baja velocidad de deslizamiento, los recubrimientos de fosfato de Mn con tamaño de cristal promedio de 16 μm poseen el mejor desempeño tribológico. Esto se debe a que combina las mejores cualidades de retención de lubricante de un fosfato con cristales grandes, junto con una buena cobertura de la superficie.

7.4 REFERENCIAS

1. Hivart, P. B. J. P., Hauw, B., Bricout, J. P., & Oudin, J. (1997). Seizure behaviour of manganese phosphate coatings according to the process conditions. *Tribology International*, 30(8), 561-570.
2. Hivart, P., Hauw, B., Dubar, L., & Bricout, J. P. (2003). Numerical identification of bulk behavior law of manganese phosphate coatings. Comparison with tribological properties. *Journal of Coatings Technology*, 75(942), 37-44.
3. Oyamada, T., & Inoue, Y. (2003). Evaluation of the wear process of cast iron coated with manganese phosphate. *Tribology transactions*, 46(1), 95-100.
4. Kozlowski, A., & Czechowski, W. (1975). Wear resistance of manganese phosphate coatings. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3(1), 55-63.
5. Perry, J., & Eyre, T. S. (1977). The effect of phosphating on the friction and wear properties of grey cast iron. *Wear*, 43(2), 185-197.

6. Khaleghi, M., Gabe, D. R., & Richardson, M. O. W. (1979). Characteristics of manganese phosphate coatings for wear-resistance applications. *Wear*, 55(2), 277-287
7. P. Ness, *Tech. Z. Prakt. Metallbearb.*, 5 (1962) 10.
8. H. Keller, *Metallwaren Ind. Galvanothech.*, 48 (1957) 443.

Capítulo 8: CONCLUSIONES GLOBALES

En el presente trabajo de tesis se evaluaron tres aspectos fundamentales sobre el desempeño tribológico de la región de sello en uniones roscadas de la industria del gas y el petróleo. Estos tres aspectos involucraron el estudio de la influencia de la rugosidad superficial, el tipo de lubricante y el tipo de recubrimiento, utilizando un tribómetro bloque-sobre-anillo, el cual fue desarrollado, construido, e instrumentado en el marco de este trabajo. A partir de los resultados obtenidos, es posible establecer las siguientes conclusiones:

- ✓ La topografía superficial resulta de suma importancia en relación al nivel de retención de lubricante en cavidades o porosidades superficiales. Luego, el lubricante juega un rol muy importante en superficies que deslizan a baja velocidad y alta presión de contacto, para proteger las zonas de contacto y evitar el desgaste adhesivo severo (galling). Esta condición fue observada tanto al evaluar la influencia de la rugosidad superficial, como el desempeño de distintos tipos de recubrimientos de fosfato de manganeso.
- ✓ Al evaluar la influencia de la rugosidad fueron consideradas diferentes topografías superficiales de las contrapartes anillo, obtenidas mediante mecanizado con torno y caracterizadas mediante los parámetros R_a y R_t . Así, al incrementar la rugosidad superficial en R_a desde 1,3 a 3 μm se redujo el nivel de desgaste del bloque (superficie fija) en ~40 %. Además, existe una correlación exponencial negativa entre los parámetros de rugosidad R_a y R_t con el volumen desgastado. Tal como sucede en el sello de las uniones roscadas reales, para estos valores de rugosidad, el índice de plasticidad de las superficies ensayadas indicó que las crestas se deformaron plásticamente, siendo las mismas posteriormente rasuradas debido al deslizamiento a altas presiones de contacto. En la subsuperficie de los bloques se formó una zona plásticamente deformada (PDR), provocada por el mecanismo de ratchetting de bajo ciclo. En los bloques ensayados con baja rugosidad, que evidenciaron alto nivel de desgaste, se observó una extensa PDR producida por el elevado nivel de ratchetting, debido a la escasa capacidad de retención de lubricante de las superficies más lisas, que produjo un incremento en la fricción desarrollada entre las superficies en contacto con movimiento relativo. El elevado desgaste resultante es consecuencia de la alta deformación plástica que promovió el movimiento de dislocaciones y su agrupamiento, causando la formación de

cavidades subsuperficiales, las cuales crecieron hasta producir daño por delaminación. Aunque se observó PDR en todos los ensayos, la deformación producida por los anillos con alta rugosidad fue pequeña, ya que la alta rugosidad incrementó la disponibilidad de lubricación en la zona de contacto, contribuyendo a proteger mejor la superficie y disminuir la fricción, evitando el excesivo desgaste.

