

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TÍTULO

**EVALUACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
DEL APORTE BASE Ni PARA RECUBRIMIENTOS DE HERRAMENTALES
DE ACERO AISI D2 POR SOLDADURA PTA.**

POR

JUAN CARLOS TORRES MÉNDEZ

MONOGRAFÍA

**EN OPCIÓN COMO ESPECIALISTA
EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL**

SALTILLO, COAHUILA 04 DE DICIEMBRE DE 2019

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TÍTULO

**EVALUACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)
DEL APORTE BASE Ni PARA RECUBRIMIENTOS DE HERRAMIENTALES
DE ACERO AISI D2 POR SOLDADURA PTA.**

NOMBRE

JUAN CARLOS TORRES MÉNDEZ

MONOGRAFÍA

**EN OPCIÓN COMO ESPECIALISTA
EN TECNOLOGÍA DE LA SOLDADURA INDUSTRIAL**

SALTILLO, COAHUILA 04 DE DICIEMBRE DE 2019

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales
Gerencia de Desarrollo Humano
División de Estudios de Posgrado

Los miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Monografía “**EVALUACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL APORTE BASE Ni PARA RECUBRIMIENTOS DE HERRAMENTALES DE ACERO AISI D2 POR SOLDADURA PTA**”, realizada por el alumno **Juan Carlos Torres Méndez**, con número de matrícula 19ES-254 sea aceptado para su defensa como Especialista en Tecnología de la Soldadura Industrial.

El Comité Tutorial

Dr. Melvyn Álvarez Vera
Tutor Académico

**Dr. Héctor Manuel Hernández
García**
Co-Director

Dra. Rita Muñoz Arroyo
Tutor en Planta

Vo.Bo.

Dr. Pedro Pérez Villanueva
Coordinador de Posgrado

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales

Gerencia de Desarrollo Humano

División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Especialización del alumno **Juan Carlos Torres Méndez**, una vez leída y revisada la Monografía titulada “**EVALUACIÓN POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) DEL APORTE BASE Ni PARA RECUBRIMIENTOS DE HERRAMENTALES DE ACERO AISI D2 POR SOLDADURA PTA**”, aceptamos que la referida Monografía revisada y corregida, sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Especialista en Tecnología de la Soldadura Industrial durante la defensa de la Monografía correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente el día 04 de diciembre de 2019.

**Dr. Felipe de Jesús García
Vázquez**
Presidente

**Dr. Juan Carlos Díaz
Guillén**
Secretario

Dr. Melvyn Álvarez Vera
Vocal

AGRADECIMIENTOS

A Dios, a mis padres y a mi familia en general por su inmenso amor, bendiciones, confianza y sobre todo por su incondicional apoyo en todo momento, los amo mucho.

A CONACYT, por haberme otorgado el apoyo a través de la beca de manutención para desarrollarme académicamente y poder realizar la especialización en tecnología de la soldadura industrial (ETSI).

A la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A de C.V. (COMIMSA) y al personal que labora allí, por abrirme sus puertas, brindarme su apoyo para poder desarrollar este proyecto y concluir la especialidad.

Al Dr. Melvyn Álvarez Vera, Dr. Héctor Manuel Hernández García, Dra. Rita Muñoz Arroyo, por haberme orientado durante el desarrollo del proyecto monográfico y por las correcciones, sugerencias, cometarios y aportes para darle calidad al proyecto.

A los doctores que impartieron las clases de las materias que comprende el programa ETSI.

A mis compañeros de generación y a los compañeros de cubículos.

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedico a mis padres, Maribel Méndez y Gregorio Torres, este trabajo es para ti mamá y para ti papá producto de su dedicación y esfuerzo invertido en mí, gracias a su apoyo he podido llegar hasta estos momentos de mi carrera profesional.

A ti Selena, mi novia, amiga y compañera. Por estar siempre presente e involucrarte en este proyecto, quien está en las malas se merece todo en las buenas. Por eso, muchas gracias por tu apoyo, consejos y paciencia durante el desarrollo de este proyecto, que también es para ti.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	2
1.1 Antecedentes.....	2
1.2 Planteamiento del problema	3
1.3 Objetivos.....	4
1.3.1 Objetivo general	4
1.3.2 Objetivos específicos	4
1.4 Justificación	5
1.5 Alcance	5
1.6 Aportación industrial	5
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	6
2.1 Marco teórico	6
2.1.1 Procesos de soldadura.....	6
2.1.1.1 Grupo de soldadura por arco	7
2.1.1.2 Correlación del PTA con los procesos PAW y GTAW	7
2.1.1.3 Arco de Plasma Transferido (PTA)	9
2.1.2 Análisis térmico	12
2.1.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido	14
2.1.3 Clasificación de los aceros.....	15
2.1.3.1 Acero AISI D2	17
2.1.3.2 Polvo de aporte Colmonoy® 88PTA	17
2.2 Estado del arte.....	18
CAPITULO 3. CASO DE ESTUDIO	42
3.1 Metodología	42
3.2 Desarrollo experimental.....	43
3.2.1 Caracterización de los polvos metálicos de aporte	43
3.2.1.1 Mezcla de polvos.....	43
3.2.1.2 Análisis térmico	44
3.2.1.3 Análisis por microscopia electrónica de barrido	45
3.2.2 Preparación de muestras	46
3.2.2.1 Metal base.....	46

3.2.2.2 Aplicación de recubrimiento	46
3.2.2.3 Preparación metalográfica	48
3.2.3 Pruebas de caracterización de los recubrimientos	50
3.2.3.1 Ensayo de desgaste	50
3.2.3.2 Microscopia óptica (MO)	51
3.2.3.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción por rayos X (DRX)	51
3.2.3.3 Ensayo de microdureza.....	52
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
4.1 Caracterización de los polvos metálicos de aporte	53
4.1.1 Resultados de análisis térmico	53
4.2 Resultados de preparación de muestras con recubrimiento.....	59
4.3 Caracterización de los recubrimientos	60
4.3.1 Resultados del ensayo de desgaste y caracterización de la huella de desgaste por MO y MEB.....	60
4.3.2 Resultados del ensayo de microdureza	66
4.3.3 Resultados del análisis por DRX	67
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	69
REFERENCIAS	70
ÍNDICE DE TABLAS	77
ÍNDICE DE FIGURAS.....	78

RESUMEN

El proceso de soldadura PTA se utiliza para reparar componentes desgastados y el caso de estudio de este proyecto monográfico consistió en evaluar por calorimetría diferencial de barrido (DSC) el metal de aporte base níquel (Ni) con mezcla de partículas agregadas de nitruro de titanio (TiN) y aluminio con nitruro de titanio (AlTiN). Se obtuvieron dos muestras de mezclas, identificadas como TiN y AlTiN con cantidades de 200 g + 2 g y 200 g + 2 g + 1.4 g de metal de aporte base Ni, TiN y AlTiN, respectivamente. Se analizaron aproximadamente 31 mg de ambas muestras a temperaturas de 700, 1000, 1150 y 1300 °C; posterior a la prueba DSC, las muestras se observaron por microscopia electrónica de barrido (MEB).

Las mezclas TiN y AlTiN se depositaron por el proceso de soldadura PTA sobre placas de acero AISI D2 en forma de recubrimiento, con el propósito de evaluar el desempeño superficial de cada muestra. Se hicieron ensayos de desgaste (técnica pin on disk) y microdureza (Vickers); los anchos de huella y zonas de desgaste se observaron por microscopia óptica (MO) y MEB. Los recubrimientos se caracterizaron microestructuralmente por difracción de rayos X (DRX).

Los resultados del ensayo de desgaste demostraron el incremento de la resistencia al desgaste sobre las muestras TiN y AlTiN, por otra parte, también se presentó incremento de dureza en ambas muestras, comparadas contra el acero AISI D2. Sin embargo, en las micrografías se pudo observar zonas con diferentes fases y el análisis de microdureza evidenció partes más duras que otras. El desempeño frente al desgaste se puede observar con tendencia a decrecer en la prueba con 2N de carga, donde la muestra D2 presentó la mayor pérdida de material, seguido de la muestra AlTiN y por último la muestra TiN.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Las técnicas termoanalíticas se han implementado para caracterizar materiales y son ampliamente de útiles en la actualidad. Este tipo de técnicas son esenciales en cualquier proceso de fabricación o reparación porque influyen en los métodos de evaluación donde se involucra a la temperatura y a las propiedades finales deseadas en una pieza de interés [1].

Los procesos de soldadura por arco generan altas entradas de calor a la pieza de trabajo durante su aplicación, algunos de estos tipos de soldadura son: la soldadura por arco de tungsteno con gas (GTAW), soldadura de arco de metal y gas (GMAW), soldadura por arco sumergido (SAW) y soldadura por arco de plasma transferido (PTA) [2]. Las técnicas de soldadura mencionadas en el párrafo anterior, se utilizan en la industria metal mecánica para realizar recubrimientos de reparación en componentes dañados por desgaste [3,4]. La recuperación de piezas por proceso de soldadura es aplicada en elementos de máquinas fabricados en acero al carbono y otros metales aleados. El acero grado herramienta AISI D2 es ampliamente usado en la industria metal mecánica para la fabricación de herramientas industriales para trabajo en frío, por el rendimiento al desgaste y corte que este presenta [5,6]. Los herramientas se desgastan por someterse a condiciones de constante fricción de contacto durante su vida de operación [7].

La aplicación del proceso de soldadura PTA en la industria metal mecánica es para recuperar zonas afectadas por desgaste o daño ocasionado por contacto mecánico entre piezas usadas en maquinaria. Utilizar un material de aporte adecuado con PTA puede incrementar las propiedades mecánicas. Es decir, incrementar la dureza superficial y la resistencia al desgaste, ayudando a prolongar por más tiempo la vida útil de la misma. Al implementarse los recubrimientos por soldadura como opción para reparar piezas dañadas por desgaste, surge la necesidad de estudiar los efectos que ocasionan en el metal de aporte y en la pieza de trabajo las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de soldadura [8,9,10].

Los recubrimientos fabricados por soldadura PTA con aporte de aleación base Ni presentan en comparación a las características del acero AISI D2, reducción del coeficiente de fricción, reducción en la pérdida de volumen e incremento de dureza [11,12].

En este trabajo se evaluarán térmicamente las mezclas de los polvos de aporte base Ni, para estudiar las reacciones térmicas y posibles transformaciones microestructurales que se presentan en los recubrimientos de reparación por el efecto del calor generado durante el proceso PTA y relacionar los resultados microestructurales con el desempeño mecánico–tribológico de los recubrimientos de reparación.

1.2 Planteamiento del problema

Las empresas a nivel industrial (agricultura, petrolera, automotriz, minera, etc.) utilizan los recubrimientos por soldadura PTA como un método para reparar los componentes metálicos de sus máquinas o equipos dañados por desgaste. Durante el tiempo de vida útil de las herramientas, estas sufren cambios en su configuración geométrica, reducción de sus propiedades mecánicas y presentan transformaciones microestructurales. Aplicar recubrimientos base Ni mediante un proceso de soldadura PTA en aceros AISI D2 permite rehabilitar su configuración geométrica y prolongar su vida útil con el incremento de sus propiedades mecánicas. Sin embargo, para determinar el desempeño del material de recubrimiento, es necesario estudiar la fenomenología metalúrgica que involucra el cambio de fases cuando se agregan partículas. Por lo anterior, se estudiará previa y térmicamente las mezclas de polvos de aporte base Ni con TiN y AlTiN, se fabricaran recubrimientos con las mezclas y se evaluará la microestructura, microdureza y propiedades tribológicas superficiales.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Evaluar los fenómenos térmicos presentes en las mezclas de metal de aporte base Ni con partículas de TiN y AlTiN para soldadura PTA y caracterizar microestructuralmente los recubrimientos fabricados con las mezclas sobre el acero AISI D2.

1.3.2 Objetivos específicos

- Determinar las temperaturas de fusión sobre las partículas de Ni por medio del análisis de pruebas exploratorias de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para conocer los posibles eventos térmicos que se presentarán.
- Obtener información calorimétrica en las transformaciones energéticas de entalpia de las mezclas de polvos metálicos base Ni con Al y TiN.
- Identificar las fases que se forman en la microestructura de los recubrimientos utilizando la información de la literatura y técnicas de identificación, para caracterizar las fases formadas.
- Relacionar la microdureza y la resistencia al desgaste de los recubrimientos, para indagar el efecto que tiene la microestructura sobre el desempeño superficial.

1.4 Justificación

Los herramientas utilizados por la industria en general, son fabricados en aceros de altas aleaciones con el fin de satisfacer las aplicaciones en condiciones de trabajo en caliente y en frío. El acero grado D2 posee altos contenidos de cromo (Cr) y molibdeno (Mo), que influye en el alto contenido de carburos y presentan alta resistencia al desgaste. Este tipo de herramientas durante el servicio son sometidas a esfuerzos de tensión y compresión, deformación, desgaste, etc. y en algunos casos están expuestas a altas temperaturas y ciclos altos de trabajo. En estas condiciones de trabajo la herramienta deja de realizar su función y en casos extremos falla y el sistema o componente termina su vida útil. Si la pérdida de funcionalidad es detectada a tiempo, la herramienta se puede reparar. Las reparaciones convencionales se realizan por procesos de soldadura, que producen zonas con afectación térmica y una microestructura dura y frágil que a corto plazo fallará.

En este proyecto se realizará un caso de estudio de los fenómenos térmicos de transformación en las mezclas de los polvos TiN y AlTiN con aleación base Ni (Colmonoy®), así como la caracterización microestructural de los recubrimientos por soldadura PTA. De entender estos cambios podrá ayudar a establecer en estudios posteriores los parámetros óptimos de operación del proceso PTA, que proporcionen las propiedades mecánicas y tribológicas deseadas para un proceso de deposición de partículas base Ni en un recubrimiento de reparación.

1.5 Alcance

En el desarrollo de este proyecto se analizarán los fenómenos metalúrgicos; es decir, los cambios de fase presentes durante la aplicación de recubrimientos de mezclas de metal de aporte base Ni con TiN y AlTiN, aplicados mediante soldadura PTA sobre acero AISI D2 y la influencia de la misma en las propiedades tribológicas-mecánicas.

1.6 Aportación industrial

Reportar información sobre los fenómenos metalúrgicos y de transformación de fase en los recubrimientos de reparación base Ni aplicados por PTA sobre acero AISI D2. Los resultados del caso de estudio se integran a los estudios previos de propiedades mecánicas-tribológicas realizados para proponer una metodología para la fabricación de recubrimientos de reparación.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 Marco teórico

2.1.1 Procesos de soldadura

De manera general se puede definir a la soldadura como un método utilizado por la industria para fabricar o reparar piezas metálicas. La soldadura se usa para dar continuidad física a dos o más piezas, comúnmente por fusión [13,14]. Los procesos de soldadura o también conocidos como métodos de unión son clasificados en grupos por la Sociedad Americana de Soldadura (en inglés American Welding Society, AWS).

En el esquema de la **Figura 2.1** se presentan algunos grupos de los procesos de soldadura de acuerdo con la AWS.

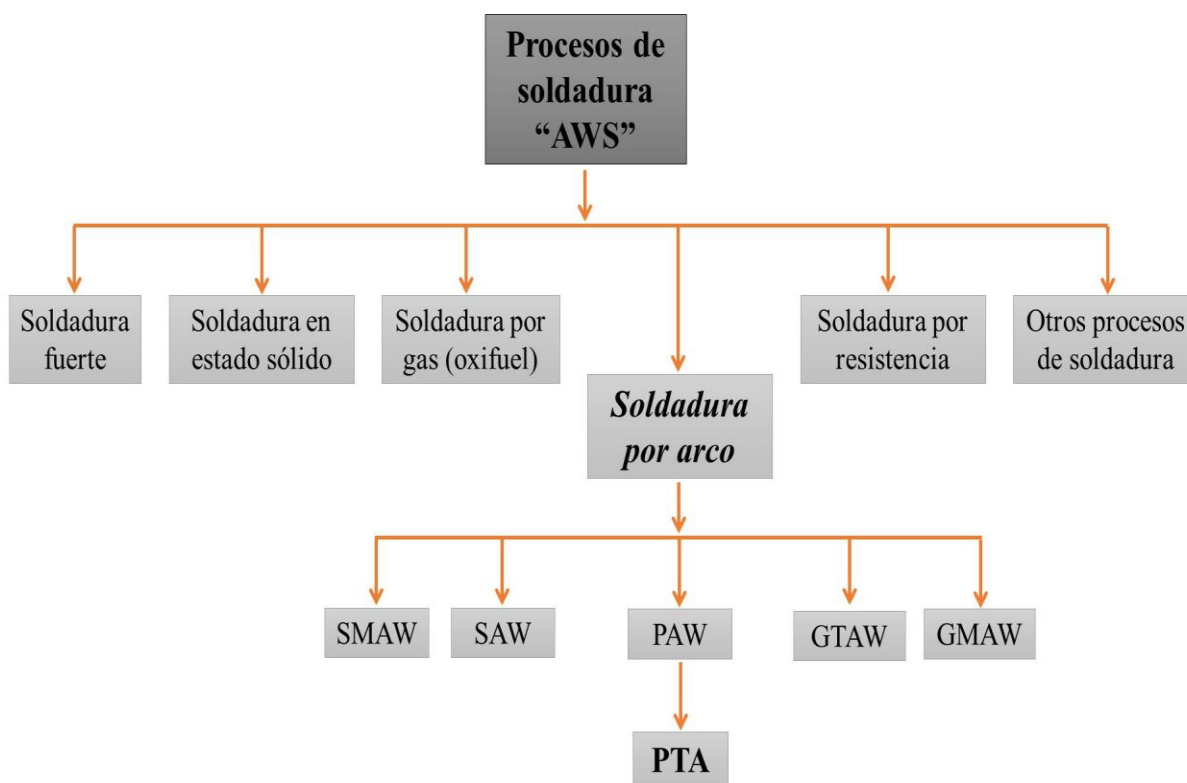


Figura 2.1. Esquema representativo de los grupos de soldadura.

2.1.1.1 Grupo de soldadura por arco

Dentro de los procesos de soldadura por fusión se encuentra un grupo de soldadura que se denomina soldadura por arco, los métodos de soldadura dentro de ese grupo tienen como fuente de calor un arco eléctrico que funde y une los metales de interés. La fusión y solidificación se involucran en el punto de unión entre los metales soldados con arco, que pueden o no requerir material de aporte. El arco de soldadura puede ser formado entre la pieza de trabajo y la punta del electrodo (consumible o no consumible), dependiendo del proceso de soldadura en función [15,16].

2.1.1.2 Correlación del PTA con los procesos PAW y GTAW

La soldadura PTA es un proceso de tratamiento superficial que se utiliza para aplicar revestimientos de tipo especial sobre alguna pieza de interés por la acción del calor que genera el arco de plasma y que funde un material metálico de aporte en forma de polvo, provocando que el material fundido se suelde sobre la pieza de trabajo [16]. El proceso PTA se deriva de la Soldadura por Arco de Plasma (PAW) y el inicio del arco plasma es igual al del GTAW.

El PAW es un proceso de unión por la coalescencia entre dos o más piezas metálicas. La acción de coalescencia se genera por el calor que produce un arco de plasma estrecho. El arco se protege con gas inerte y se forma entre un electrodo de tungsteno no consumible y la pieza de trabajo, a este principio de generación de plasma se le conoce como arco transferido o arco principal; es decir, la pieza de trabajo forma parte del circuito del arco. El arco que se forma entre el electrodo y la boquilla de la antorcha se le conoce como arco no transferido o arco piloto, en esta acción la pieza de trabajo no está involucrada dentro del circuito del arco [17].

Los componentes básicos utilizados con PAW son.

- Fuente de alimentación eléctrica
- Gas de protección y para el arco
- Antorcha
- Consola de control
- Electrodo no consumible

Los procesos de unión PAW y GTAW son semejantes en varios aspectos, este último es un proceso de unión por medio de la acción del calor que genera el arco que se forma entre el charco de soldadura y el electrodo de tungsteno (o aleación de tungsteno) no consumible, se aplica gas de protección a través de la antorcha durante el funcionamiento del proceso para reducir la contaminación por la interacción del ambiente. El proceso GTAW puede o no utilizar material de aporte, según sea la aplicación y cuando se utiliza aporte, es en forma de alambre y se agrega por delante del charco de soldadura. A continuación se enlistan los componentes básicos del proceso GTAW [18].

- Fuente de potencia para soldadura
- Pedal
- Antorcha
- Electrodo no consumible
- Gas protector

Una diferencia entre los procesos GTAW y PAW es la forma del arco de soldadura en cada uno de estos procesos ya que tienen diferente diseño en sus boquillas, como se muestra en las **Figuras 2.2 (c) y (d)** para los procesos GTAW y PAW, respectivamente. La boquilla del proceso PAW tiene un diseño de concentración o constreñido y el GTAW tiene un diseño recto. Por mencionar otra diferencia, el proceso GTAW solo utiliza gas de protección, mientras que el proceso PAW necesita otro suministro de gas para generar el arco de plasma; sin embargo, ambos procesos de soldadura utilizan un electrodo de tungsteno no consumible para formar el arco de soldadura.

El plasma que se genera con el PAW alcanza altas temperaturas aproximadas a los 17,000 °C y el diseño constreñido de la boquilla le permite centrar el arco columnarmente en un punto, el alto enfoque del arco genera mayor penetración y permite mejor control del charco de soldadura [19]. La forma centrada del arco disminuye la sensibilidad a las variaciones de longitud del arco y permite mantener constante la intensidad del arco, es decir, que la entrada de calor hacia la pieza de trabajo sea similar a la proyección de un rayo láser, como se muestra en la **Figura 2.2 (b)**. La temperatura que genera el GTAW con su arco cónico es menor y con un pequeño cambio en la longitud del arco provoca un gran cambio en la entrada de calor, como si el haz de luz de una linterna se alejara del objetivo, la penetración que se obtiene es menor como se muestra en la **Figura 2.2 (a)**.

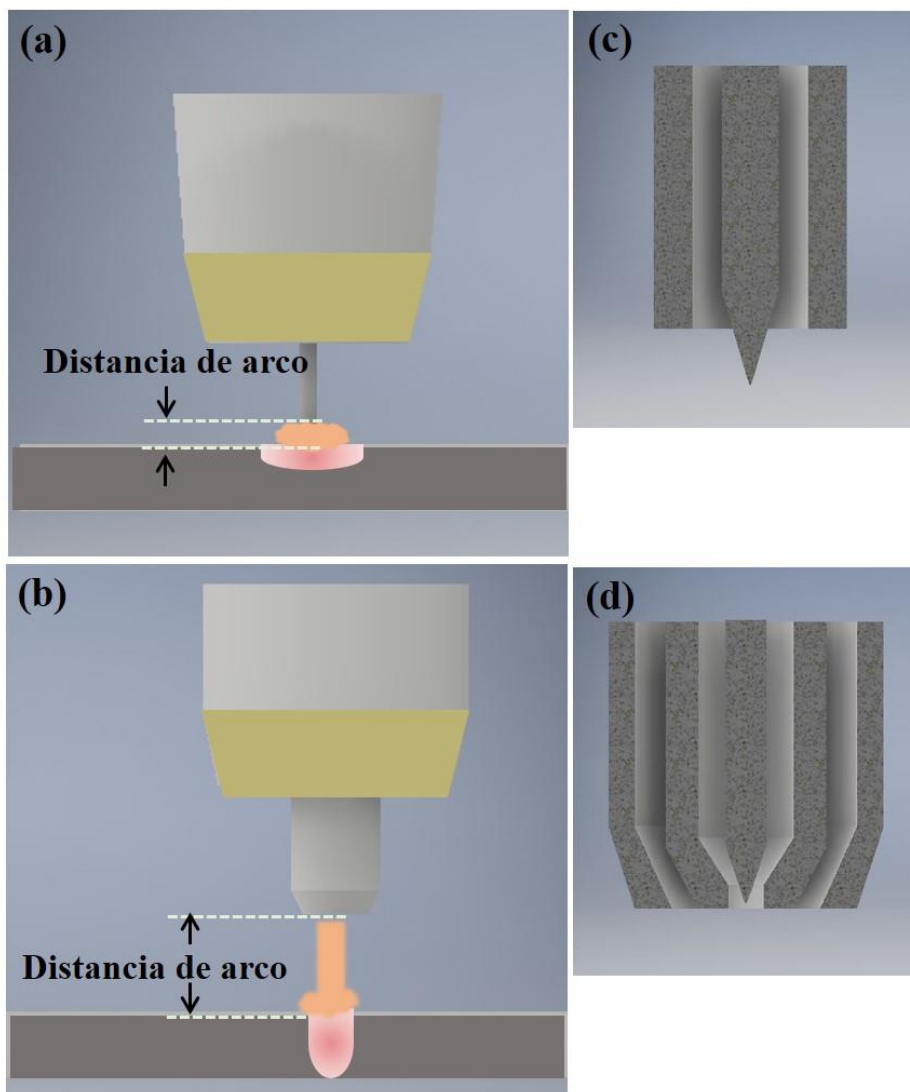


Figura 2.2. Esquema representativo del diseño de boquilla que utiliza: (a), (c) el proceso GTAW y (b), (d) proceso PAW, imagen adaptada de [17].

2.1.1.3 Arco de Plasma Transferido (PTA)

La forma como se suministra el material de aporte al proceso PTA lo caracteriza y lo diferencia de los procesos convencionales, ya que el PTA utiliza el material de aporte en polvo para fabricar los recubrimientos. El utilizar polvo metálico presenta ventajas en cuanto a propiedades mecánicas y químicas sobre los aportes sólidos en forma de alambre o varilla. Para obtener recubrimientos con propiedades mecánicas únicas como la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión se usan muchas aleaciones que no pueden ser extraídas desde los aportes sólidos antes mencionados [20].

Los recubrimientos fabricados por PTA son unidos metalúrgicamente con la pieza de trabajo debido a la fusión completa del polvo metálico a altas temperaturas entre los 5,500 °C y 22,000 °C. El grosor de los recubrimientos que se pueden obtener con el proceso PTA dependen del espesor de depósito, la dilución y el flujo de alimentación del polvo, estas variables están interrelacionadas. El PTA comparado con otros procesos genera baja entrada de calor hacia la pieza de trabajo; sin embargo, puede generarse cierta distorsión que se debe considerar, tal como se hace con otros procesos utilizados para deposición de revestimientos [21]. El arco de plasma se forma entre el electrodo actuando como cátodo y la pieza de trabajo como ánodo y se conoce como arco transferido. La ionización del gas argón o mezcla argón-helio hasta el estado plasma actúa como conductor eléctrico y cierra el circuito entre el electrodo y la pieza de trabajo para que circule la corriente eléctrica. El arco de inicio (piloto) se forma entre el orificio de la boquilla y el electrodo por medio de una fuente secundaria, esta fuente de energía secundaria también se utiliza para darle energía adicional al arco transferido.

El proceso PTA utiliza tres flujos de gas, como se muestra en la **Figura 2.3** un flujo de gas se suministra para formar el arco de plasma, otro se utiliza para el arrastre del metal granulado; es decir, para alimentar el aporte de soldadura y finalmente se suministra un flujo de gas de protección para proteger el charco de soldadura del ambiente durante el depósito de la soldadura de aporte (polvo metálico). En varias aplicaciones el gas argón es utilizado como gas de protección y arrastre. El electrodo de tungsteno que utiliza el PTA no es consumible y se ubica dentro de la boquilla, la boquilla sirve para dirigir el arco de plasma. La composición química entre la pieza de trabajo y el material de aporte deben de ser similares, la consideración es igual como en los diferentes procesos de soldadura convencionales. El porcentaje de dilución que se obtiene con el PTA tiene influencia directa con la calidad del recubrimiento y los parámetros que deben considerarse son.

- El material de aporte (aleación, tamaño de grano)
- El amperaje del arco
- El flujo de alimentación (material de aporte)
- La velocidad de avance
- La posición de la boquilla

$$\%D = \frac{B}{A + B} \times 100$$

Ecuación 1

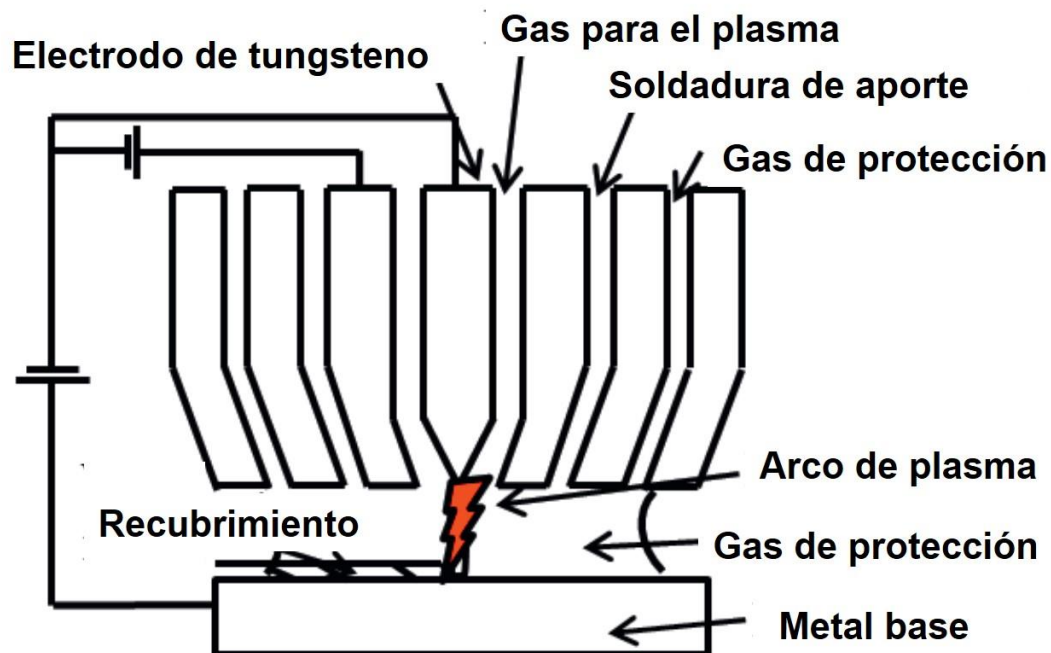


Figura 2.3. Esquema representativo de la boquilla del PTA [10].