- ✓ Las superficies fosfatizadas aumentan el tamaño de cristales de fosfato cuando disminuye la concentración de activador en el baño de activado, y como consecuencia se incrementa el volumen disponible para alojar y retener lubricante en la superficie, aunque, como contrapartida disminuye la cobertura superficial. De este modo, para concentraciones inferiores a 0,3 g/l, los recubrimientos poseen regiones de la superficie descubiertas, permitiendo el contacto directo metal-metal durante el triboproceso. El mejor desempeño tribológico se observó cuando el recubrimiento posee un tamaño de cristal de 16 μm (0,3 g/l de activador), ya que combina las mejores cualidades de retención de lubricante, junto con una buena cobertura de la superficie expuesta.
- ✓ La caracterización de lubricantes con y sin aditivos de metales pesados permitió corroborar la experiencia en campo y las pruebas a escala real, mostrando que la grasa que contiene aditivos tales como plomo, cobre y zinc posee el mejor desempeño al desgaste. Esta grasa presentó un nivel de desgaste aproximadamente 18 % inferior con respecto a otras. Además, se demostró que el cobre, en forma de hojuelas, no aporta una mejoría significativa en la resistencia al desgaste en comparación con los lubricantes libres de metales. No se encontraron evidencias significativas en el comportamiento ante la fricción de las diferentes grasas, lo que permite concluir que no ha sido posible reconocer una dependencia entre la fricción y el paquete de aditivos del lubricante.
- ✓ La metodología desarrollada en el marco de la presente tesis ha permitido caracterizar el comportamiento al desgaste y la fricción del tribosistema con elevadas presiones de contacto y baja velocidad de deslizamiento existente en el sello de uniones roscadas de uso petrolero, mediante el tribómetro bloque-sobre-anillo.
- ✓ Considerando lo mencionado precedentemente, los resultados de esta tesis pueden ser útiles para la optimización de las condiciones de diseño de

conexiones. Dado que generalmente en la práctica real se utilizan cuplas fosfatizadas junto con pines sin recubrir, se recomienda combinar los efectos producidos por elevadas rugosidades y fosfatos con cristales moderados, incrementando la capacidad de retención de lubricante por ambos.

Capítulo 9: TRABAJOS FUTUROS

9.1 ENSAYO CONO Y COPA (PIN ON BOX)

En paralelo con el avance de esta tesis, se trabajó con el diseño, desarrollo y construcción de un equipo para efectuar ensayos tipo Cono y Copa (en inglés, Pin on Box). Este ensayo, es un ensayo simplificado de componentes, y a diferencia del ensayo bloque-sobre-anillo, permitirá reproducir el tribosistema real con mayor nivel de realismo.

La máquina de ensayo fue diseñada con el objetivo de que sea capaz de realizar diferentes tipos de ensayos:

- ✓ Ensayos a escala real con conexiones de tubos de hasta 4 pulgadas de diámetro.
- ✓ Ensayos del tipo Cono y Copa.
- ✓ Posibilidad de colocar un horno y realizar cualquiera de los ensayos mencionados anteriormente bajo condiciones de alta temperatura.
- ✓ Ensayos según la norma ASTM G98-02 [1], la cual involucra el contacto de un cilindro plano sobre un plano.

De esta manera, el equipo posee las siguientes características principales:

- ✓ Posibilidad de desplazamiento axial con capacidad hasta 10 Tn tanto en tracción como compresión.
- ✓ Cabezal inferior giratorio con capacidad hasta 438 kgm de torque.
- ✓ Velocidad de rotación del cabezal inferior variable entre 0 y 13 rpm. Este rango de velocidades contiene a las normalmente utilizadas en el ensamble en campo y en los ensayos a escala real de conexiones para la industria petrolera.
- ✓ Velocidad axial variable entre 0 y 60,96 mm/mín, permitiendo ajustar la misma hasta el valor esperado. La velocidad axial máxima se determinó considerando el avance axial de una rosca de 5 hilos por pulgada girando a la máxima velocidad de giro del plato (13 rpm).

Para lograr las características antes mencionadas, la máquina tiene dos circuitos hidráulicos, uno encargado del movimiento axial de las probetas y el otro de su rotación.

Hasta el momento de presentar esta tesis se llegó a culminar con la construcción de la máquina y de la primera tanda de probetas. En las imágenes de las Fig. 9.1, Fig. 9.2 y Fig. 9.3 se muestra la máquina de ensayo en su fase final, detallando la ubicación de sus principales componentes y funciones.

Al corto plazo, mediante este equipo se pretende validar los resultados de caracterización de lubricantes obtenidos con el ensayo bloque-sobre-anillo lubricado.

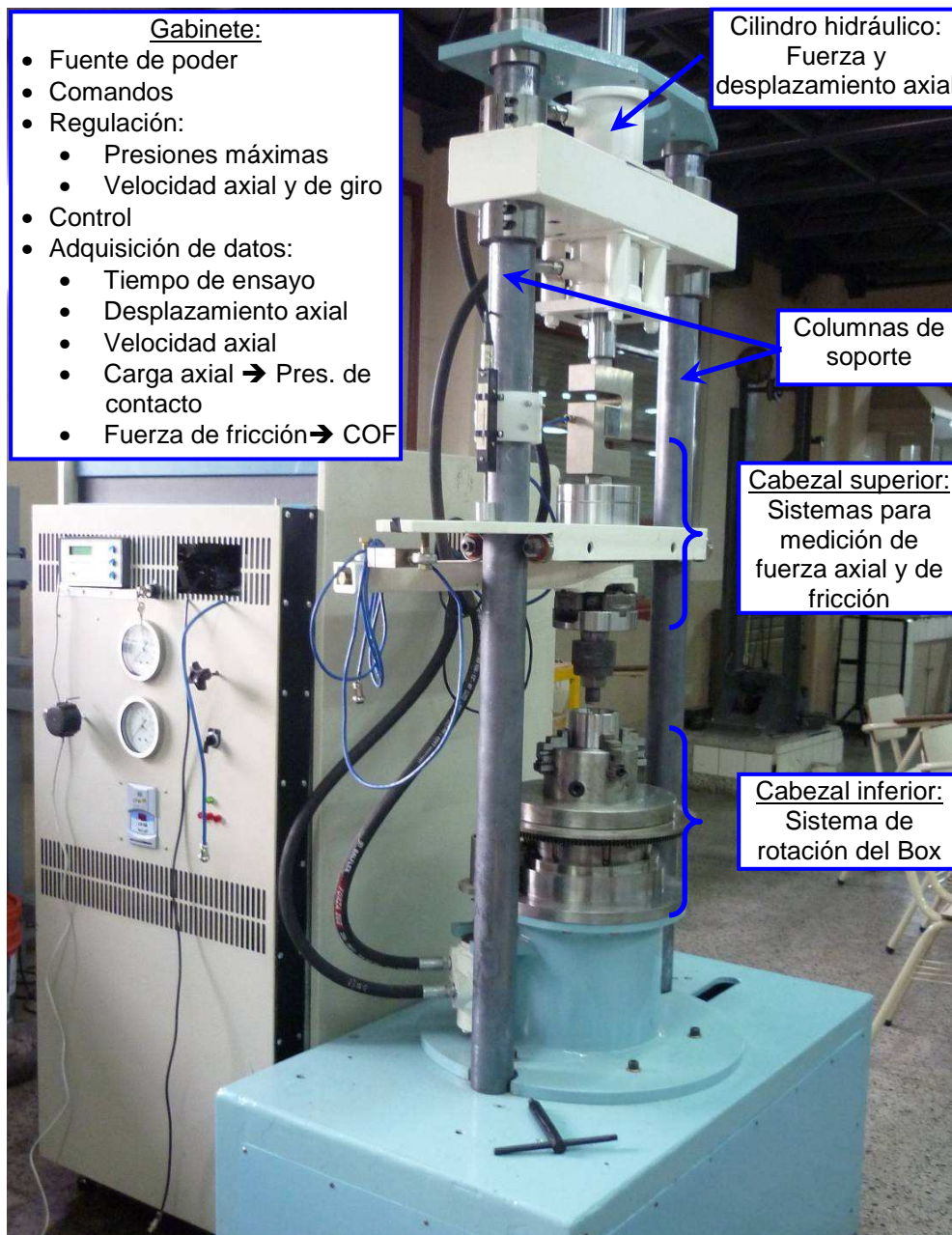


Fig. 9.1. Vista general de la máquina de ensayo.