El porcentaje de dilución se expresa matemáticamente como en la **Ecuación 1**, donde %D es el porcentaje de dilución, A es el área de la sección transversal del material depositado sobre la pieza de trabajo, (A+B) es el área total del recubrimiento (ver **Figura 2.4**).

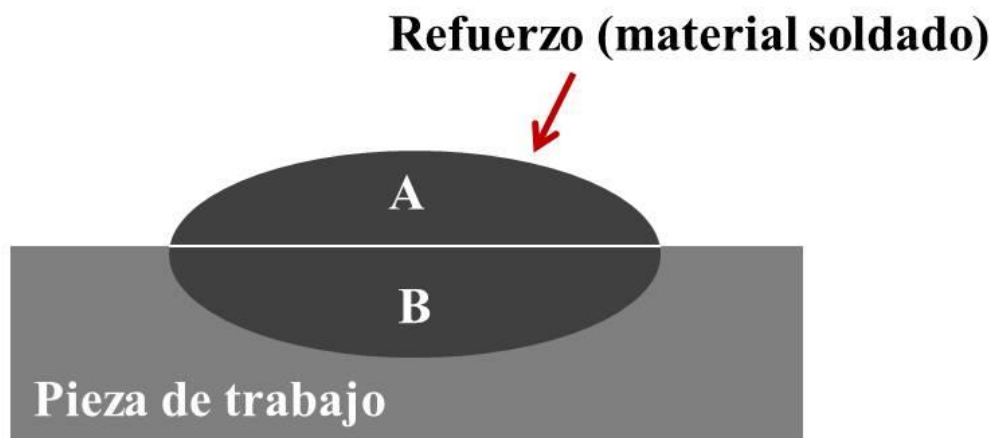


Figura 2.4. Esquema de área transversal con partes de una soldadura de recubrimiento, imagen adaptada de [22].

2.1.2 Análisis térmico

El efecto del calentamiento ha sido estudiado por muchos años y se ha encontrado que el aplicar calor a velocidad constante sobre un material puede ocasionar cambios químicos conocidos como oxidación y degradación. El efecto que ocurre al aplicar calor en los metales es que puede producir cambios físicos; es decir, cambios de fase [23]. Las técnicas tradicionales de caracterización como difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB) son utilizadas en la implementación de nuevos materiales en desarrollo y algunas aplicaciones en el control de producción; sin embargo, se complementan con los estudios térmicos para definir las temperaturas y las energías involucradas en los cambios microestructurales de los materiales [24,25]. En general, el análisis térmico es un conjunto de técnicas utilizadas para estudiar los cambios que produce la variación de la temperatura en una sustancia o un material durante determinado tiempo dentro de una atmosfera controlada. Los métodos de análisis térmicos generan como resultados gráficos unas curvas llamadas termogramas.

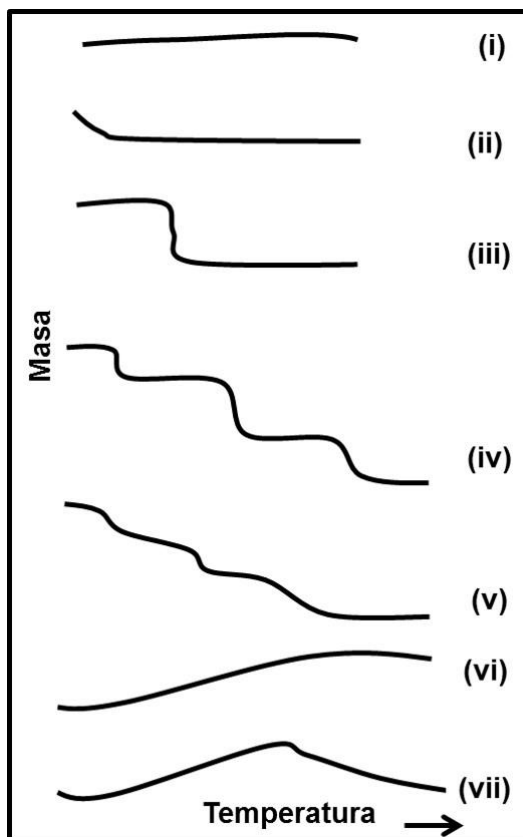


Figura 2.5. Esquema representativo de las principales tipos de curvas termogravimétricas, imagen adaptada de [26].

En la **Figura 2.5** se muestran los principales tipos de curvas que se presentan en los análisis Termogravimétricos y a continuación se describe la interpretación de cada una de las curvas [26].

- (i). La muestra no presenta descomposición con pérdida de material en el rango de temperatura mostrado.
- (ii). La muestra presenta una rápida pérdida de masa inicial, este tipo de curvas es característica por la pérdida de humedad de la muestra.
- (iii). Este tipo de curva se puede utilizar para determinar la estequiometría de la muestra y conocer la cinética de reacción.
- (iv). Indica la descomposición multi-etapa con intermedios relativamente estables.
- (v). A diferencia de “iv”, los productos intermedios son inestables.
- (vi). La curva indica que la muestra presenta ganancia de masa producto de la reacción de la muestra con la atmósfera inerte.
- (vii). Indica que el producto de alguna reacción oxidante se descompone a temperaturas altas.

Existen diferentes técnicas para analizar los cambios de fases que producen los rangos de temperatura en los materiales y se clasifican en función a la propiedad física que analizan, A continuación se muestran algunas de estas técnicas que son empleadas comúnmente [27].

- Análisis térmico diferencial (DTA).
- Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La técnica DTA mide la diferencia de temperatura entre la muestra de análisis y una muestra de referencia, donde ambas muestras se someten a un proceso de calentamiento y la muestra de análisis puede presentar una reacción endotérmica (fusión del metal) o una reacción exotérmica (oxidación). Sin embargo, la técnica de análisis TG mide el cambio de masa inicial en la muestra de análisis por efecto de la temperatura a través de una termobalanza.

2.1.2.1 Calorimetría Diferencial de Barrido

El DSC es un método experimental empleado para determinar la cantidad de calor que absorbe (endoterma) o libera (exoterma) un material cuando se somete a un rango de temperatura. El estudio de la entalpía permite determinar calores específicos, puntos de fusión, comprobar la pureza de compuestos cristalinos, conocer las entalpías de reacción [28].

La técnica de análisis térmico DSC tiene mayor aplicación en el estudio de los polímeros, pero cada vez, se va adentrando y teniendo aplicación en el estudio de los metales, recientemente se ha aplicado el DSC en análisis de metales ligeros de las aleaciones de aluminio [29]. También existen reportes de análisis por DSC en aceros microaleados, conocidos como HSLA por sus siglas en inglés.

Las aplicaciones comunes del análisis por DSC son.

- Transiciones de fase
- Determinación de puntos de fusión
- Cinéticas de reacción
- Calor específico y propiedades en las que varía el calor específico (Temperatura de transición vítrea o la transición de Curie)
- Polimorfismo
- Determinación de parte amorfa y cristalina
- Descomposición

El análisis por DSC realiza la medición del flujo de calor entre la muestra del material en estudio y una muestra de referencia, estas muestras se encuentran completamente separadas. El calor para las pruebas se genera a través de resistencias eléctricas.

Existen dos tipos de ensayos que se pueden realizar con un equipo DSC: El primero es el dinámico, consta en someter la muestra a condiciones de calentamiento-enfriamiento constante, el resultado obtenido es la variación del flujo de calor en función de la temperatura. El segundo es el isoterma, donde la muestra inicialmente se calienta hasta cierta temperatura para después mantenerla constante hasta finalizar la prueba y se obtiene la variación del flujo de calor en función del tiempo [30].

2.1.3 Clasificación de los aceros

Los aceros se pueden clasificar con respecto a su composición química, es decir, por el contenido de carbono que contiene el acero y el diagrama de equilibrio de Fe- Fe₃C es una herramienta para poder separar los aceros de los hierros, el punto que divide a los aceros de los hierros es 2.11% C, como se puede observar en la **Figura 2.6**.

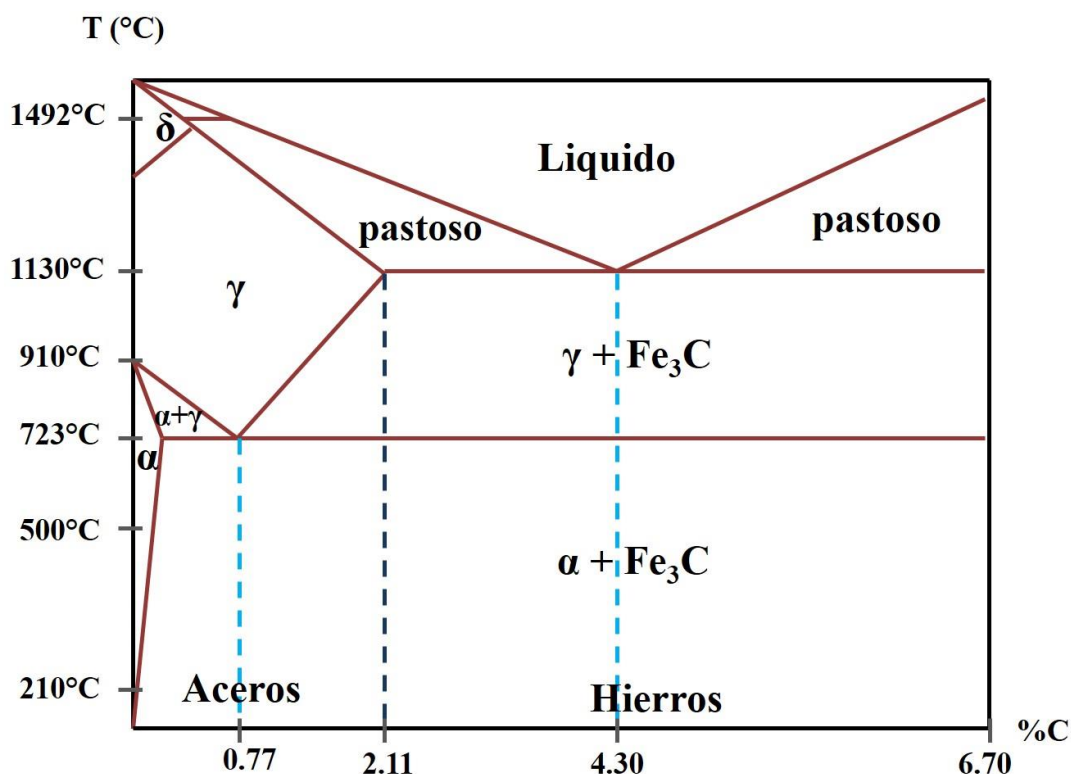


Figura 2.6. Esquema del diagrama Fe- Fe₃C, imagen adaptada de [31].

Los grupos en que clasifican los aceros son en base al porcentaje de carbono; por ejemplo, aceros de bajo carbono, aceros de medio carbono y aceros de alto carbono como se muestra en la **Figura 2.7**, también hay aceros de media y alta aleación. El instituto americano del hierro y el acero (AISI, por sus siglas en inglés) y la sociedad de ingenieros automotrices (SAE, por sus siglas en inglés) son dependencias que estandarizan los diferentes tipos de aceros utilizando un código de cuatro o cinco dígitos, donde los dos primeros indican los principales elementos aleantes y los siguientes tres o dos dígitos indican el porcentaje de contenido de carbono. Por ejemplo, un acero AISI 1018 es un acero de bajo carbono con 0.18% de carbono, mientras un SAE 10120 es un acero de alto carbono que tiene contenido de 1.20% de carbono [31].

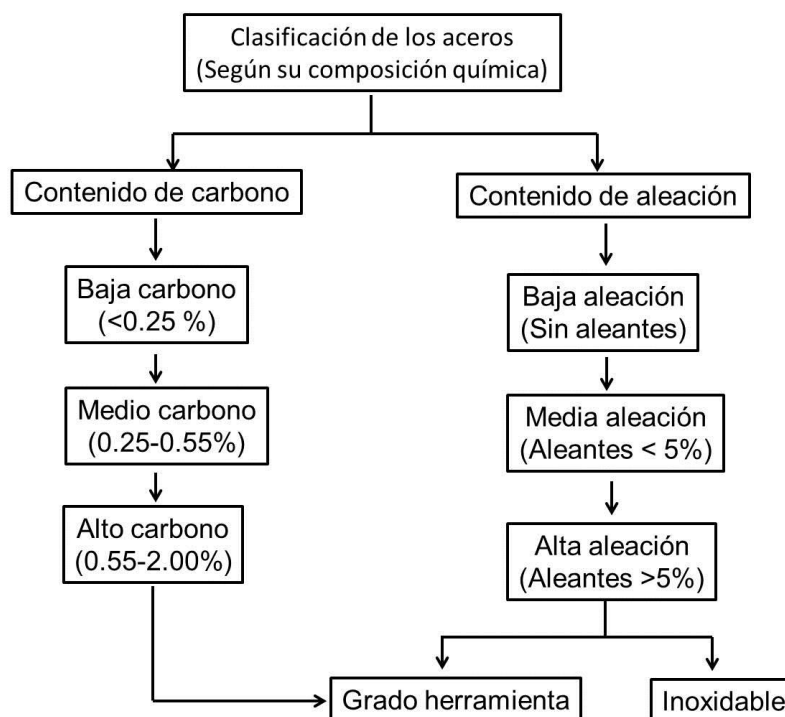


Figura 2.7. Esquema de la clasificación de los aceros.

Los aceros de grado herramienta se pueden clasificar en el grupo para aceros de alta aleación o con los aceros con alto contenido de carbono y el AISI les asigna una letra según su aplicación, en la **Tabla 2.1** se presentan algunos tipos de aceros grado herramienta con su especificación.

Tabla 2.1. Grupos de aceros grado herramienta.

ACEROS AISI GRADO HERRAMIENA	
SIMBOLO	GRUPO
W	TEMPLADO EN AGUA
S	RESISTENTES AL IMPACTO
O, A, D	TRABAJO EN FRIO
H	TRABAJO EN CALIENTE
T,M	ALTA VELOCIDAD
P	MOLDES

2.1.3.1 Acero AISI D2

Los aceros grado herramienta tipo D2 son utilizados para trabajo en frío, este tipo de acero presenta buenas propiedades mecánicas al desgaste y a la corrosión, estas características se le atribuyen porque contiene una aleación de alto carbono-cromo [32]. En la **Tabla 2.2** se muestra la composición química del acero D2, este tipo de acero presenta un rango de dureza óptima al trabajo de 57-59 HRC.

Tabla 2.2. Composición química del acero AISI D2 (% e.p.).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
1.4-1.6	< 0.4	< 0.4	< 0.03	< 0.03	11.0-13.0	0.8-1.2	0.2-0.5

El acero AISI D2 comúnmente es utilizado en la industria de herramientas para fabricar los rodillos de laminación en frío y picos punzocortantes, tiene algunas aplicaciones en moldes. La industria de tubos de acero lo utiliza para las cortadoras de tubos y en rueda de moldeo. Tiene otras aplicaciones en tornillos, insertos para desgaste, troqueles para conformado en frío, cuchillas, entre otras aplicaciones [33].

2.1.3.2 Polvo de aporte Colmonoy® 88PTA

Los polvos de aleación 88PTA contienen fases finas y duras, como boruros y carburos que se distribuyen uniformemente en una matriz de Ni-Cr-B-W. Las fases duras tienen un tamaño que va desde 5 a 10 μm y permanecen distribuidas homogéneamente durante el proceso de deposición para garantizar un constante rendimiento del recubrimiento contra el desgaste y la corrosión. En la **Tabla 2.3** se muestran las características del polvo de aporte Colmonoy® 88PTA; es decir, la composición química y dureza.

Tabla 2.3. Composición química del polvo metálico de aporte 88PTA (% e.p.) y dureza en Rockwell C.

B	C	Cr	Fe	Si	W	Ni	Dureza (HRC)
3	0.6	15	3.5	4	15.5	Balance	59-64

2.2 Estado del arte

En base al análisis de la literatura publicada en relación con el proceso PTA utilizado para fabricar recubrimientos de reparación y las diferentes técnicas que se utilizan para evaluar el comportamiento que presentan estos recubrimientos de reparación, se observó la importancia que tiene el estudio del proceso y la evaluación de los recubrimientos fabricados sobre las zonas de reparación. Diferentes grupos de investigadores se han involucrado en optimizar los parámetros de soldadura utilizados con el proceso PTA durante la fabricación de recubrimientos, los estudios se realizan para mejorar las características y determinar el efecto que causan los parámetros de soldadura sobre el desempeño de los recubrimientos. La corriente eléctrica es un parámetro importante que ha sido estudiado por tener relación directa con la dilución que se obtiene con los diferentes procesos de soldadura, incluyendo la soldadura PTA.

El incremento de la corriente de arco en un rango de 100 - 140 A, cuando se depositan recubrimientos duros sobre hierro fundido gris genera que se incremente la dilución, además cambia la microestructura y composición de los recubrimientos fabricados sobre el hierro, el cambio microestructural afecta la dureza en toda la zona del recubrimiento; es decir, disminuye y esto produce que la resistencia al desgaste también se reduzca [34]. En la **Figura 2.8** se muestran las macrografías transversales de las muestras con recubrimiento y los resultados de la dilución.

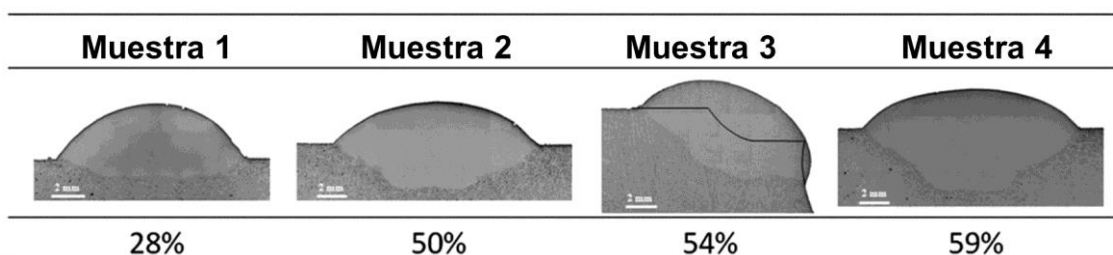


Figura 2.8. Macrografías de la dilución generada por el proceso de soldadura PTA utilizando: muestra 1- 100A, muestras 2 y 3- 128 A, muestra 4- 140 A [34].

El proceso PTA con aplicación en los aceros inoxidable ha permitido obtener recubrimientos de aleaciones de Ni con 7 mm de espesor que presentan alta adherencia e incremento de dureza. Estos recubrimientos duros están libres de defectos siempre y cuando se utilicen los parámetros de soldadura adecuados sobre un metal base de acero inoxidable AISI 304L [35].

En la **Figura 2.9** se muestra el grafico que representa el incremento de la dureza en la superficie en comparación con la dureza que tiene el acero base y la zona de interfase.

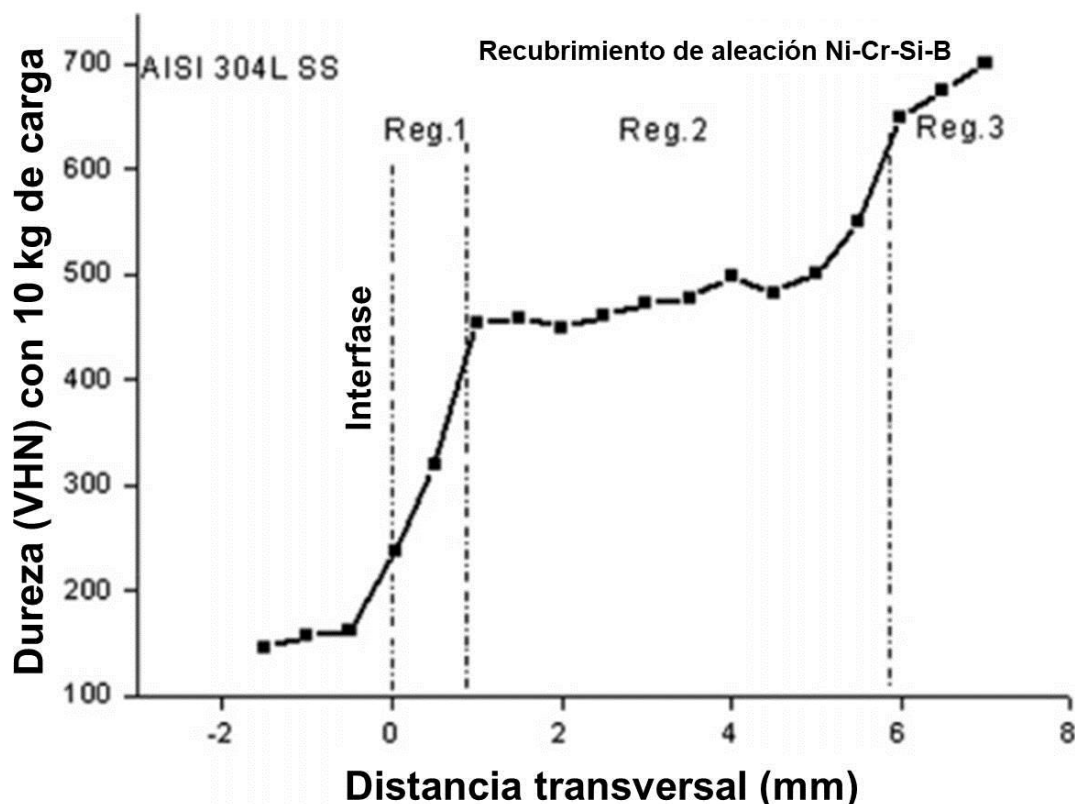


Figura 2.9. Gráfico de perfil de microdureza transversal en las tres regiones de la muestra de acero inoxidable AISI 304L con recubrimiento de aleación Ni-Cr-Si-B aplicado por PTA [35].

Por otra parte, un estudio del acero inoxidable AISI 316L utilizado como material de sustrato y sobre el cual se depositó material de aporte base Ni a través del proceso PTA y permitió generar recubrimientos duros con características aceptables comparadas con las características que presenta el acero API 5L; sin embargo, se determinó que la conductividad térmica del acero API 5L X70 influye en la dilución entre el recubrimiento duro y el sustrato. La conductividad térmica también modifica los espacios de los brazos dendríticos en la microestructura que presenta el acero API 5L [36,37]. La **Figura 2.10** muestra de forma comparativa las diluciones que obtuvieron en cada uno de los aceros utilizados como metal base y el efecto de la corriente eléctrica de arco que utilizaron para depositar los recubrimientos duros y la **Figura 2.11** muestra de forma gráfica y comparativa el efecto que tiene la corriente eléctrica en la geometría de los recubrimientos.

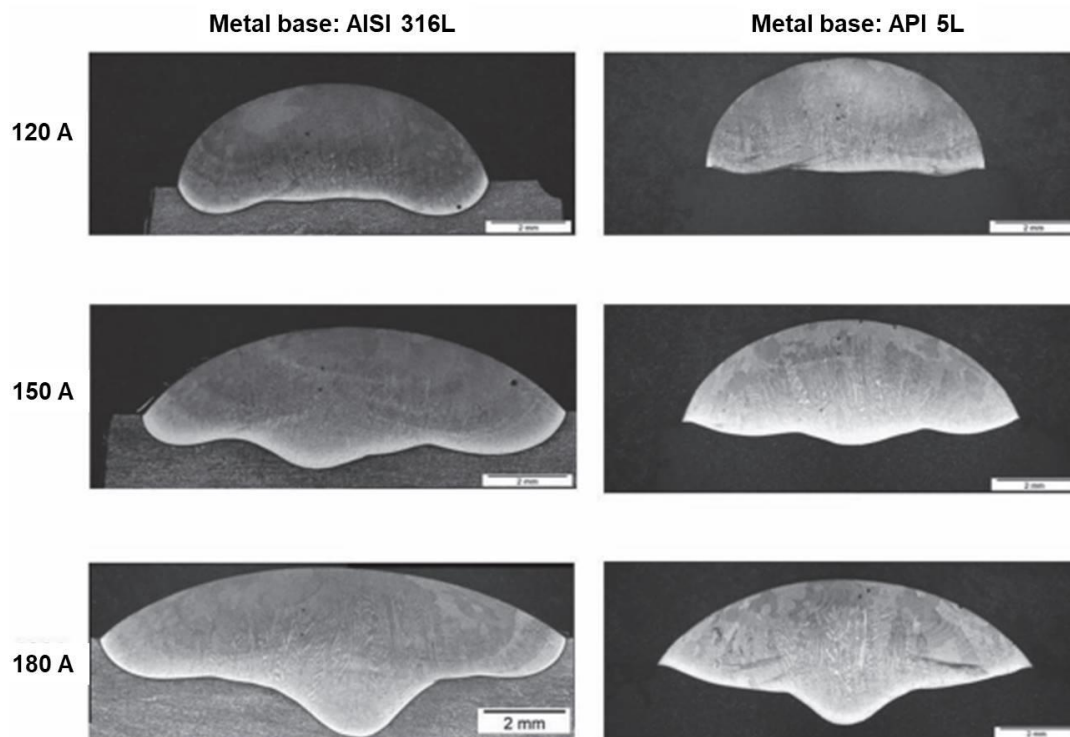


Figura 2.10. Macrográficas de las geometrías transversales de dilución para dos diferentes metales base y corrientes de deposición [36].

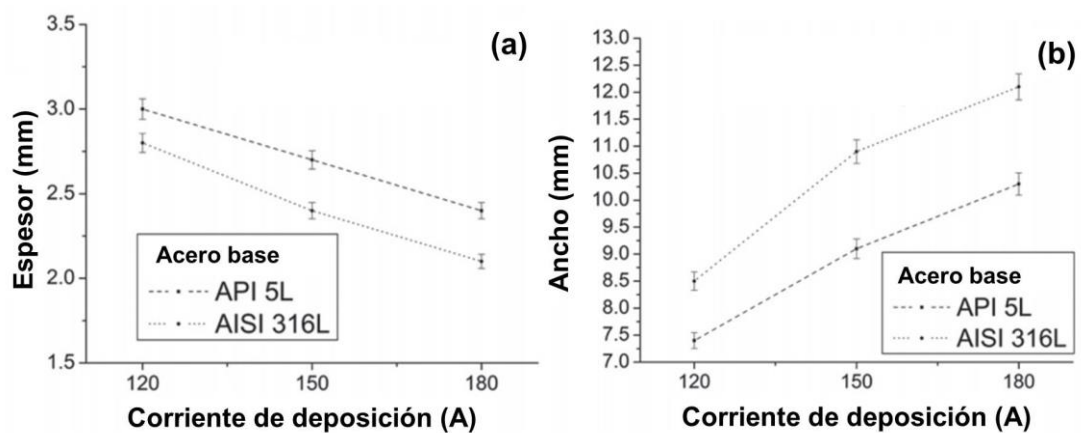


Figura 2.11. Geometría de los depósitos para los dos aceros de estudio contra la corriente, (a) espesor y (b) ancho [36].

La dilución tiene un papel importante en la aplicación de recubrimientos duros mediante procesos de soldadura y esto ha generado interés en desarrollar investigaciones con modelos matemáticos que ayuden a predecir el porcentaje de dilución. Un estudio sobre la predicción de la dilución ayudó a optimizar los parámetros del proceso de soldadura PTA para fabricar revestimientos duros de aleación base hierro sobre un metal base de acero al carbono AISI 1040. Según los autores del estudio consideran en base a la literatura que los parámetros de soldadura que influyen en el porcentaje de dilución son la corriente de arco transferido, velocidad de avance, alimentación del polvo metálico (material de aporte), oscilación y altura de la antorcha. En la **Tabla 2.4** se muestran los rangos de valores para los parámetros de soldadura en estudio. Como un resultado satisfactorio del modelo matemático, obtuvieron una mínima dilución de 2.77 % usando los parámetros siguientes: 162 A de corriente de arco, 170 mm min⁻¹ de velocidad de avance, 33 g min⁻¹ de alimentación de polvo metálico de aporte, frecuencia de oscilación de 50 ciclos min⁻¹ y la altura de la antorcha fue 10.6 mm [38].

Tabla 2.4. Importancia del parámetro y rango de trabajo [38].

Parámetro	Notación	Nivel				
		Muy bajo	Bajo	Medio	Alto	Muy alto
Corriente de arco transferido (A)	TC	150	160	170	180	190
Velocidad de avance (mm min ⁻¹)	TS	150	165	180	195	210
Alimentación de aporte (g min ⁻¹)	PF	20	25	30	35	40
Frecuencia de oscilación de la antorcha (ciclos min ⁻¹)	OF	40	44	48	52	56
Altura de la antorcha (mm)	SD	8	9	10	11	12

La optimización de los parámetros de soldadura se realiza con el objetivo de generar recubrimientos con características deseadas. Además, los estudios de investigación han demostrado que la forma de lograrlo es por medio del control de los parámetros o variables del proceso de fabricación. Como se mencionó anteriormente un parámetro de soldadura que tiene influencia en las propiedades mecánicas finales del recubrimiento duro es la corriente de arco; sin embargo, otras variables como las velocidades de avance de la soldadura y de alimentación del polvo metálico de aporte también tienen influencia en las propiedades finales de los recubrimientos.