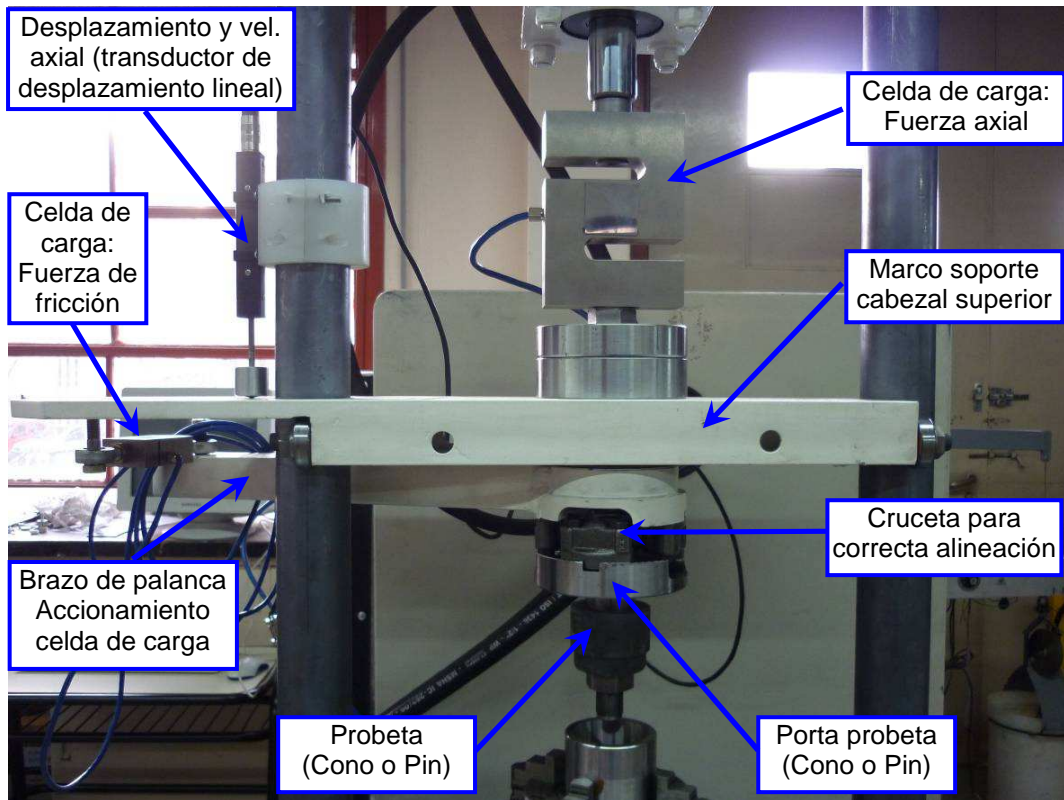


Fig. 9.2. Imagen de la zona del cabezal superior, detallando sus componentes principales.

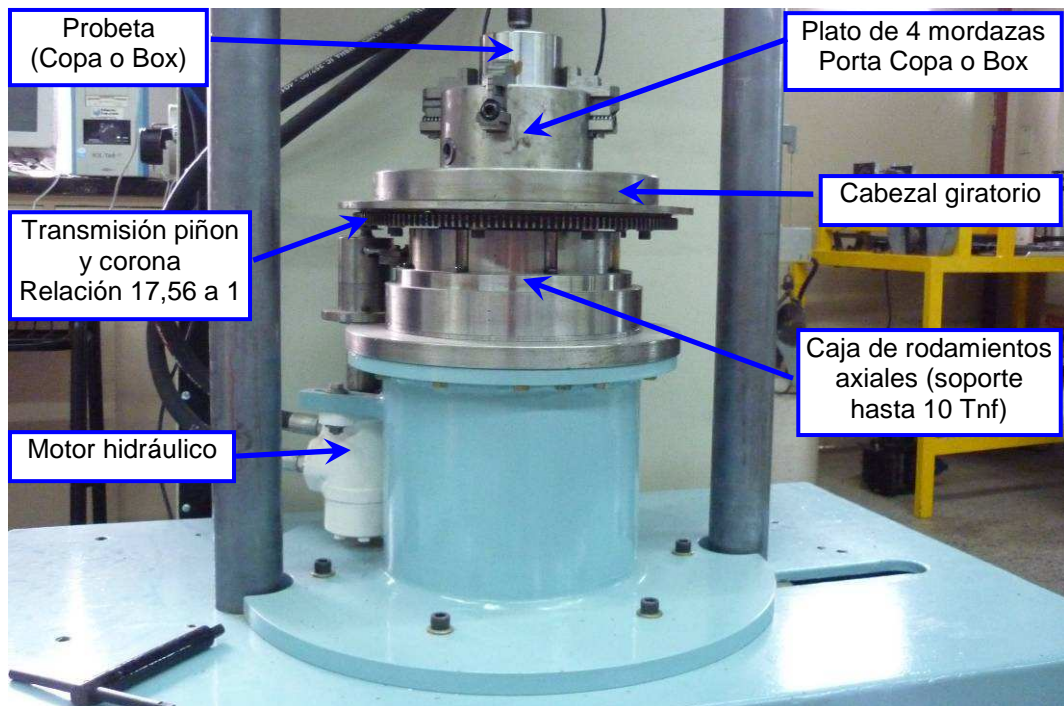


Fig. 9.3. Imagen de la zona del cabezal inferior, detallando sus componentes principales.

9.1.1 Probetas

El diseño de las probetas se basa en la geometría de contacto correspondiente a los trabajos de Ertas et al. [2-5]. A diferencia de las probetas de Ertas, los materiales seleccionados son materiales de fácil adquisición, lo que permitió rediseñar el resto de la geometría de la probeta con el fin de darle mayor resistencia y evitar el uso de refuerzos externos. En la Fig. 9.4 se presenta la geometría y dimensiones de las probetas. Para lograr reproducir la condición real en el sello de las conexiones, el ángulo de conicidad de la zona de contacto coincide con el normalmente utilizado en las conexiones OCTG

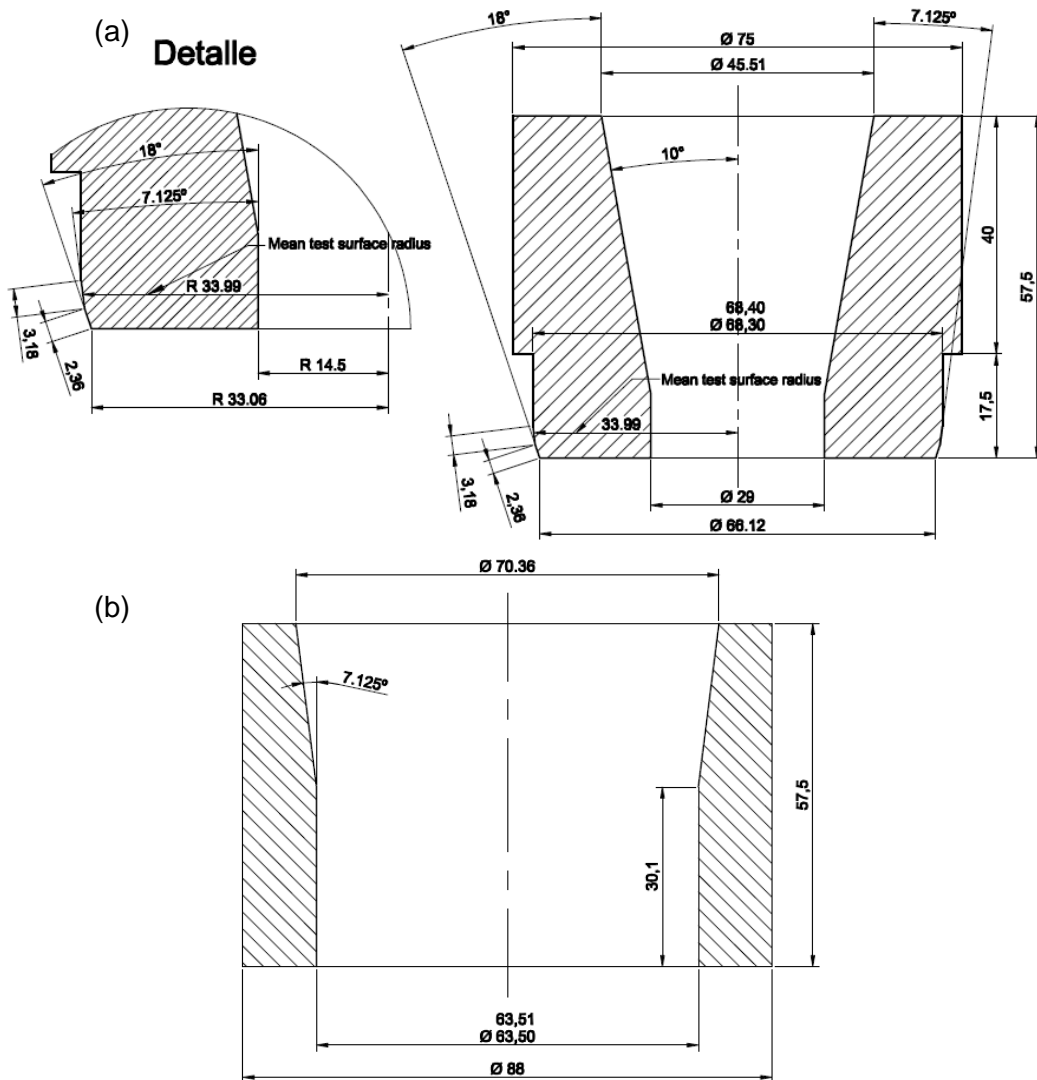


Fig. 9.4. Diseño y geometría de probetas. (a) Cono o Pin. (b) Copa o Box.

Con el objetivo de poder comparar los resultados de este nuevo ensayo con los ya efectuados con el tribómetro bloque-sobre-anillo, se seleccionaron los mismos aceros para la confección de las probetas. Las tipo cono fueron maquinadas de acero

AISI/SAE 4140 y recubiertas con fosfato de manganeso directamente en la planta de tratamiento de cuplas de TenarisSiderca siguiendo el proceso estándar. Las probetas tipo copa son de acero AISI/SAE 1045.

La imagen de la Fig. 9.5 corresponde a las probetas listas para comenzar la fase de puesta a punto y los ensayos de caracterización de lubricantes.