En la **Tabla 2.5** se muestra el diseño de experimentos considerando los parámetros antes mencionados y el estudio demostró que los valores óptimos de los parámetros de soldadura para fabricar recubrimientos duros con espesores de 2.6 mm es utilizar 100 A de corriente de arco de soldadura, 25 g min⁻¹ como velocidad de arrastre del polvo de aporte y 40 mm min⁻¹ sobre una placa de acero al carbono de 10 mm de espesor. El espesor del recubrimiento incrementa con una alta velocidad de alimentación del polvo de aporte y utilizando baja velocidad de avance de soldadura [39].

Tabla 2.5. Parámetros considerados durante el proceso PTA [39].

Muestra	Corriente de soldadura (A)	Velocidad de alimentación del polvo de aporte (g min⁻¹)	Velocidad de avance (mm min⁻¹)
1	80	15	40
2	80	20	60
3	80	25	80
4	100	15	60
5	100	20	80
6	100	25	40
7	120	15	80
8	120	20	40
9	120	25	60

Agregar partículas de aleación a nivel nanométrico en los polvos de aporte para el proceso de soldadura PTA ha sido un área de interés para generar recubrimientos duros con buenas propiedades mecánicas y tribológicas que permitan disminuir el desgaste en los aceros. Existen reportes de investigación que agregar partículas de TiC (carburo de titanio), WC (carburo de tungsteno) son una opción para obtener recubrimientos duros. Las partículas de TiC tienen influencia en el porcentaje de dilución entre el recubrimiento duro y el acero AISI D2, cuando se usa como metal base para aplicar recubrimientos a través del proceso de soldadura PTA. Para la aplicación de los recubrimientos duros es importante el balance en la composición química del polvo metálico de aporte.

Por ejemplo, los recubrimientos duros fabricados con Stellite 6 y 2 % en peso de nanopartículas (NPs) de TiC presentan alta resistencia al desgaste porque se obtiene una microestructura de dendritas finas con pequeños espacios interdendríticos que permite mejorar la microdureza y presentar alto desempeño frente al desgaste. Cuando se utiliza Stellite 12 se obtiene lo contrario debido a las altas temperaturas provocadas por las reacciones térmicas que se generan por las NPs; es decir, hay mayor dilución y una microestructura más gruesa que afecta la dureza y la resistencia al desgaste [40]. En la **Figura 2.12** se muestran las micrografías de los recubrimientos duros con Stellite 6 y 12, en estas micrografías se pueden observar la medición de los espacios interdendríticos en ambas muestras.

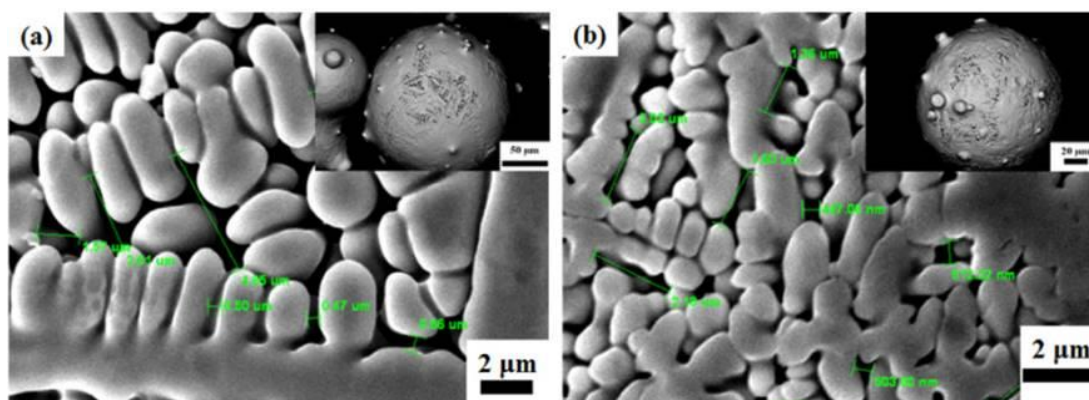


Figura 2.12. Micrografías de espacios interdendríticos medidos del metal de aporte: (a) Stellite 6 y (b) Stellite 12 [40].

Por otra parte, los estudios realizados con NPs de WC presentaron reducción del desgaste que depende principalmente del tipo de carburo de tungsteno y de la distribución homogénea de los carburos en la matriz. La **Figura 2.13** muestra gráficamente que la dureza aumentó cuando se incrementó el porcentaje NPs de WC que se agregaron, mientras que sucede lo contrario con el coeficiente de fricción porque disminuyó; sin embargo, la resistencia al desgaste aumentó. Estos recubrimientos se fabricaron sobre una placa de acero al carbono A36 de 12.7 mm de espesor, pero los recubrimientos fabricados sobre placas de 25 mm y de acero de bajo carbono con diferentes tipos de WC presentaron diferencia en las propiedades mecánicas-tribológicas de dureza y resistencia al desgaste dependiendo del tipo de carburo de tungsteno que sea adicionado a los polvos de aporte en NPs [41,42]. En el gráfico de la **Figura 2.14** se puede observar la variación de la dureza de acuerdo al tipo de carburo agregado.

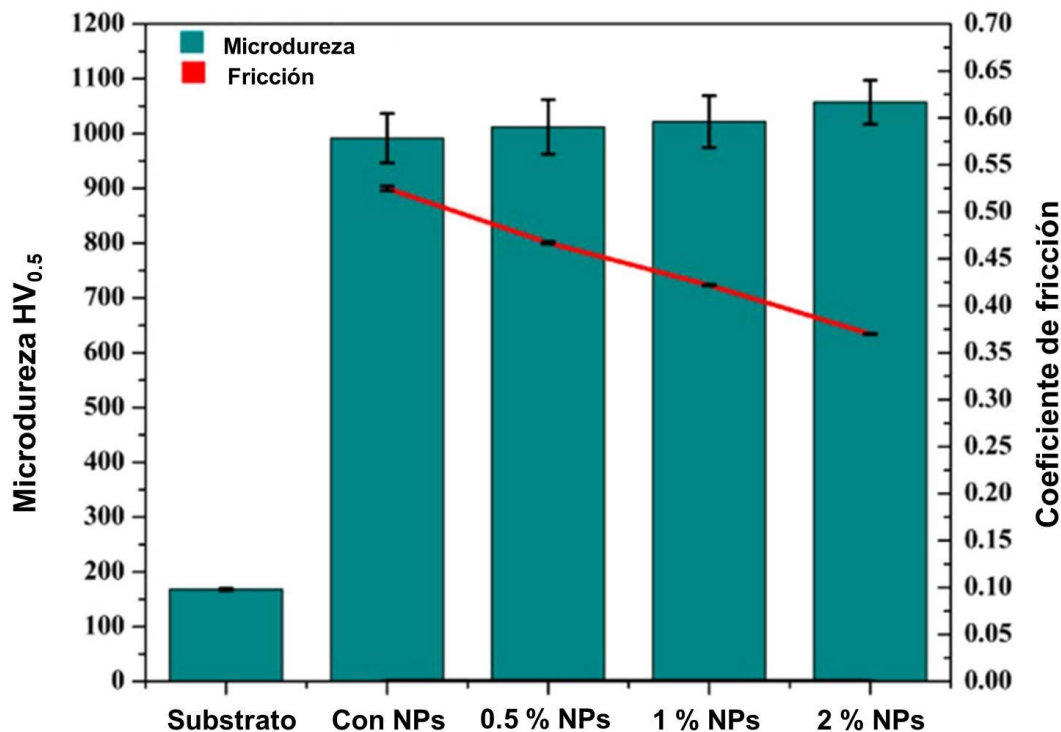


Figura 2.13. Gráfico con los promedios de microdureza y coeficiente de fricción en función de las NPs de WC [41].

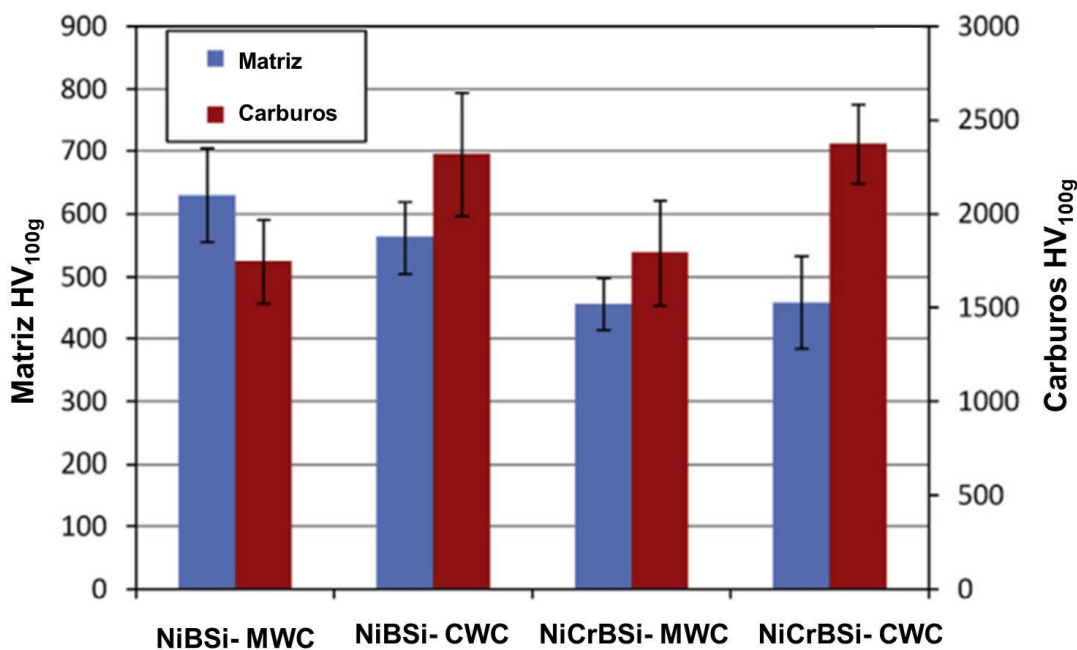


Figura 2.14. Gráfico de microdureza Vickers de la matriz con recubrimientos de diferentes tipos de NPs de Ni-WC [42].

Se ha investigado el efecto de agregar partículas de nitruro de titanio (TiN) y mezclas de aluminio (Al) con TiN, para el depósito de las partículas se han utilizado diferentes métodos; por ejemplo, un estudio sobre la diferencia entre el depósito de TiN mediante la técnica de chisporroteo de magnetrón pulsado de alta potencia (HIPIMS) y la técnica de chisporroteo pero con corriente directa (DCMS) consistió en caracterizar las muestras de los recubrimientos aplicados por las dos técnicas antes mencionadas, por ejemplo, en la **Figura 2.15** se muestra el difractograma que corresponde a los recubrimientos de TiN depositados con HIPIMS y DCMS. Con estas técnicas de deposición se puede obtener películas muy delgadas de recubrimientos duros de TiN con espesores de alrededor de 1.25 μm [43,44].

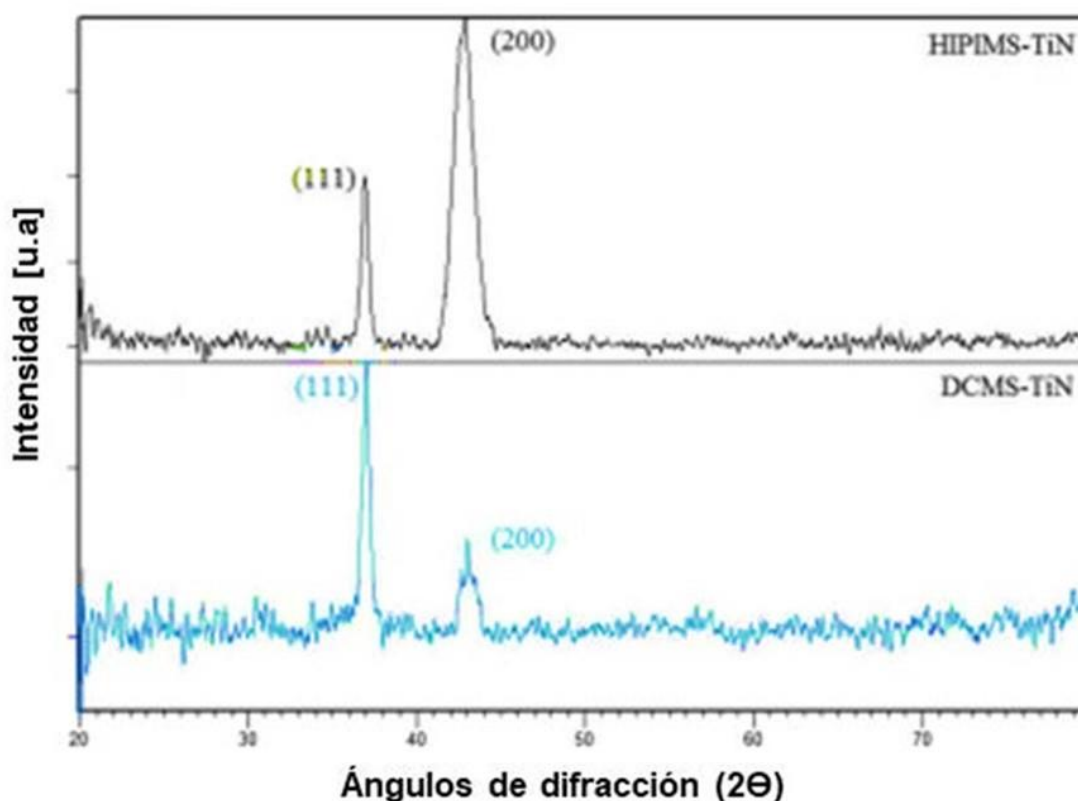


Figura 2.15. Difractograma de recubrimientos de TiN depositado con HIPOMS y DCMS [43].

En la **Figura 2.16** se muestran de forma transversal las capas de recubrimiento depositadas por las técnicas de chisporroteo de magnetrón, HIPIMS y DCMS. Por otra parte, utilizando la técnica de deposición física de vapor (PVD) se pueden obtener capas delgadas de AlTiN con espesores de alrededor de $6.5\ \mu\text{m}$, tal como se puede observar en la micrografía de la **Figura 2.17** tomada por microscopía electrónica de barrido (MEB) [45].

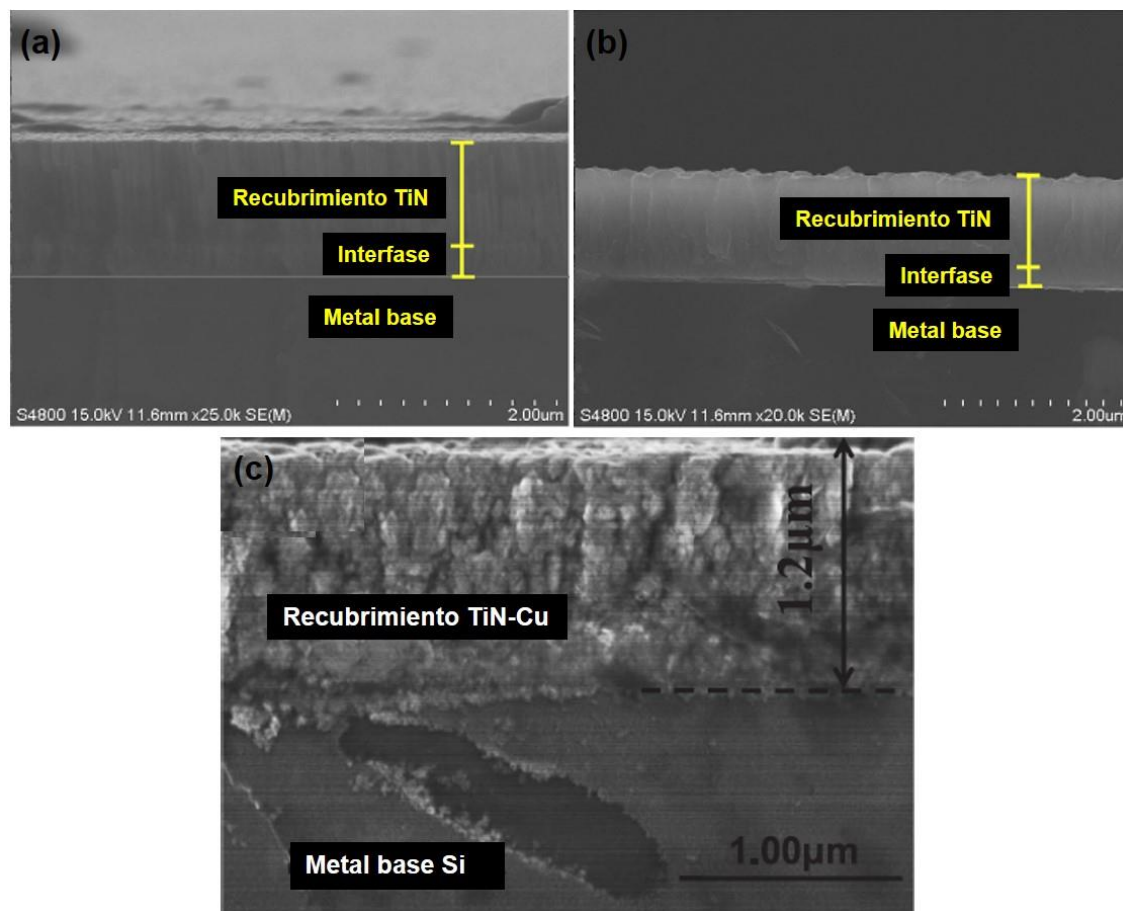


Figura 2.16. Micrografía por MEB de los recubrimientos depositados por las técnicas (a) MS, (b) HIPIMS y (c) DCMS [43,44].

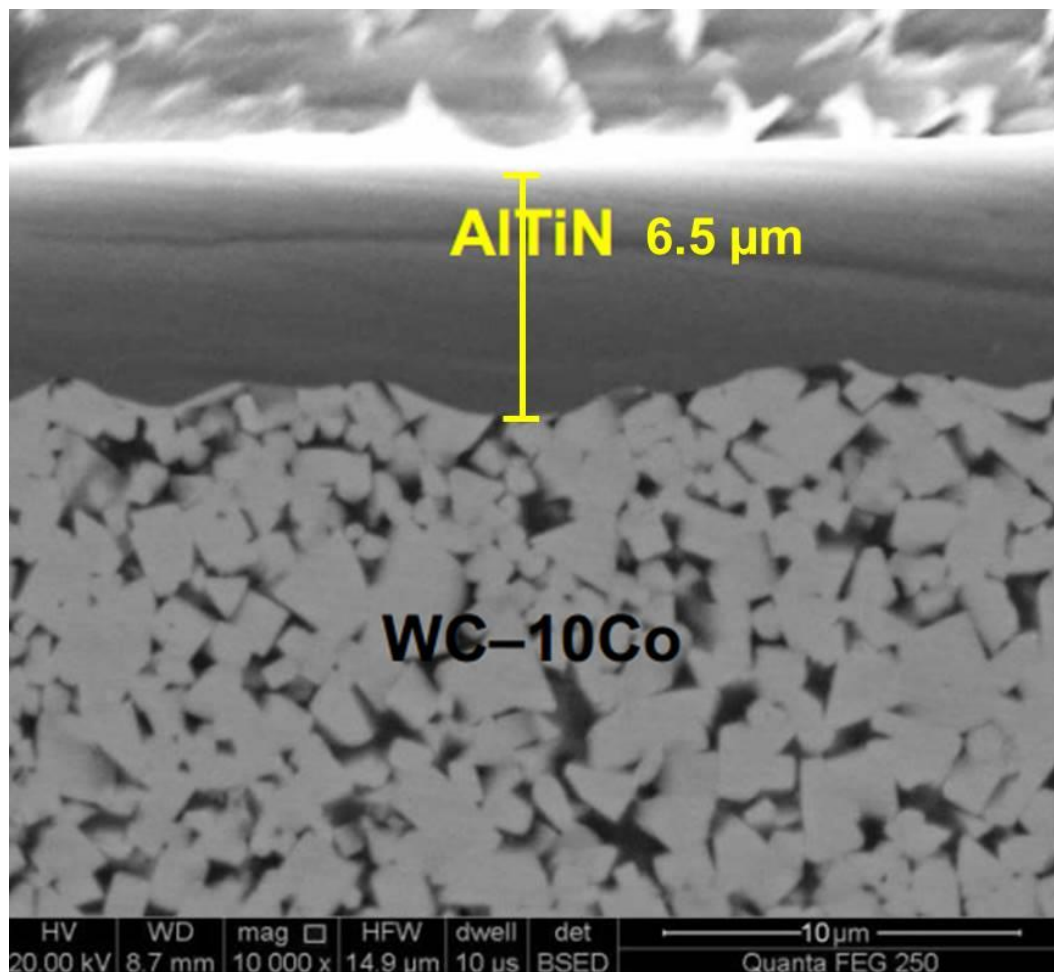


Figura 2.17. Micrografía por MEB de sección transversal de una aleación WC-10Co con película de recubrimiento de AlTiN [45].

Las películas de recubrimientos duros de AlTiN depositados sobre acero de alta velocidad (acero AISI M2) por el proceso PVD, se evaluaron tribológicamente para ver el desempeño que presentan los recubrimientos frente al desgaste. La técnica de desgaste pin on disk y la caracterización de la huella por microscopía electrónica de barrido (MEB) determinaron que la muestra con recubrimiento obtuvo menos desgaste que el pin de alúmina utilizado para el ensayo de desgaste; es decir, el pin de alúmina presentó mayor desgaste porque la dureza que se obtiene con estos recubrimientos es de 3912 HV_{0.025} que es mayor comparada con la dureza de 945 HV_{0.025} que presenta el sustrato de acero AISI M2. El material desprendido se adhirió a la pista de desgaste sobre la muestra, tal como se puede observar en la **Figura 2.18** y los valores obtenidos del cálculo para la pérdida de volumen fueron negativos por el material del pin adherido a la muestra [46].

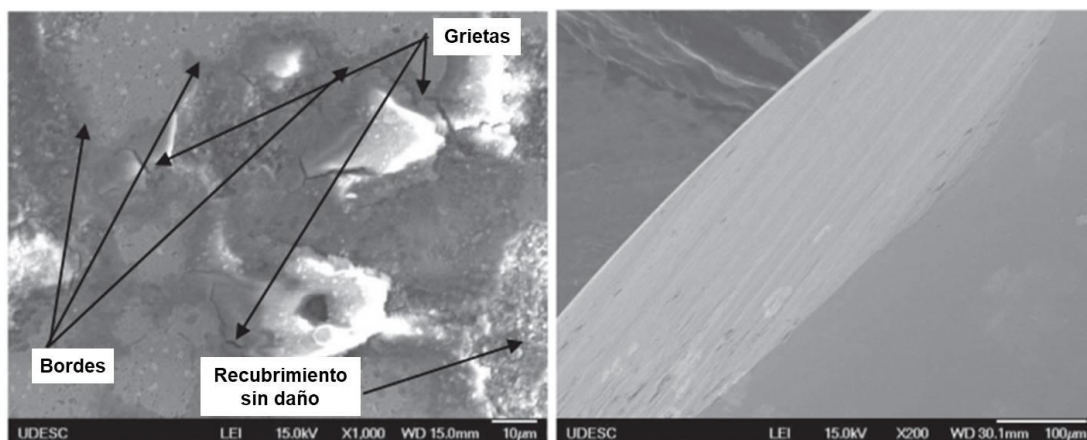


Figura 2.18. Micrografía de la pista de desgaste y del pin desgastado con carga de 10N [46].

El revestimiento por iones de arco con campo magnético (MFE-AIP) es una herramienta eficaz para proteger la superficie interna de piezas tubulares; por ejemplo, en cañones de armas, accesorios de automóviles y oleoductos de acero inoxidable son algunas aplicaciones [47]. Las películas de recubrimiento de TiN depositados en la pared interna de un tubo de acero inoxidable AISI 304 con diámetro constante de 36 mm y longitud variable de 108, 216 y 288 mm mostraron que sus estructuras cambian con el aumento de la distancia a la entrada del tubo y el cambio es de una fase de TiN a fases mixtas de TiN y Ti₂N; sin embargo, como se puede observar en la **Figura 2.19** el espesor, la dureza y el coeficiente de fricción en los recubrimientos disminuyen con el incremento de la distancia a la entrada del tubo [47].

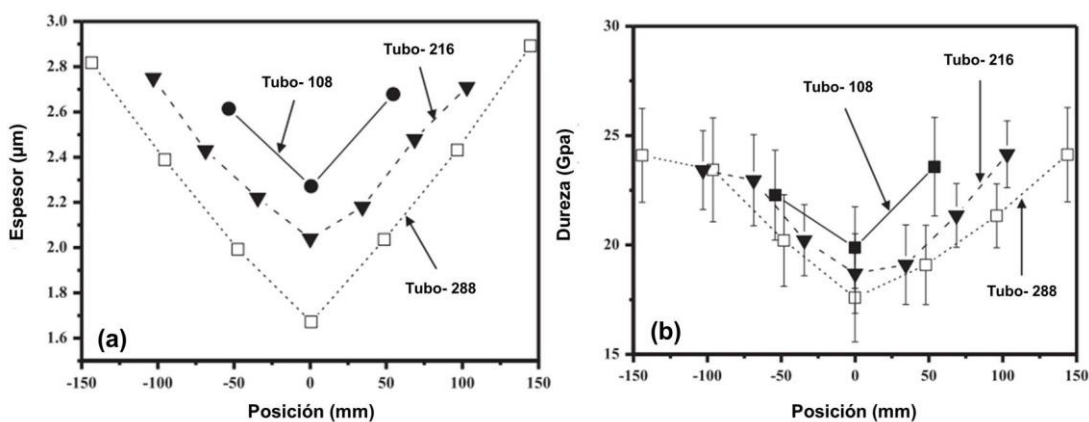


Figura 2.19. Gráficos de (a) espesor y (b) dureza de recubrimientos de TiN en función de la posición dentro de tres tubos [47].

Las técnicas PVD, MFE-AIP, HIPIMS y DCMS usadas para la deposición de películas de recubrimientos duros generan espesores delgados y estos métodos no podrían ser utilizados para reparar grandes componentes de acero con daño de desgaste. Sin embargo, se puede aprovechar el buen desempeño frente al desgaste que se ha obtenido con las capas de recubrimientos delgados pero realizando los depósitos de TiN o AlTiN por medio de un método o técnica que dé resultados de espesores gruesos tales que puedan recuperar la configuración geométrica de piezas que sufrieron desgaste y que tienen zonas con espacios por falta de material.

Por ejemplo, los recubrimientos con partículas de refuerzos depositadas sobre la aleación Ti₆Al₄V fueron evaluados tribológicamente y estos recubrimientos presentaron reducción en la huella de desgaste, en la **Figura 2.20a** se muestra de forma gráfica un perfil comparativo de los anchos de las huellas sobre los recubrimientos obtenidos con la variación de corriente de arco de 70 – 90 A, contra el ancho de huella sobre el metal base y se observa que la reducción del desgaste en los recubrimientos es muy notable; por otra parte, en la **Figura 2.20b** se observa la reducción del coeficiente de fricción en las muestras recubiertas comparado con el coeficiente de fricción de la muestra sin recubrir [48]. El estudio tribológico de recubrimientos de Stellite® 6 en forma de polvo depositado por Oxidcombustible de alta velocidad (HVOF) y proceso PTAW, comparativamente demostró que los recubrimientos por PTAW son de mayor espesor y con un coeficiente de fricción menor, contra el coeficiente de fricción que presentan los recubrimientos fabricados con HVOF [49]. Las huellas de desgaste sobre las muestras con recubrimientos por el proceso PTA se pueden caracterizar por MEB para determinar los mecanismos de desgaste y por perfilometría para evaluar la profundidad y el ancho de la huella de desgaste tal como lo hicieron en [48].

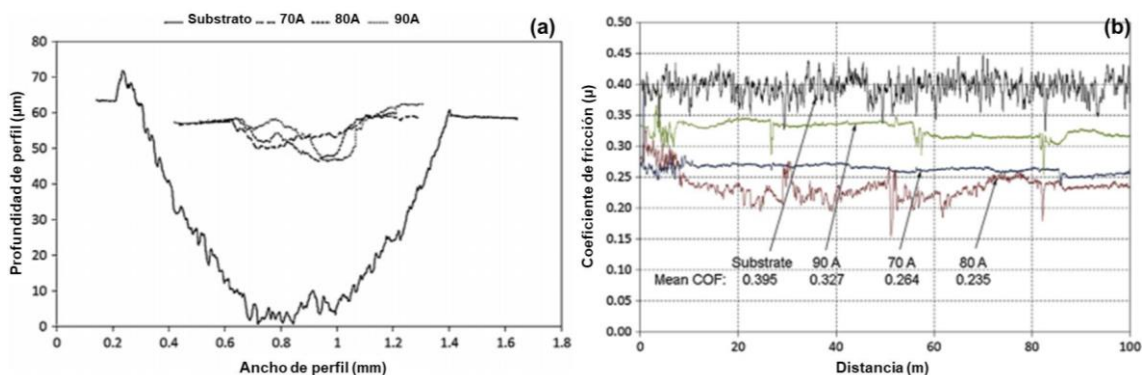


Figura 2.20. (a) Perfil transversal de la pista de desgaste y (b) grafico de los coeficientes de fricción de las muestras con y sin recubrimiento [48].

Las técnicas utilizadas para caracterizar los recubrimientos fabricados por el proceso PTA dependen de las propiedades obtenidas por los materiales y la necesidad de evaluarlas. Las propiedades tribológicas como la resistencia al desgaste se puede evaluar a través de la técnica pin on disk por medio de un tribómetro que genera una pista de desgaste o ancho de huella, al aplicar una carga normal en un pin y este hace contacto sobre la superficie de la muestra, mientras la muestra gira a una velocidad controlada. La prueba de desgaste se puede realizar en condiciones de deslizamiento en seco o con un lubricante. En la **Figura 2.21** se muestra un esquema de un tribómetro para una prueba pin on disk en condiciones en seco y con geometría lineal; es decir, la muestra no gira sino que se mueve de forma lineal.