Fig. 9.5. Imágenes de las probetas confeccionadas. Izq.: Copa o Box. Der.: Cono o Pin.

9.1.2 Determinación de parámetros de ensayo

Relación entre carga Axial y Normal

Debido a que el ángulo del cono es de $7,125^\circ$, la carga normal a la superficie cónica se establece según la Ecuación (9.1).

$$P = \frac{Pa}{\sin(7,125^\circ)} = 8,06 Pa \quad (9.1)$$

Donde “ Pa ” es la carga axial aplicada por el cilindro hidráulico de la máquina y “ P ” la carga normal. Esta carga axial se obtiene a partir de la celda de carga instalada a continuación del vástago del cilindro, de la misma se obtiene la carga exacta actuando sobre los especímenes.

Determinación del coeficiente de fricción

El coeficiente de fricción se determina utilizando la Ecuación (9.2).

$$\mu = \frac{F_t}{P} \quad (9.2)$$

Donde “ F_t ” es la fuerza de fricción tangencial y “ P ” la carga normal (antes definida). La fuerza de fricción se obtiene a partir del torque de reacción en el cono. Este torque de reacción se obtiene a partir de una celda de carga instalada sobre un brazo de palanca de 45 cm el cual se encuentra vinculado rígidamente al cono, y el otro extremo de la celda de carga es soportado por el marco de la máquina.

Velocidad tangencial de la superficie de prueba

La velocidad tangencial esta dada por la siguiente Ecuación (9.3).

$$V = r \omega = \frac{6,8 \pi}{60} n = 0,356 n \quad (9.3)$$

Donde “ n ” es la velocidad de rotación de la probeta copa en rpm, “ r ” es el radio medio de la superficie de contacto, “ ω ” la velocidad angular y “ V ” la velocidad tangencial en cm/seg.

9.2 REFERENCIAS

1. ASTM G98-02(2009), Standard Test Method for Galling Resistance of Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, www.astm.org.
2. Ertas, A., Carper, H. J., & Blackstone, W. R. (1992). Development of a test machine and method for galling studies. *Experimental mechanics*, 32(4), 340-347.
3. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1995). Rating Thread Compounds for Galling Resistance. *Journal of tribology*, 117(4), 639-645.
4. Carper, H. J., Ertas, A., & Cuvalci, O. (1994). Effect of contact geometry and other tribological variables on the friction coefficient in threaded connections. In: American Society of Mechanical Engineers (ASME), Petroleum Division. Proceedings of the Energy-Sources Technology Conference; 1994 Jan 23-26; New Orleans, LA, USA. ASME; 61(4), 117-122.
5. Cuvalci, O., Sofuoglu, H., & Ertas, A. (2003). Effect of surface coating and tin plating on friction characteristics of P-110 tubing for different thread compounds. *Tribology international*, 36(10), 757-764.

Apéndice A: Detalle de la información obtenida con ANOVA y DMS

ANÁLISIS DE LA VARIANZA

El Análisis de la Varianza o ANOVA (abreviatura del inglés: Analysis of Variance) es una de las técnicas que se utilizan para comparar los valores medios de varias poblaciones estadísticas.

Esta técnica permite descomponer la variación total de la variable medida en un experimento en las distintas fuentes de variación involucradas: fijas, aleatorias o residuales.

La terminología básica de este tipo de estudio es:

- ✓ Diseño Experimental: planificación del ensayo para ser analizado estadísticamente.
- ✓ Unidad Experimental (U.E.): menor subdivisión del material experimental tal que 2 unidades diferentes pueden recibir tratamientos diferentes. (ej: probetas block o ring)
- ✓ Factores: intencionalmente elegidos por el investigador (ej: diferentes grasas, velocidades, tiempos)
- ✓ Población o Tratamiento: cada nivel de un factor, es el proceso que se aplica a una U.E. con el objeto de medir una respuesta. Son las distintas condiciones que se quieren comparar.
- ✓ Respuesta: variable que se evalúa en cada U.E. luego de la aplicación del Tratamiento.

La nomenclatura y las fórmulas utilizadas son:

- ✓ I : n° de poblaciones
- ✓ n : tamaño de la muestra en c/población
- ✓ N : n° total de observaciones
- ✓ y_{ij} : observación "j" de la población "i"
- ✓ \bar{y}_i : promedio de las observaciones de la población "i"
- ✓ S_i^2 : varianza de las observaciones de la población "i"

✓ \bar{y} : promedio de todas las observaciones

En el ANOVA, las varianzas se denominan Cuadrados Medios. Mientras que sus numeradores son llamados Sumas de Cuadrados y los denominadores constituyen los grados de libertad.