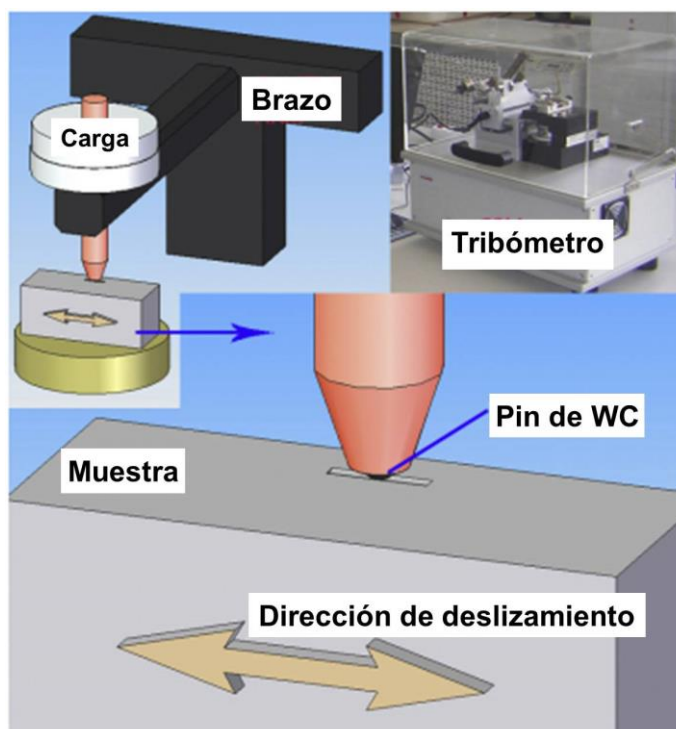


Figura 2.21. Esquema representativo del ensayo pin on disk en configuración lineal [48].

Las huellas que genera el ensayo de desgaste pueden presentar mecanismos de desgaste como abrasión, adhesión, erosión, entre otros, estos mecanismos se pueden identificar por micrografías a través de MEB, en la **Figura 2.22** se muestra una micrografía donde se pueden observar mecanismos de desgaste como abrasión y adhesión.

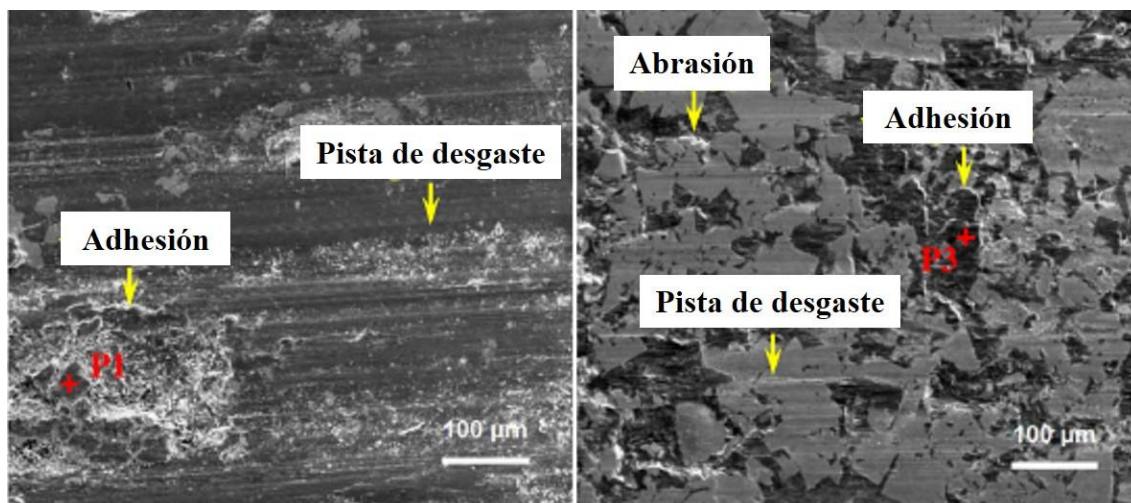


Figura 2.22 Micrografía de la morfología de la superficie desgastada del recubrimiento [50].

Las técnicas de caracterización microestructural por energía dispersa por rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX), son utilizadas por los investigadores involucrados en el tema de los recubrimientos, para obtener la microestructura, identificar fases y elementos químicos que se presentan en los recubrimientos duros. Por ejemplo, en [50] utilizaron el análisis EDS para identificar el material adherido sobre las huellas de desgaste y para identificar el carburo tipo M_6C , como se puede observar en la **Figura 2.23**. La técnica EDS se puede utilizar para caracterizar los materiales de aporte usados para fabricar recubrimientos duros sobre el acero AISI D2 con agregados de partículas de WC y por MEB se pueden tomar micrografías de los polvos [51,52].

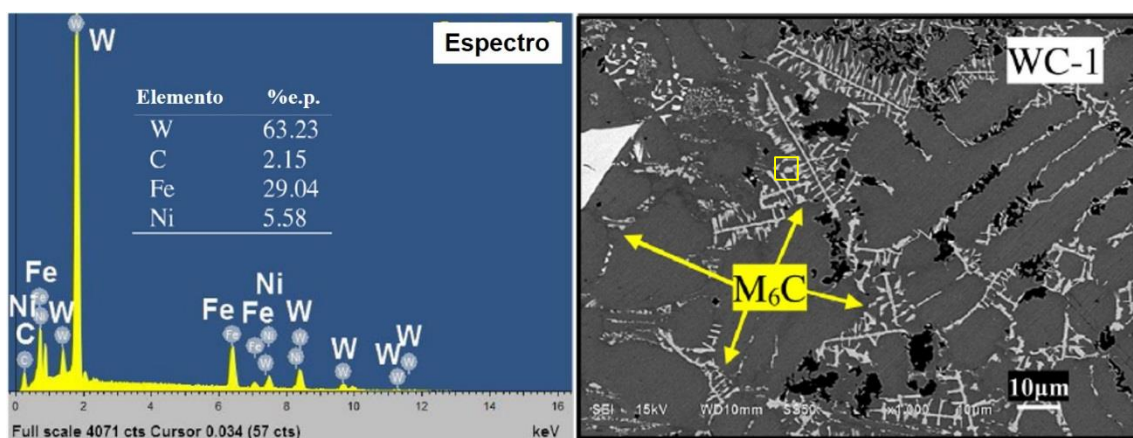


Figura 2.23. Análisis EDS en recubrimiento WC/Fe [50].

El tamaño de las partículas agregadas al material de aporte se puede medir sobre las micrografías e identificar por medio de EDS la composición química que los compone; por ejemplo, en la **Figura 2.24a** se puede observar que las partículas de WC tienen un tamaño de aproximadamente $100\ \mu\text{m}$ y las partículas de NiCrBSi tienen un tamaño aproximado de $155 \times 500\ \mu\text{m}$. La técnica de análisis químico EDS es un análisis de forma semicuantitativa y esta se puede complementar con un análisis más preciso como lo es DRX para identificar fases presentes.

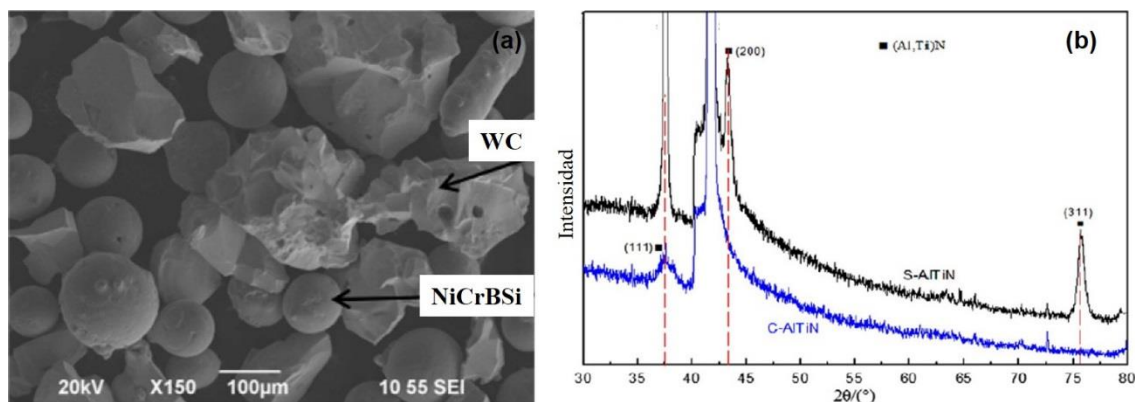


Figura 2.24. (a) Micrografía a polvos con partículas agregadas de CW y (b) espectro con patrones DRX de recubrimientos de AlTiN [51,53].

La **Figura 2.24b** muestra el difractograma que corresponde a los recubrimientos identificados como C-AlTiN, para el recubrimiento depositado de forma convencional con AIP y S-AlTiN con AIP usando un sistema de división de arco. La existencia de una fase de solución sólida fcc- (Al, Ti) N fue indicada por el pico de difracción en el recubrimiento C-AlTiN, correspondiente a la reflexión (111) ($2\theta = 37.71$). Sin embargo, para el recubrimiento S-AlTiN, se observaron tres picos de difracción característicos, que corresponden a las reflexiones (111), (200) ($2\theta = 43.5$) y (311) ($2\theta = 75.4$) y se les atribuyó a la presencia de una fase fcc- (Al, Ti) N. La división del arco fue benéfica para la formación de la estructura cristalina AlTiN porque el grado de cristalización del recubrimiento S-AlTiN fue mayor que el del recubrimiento C-AlTiN, lo que indica que las intensidades de los picos de difracción obtenidos para el recubrimiento de S-AlTiN fueron mayores que las observadas para el recubrimiento de C-AlTiN [53]. Por otra parte, la caracterización por DRX del recubrimiento fabricado con material de aporte base Ni (Colmonoy® 88) muestra la presencia de compuestos de carbono (C) y níquel (Ni), por ejemplo, carburos de tungsteno (WC), carburos de cromo (Cr_{23}C_6), FeNi_3 y Cr_3Ni_2 [54].

En la **Figura 2.25** se muestra el difractograma que corresponde al recubrimiento de base Ni, siendo este elemento el principal por ser el elemento de balance. El pico de refracción característico del Ni se observa en aproximadamente 46° y los ángulos para los picos de refracción de los compuestos Cr_3Ni_2 y FeNi_3 son aproximadamente 41° y 45° , respectivamente.

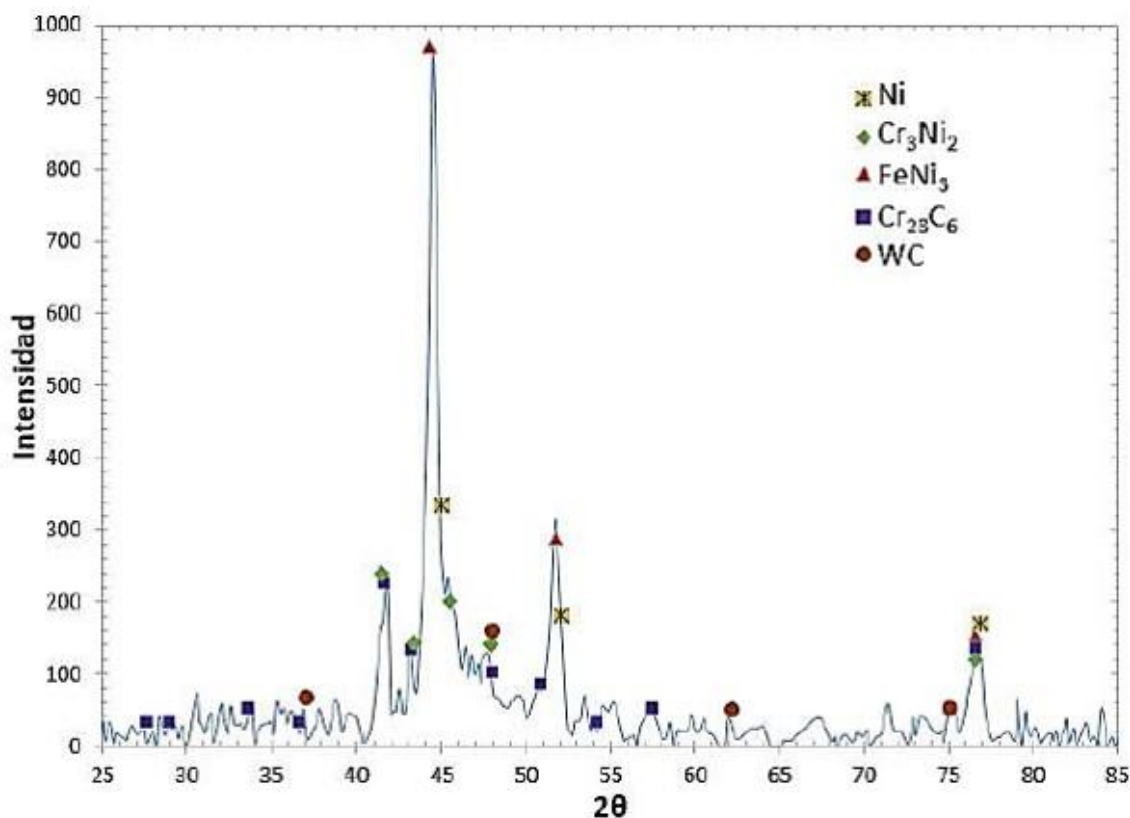


Figura 2.25. Difractograma obtenido para el recubrimiento Colmonoy 88 [54].

El variar la distancia de deposición del polvo de aleación Colmonoy® 88 para fabricar recubrimientos, tiene efecto en la presencia de las fases características que forman su microestructura. En la **Figura 2.26** se muestran los difractogramas para las muestras con variación en la distancia de rociado y se puede observar que son patrones casi similares, sin embargo, se observa incremento o decremento de intensidad entre los picos característicos del polvo, como entre las muestras con recubrimiento y la comparación de microdureza entre los recubrimientos de Colmonoy® 88 y Stellite® 6, demostró que los recubrimientos con polvos de Colmonoy® 88 obtienen mayor microdureza comparada con las que presentan los recubrimientos de Stellite® 6 y esto se puede observar en los valores que se presentan en el gráfico de la **Figura 2.27** [55,56].

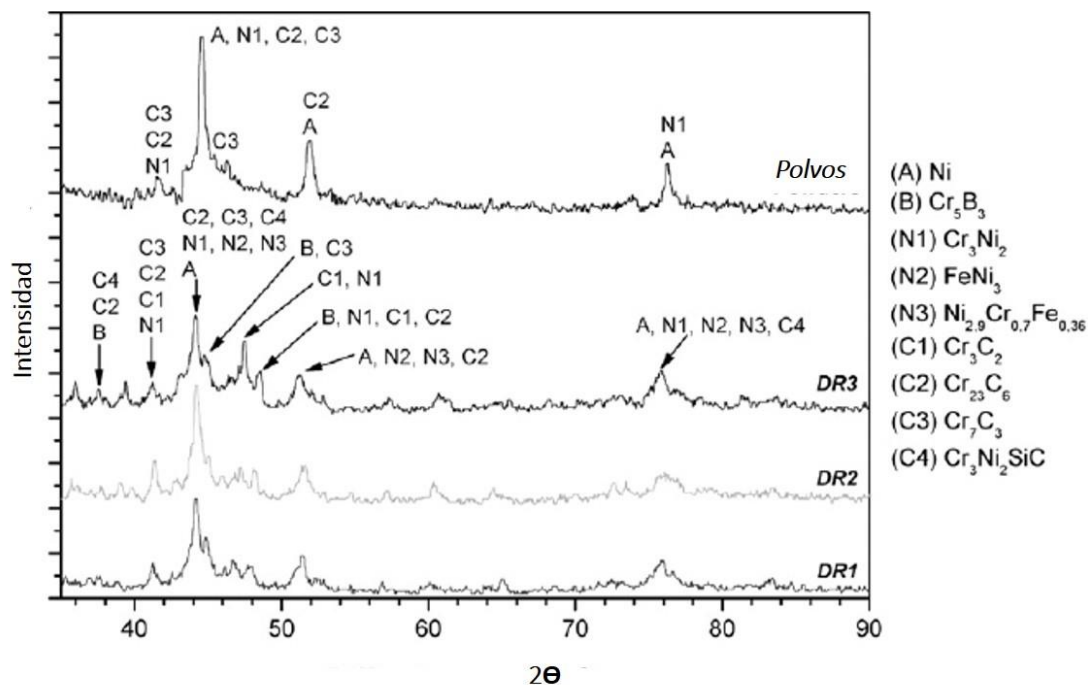


Figura 2.26. Patrones de difracción de los recubrimientos por condiciones de deposición DR1, DR2, DR3 y también del polvo [55].

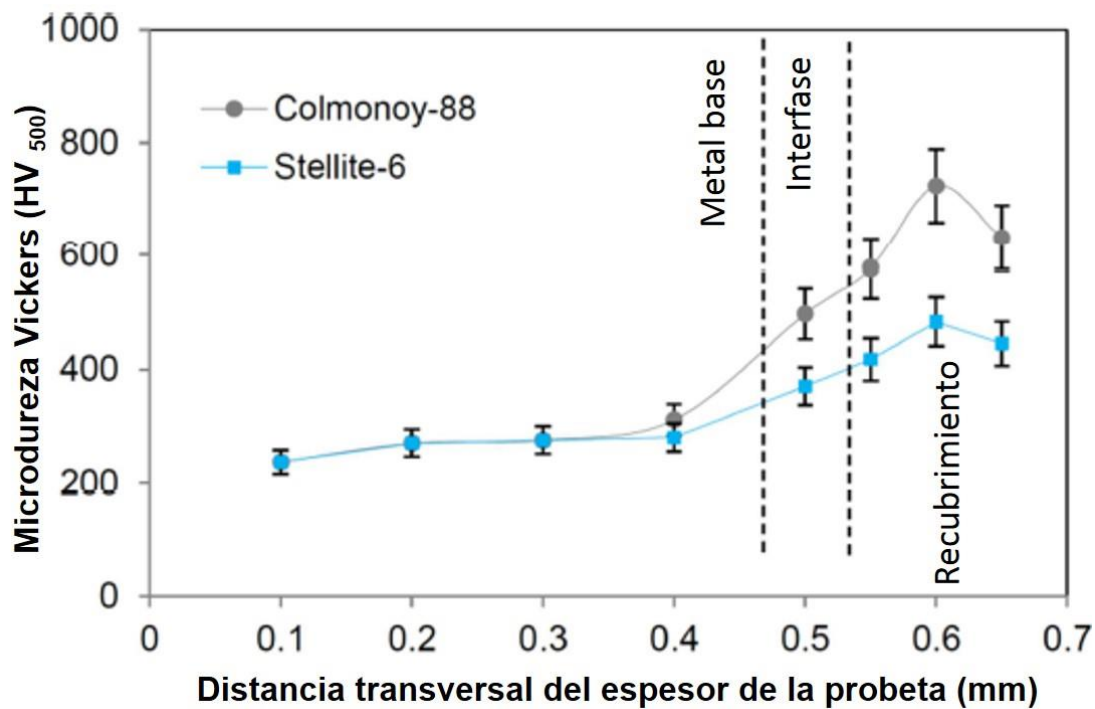


Figura 2.27. Gráfico comparativo de microdureza para recubrimientos de Colmonoy 88 y Stellite 6 [56].

Las técnicas de análisis térmico como DSC y TGA tienen una amplia aplicación en la caracterización y síntesis de polímeros, también se han usado en estudios de pirólisis y estabilidad térmica; por ejemplo, las curvas termogravimétricas que muestra la **Figura 2.28** indican la rápida deshidratación en la pérdida de peso y estabilidad térmica de un compuesto M ($C_6H_5NO_2$) $2.nH_2O$. Los resultados del estudio térmico de M ($C_6H_5NO_2$) $2.nH_2O$ demuestran aún más que el uso de difracción de rayos X en polvos, es esencial en la aclaración de los procesos térmicos [57].

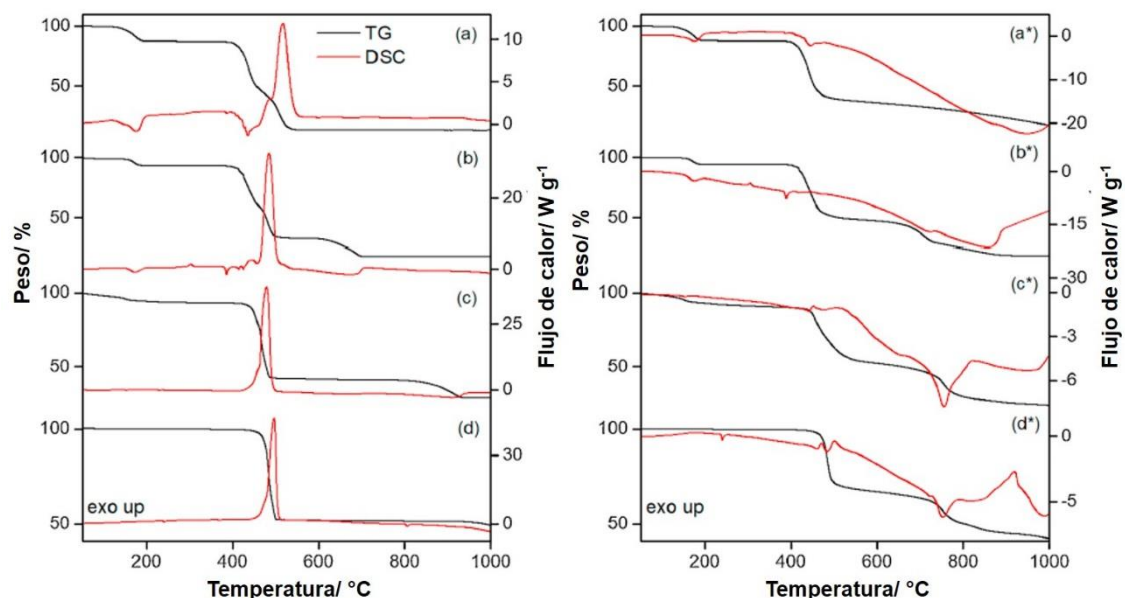


Figura 2.28. Curvas TG-DSC del compuesto en atmosfera de (a-d) aire y (a*-d*) nitrógeno [57].

La poliamida es un tipo de polímero con alto punto de fusión y es uno de los termoplásticos más importante dentro del campo de la ingeniería porque presenta alta resistencia y rigidez. Este polímero se obtiene mediante una reacción química y es conocido como un termoplástico que absorbe agua y se deshidrata para establecer un equilibrio con su entorno; sin embargo, la adsorción de agua ocasiona un efecto de reducción de la resistencia del material, este efecto a bajas temperaturas genera la región de transición cristalina y se puede determinar por DSC [58]. Dentro del campo de investigación del análisis térmico y la calorimetría se han implementado nuevas técnicas al introducir la nanotecnología y ha surgido un nuevo método de análisis térmico llamado "nanocalorimetría" con la finalidad de hacer un progreso en el análisis térmico y la calorimetría [59].

El análisis DSC se ha usado para medir e investigar las propiedades de la pasta y los polvos de soldadura eutécticos utilizados para la serigrafía. Los estudios permiten caracterizar y obtener información sobre las propiedades de la pasta de soldadura antes y después del proceso de soldadura; por ejemplo, el punto de fusión, los efectos del sobreenfriamiento y el calor latente de solidificación y fusión [60]. La sinterización de polvos y la manufactura aditiva son dos tipos de mercados para polvos metálicos que comparten similitudes en cuanto control de calidad. Las características de los polvos se pueden afectar por los parámetros de fabricación y desde el uso de las superaleaciones de níquel en componentes aeroespaciales, químicos, plantas de poder y en aplicaciones marinas se han estudiado y comparado los diferentes métodos de caracterización de polvos para asegurar la calidad de los polvos, incluyendo DSC [61]. En la **Figura 2.29** se muestran los termogramas TG-DSC y se pueden observar las temperaturas de transformación que corresponden a los polvos de aleación 625 para manufactura aditiva.

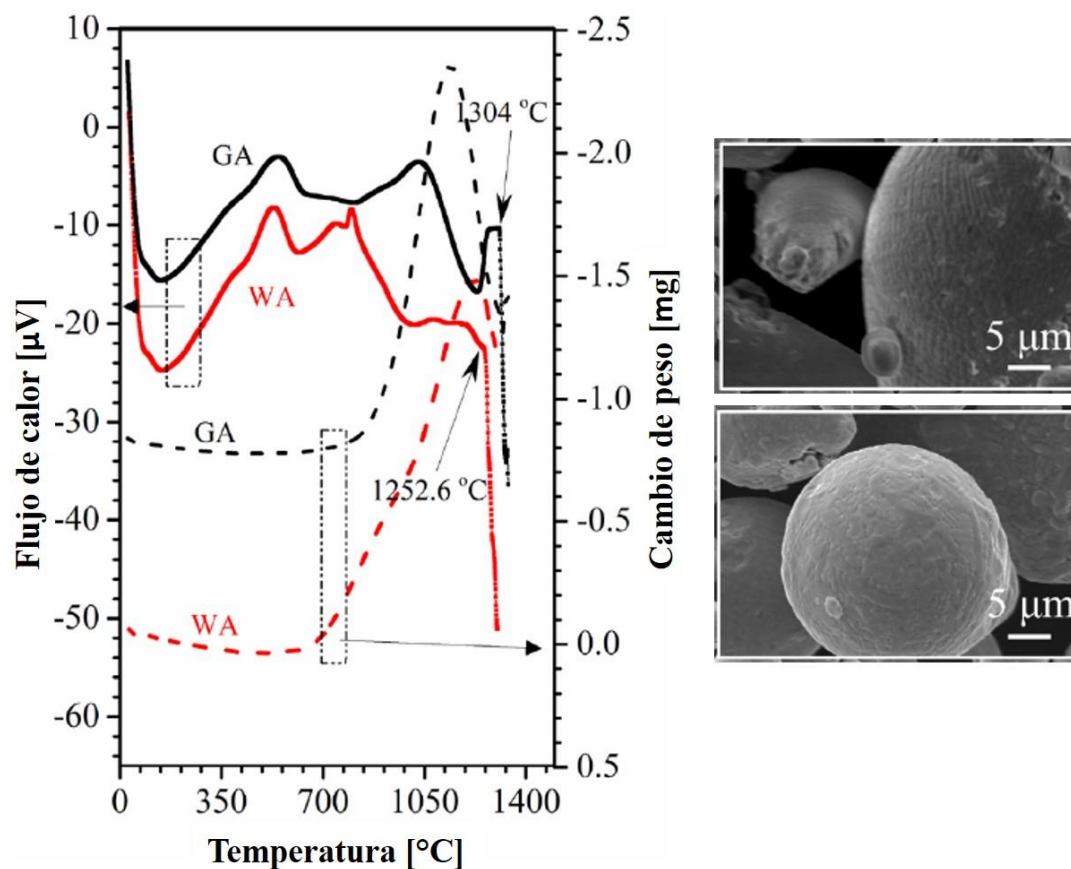


Figura 2.29. Curvas DSC-TGA para polvos de aleación base níquel 625 por atomización de gas (GA) y atomización de agua (WA) [61].

La calorimetría diferencial de barrido se ha usado para determinar temperaturas de sinterización de polvos y como se puede observar en la **Figura 2.30** la fusión del material inicia a los 1304° y finaliza como en 1334°. Los autores corroboraron que sus resultados estuvieron dentro del rango de temperatura que reporta la literatura que ellos consultaron y que corresponde a una aleación de 625. El estudio de comparación entre los polvos de aleación base níquel, Inconel® 718 y el Inconel® 525 por calorimetría diferencial de barrido reporta como resultado que la temperatura de solidado de 1292 °C corresponde al Inconel® 718 y la temperatura de 1294 °C al Inconel® 525, lo descrito anterior se puede observar en la **Figura 2.31** [62,63].

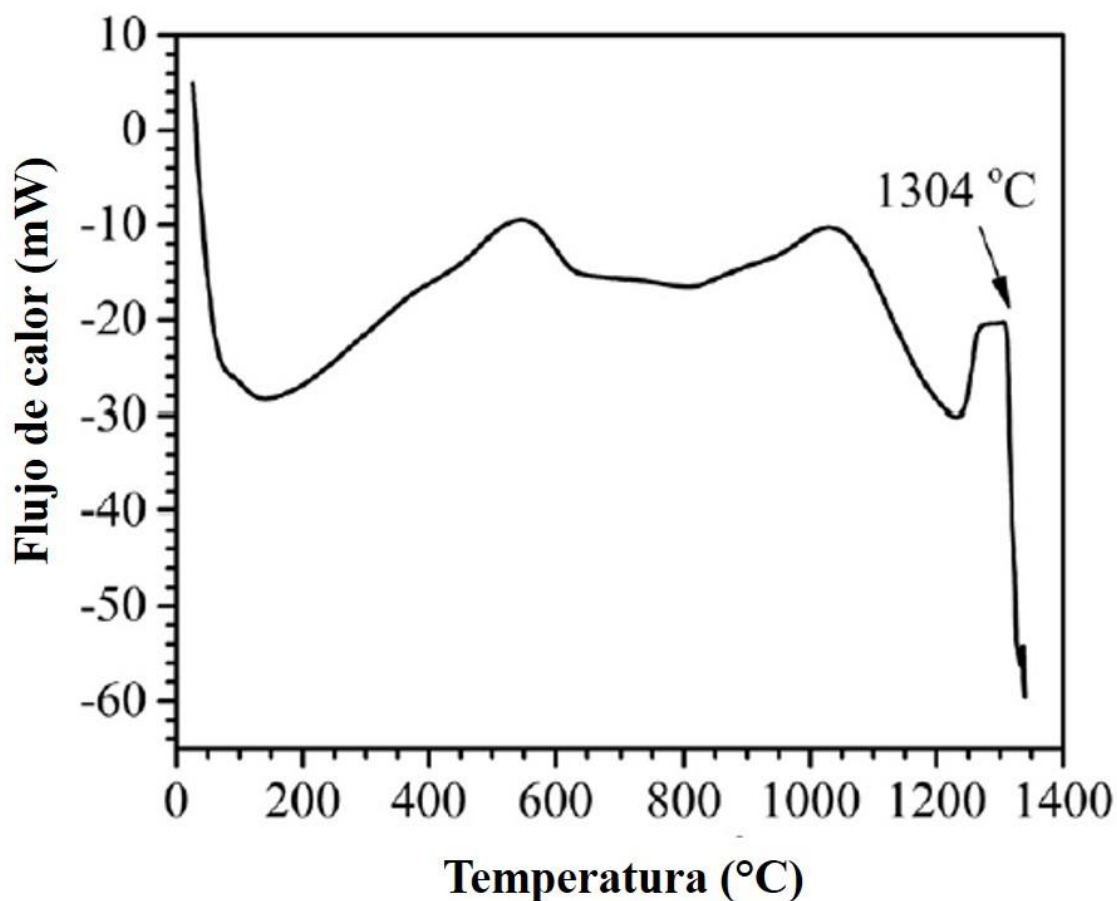


Figura 2.30. Curva DSC para polvo de aleación 625 [62].