CM: cuadrado medio

SC: suma de cuadrados

gl: grados de libertad

$$CM = SC / gl$$

SC_{Total} = Mide la variación entre c/dato y el promedio de todas las observaciones

SC_{Entre} = Mide la variación entre los promedios obtenidos en c/población y el promedio total

SC_{Dentro} = Mide la variación entre c/dato y el promedio obtenido de la población a la que pertenecen

La SC_{Total} se puede descomponer de manera aditiva en las SC_{Entre} y SC_{Dentro} ; del mismo modo que sus grados de libertad:

$$\underbrace{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y})^2}_{SC_{Total}} = \underbrace{n \cdot \sum_{i=1}^I (\bar{y}_i - \bar{y})^2}_{SC_{Entre}} + \underbrace{\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2}_{SC_{Dentro}}$$

gl : N - 1 I - 1 N - I

Los grados de libertad son la diferencia entre el número de términos independientes a comparar y el número de restricciones con las que se comparan.

Existe una gran variedad de diseños experimentales, el utilizado en esta tesis corresponde a un "ANOVA SIMPLE – Efectos Fijos - DISEÑO COMPLETAMENTE ALEATORIZADO – Desbalanceado". A continuación se describen cada uno de estos términos:

- ✓ ANOVA SIMPLE: se evalúan los efectos de un solo Factor.
- ✓ Efectos Fijos: los tratamientos o niveles del factor los determina el investigador. Esos mismos tratamientos podrán ser utilizados en otro experimento
- ✓ Diseño Completamente Aleatorizado: las U.E. para cada tratamiento se asignan aleatoriamente entre todas las disponibles.
- ✓ Diseño Desbalanceado: distinto numero de U.E. para cada tratamiento

En este tipo de diseño experimental, los distintos tratamientos se aplican al azar a una serie de unidades experimentales (u.e.) que, inicialmente, pertenecían a una misma población. Luego, c/u de ellas pasa a pertenecer a una población diferente, según el tratamiento que le tocó en suerte. Aquí, las 2 posibles fuentes de variación son: la que existe entre los tratamientos, y la que hay dentro de c/u de ellos.

La primera es un efecto fijo, provocado por el hecho de que una u.e. recibe uno u otro tratamiento. La segunda es aleatoria, y se genera por todos los factores que hacen que las u.e. no sean iguales, a pesar de estar bajo un mismo tratamiento

Este diseño experimental puede representarse a través de un modelo que describe cada uno de los elementos que conforman la variable:

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} = \mu_i + \varepsilon_{ij}$$

Donde:

μ : es un parámetro que representa la media general de todas las poblaciones o tratamientos considerados

α_i : es un parámetro que representa el efecto del tratamiento i ($\sum \alpha_i = 0$)

$\mu_i = \mu + \alpha_i$: es la media del tratamiento i

ε_{ij} : es una variable aleatoria que refleja los efectos de las fuentes de variación no controladas que actúan.

Para que la prueba estadística que se realiza en el ANOVA tenga validez, se deben cumplir determinados supuestos:

- I) Cada población (o tratamiento) debe tener una distribución Normal
- II) Todas las poblaciones (o tratamientos) deben tener la misma varianza (homocedasticidad): $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_i^2 = \sigma^2$

Esta varianza común es la que estima el CM_{Dentro} .

El CM_{Entre} estima, además, los cambios que se producen en el valor medio por aplicar distintos tratamientos o pertenecer a diferentes poblaciones (es una estimación de σ^2 , más los efectos debidos al factor controlado).

Esto se puede ver explícitamente a través de la esperanza de los CM (lo que se espera que estén estimando estas expresiones).

$$E(\text{CM}_{\text{Entre}}) = \sigma^2 + n \cdot \frac{\sum \alpha_i^2}{I-1}$$
$$E(\text{CM}_{\text{Dentro}}) = \sigma^2$$

Al aplicar el análisis de ANOVA se plantea la hipótesis de que todas las medias de los diferentes tratamientos son iguales ($H_0 : \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_i = 0$). La no verificación de esta hipótesis significa que por lo menos una de estas igualdades no se cumple.

Cuando H_0 es cierta, el CM_{Entre} es sólo otro estimador de σ^2 (el término de la derecha en la expresión de la esperanza se hace “cero”). Pero cuando H_0 es falsa, el CM_{Entre} contiene, además, los efectos que provocan los tratamientos. Por lo tanto, será mayor que el $\text{CM}_{\text{Dentro}}$.

Una forma de comparar ambos CM es a través de su cociente:

$$F = \frac{\text{CM}_{\text{Entre}}}{\text{CM}_{\text{Dentro}}}$$

“F” es un estadístico que, bajo H_0 , tiene una distribución conocida: F de Snedecor.