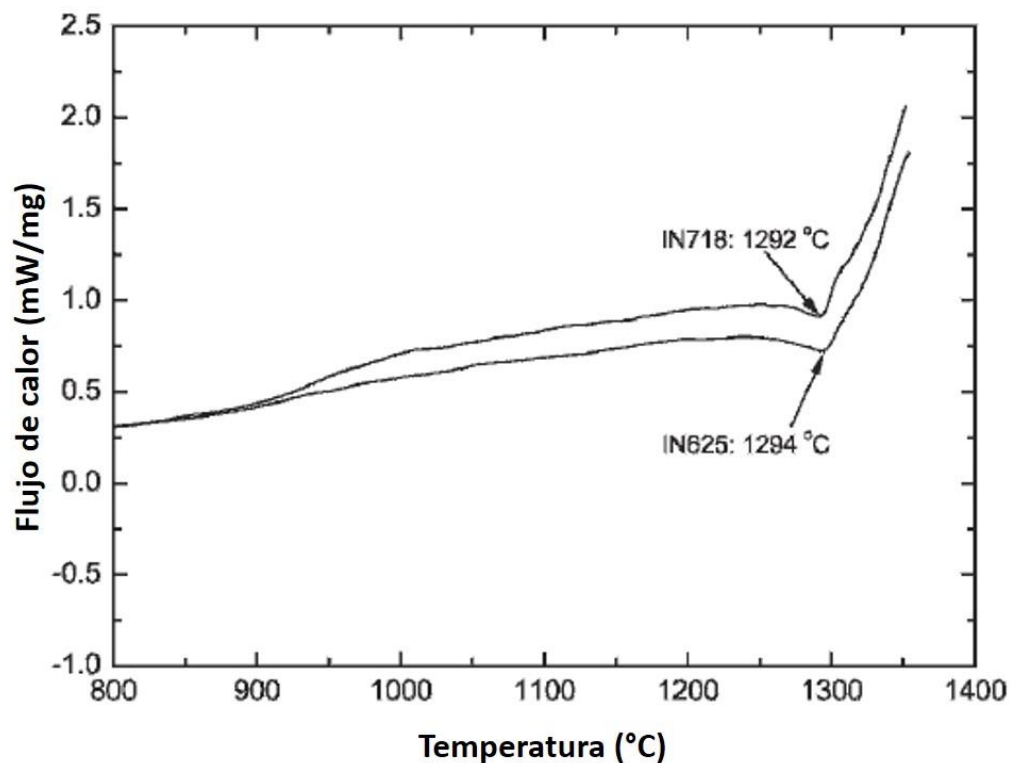


Figura 2.31. Curvas DSC de polvos Inconel 718 e Inconel 625 [63].

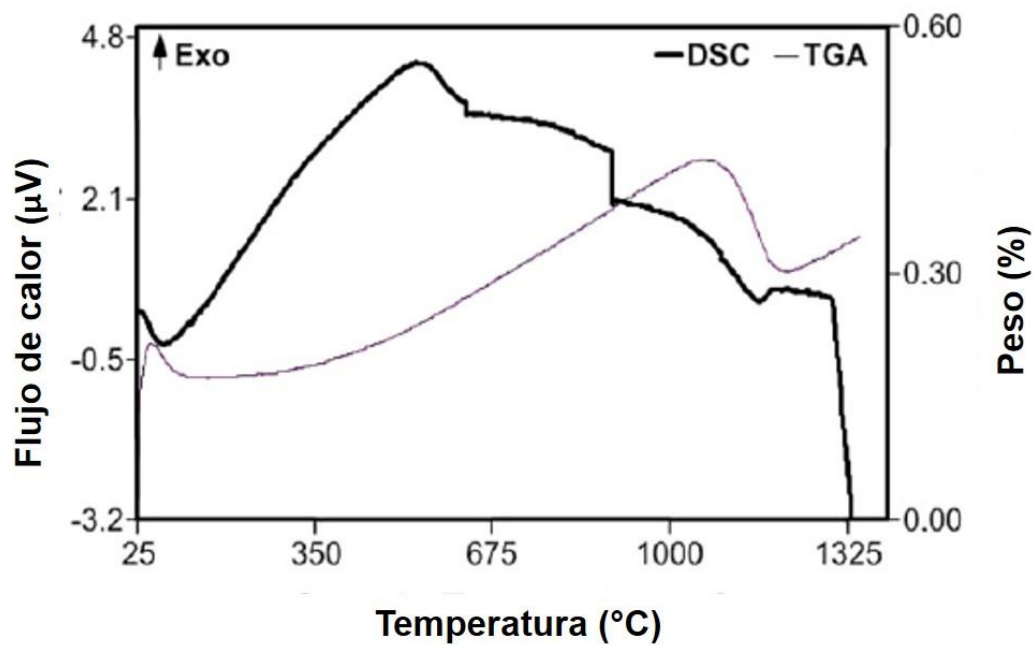


Figura 2.32. Curva DSC de aleación 625 [64].

Estudios de recubrimientos de $\text{Ti}_{0.48}\text{Al}_{0.52}\text{N}$ y $\text{Ti}_{0.38}\text{Al}_{0.62}\text{N}$ demuestran que aumentar el contenido de Al, disminuye la temperatura de 800 °C a 600 °C del primer pico exotérmico mayor (ver **Figura 2.33a**). La reducción de la temperatura en los picos exotérmicos para los recubrimientos, está relacionado con el aumento de la energía almacenada (entalpía de mezcla). Los contenidos de Al que se acercan al límite de solubilidad presentan mayor fuerza impulsora de descomposición [65]. En la **Figura 2.33b** se muestra la curva termogravimétrica y el análisis por espectrómetro de masas indica que para c-TiN y c- $\text{Ti}_{0.48}\text{Al}_{0.52}\text{N}$ la liberación de nitrógeno es similar y aumenta con incremento del contenido de Al, como se puede observar en la **Figura 2.33c**.

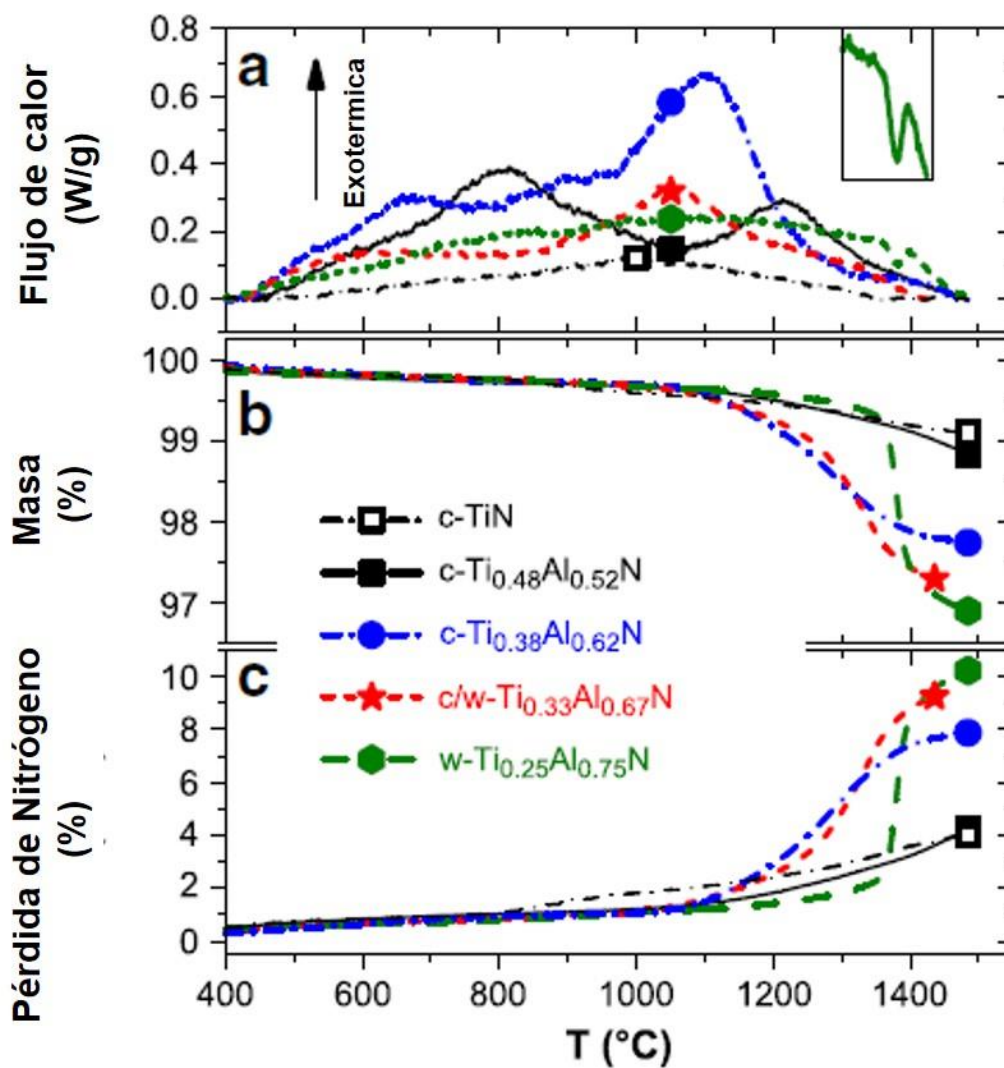


Figura 2.33. Análisis térmico (a) DSC, (b) TGA, en atmosfera de protección de helio y (c) liberación de nitrógeno en base a la pérdida de masa [65].

En la **Figura 2.34** se muestra el difractograma que presenta el efecto de la temperatura en los picos DRX, es decir, con el incremento de la temperatura los picos se afilan gradualmente y se mueven hacia sus ángulos característicos de refracción. Los autores atribuyeron este efecto a los cambios estructurales. Por otra parte, en la **Figura 2.35** se puede observar el mismo efecto. En el difractograma se muestran dos picos característicos en aproximadamente 36.8° y 43° , que corresponden a $\text{Ti}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$, sin embargo, en la **Figura 2.34b** se pueden observar picos similares pero que corresponden a $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ [65,66].

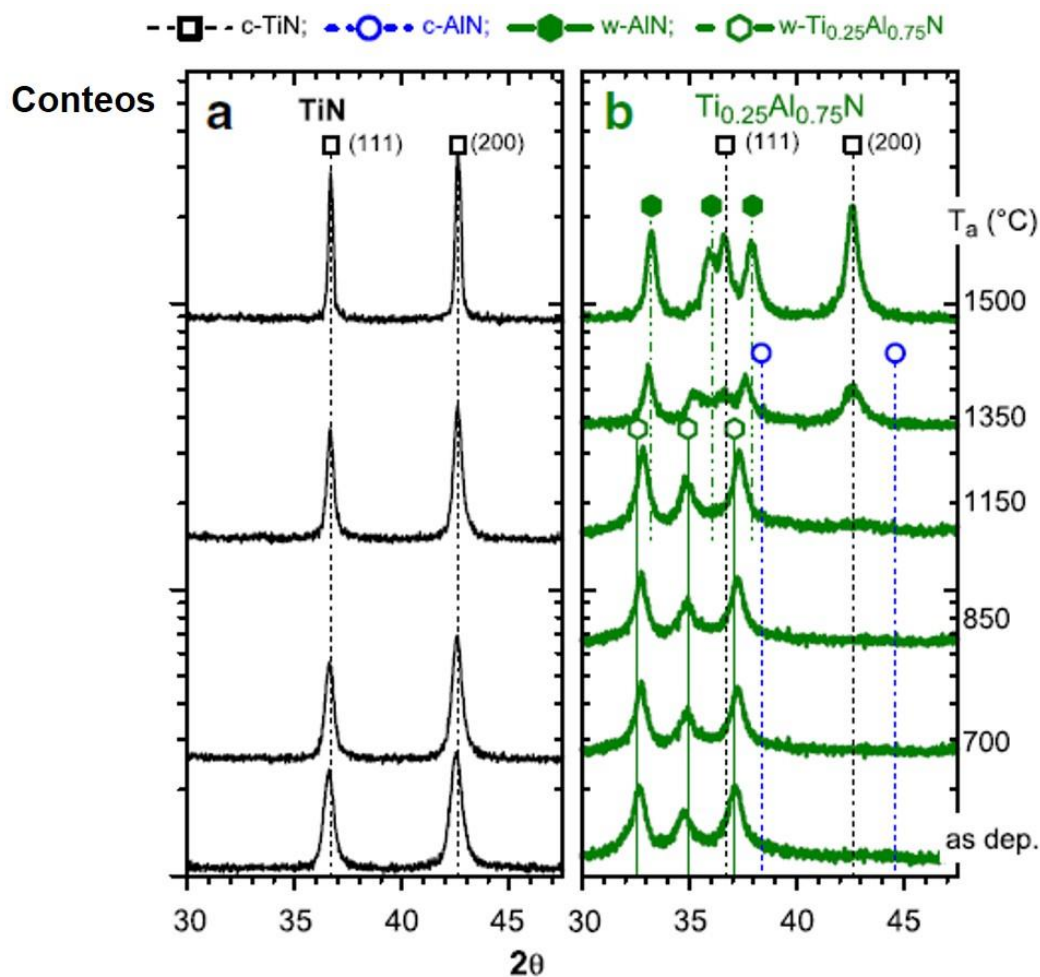


Figura 2.34. Difractograma de polvos (a) TiN y (b) $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$ a diferentes temperaturas de prueba [65].

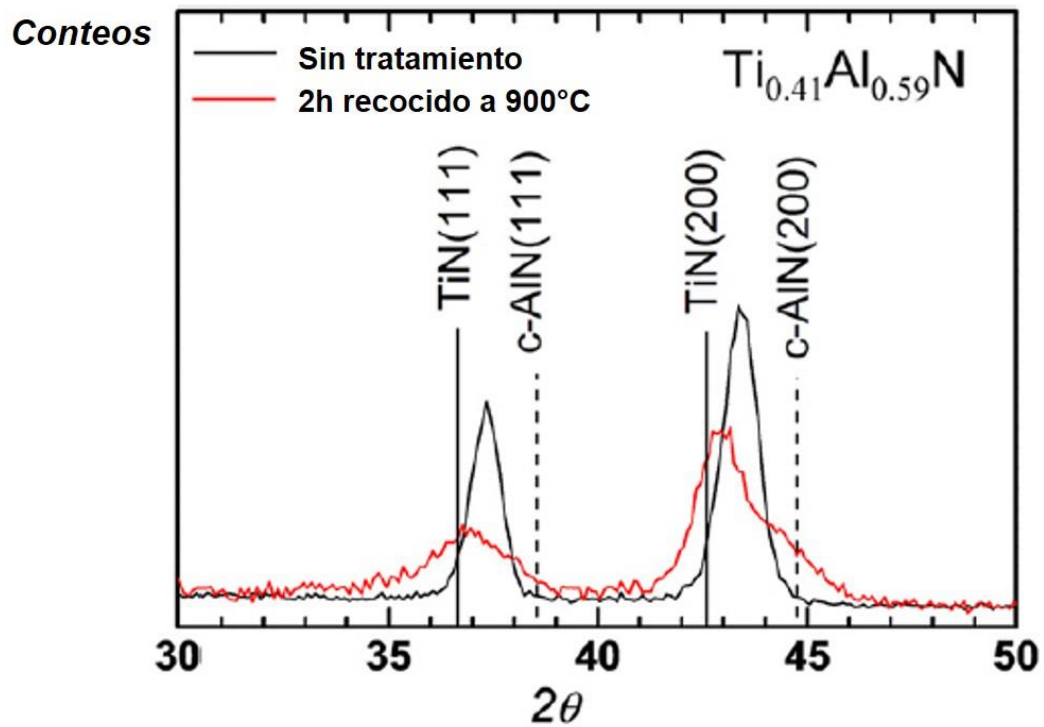


Figura 2.35. Difractograma de $\text{Ti}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$ con y sin tratamiento de recocido [66].

CAPITULO 3. CASO DE ESTUDIO

3.1 Metodología

En el diagrama esquemático de la **Figura 3.1** se detalla el proceso a seguir para llegar al objetivo del proyecto, se propone una metodología seccionada en tres etapas.

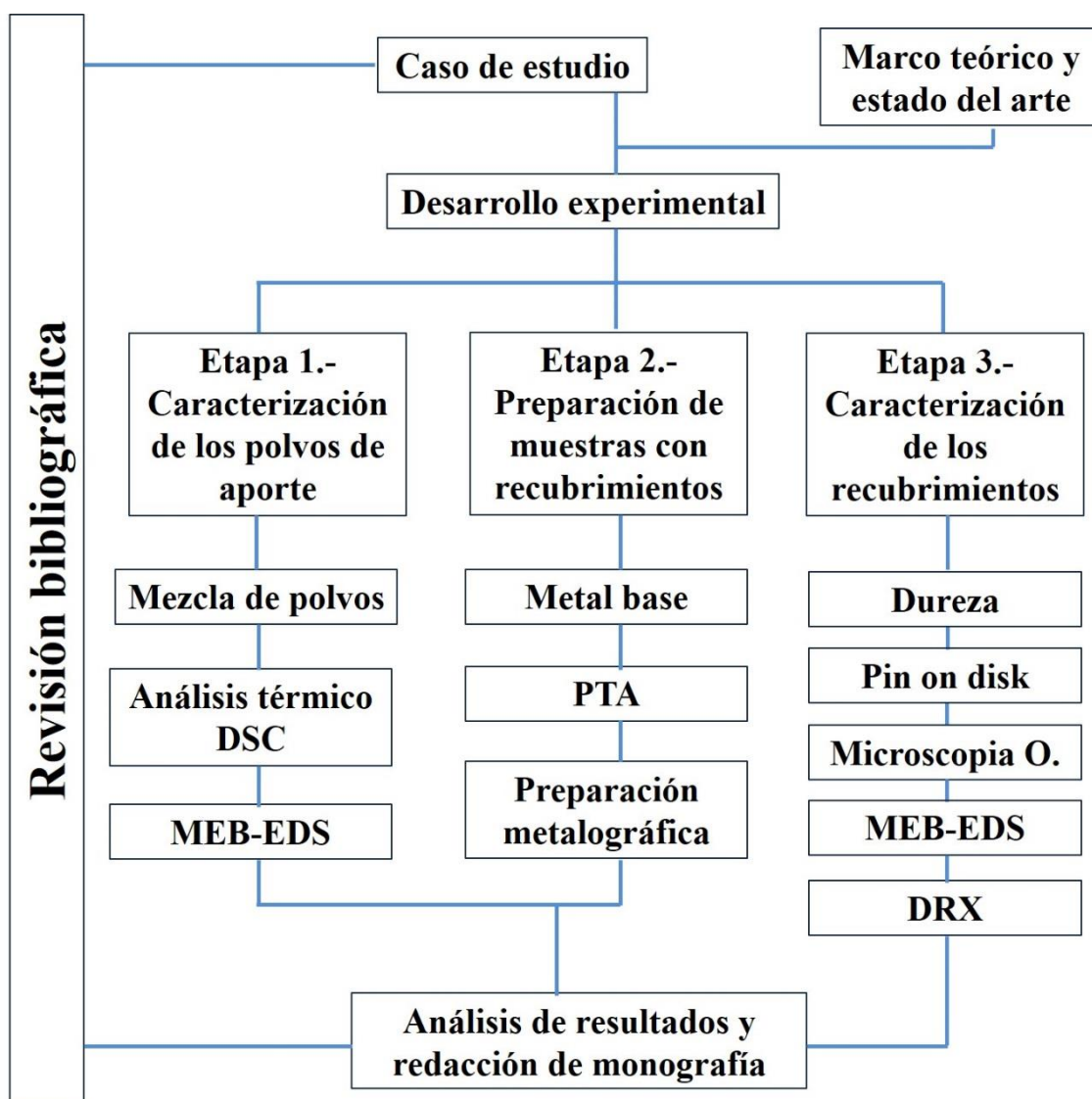


Figura 3.1. Esquema de la metodología presentada en forma de diagrama.

3.2 Desarrollo experimental

3.2.1 Caracterización de los polvos metálicos de aporte

3.2.1.1 Mezcla de polvos

En este estudio de recubrimientos de reparación para herramientas de acero AISI D2, se utilizó polvo metálico de soldadura nanoestructurado con aleaciones base níquel y agregados de partículas de TiN y AlTiN, las cantidades de las mezclas de polvos se muestran en la **Tabla 3.1**, y también se pueden observar las nomenclaturas de identificación para cada combinación. En la **Figura 3.2** se muestra el peso de 2 g de TiN a través de una balanza digital.

Tabla 3.1. Cantidad en gramos de las aleaciones de polvo mezclados.

Muestra	Material	Mezcla
D2	D2	NA
TiN	Ni + TiN	200 g + 2 g
AlTiN	Ni + Al + TiN	200 g + 2 g + 1.4 g



Figura 3.2. Fotografía de la balanza utilizada para pesar las partículas.

3.2.1.2 Análisis térmico

Las mezclas de polvos con TiN y AlTiN se analizaron por medio de DSC para determinar los puntos de fusión y obtener las entalpías que pueden presentarse durante el proceso de calentamiento dentro de un rango de 700 °C a 1300 °C. La **Tabla 3.2** muestra las condiciones de temperatura y cantidad de material en miligramos (mg) para el análisis de DSC. Se colocaron aproximadamente 31 mg de cada condición de polvo como muestra dentro de un crisol individual de alúmina y se utilizó una velocidad de calentamiento de 20 °C min⁻¹.

Tabla 3.2. Cantidad en miligramos (mg) de los polvos analizados por DSC.

Identificación de muestra	Temperatura de prueba (°C)	Polvo metálico (mezcla)	
		Material	Cantidad analizada (mg)
TiN-700°C	700		31.8 mg
TiN-1000°C	1000	Ni+TiN	31.04 mg
TiN-1150°C	1150		31.8 mg
TiN-1300°C	1300		31.5 mg
AlTiN-700°C	700		31.5 mg
AlTiN-1000°C	1000	Ni+Al+TiN	31.08 mg
AlTiN-1150°C	1150		31.1 mg
AlTiN-1300°C	1300		31.5 mg

En la **Figura 3.3** se muestra el equipo utilizado para el análisis térmico TGA-DSC, este equipo es marca TA Instruments y modelo SDT Q600 que se encuentra sincronizado a un equipo de cómputo para ajustar los parámetros del proceso de calentamiento y muestra, manipular la compuerta del horno y para observar el comportamiento de las curvas, durante la prueba de análisis; por ejemplo, antes de colocar la cantidad de muestra del polvo, se taró el crisol vacío y posterior se agregaron los 31 mg de polvo. Se utilizó gas argón como atmosfera de protección y aire para el enfriamiento del equipo.

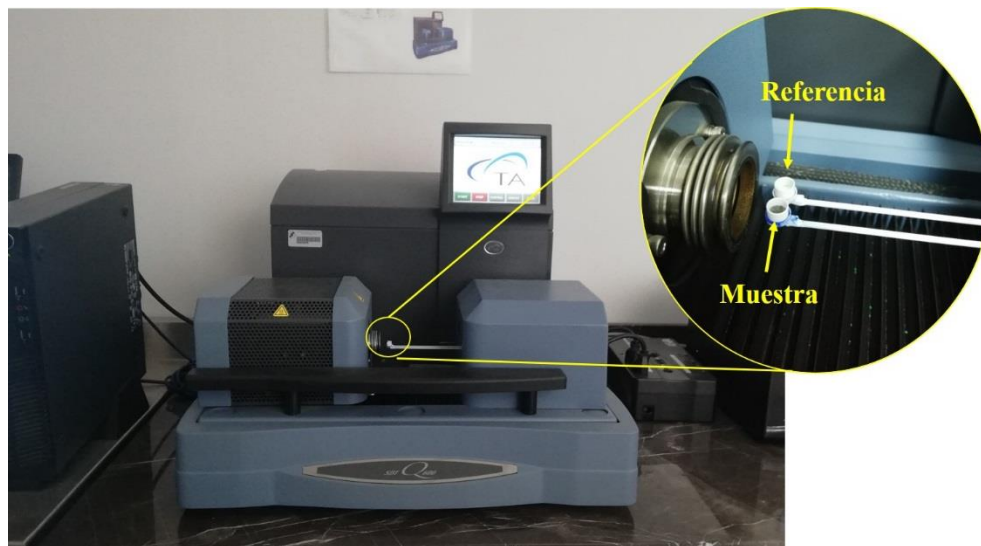


Figura 3.3. Fotografía del equipo para análisis DSC-TGA.

3.2.1.3 Análisis por microscopía electrónica de barrido

Posterior al análisis térmico las mezclas de los polvos con TiN y AlTiN fueron analizadas químicamente por medio de la técnica semicuantitativa EDS por área, a través del equipo detector ensamblado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca TESCAN, modelo MIRA3 y también se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones. En la **Figura 3.4** se muestra el equipo MEB utilizado.



Figura 3.4. Fotografía del microscopio electrónico de barrido.

3.2.2 Preparación de muestras

3.2.2.1 Metal base

Las piezas de trabajo utilizadas como metal base en este estudio, se obtuvieron de una varilla de acero AISI D2 de 2^{1/2} pulgadas de diámetro. La barra de acero se seccionó en pastillas (placas circulares) de 1.5 cm de espesor utilizando una cortadora de discos abrasivos, sobre estas placas circulares se depositarán los recubrimientos con las mezclas de polvos que se especifican en la **Tabla 3.1**. Por otra parte, en la **Tabla 3.3** se muestran las características del acero AISI D2, como la composición química y la dureza, son las especificaciones que indica el proveedor.

Tabla 3.3. Características generales del acero AISI D2.

Composición química (% e.p.)						Dureza	
C	Cr	Mn	Mo	V	Si	HV	HRC
1.40 - 1.60	11.0 - 12.0	0.15 - 0.45	0.6	0.90 - 1.10	0.10 - 0.40	255	27

3.2.2.2 Aplicación de recubrimiento

Los recubrimientos duros se fabricaron con las mezclas de polvos base Ni (Colmonoy 88PTA) y las partículas de TiN y AlTiN, con identificación de acuerdo a la **Tabla 3.1**, los polvos se depositaron en cordones de soldadura por medio del proceso de soldadura PTA. En la **Tabla 3.4** se muestran los parámetros de soldadura utilizados para fabricar los recubrimientos duros con TiN y AlTiN.

Tabla 3.4. Parámetros de soldadura utilizados.

Parámetros	Condiciones
Ancho de la antorcha	10 mm
Flujo de gas para plasma	5 l min ⁻¹
Flujo de gas de arrastre	8 l min ⁻¹
Flujo de gas de protección	12 l min ⁻¹
Velocidad de alimentación (polvo)	20 g min ⁻¹
Corriente del arco	100 A
Velocidad de avance	170 mm min ⁻¹

El equipo de soldadura PTA utilizado es marca DURUM USA, modelo FAE PTA300M y como se puede observar en la **Figura 3.5** los componentes básicos del equipo son: (1) las fuentes de poder, (2) la tolva para el suministro del polvo metálico de aporte, (3) la antorcha para la manipulación y para darle dirección al arco de soldadura, (4) el electrodo de tungsteno no consumible que se acopla dentro de la boquilla de la antorcha, (5) la consola de control y (6) los tanques contenedores de gas argón.



Figura 3.5. Fotografía de los componentes básicos del equipo para el proceso de soldadura PTA.

Después de ajustar los parámetros de soldadura, agregar la mezcla de polvos TiN en la tolva y acomodar la pieza de trabajo se encendió el arco piloto (ver **Figura 3.6a**). En **Figura 3.6b** se muestra el proceso, durante la aplicación de los recubrimientos duros. Para aplicar el recubrimiento con AlTiN se realizó el mismo procedimiento, después de haber limpiado la tolva y la manguera de alimentación.



Figura 3.6. Fotografías de (a) arco piloto o arco inicial y (b) la aplicación del recubrimiento por soldadura PTA.

3.2.2.3 Preparación metalográfica

Las placas circulares de acero AISI D2 con recubrimientos duros de TiN y AlTiN se sometieron a un maquinado denominado rectificando (careado), como se puede observar en la **Figura 3.7a** el maquinado se realizó a través de una fresadora de control numérico por computadora (CNC), este maquinado se realizó con la finalidad de homogenizar la superficie de los recubrimientos. Las placas con recubrimiento después de ser maquinadas, se seccionaron por medio de una cortadora que utiliza disco de corte abrasivo que se muestra en la **Figura 3.7b**, la cortadora es marca Struers modelo discotom-10.

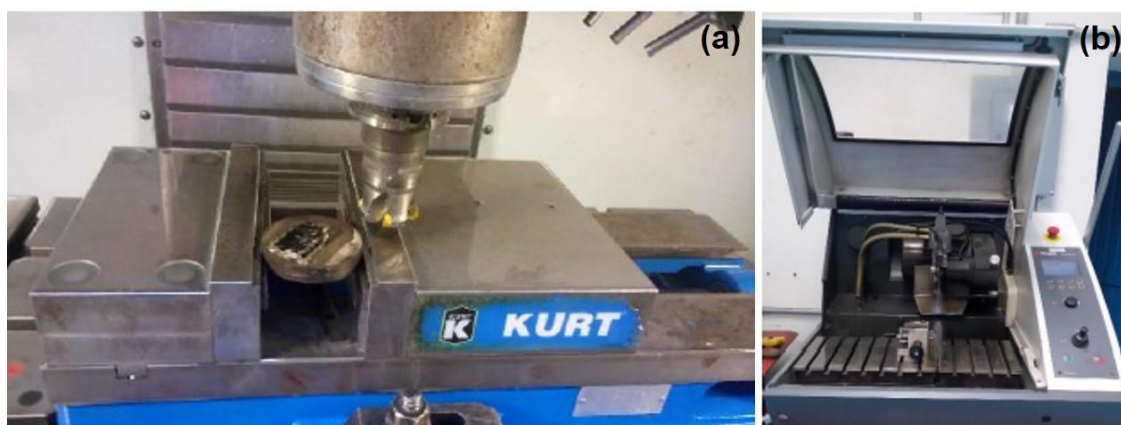


Figura 3.7. Fotografías de (a) fresadora CNC y (b) cortadora de disco.

Las muestras se sometieron a preparación metalográfica iniciando con desbaste grueso y utilizando dos pulidoras metalográficas de dos discos. Las pulidoras metalográficas son marca DSY y modelo DEMP2020, en la **Figura 3.8** se muestra una fotografía de una pulidora metalográfica de dos discos. Para el desbaste grueso se utilizaron hojas abrasivas de SiC y con granulometría 60, 320, 600 y 1200. Después del desbaste grueso se utilizó una pulidora metalográfica modelo DEMP1020 de un disco y se utilizó un paño metalográfico, pasta de diamante de 1 μm y alcohol, este último actúa como lubricante durante el pulido. Se finalizó con el proceso de pulido hasta que la muestra obtuvo un acabado espejo.



Figura 3.8. Fotografía de pulidora metalográfica de dos discos.

3.2.3 Pruebas de caracterización de los recubrimientos

3.2.3.1 Ensayo de desgaste

Las muestras con recubrimiento se evaluaron tribológicamente bajo el estándar ASTM G99 y por la técnica pin on disk con condición en seco. Se utilizó un tribómetro marca Anton Paar, modelo TRN. Los parámetros utilizados en la evaluación tribológica se pueden observar en la **Tabla 3.5** y en la **Figura 3.9** se muestra una fotografía del tribómetro, como contraparte se utilizó un pin de alúmina con un radio de 3 mm.

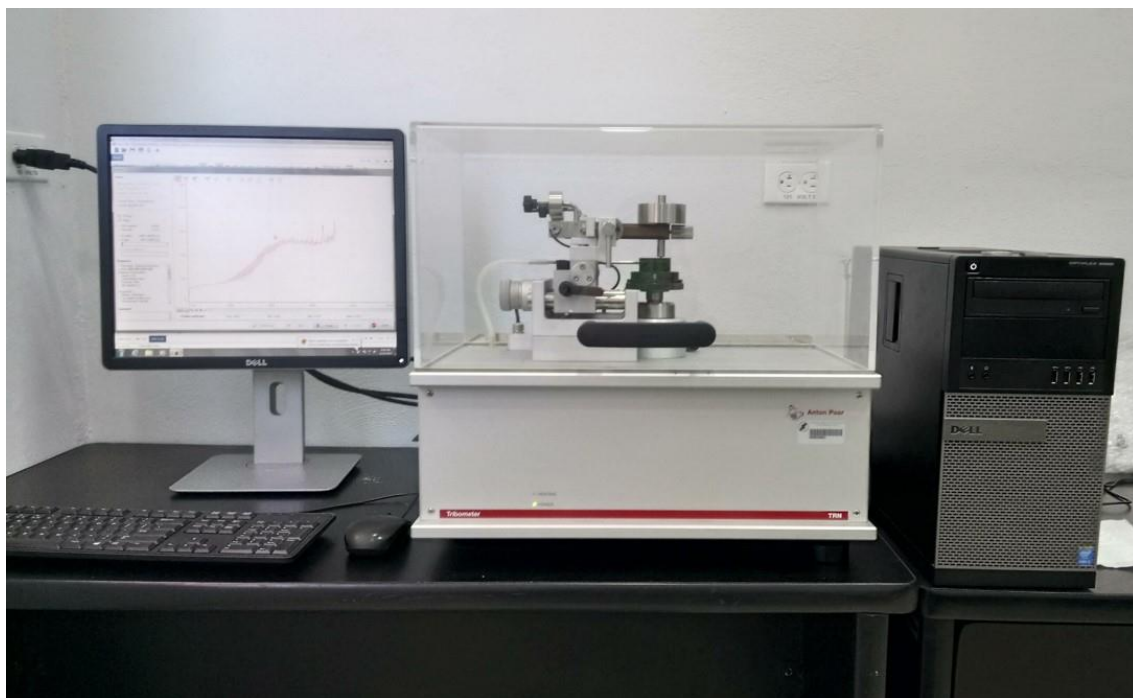


Figura 3.9. Fotografía de tribómetro.

Tabla 3.5. Parámetros del ensayo de desgaste (técnica pin on disk).

Carga (N)	Radio de huella (mm)	Distancia de prueba (m)	RPM
2	4	200	125
4	5	200	125
6	6	200	125

3.2.3.2 Microscopia óptica (MO)

Se utilizó un microscopio óptico marca Nikon, modelo MA200 para medir los anchos de huella, es decir, la pista de desgaste. En la **Figura 3.10** se muestra una fotografía del microscopio óptico utilizado para evaluar la huella de desgaste en cada una de las muestras.

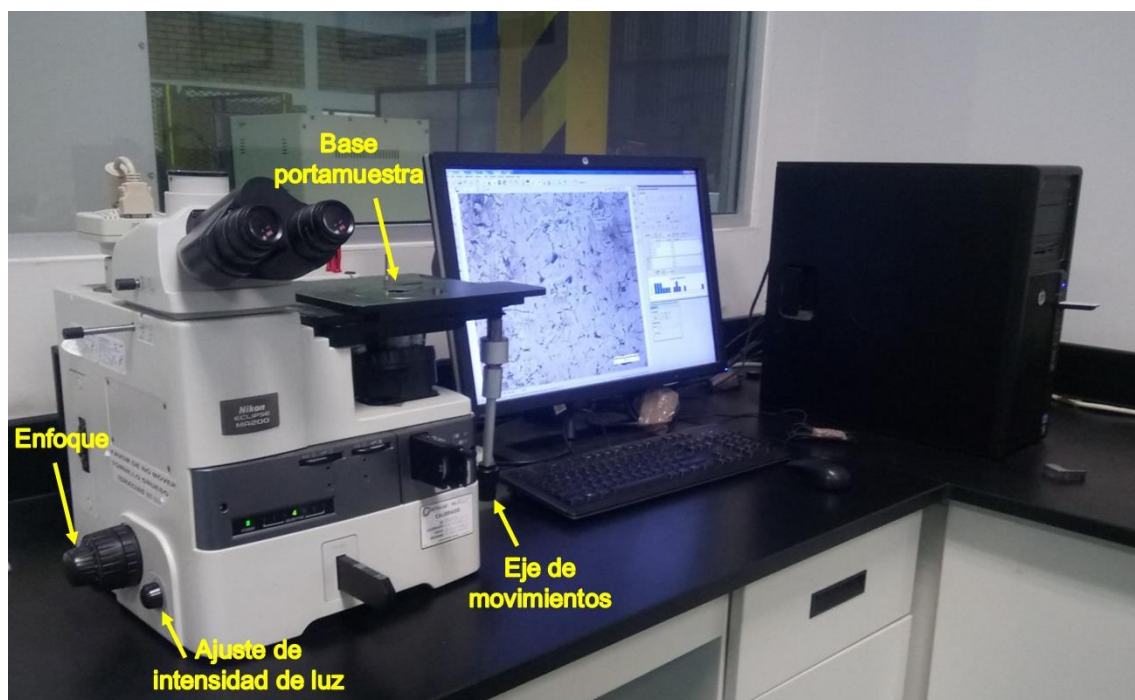


Figura 3.10. Fotografía del microscopio óptico.

3.2.3.4 Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) y difracción por rayos X (DRX)

Las muestras con recubrimiento se analizaron a través del equipo MEB, mismo que fue utilizado para analizar los polvos de recubrimiento y que fue descrito en el apartado 3.2.1.3. Por otra parte, se utilizó un equipo marca PANALYTICAL y modelo EMBYREAN, para el análisis DRX de las muestras con recubrimientos TiN y AlTiN.

3.2.3.3 Ensayo de microdureza

La microdureza de las muestras con recubrimiento y del metal base se evaluaron en escala Vickers. Se utilizó un durómetro marca Wilson Hardness, modelo TUKON 2500. En la **Figura 3.11** se muestra el durómetro utilizado para evaluar la microdureza, la carga de prueba fue 0.5 kg y el análisis consistió en realizar un barrido lineal de 5 microindentaciones al centro de cada muestra y separadas a 2 mm cada microindentación.

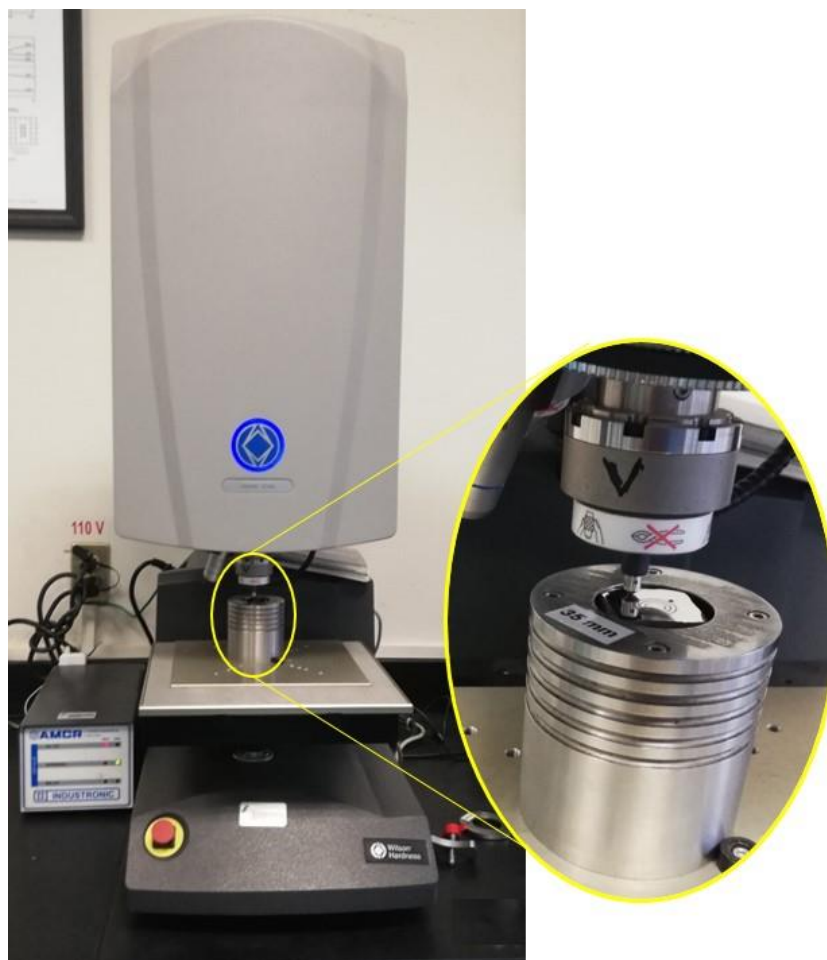


Figura 3.11. Fotografía de durómetro para microdureza Vickers.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 Caracterización de los polvos metálicos de aporte

4.1.1 Resultados de análisis térmico

En la **Figura 4.1** se muestra un esquema representativo del proceso de análisis térmico por TG-DSC implementado en las mezclas de polvos TiN y AlTiN.

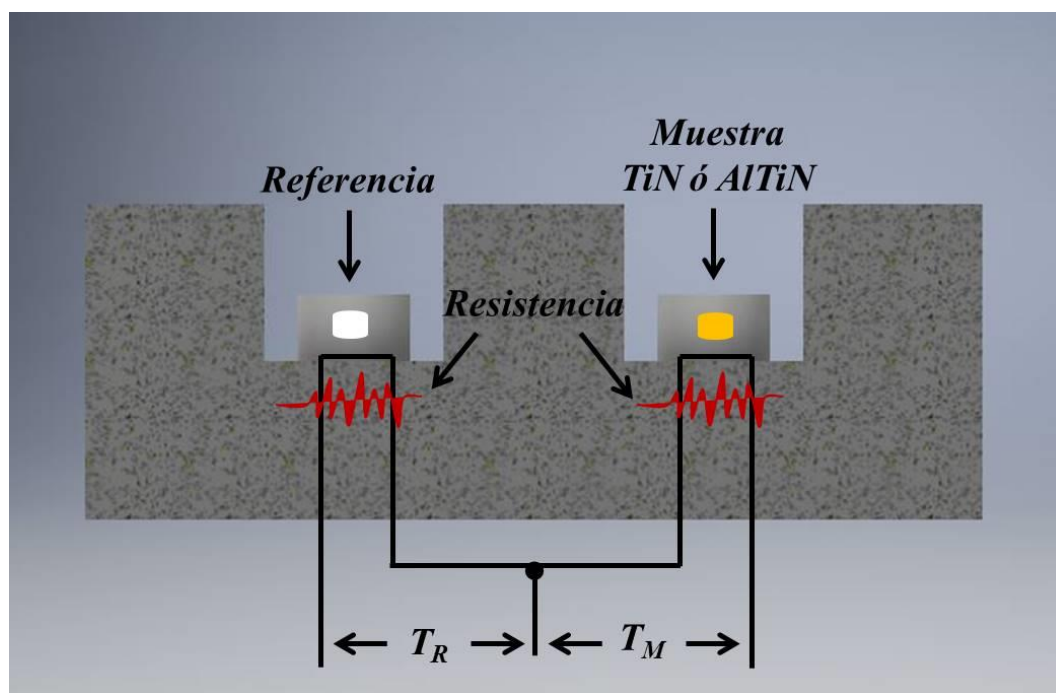


Figura 4.1. Esquema representativo del proceso de análisis térmico de las mezclas de polvos de soldadura PTA para recubrimientos duros con TiN y AlTiN.

Las mezclas de los polvos TiN y AlTiN analizados por TG-DSC a una temperatura de prueba de 700 °C muestran un comportamiento de pérdida de peso hasta los 630 °C, aproximadamente (véase **Figura 4.2a**). La **Figura 4.2b** presenta las curvas para el flujo de calor y se puede observar que para AlTiN a los 650 °C aproximadamente, ocurre una reacción endotérmica por la presencia de aluminio en la mezcla, de acuerdo a la literatura [12]. Como se observa a esa temperatura no hay alguna reacción para la mezcla de TiN.

Las micrografías que se muestran en las **Figuras 4.2(c y d)** corresponden a los polvos AlTiN y TiN, respectivamente después del análisis térmico a 700 °C. En la **Figura 4.2c** se observa que la partícula esférica con tamaño aproximado de 157 μm tiene partículas agregadas de aproximadamente 20 μm y en la partícula esférica que se muestra en la **Figura 4.2d** se observa sin presencia de partículas de Al alrededor.

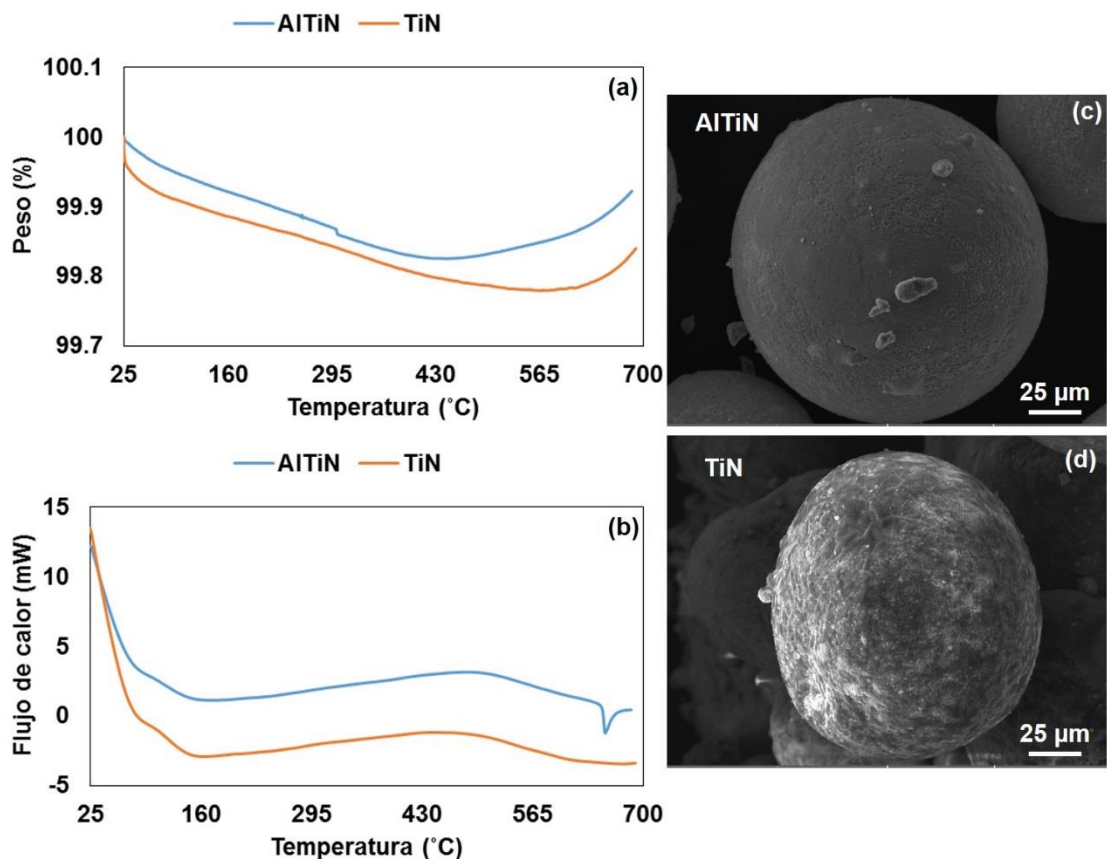


Figura 4.2. Curvas para TiN-2 y AlTiN-2 a 700 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN-2 y (d) TiN-2.

De acuerdo con la literatura y la morfología que presentan las mezclas TiN y AlTiN, como se muestra en las **Figuras 4.2-4.5 (c y d)** las partículas tienen aproximadamente el mismo tamaño que las partículas de metal de aporte base Ni utilizados en otros estudios, donde identificaron elementos como tungsteno, cromo, níquel, boro [51].

La **Figura 4.3a** muestra las curvas termogravimétricas para AlTiN y TiN para 1000 °C de temperatura de prueba, se observa que TiN ganó 0.25 % más de peso, comparado con el peso que ganó la muestra de AlTiN. Sin embargo, en la **Figura 4.3b** se observa una reacción endotérmica a los 955 °C para TiN y AlTiN, también se observa la reacción endotérmica para AlTiN pasando los 610 °C que se observó en la **Figura 4.2b**. En las micrográficas de las **Figura 4.3(c y d)** se observa que las partículas de mayor tamaño presentan fusión incipiente con las partículas Al, en la prueba con 1000 °C de temperatura.

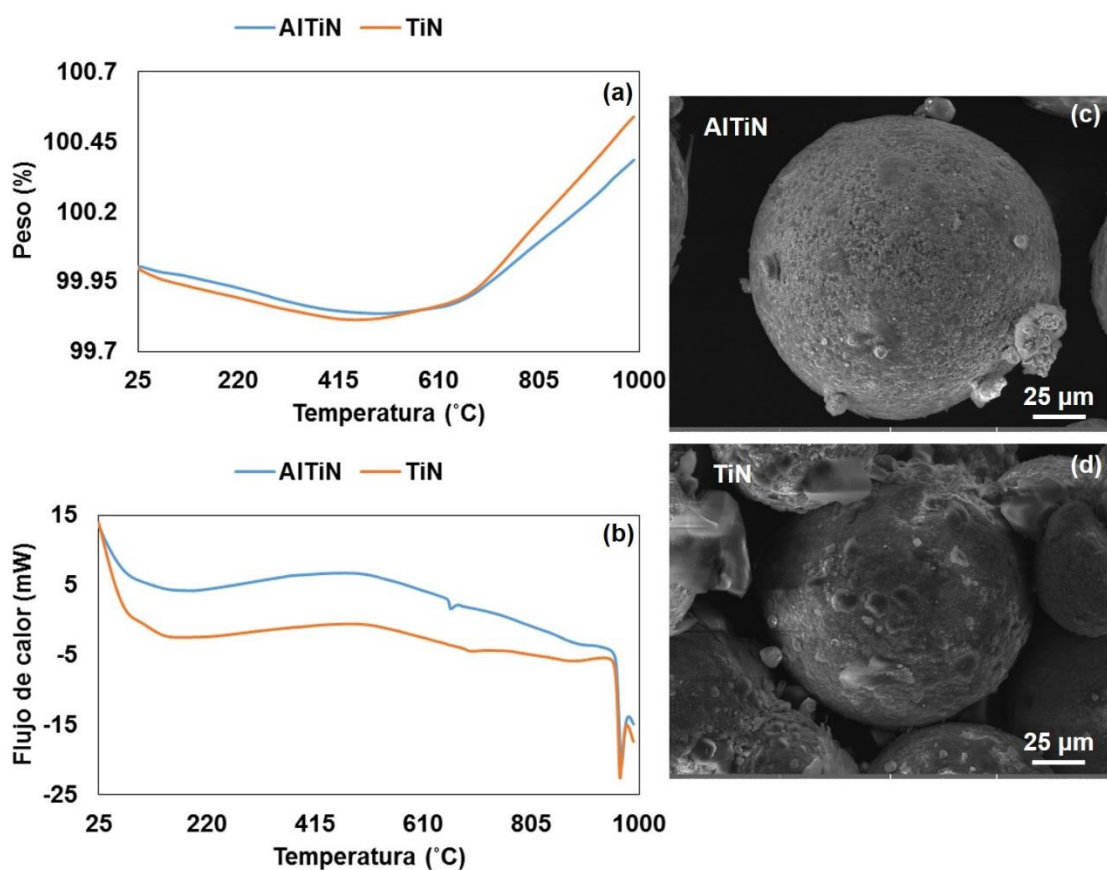


Figura 4.3. Curvas para TiN y AlTiN a 1000 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrográficas a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.

Las curvas de la **Figura 4.4a** muestran una tendencia en la ganancia de peso para ambas muestras a los 1148 °C; sin embargo, en la **Figura 4.5a** se observa que a los 1175 °C la muestra de AlTiN pierde peso, este fenómeno se atribuye a la pérdida de nitrógeno [65].

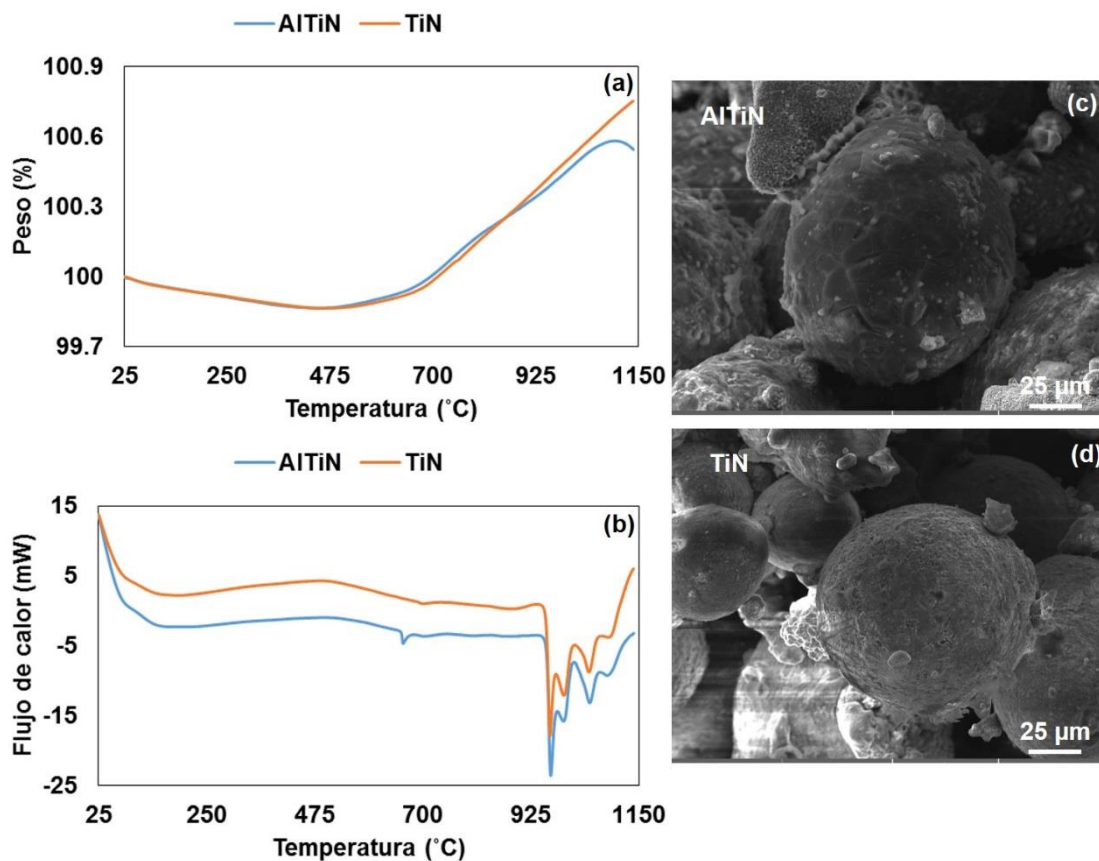


Figura 4.4. Curvas para TiN y AlTiN a 1150 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.

En la **Figura 4.4b** se observa que aproximadamente a los 966 °C hay una reacción; sin embargo, en la prueba de 1300 °C se presenta una curva con la reacción endotérmica completa y se muestra en la **Figura 4.5b**. En la **Figura 2.29** se muestra la curva que presentan en [61] para una aleación de níquel 625 y reportan una temperatura de transformación entre 1200 °C y 1300 °C que es mayor a los 966 °C, temperatura en que ocurre una reacción en este estudio, este desfase de temperatura puede ocurrir por los elementos aleantes que contienen los polvos de soldadura para este estudio de TiN y AlTiN. Por otra parte, las reacciones obtenidas en este estudio son endotérmicas, es decir, son negativas en comparación con los eventos térmicos de reacciones obtenidos en [57 y 66] que son positivos (reacciones exotérmicas).

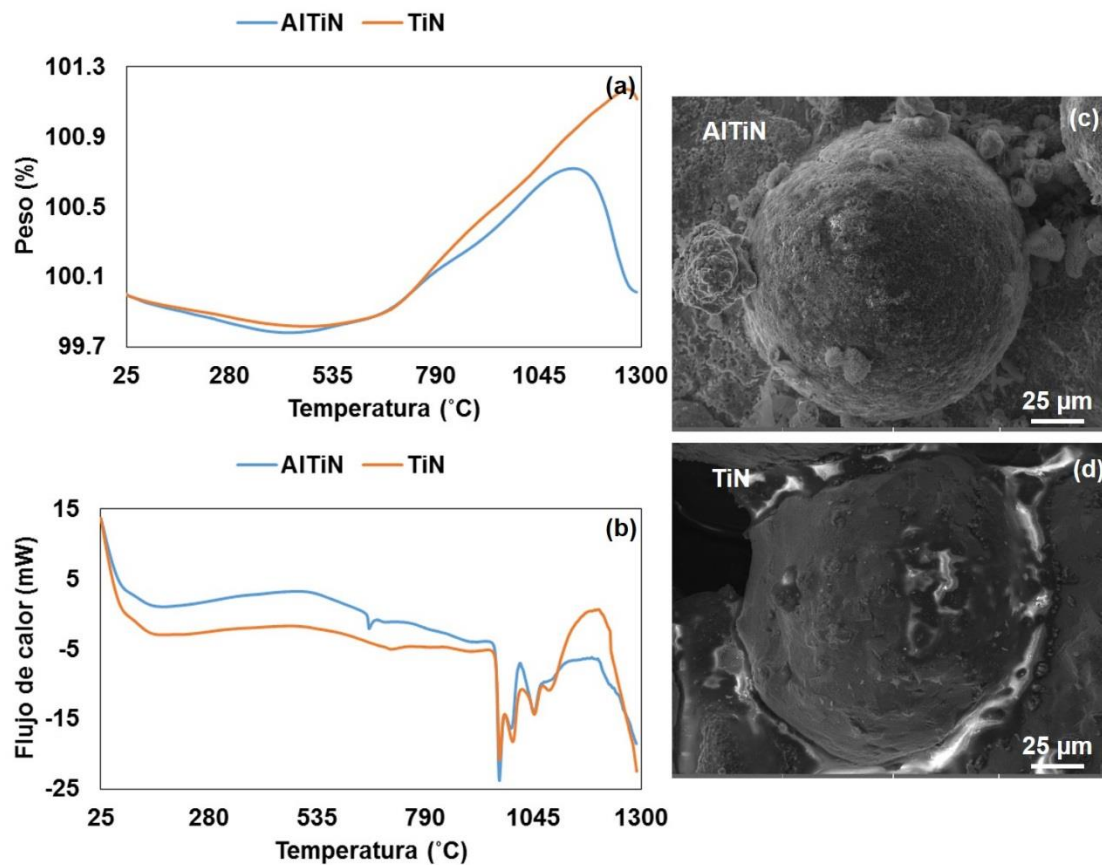


Figura 4.5. Curvas para TiN y AlTiN a 1300 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.