Si este cociente es muy grande, existen razones para sospechar que el numerador contiene algo más que σ^2 : las diferencias entre las medias poblacionales (o entre los tratamientos). Por lo tanto, deberíamos Rechazar H_0 .

- ✓ Si el estadístico F supera al valor crítico de tabla al 5 %, se rechaza H_0 y se afirma que existe por lo menos alguna diferencia entre las medias poblacionales (entre los tratamientos), con una probabilidad de error menor del 5 % ($p < 0.05$). También se suele decir que se hallaron diferencias significativas, y se agrega un asterisco (*) al lado del estadístico.
- ✓ Si el estadístico F supera al vc de tabla al 1 %, se rechaza H_0 y se afirma que existe por lo menos alguna diferencia entre las medias poblacionales (entre los tratamientos), con una probabilidad de error menor del 1 % ($p < 0.01$). También se suele decir que se hallaron diferencias altamente significativas, y se agregan dos asteriscos (**) al lado del estadístico.
- ✓ Si el estadístico F no supera al vc de tabla al 5 %, no se rechaza H_0 y, por lo tanto, no se hallaron diferencias entre las medias poblacionales (entre los tratamientos), trabajando con un nivel de significación mayor del 5 % ($p > 0.05$). También se suele decir que las diferencias fueron no significativas, y se agregan las siglas (ns) al lado del estadístico. Por supuesto que si, al aumentar el α seguimos aceptando H_0 , podemos decir que no se hallaron diferencias, trabajando con un nivel de significación mayor ($p > \alpha$).

Es habitual presentar los resultados del ANOVA en una Tabla:

Fuente de Variación	Suma de Cuadrados (SC)	g.l.	Cuadrados Medios(CM)	F
Entre tratamientos	$\sum_{i=1}^I n_i (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	I-1	$\frac{SC_{Entre}}{I-1}$	$\frac{CM_{Entre}}{CM_{Dentro}}$
Dentro de c/tratamiento	$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	N-I	$\frac{SC_{Dentro}}{N-1}$	
Total	$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	N-1		

COMPARACIONES MÚLTIPLES

El rechazo de la hipótesis $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_I$ (ó $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_I = 0$) mediante una prueba F de ANOVA, sólo implica que NO todos los valores medios de las “I” poblaciones o tratamientos son iguales. Para establecer estadísticamente cuál o cuáles son diferentes, se deben plantear hipótesis adicionales.

Existen muchos métodos en la literatura especializada que se recomiendan según los objetivos y las condiciones de riesgo que se desean correr en el enunciado de las conclusiones. Al aplicar estos métodos podemos estar cometiendo alguno de estos errores

- ✓ Error Tipo I: decir que los tratamientos son diferentes cuando en realidad son iguales. (nivel de significación α).
- ✓ Error Tipo II: declarar que los tratamientos producen los mismos efectos cuando en realidad son distintos.

La potencia de un test es la probabilidad de no cometer un error del Tipo II.

La prueba más comúnmente utilizada para comparar medias es la Diferencia Mínima Significativa (DMS) o Least Significant Difference (LSD) de Fisher. Esta técnica tiene las siguientes características principales:

- ✓ Compara pares de medias. Las comparaciones a realizar han sido planificadas a priori.
- ✓ Cada comparación se prueba con nivel de significación individual (α). Una cota superior del error global es la cota de Dunn-Sidák: $\alpha_{Global} \leq 1 - (1 - \alpha)^k$.

- ✓ Permite comparaciones a una o dos colas, es decir, si las medias son distintas o si alguna es mayor o igual que la otra.
- ✓ Puede usarse tanto en diseños balanceados como desbalanceados.
- ✓ En cada comparación se utiliza una varianza que se estima mediante todos los datos del experimento.
- ✓ Si la prueba general del ANOVA resultó significativa. En este caso, la prueba se denomina DMS protegida de Fisher.
- ✓ El estadístico se calcula como:

$$t = \frac{|\bar{y}_i - \bar{y}_j|}{ES_{dif}(i, j)} \quad ES_{dif}(i, j) = \sqrt{CM_{Error} \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}$$

Donde el CM_{Error} es el Cuadrado Medio utilizado en el denominador del test F del ANOVA. Estima una varianza común a las I poblaciones.

- ✓ El valor crítico surge de una distribución t de Student, siendo para una prueba a dos colas igual a " $t_{\alpha/2} (GL_{Error})$ ". Siendo " GL_{Error} " los grados de libertad asociados al CM_{Error} .

Las comparaciones efectuadas en la presente tesis corresponden a un caso de replicas desbalanceadas, por lo que en este caso no se puede definir una única DMS debido a que el denominador del estadístico " t " cambia para cada par de medias.