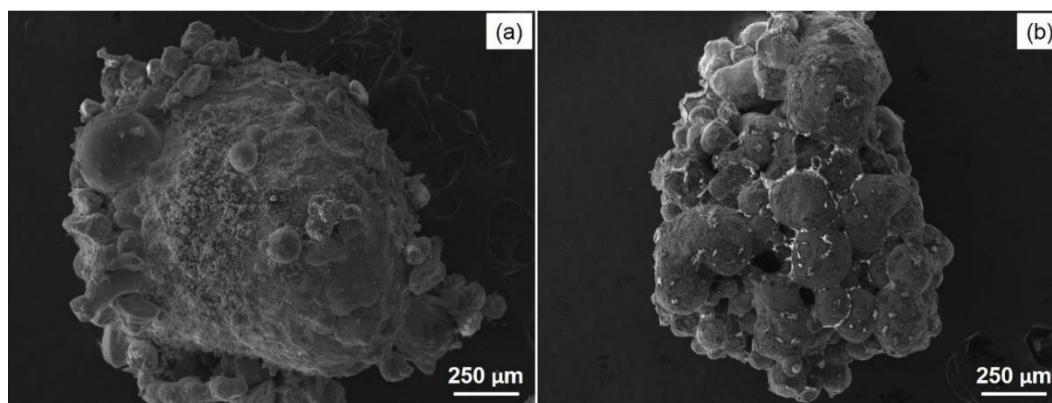


Figura 4.6. Micrografías a 100X para (a) AlTiN y (B) TiN, después de calentar hasta 1300 °C.

En las **Figuras 4.6(a y b)** se presentan unas micrografías tomadas a las mezclas de polvos AlTiN y TiN a 100X de magnificación, después del análisis térmico a 1300 °C. En estas micrografías se observa la unión de partículas esféricas que forman un solo grupo de aproximadamente 1.30 mm.

En la **Figura 4.7** se muestra de manera gráfica el flujo de calor por unidad de masa y donde se observa que el primer evento térmico de la mezcla AlTiN ocurre entre 655 °C y 659 °C, según la literatura este evento térmico corresponde al punto de fusión del aluminio con un calor latente de 1.67 J g⁻¹, sin embargo, entre los 958 °C y 966 °C se presenta un segundo evento térmico de reacción con un calor latente de 96.89 J g⁻¹. Por otra parte, para la mezcla TiN solo se presenta una reacción endotérmica entre los 958 °C y 966 °C con un calor latente de 168 J g⁻¹, es decir, un mayor flujo de calor que el flujo de calor que presenta AlTiN en ese mismo rango de temperatura. La literatura indica que la mezcla de entalpia se relaciona con el contenido de aluminio en saturación, generando mayor fuerza de descomposición, como se puede observar en la curva de la **Figura 4.5a** la muestra de AlTiN presenta una tendencia de pérdida de masa y comparada con la curva de la **Figura 2.33**, entonces, este fenómeno se puede atribuir a la pérdida de nitrógeno [65].

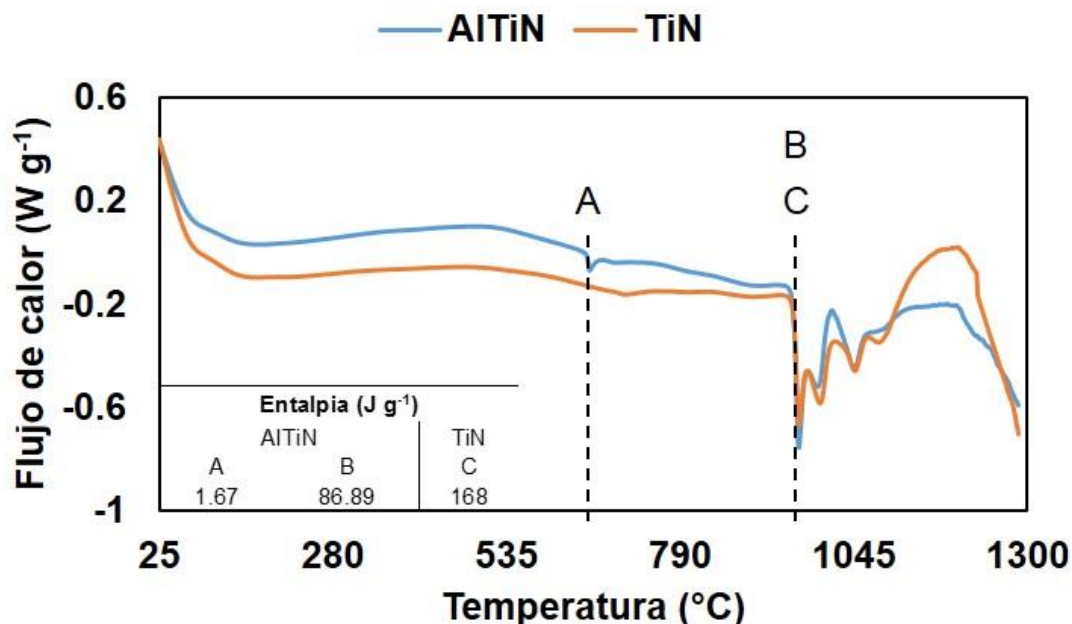


Figura 4.7. Curva de flujo de calor por unidad de masa para TiN y AlTiN.

4.2 Resultados de preparación de muestras con recubrimiento

En la **Figura 4.8** se muestra un esquema elaborado para representar el proceso de fabricación de los recubrimientos duros con TiN y AlTiN por soldadura PTA. La **Figura 4.9** muestra la fotografía de una placa circular de acero AISI D2 recién recubierta por soldadura PTA.

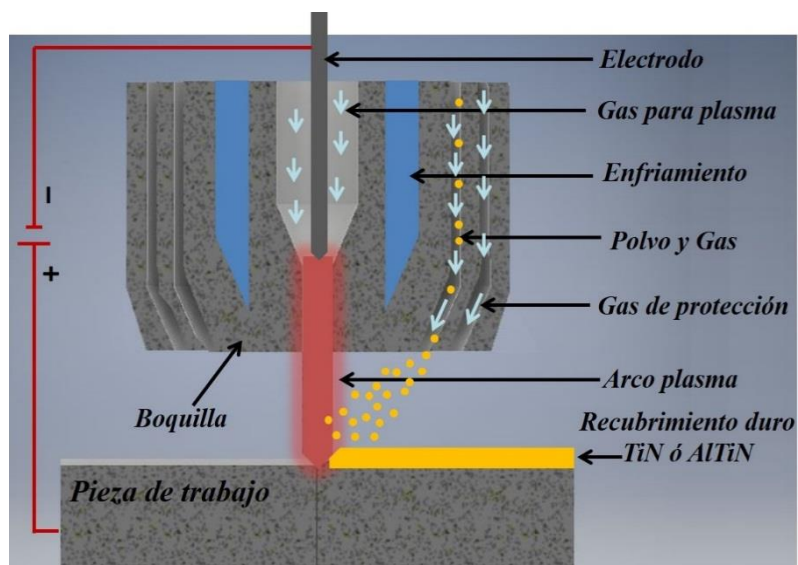


Figura 4.8. Esquema representativo del proceso de fabricación de recubrimientos duros con TiN y AlTiN por PTA.

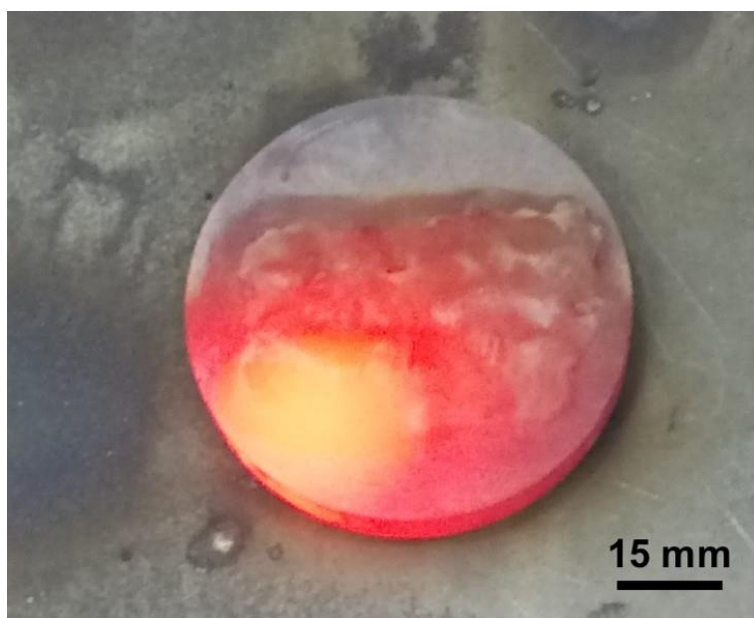


Figura 4.9. Fotografía de placa de acero D2 con recubrimiento por PTA.

4.3 Caracterización de los recubrimientos

4.3.1 Resultados del ensayo de desgaste y caracterización de la huella de desgaste por MO y MEB

En la **Figura 4.10** se muestra un esquema representativo del ensayo de desgaste por la técnica pin on disk en condiciones en seco para las muestras de los recubrimientos duros con TiN y AlTiN.

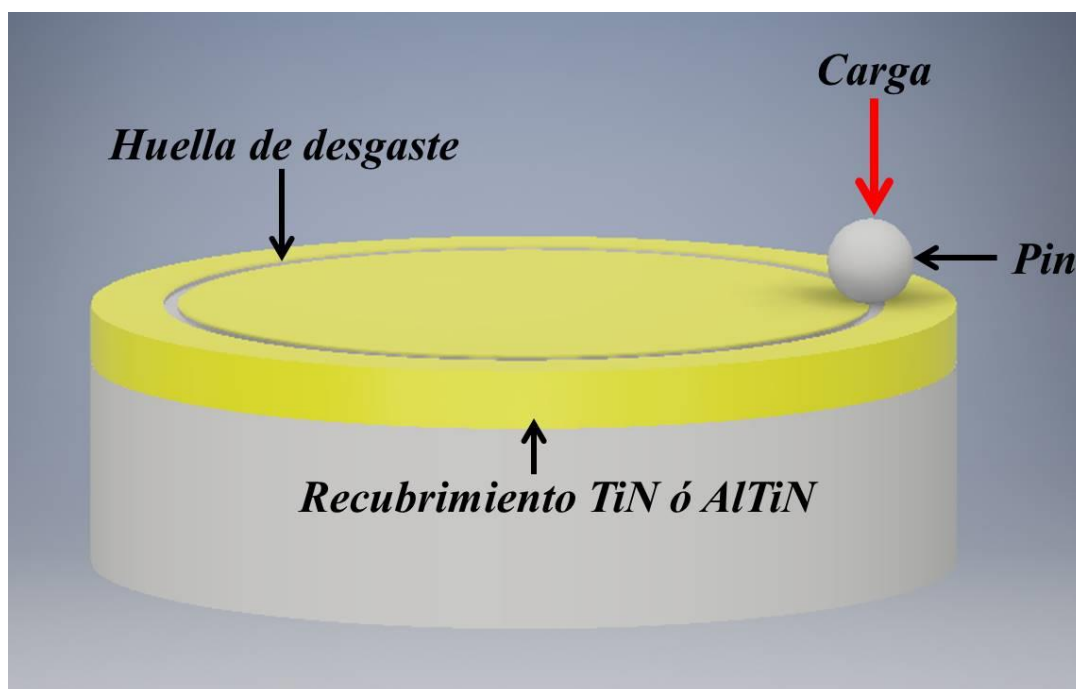


Figura 4.10. Esquema representativo de la prueba pin on disk en condiciones en seco para los recubrimientos de TiN y AlTiN.

La **Figura 4.11** muestra el gráfico comparativo del ancho de huella promedio que corresponden al acero base D2, la muestra con recubrimiento AlTiN y la muestra con recubrimiento TiN, con cargas normales de 2,4 y 6N. En el gráfico se puede observar la tendencia en el incremento de la huella para cada muestra al incrementar la carga, sin embargo, la tendencia de decremento solo se observa para la carga de 2N, es decir, el ancho de huella promedio es aproximadamente igual para las tres muestras con cargas de 4 y 6N. Por ejemplo, el ancho de huella con 2N es de aproximadamente 450 μm , 355 μm y 300 μm para la muestra D2, AlTiN y TiN, respectivamente. El ancho de huella con 4N es de aproximadamente 500 μm y para la carga de 6N es aproximadamente 550 μm .

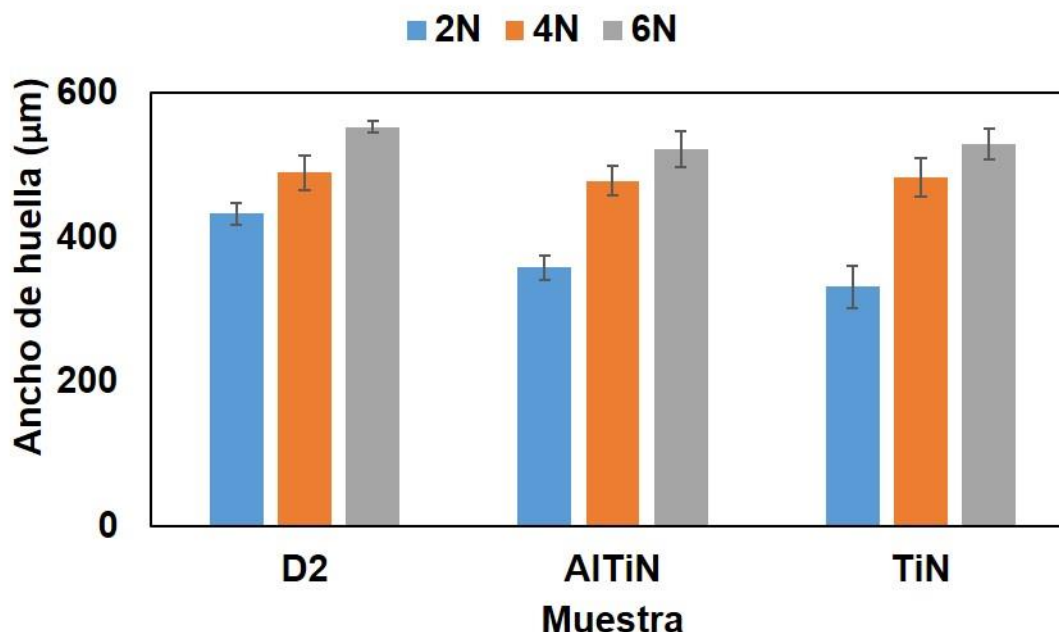


Figura 4.11. Gráfico de ancho de huella promedio para las muestras D2, AlTiN y TiN, con cargas de 2,4 y 6N.

Los resultados del volumen perdido se presentan graficados en la **Figura 4.12** y se puede observar que tiene similar comportamiento que los resultados para los anchos de huella. El volumen perdido con 2N de carga es aproximadamente 0.085 mm^3 , 0.048 mm^3 y 0.038 mm^3 , que corresponden a las muestras D2, AlTiN y TiN, respectivamente. Por otra parte, aproximadamente 0.103 mm^3 , 0.096 mm^3 y 0.099 mm^3 corresponden para las muestras D2, AlTiN y TiN, respectivamente pero con 4N de carga. Finalmente para la carga de 6N los valores son aproximadamente 0.118 mm^3 , 0.099 mm^3 y 0.104 mm^3 , en el mismo orden de muestra. La **Figura 4.13**, **4.14** y **4.15** muestran los gráficos de coeficiente de fricción de cada muestra con 2,4 6N, respectivamente. El coeficiente de fricción promedio con 2N es 0.90 para D2, 0.87 para AlTiN y 0.76 para TiN. Las muestras D2, AlTiN y TiN presentaron valores de coeficiente de fricción promedio de 0.87, 0.78 y 0.74, respectivamente con la carga de 4N. Por último, el coeficiente de fricción promedio para D2 con 6N de carga es 0.87, 0.68 para AlTiN y el coeficiente de fricción para TiN es 0.74. Por lo tanto, el coeficiente de fricción en las muestras AlTiN y TiN es menor que el coeficiente de fricción para la muestra D2. El comportamiento del coeficiente de fricción tiende a disminuir con el incremento de la carga, sin embargo, no es significativa la diferencia y los valores se mantienen en las cargas de 4 y 6N para las muestras D2 y TiN.

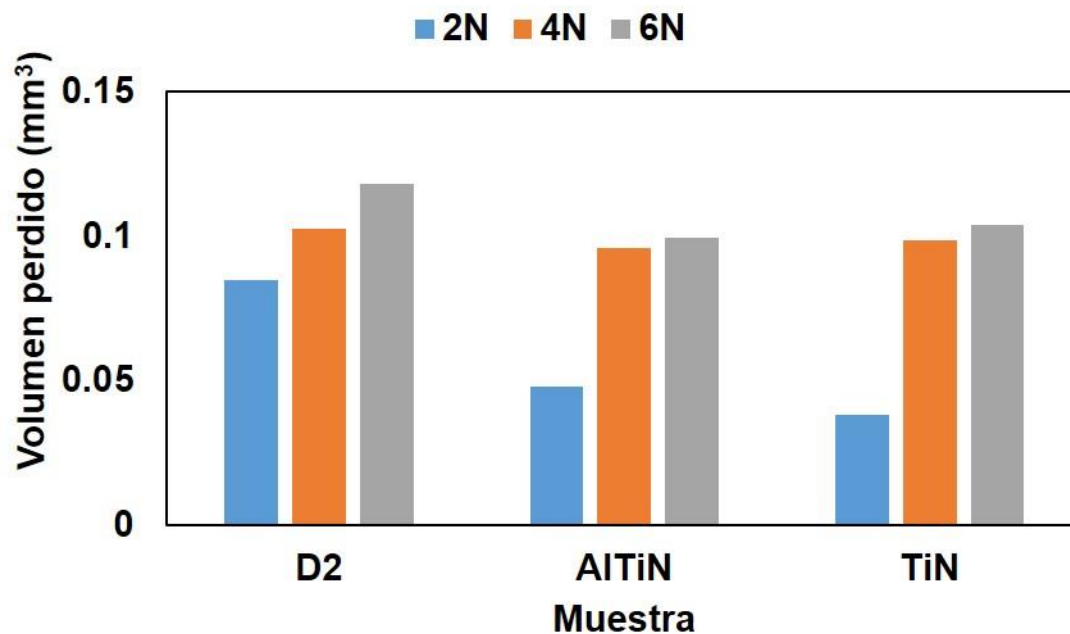


Figura 4.12. Gráfico de volumen perdido para las muestras D2, AlTiN y TiN, con cargas de 2,4 y 6N.

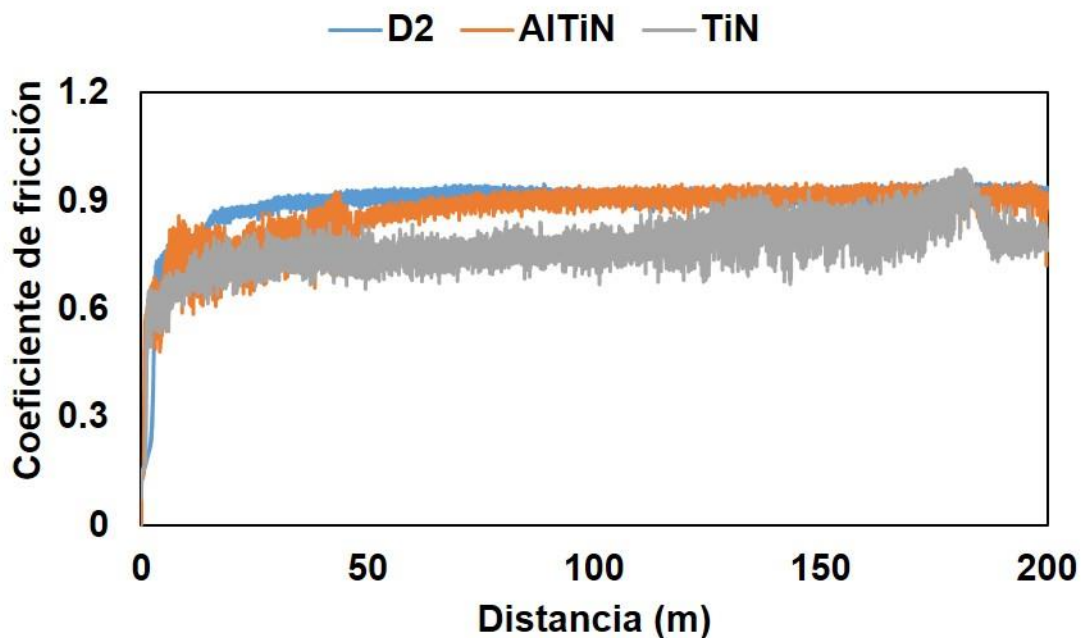


Figura 4.13. Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 2N.

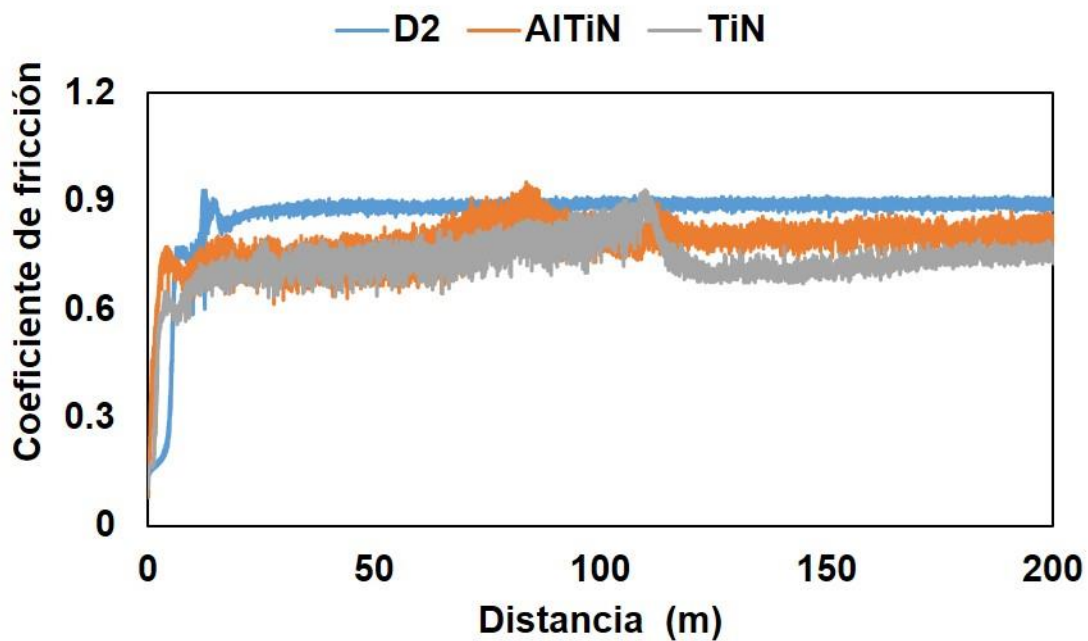


Figura 4.14. Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 4N.

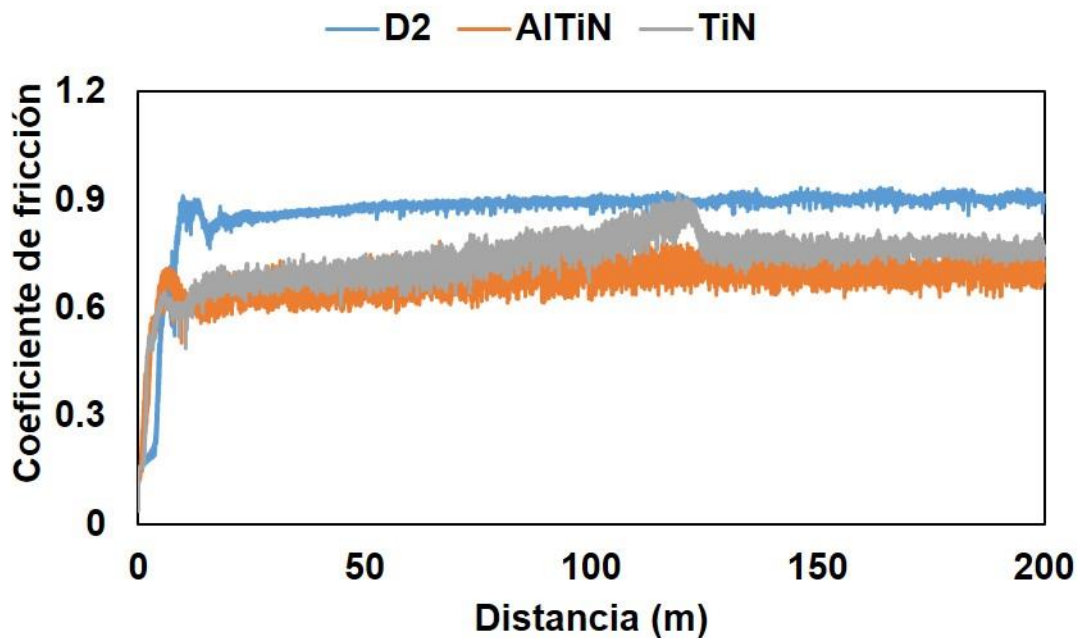


Figura 4.15. Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 6N.

La micrografía de la **Figura 4.16c** presenta la huella de desgaste de la carga de 2N sobre la muestra AlTiN y se puede observar que la huella de desgaste presenta diámetros diferentes, es decir, zonas con mayor longitud que otras o variación en el ancho de la huella. Esto se atribuye a la presencia de dos zonas no distribuidas homogéneamente. En la **Figura 4.16a** se muestra la micrografía a 2000X tomada en la zona clara de AlTiN, se observan precipitados de intermetálicos distribuidos en esa área y en la micrografía a 2000X de la **Figura 4.16b** se observan intermetálicos con la presencia de carburos. La presencia de estas dos zonas genera variación en la medición de los anchos de huella, tal como se observa en el gráfico de la **Figura 4.11**, este efecto también se presenta en la desviación estar y se puede observar en el mismo gráfico para anchos de huella promedio.

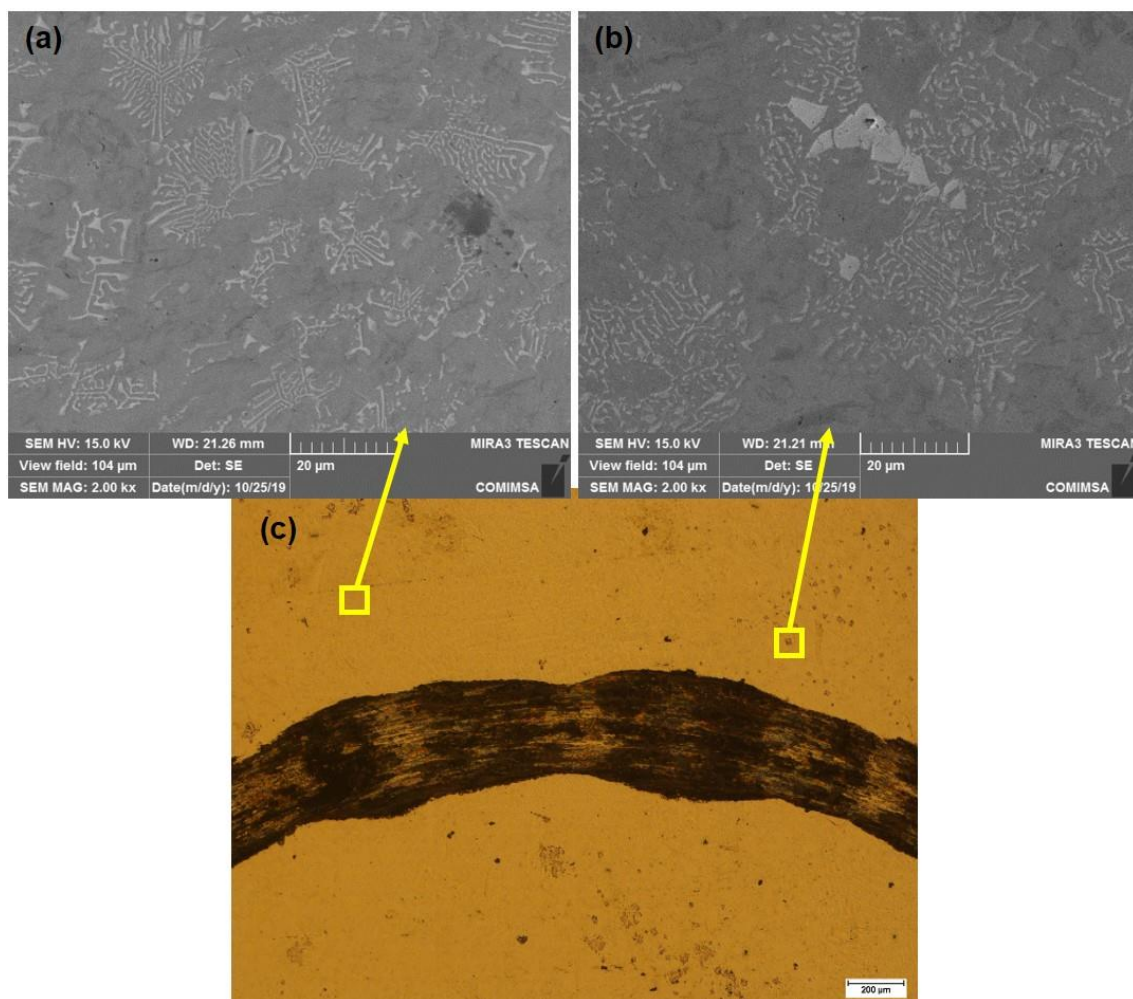


Figura 4.16. Micrografía por MEB a 2000X en (a) matriz, (b) precipitado y (c) micrografía por MO a 100X, en la muestra AlTiN.

En la **Figura 4.17c** se muestra la micrografía tomada a 100X en la huella de desgaste de 2N sobre TiN, se observan dos zonas, sin embargo, comparando las zonas de TiN con las zonas que presenta AlTiN, están más marcadas las zonas de TiN. La micrografía a 2000X sobre la zona clara en TiN se presenta en la **Figura 4.17a** y se observan precipitados de intermetálicos, pero no distribuidas sobre toda el área. En la micrografía a 2000X de la **Figura 4.17b** se observa la zona oscura presente en TiN, se observan carburos distribuidos sobre el área presente. La zona de menor desgaste se observa sobre la zona oscura y la reducción del desgaste en esa zona se atribuye a la presencia de carburos. La literatura indica que los carburos incrementan la resistencia al desgaste y reducen el coeficiente de fricción, como se puede observar la **Figura 2.13** [41,42].

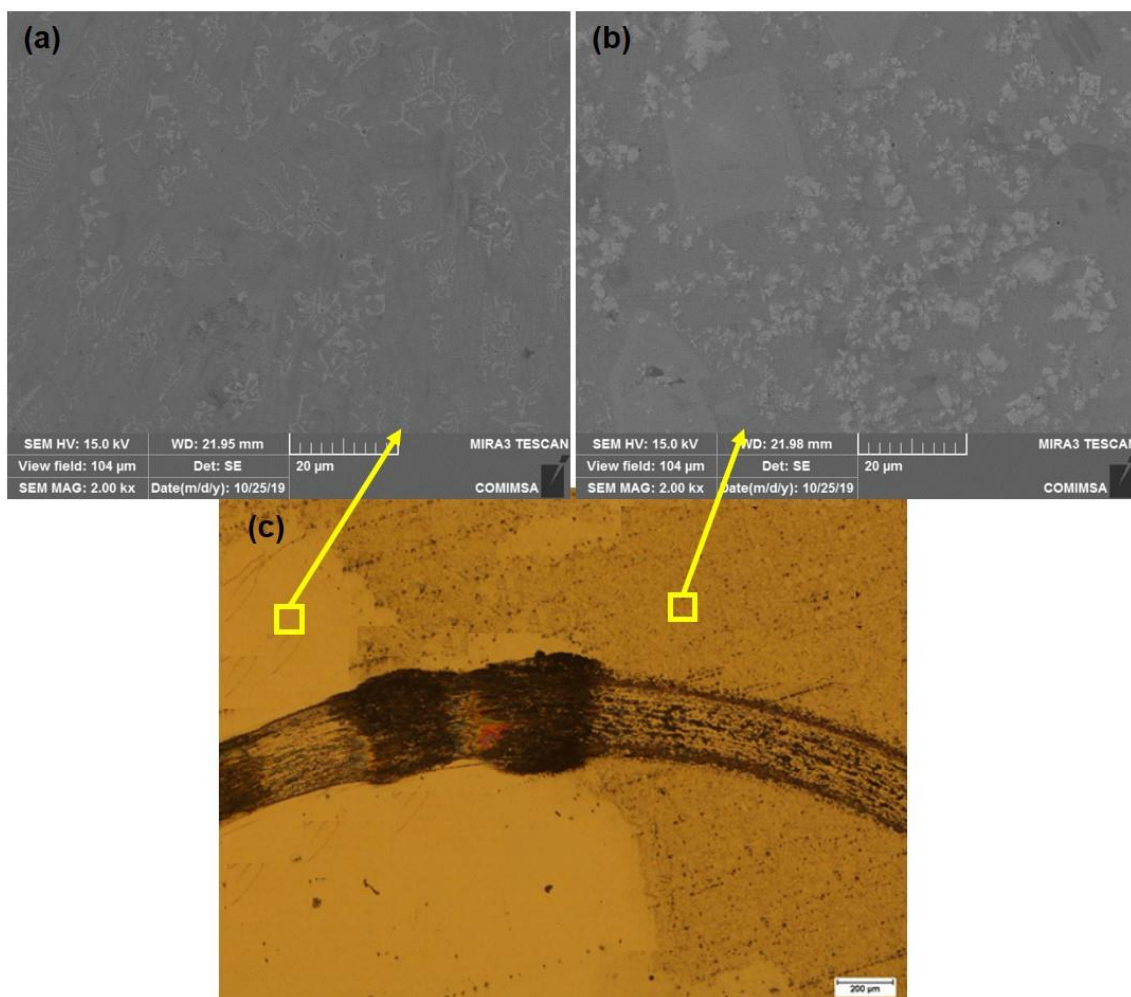


Figura 4.17. Micrografía por MEB a 2000X en (a) matriz, (b) precipitados “zona oscura” y (c) micrografía por MO a 100X, en la muestra TiN.

4.3.2 Resultados del ensayo de microdureza

Los resultados de microdureza se muestran graficados en la **Figura 4.18**, en este grafico se puede observar la distribución homogénea de la microdureza que presenta la muestra D2, el valor promedio es 248 HV_{0.5}. La microdureza promedio de AlTiN es aproximadamente 574 HV_{0.5} y no presenta mucha variación, tal como se observa en la barra de desviación estándar, sin embargo, se puede observar la variación que presenta la microdureza de TiN, con un valor promedio de 727 HV_{0.5}. La literatura indica que la microdureza que corresponde al Colmonoy® es de aproximadamente 670 HV_{0.5}, de forma transversal en [56] presentan el gráfico de la **Figura 2.27** y con sus resultados se puede comprobar el valor de microdureza, sin embargo, TiN a 8 mm presenta una microdureza superficial de 961 HV_{0.5}. En [11] se obtuvieron microdurezas superficiales de 620 HV_{0.5}. Como se puede observar en la **Figura 4.16b** AlTiN presenta menor presencia de carburos y una microestructura más homogénea, por lo tanto, una menor variación de microdureza, comparada con la microdureza que obtuvo TiN y es por la microestructura con carburos que se observa en la **Figura 4.17**.

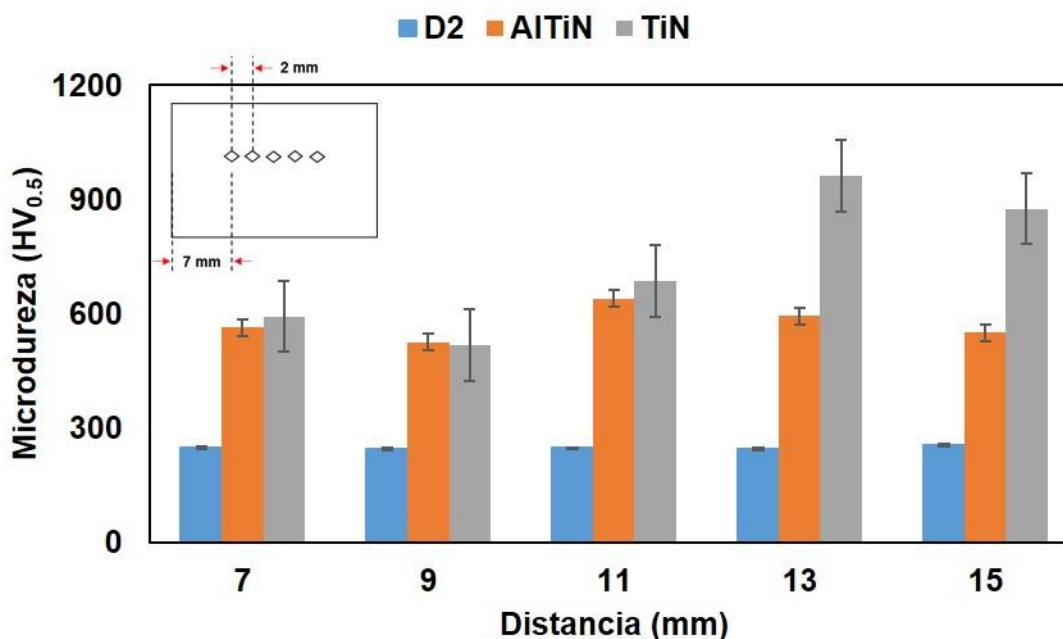


Figura 4.18. Gráfico de microdureza superficial en las muestras D2, AlTiN y TiN.

4.3.3 Resultados del análisis por DRX

En el difractograma de la **Figura 4.19** corresponde a los resultados del análisis de TiN. En aproximadamente 44° , se observa un pico característico de níquel y que corresponde al elemento de mayor de concentración, también se presenta FeNi_3 . Se observan fases características del Colmonoy ® , que se presentan en [54] y en la **Figura 2.25** se puede observar el difractograma para el Colmonoy con la presencia de carburos de tungsteno y cromo. En [55] muestran la variación de los picos de refracción en función de la condición de deposición. Lo que varía en el difractograma de la **Figura 4.19** con los difractogramas del Colmonoy ® , es la presencia de TiN, que de acuerdo con [43] el TiN tiene picos característicos en aproximadamente 37° y 43° , se puede corroborar con [65].

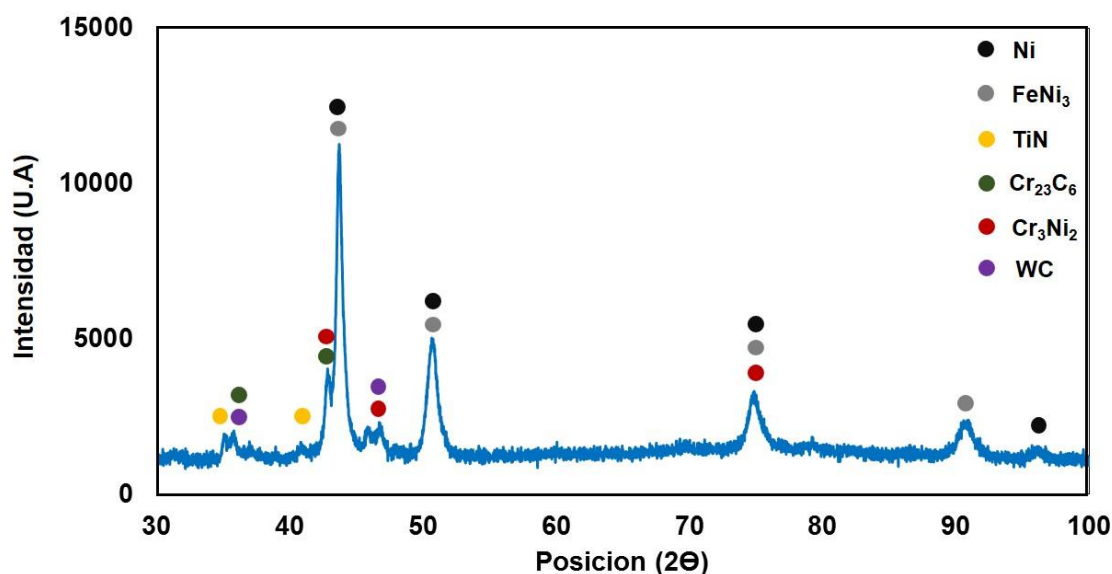


Figura 4.19. Difractograma de la muestra con recubrimiento TiN.

Se puede observar la presencia de TiN en el difractograma que corresponde a AlTiN y que se muestra en la **Figura 4.20** y cierto desplazamiento en los ángulos de refracción de los picos, sin embargo, [65] y [66] describen el movimiento en ángulo de los picos característicos del AlTiN como un efecto de los cambios microestructurales. En la **Figura 2.35** se puede observar la descomposición microestructural del AlTiN y el desfase de ángulo en la presencia de TiN al hacer un tratamiento térmico a 900°C por 2 horas [66].

En la **Figura 4.20** se observa la presencia de la fase $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.36}\text{N}$ en aproximadamente 37° , en este ángulo en [65] presentan el pico característico para $\text{Ti}_{0.25}\text{Al}_{0.75}\text{N}$. La fase $\text{Ti}_{0.65}\text{Al}_{0.36}\text{N}$ tiene otro pico de refracción en aproximadamente 43° . Los autores de [53] presentan en sus resultados un difractograma con un pico a 43° , que corresponde a AlTiN y se puede observar en la **Figura 2.24**.

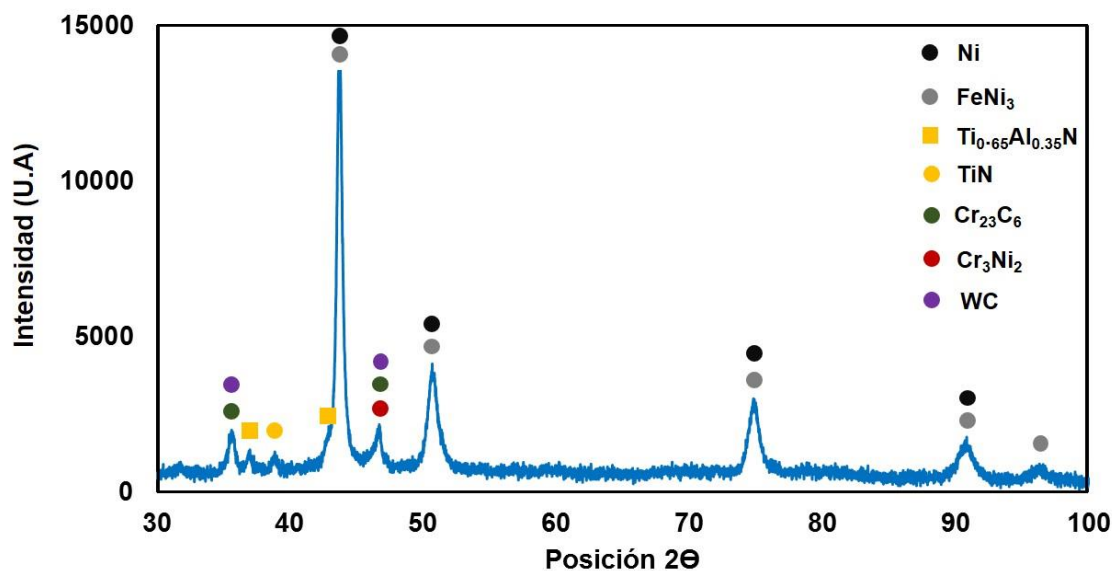


Figura 4.20. Difractograma de la muestra con recubrimiento AlTiN.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en el caso de estudio para este proyecto de monografía, se puede llegar a las siguientes conclusiones.

- La mezcla de polvos de soldadura base níquel con partículas agregadas de AlTiN, presentan una reacción endotérmica antes de los 965 °C, por la fusión del aluminio a los 658 °C.
- Las partículas de aluminio reducen el calor latente en el segundo evento térmico entre 958 °C y 1192 °C de 168 J g⁻¹ (TiN) a 96.89 J g⁻¹ (AlTiN), es decir, se reduce un 42 %, por efecto de la mezcla de entalpías. La pérdida de masa en ese evento térmico se debe a la pérdida de nitrógeno.
- En la muestra TiN (Ni+TiN) se presentan fases ricas en níquel y precipitación de carburos ricos en tungsteno y cromo, WC y Cr₂₃C₆. Adicionalmente se presenta TiN. En la muestra AlTiN (Ni+Al+TiN) se presentan las mismas fases que en TiN, pero adicionalmente se identificó la fase Ti_{0.65}Al_{0.36}N. Las fases formadas en la microestructura de TiN y AlTiN no se distribuyeron homogéneamente.
- La formación de carburos en la microestructura de los recubrimientos con TiN y AlTiN incrementa la resistencia al desgaste, reducen el coeficiente de fricción, sin embargo, el no obtener una microestructura homogénea genera discrepancia en los resultados de volumen perdido, debido a que presenta zonas más duras que otras y ocasiona variación en el ancho de huella de desgaste.

Para trabajos futuros se recomienda, estudiar el efecto del flujo de arrastre o implementar un sistema de mezclado en la tolva del equipo PTA, con el fin de obtener una microestructura distribuida homogéneamente.

REFERENCIAS

- [1] R. PARAMESHWARAN, A. SARI, N. JALAIHAH, R. KARUNAKARAN, APPLICATIONS OF THERMAL ANALYSIS TO THE STUDY OF PHASE-CHANGE MATERIALS, CHAPTER 13. HANDBOOK OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, COPYRIGHTED MATERIALS, 2018.
- [2] A.S.T.M. INTERNATIONAL, ARC WELDING OF METALS, CHAPTER 2. JOINING-UNDERSTANDING THE BASICS, COPYRIGHTED MATERIALS, 2011.
- [3] L. MARULANDA, G.T.S, RECUPERACIÓN DE PIEZAS DESGASTADAS CON RECUBRIMIENTOS PROTECTORES, SCIENTIA ET TECHNICA, VOL. 8, NO 37, PP. 199-204, 2007.
- [4] X. WANG, J. WANG, Z. GAO, D. XIA, W. HU, FABRICATION OF GRADED SURFACING LAYER FOR THE REPAIR OF FAILED H13 MANDREL USING SUBMERGED ARC WELDING TECHNOLOGY, JOURNAL OF MATERIALS PROCESSING TECH., NO 262, PP.182-188, 2018.
- [5] L.D.A. CAMACHO, S.G. MIRANDA, K.J. MORENO, TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF UNCOATED AND TiCN-COATED D2, M2 AND M4 STEELS UNDER LUBRICATED CONDITION, JOURNAL OF IRON AND STEEL RESEARCH INTERNATIONAL, VOL 24, PP. 823-829, 2017.
- [6] D.N. KORADE, K.V. RAMANA, K.R. JAGTAP, N.B. DHOKEY, EFFECT OF DEEP TREATMENT ON TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF D2 TOOL STEEL- AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION, MATERIALS TODAY: PROCEEDINGS, VOL. 4, PP. 7665-7673, 2017
- [7] T.V. NGHIA, Y. SEN, P.T. ANH, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CU/TiB₂ WEAR RESISTANCE COMPOSITE COATING ON H13 STEEL PREPARED BY IN-SITU LASER CLADDING, OPTICS AND LASER TECHNOLOGY, NO 108, PP. 480-486, 2018.
- [8] C. GUOQUING, F. XUESONG, W. YANHUI, L. SHAN, Z. WENLONG, MICROSTRUCTURE AND WEAR PROPERTIES OF NICKEL-BASED SURFACING DEPOSITED BY PLASMA TRANSFERRED ARC WELDING, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, NO 228, PP. 5276-5282, 2013.
- [9] D. J. BRANAGAN, M.C. MARSHALL, B. E. MEACHAM, HIGH TOUGHNESS HIGH HARDNESS IRON BASED PTAW WELD MATERIALS, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, NO 428, PP. 116-123, 2016.

- [10] Y. HIGASHIGAWA, T. KOHARA, M. MORITA, M. AKIYAMA, ESTIMATION OF ROLES MATRIX AND SURFACE LAYER OF TOOL BY PTA WELDING, *PROCEDIA ENGINEERING*, 2014.
- [11] J.C.T. MÉNDEZ, CARACTERIZACIÓN TRIBOLÓGICA DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS BASE NI APLICADOS POR PLASMA DE ARCO TRANSFERIDO (PTA), UJAT-COMIMSA, 2018
- [12] M.A. VERA, J.C.T. MÉNDEZ, H.M.H. GARCÍA, R.M. ARROYO, A.I.M. ENRIQUEZ, J.L.A. DAVILA, M.A.L H. RODRÍGUEZ, WEAR RESISTANCE OF TIN OR ALTIN NANOSTRUCTURED NI-BASED HARDFACING BY PTA UNDER PIN ON DISC TEST, *WEAR*, 2019.
- [13] R. SINGH, INTRODUCTION TO BASIC MANUFACTURING PROCESSES AND WORKSHOP TECHNOLOGY. CAPTER 17 WELDING, NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED. PUBLISHERS, 2006.
- [14] H.N. GUPTA, R.C. GUPTA, A. MITTAL, MANUFACTURING PROCESSES 2ND EDITION. CHAPTER 6 WELDING PROCESS, NEW AGE INTERNATIONAL (P) LIMITED. PUBLISHERS, 2009.
- [15] M.P. GROOVER, FUNDAMENTALS OF MODERN MANUFACTURING MATERIALS, PROCESSES AND SYSTEMS 4TH EDITION. CHAPTER 30 WELDING PROCESSES, JOHN WILEY & SONS. INC, 2010.
- [16] R.C. TUCKER, SURFACE ENGINEERING, VOL. 5A OF HANDBOOK THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, 2013.
- [17] A.W. SOCIETY, PLASMA ARC WELDING, CHAPTER 7 WELDING HANDBOOK, COPYRIGHTED MATERIALS, 2004.
- [18] S. CORPORATION, WELDING HEALTH AND SAFETY, SAIF CORPORATION, 2015.
- [19] A.I.H. ASSOCIATION, WELDING PROCESSES: HEALTH AND SAFETY CONSIDETIONS, COPYRIGHTED MATERIALS, 2012.
- [20] Y. LIU, Z. FENG, F. PU, Z. XIA, G. SUN, L. ZHANG, C. SHI, Z. ZHANG, MICROSTRUCTURE AND DRY-RESISTANT COMPOSITE COATING PRODUCED BY CO-AXIAL POWDER FEEING PLASMA TRANSFERRED ARC (PTA) CLADDING PROCESS, *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, 2018.

- [21] A.W. SOCIETY, SURFACING MATERIALS, CHAPTER 7 AWS WELDING HANDBOOK 9.4, COPYRIGHTED MATERIALS, 2011.
- [22] A.W. SOCIETY, STANDARD WELDING TERMS AND DEFINITIONS, AWS A3.0M/A3.0, 2010.
- [23] M.E. BROWN, INTRODUCTION TO THERMAL ANALYSIS TECHNIQUES AND APPLICATIONS SECOND EDITION, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2004.
- [24] A.L.C.S NASCIMENTO, G.M.B. PARKES, G.P. ASHTON, R.P. FERNANDES, J.A. TEIXEIRA, W.D.G. NUNES, M. IONASHIRO, F.J. CAIRES, THERMAL ANALYSIS IN OXIDATIVE AND PYROLYSIS CONDITIONS OF ALKALINE EARTH METALS PICOLINATES USING THE TECHNIQUES: TG-DSC, DSC, MWTA, HSM AND EGA (TG-DSC-FTIR AND HSM-MS), JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 2018.
- [25] L. ZHANG, X. CHEN, D. LI, C. CHEN, X. QU, X. HE, Z. LI, A COMPARATIVE INVESTIGATION ON MIM418 SUPERALLOY FABRICATED USING GAS-AND WATER- ATOMIZED POWDERS, PODER TECHNOLOGY, 2015.
- [26] <<CAPITULO 6, ANÁLISIS TÉRMICO: TG Y DTA>>. EN LNEA, <http://uco.es/-iq2sagrl/transpatg.pdf>, [ÚLTIMO ACCESO: 15 02 2019].
- [27] R.E. SMALLMAN, R.J. BISHOP, MODERN PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS ENGINEERING 6TA EDICIÓN, 1999.
- [28] S. SURIÑACH, M.D. BARO, N. CLAVAGUERA, M.T.C. MORA, DIFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) AND ITS APPLICATION ON MATERIALS SCIENCE, BOL. SOC. ESP. CERAM. VIDR., 1992.
- [29] M.J STARINK, ANALYSIS OF ALUMINIUM BASED ALLOYS BY CALORIMETRY: QUANTITATIVE ANALYSIS OF REACTIONS AND REACTION KINETICS, INTERNATIONAL MATERIALS REVIEWS, 2004.
- [30] G.W.H. HÖHNE, W.F. HEMMINGER, H.J. FLAMMERSHEIM, DIFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY, SPRINGER, 2003.
- [31] D.R. ASKELAND, CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES TERCERA EDICIÓN, INTERNATIONAL THOMSON EDITORES, 1998.
- [32] G. GROUP, HIGH-CARBON, HIGH CHROMIUM, COLD WORK TOOL STEEL (D2), GMTC.

[33] W.E. BRYSON, GRADE HEAT-TREATING CHARTS, COPYRIGHTED MATERIALS, 2015.

[34] F. FERNANDES, B. LOPES, A. CAVALEIRO, A. RAMALHO, A. LOUREIRO, EFFECT OF ARC CURRENT ON MICROSTRUCTURE AND WEAR CHARACTERISTICS OF A Ni-BASED COATING DEPOSITED BY PTA ON GRAY CAST IRON, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2011.

[35] C.SUDHA, P.SHANKAR, R.V.S. RAO, R. THIRUMURUGESAN, M. VIJAYALAKSHMI, B. RAJ, MICROCHEMICAL AND MICROSTRUCTURAL STUDIES IN A PTA WELD OVERLAY OF Ni-Cr-Si-B ALLOY ON AISI 304L STAINLESS STEEL, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2008.

[36] T.J. ANTOSZCZYSZYN, R.M.G. PAES, A.S.C.M. OLIVEIRA, A. SCHEID, IMPACT OF DILUTION ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF NI-BASED 625 ALLOY COATINGS, SOLDAG. INSP. SAO PAULO, 2014.

[37] L.DA S. FERREIRA, K. GRAF, A. SCHEID, MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF NICKEL-BASED C276 ALLOY COATINGS BY PTA ON AISI 316L AND API 5L X70 STEEL SUBSTRATES, MATERIALS RESEARCH, 2015.

[38] V. BALASUBRAMANIAN, A.K. LAKSHMINARAYANAN, R. VARAHAMOORTHY, S. BABU, APPLICATION OF RESPONSE SURFACE METHODOLOGY TO PREDICTION OF DILUTION IN PLASMA TRANSFERRED ARC HARDFACING OF STAINLESS STEEL ON CARBON STEEL, JOURNAL OF IRON AND STEEL, RESEARCH, INTERNATIONAL, 2009.

[39] Y. WEI, X. WEI, B. CHEN, J. ZUO, T. MA, J. SHEN, PARAMETER OPTIMIZATION FOR TUNGSTEN CARBIDE/NI-BASED COMPOSITE COATING DEPOSITED BY PLASMA TRANSFERRED ARC HARDFACING, TRANSACTIONS OF NONFERROUS METALS SOCIETY OF CHINA, NO 28, PP. 2511-2519, 2018.

[40] J.L.A. DÁVILA, R.M. ARROYO, H.M.H. GARCÍA, A.L.M. ENRIQUEZ, M.A. VERA, F.A.H. GARCÍA, COBALT-BASED PTA COATINGS, EFFECTS OF ADDITION OF TIC NANOPARTICLES, VACUUM, 2017.

[41] J.M. CLAROS, H.M.H. GARCÍA, M.A. VERA, M.I.P. CANUL, R.M. ARROYO, F.G. VAZQUEZ, F.A.H. GARCIA, J.C.D. GUILLEN, CHARACTERISATION OF PTA PROCESSED OVERLAYS WITHOUT AND WITH WC NANOPARTICLES, SURFACE ENGINEERING, 2017.

- [42] R. SUNDARAMOORTHY, S.X. TONG, D. PAREKH, C. SUBRAMANIAN, EFFECT OF MATRIX CHEMISTRY AND WC TYPES ON THE PERFORMANCE OF Ni-WC BASED MMC OVERLAYS DEPOSITED BY PLASMA TRANSFERRED ARC (PTA) WELDING, WEAR, 2017.
- [43] H. ELMKHAH, F. ATTARZADEH, A.F. ALHOSSEINI, K.H. KIM, MICROSTRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL COMPARISON BETWEEN TIN COATINGS DEPOSITED THROUGH HIPIMS AND DCMS TECHNIQUES, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2018.
- [44] F. YE, X. SUN, NANOINDENTATION RESPONSE ANALYSIS OF TIN-CU COATING DEPOSITED BY MAGNETRON SPUTTERING, PROGRESS IN NATURAL SCIENCE: MATERIALS INTERNATIONAL, 2018.
- [45] L. ZHANG, H. ZHANG, Z. ZHONG, J. ZHU, Y. CHEN, L. ZHOU, FLUCTUATION CHARACTERISTICS OF THERMAL RESIDUAL STRESSES IN ALTiN COATING: BASED ON FILM/SUBSTRATE INTERFACE MICROSTRUCTURE AND MORPHOLOGY, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2018.
- [46] E.A. DOS S. DE ALMEIDA, J.C.G. MILAN, H.L. COSTA, A.P. KRELLING, C.E. DA COSTA, SLIDING WEAR OF BORIDED SINTERED AISI M2 STEEL COATED WITH ALTiN/CRN MULTILAYER, WEAR, 2018.
- [47] Y. ZHAO, C. GUO, W. YANG, Y. CHEN, B. YU, TIN FILMS DEPOSITION INSIDE STAINLESS-STEEL TUBES USING MAGNETIC FIELD-ENHANCED ARC ION PLATING, VACUUM, 2015.
- [48] O.N. ÇELİK, MICROSTRUCTURE AND WEAR PROPERTIES OF WC PARTICLE REINFORCED COMPOSITE COATING ON Ti6Al4V ALLOY PRODUCED BY THE PLASMA TRANSFERRED ARC METHOD, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2013.
- [49] L. BAIAMONTE, M. TULUI, C. BARTULI, D. MARINI, A. MARINO, F. MENCHETTI, R. PILEGGI, G. PULCI, F. MARRA, TRIBOLOGICAL AND HIGH-TEMPERATURE MECHANICAL CHARACTERIZATION OF COLD SPRAYED AND PA-DEPOSITED STELLITE COATINGS, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2019.
- [50] Y. YUAN, Z. LI, MICROSTRUCTURE AND TRIBOLOGY BEHAVIORS OF IN SITU WC/Fe CARBIDE COATING FABRICATED BY PLASMA TRANSFERRED ARC METALLURGIC REACTION, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2017.

- [51] A. TAHEEI, F.G. VAZQUEZ, M. MERLIN, A.A. MORQUECHO, F.A.R. VALDES, G.L. GARAGNANI. METALLURGICAL CHARACTERIZATION OF A WELD BEAD COATING APPLIED BY THE PTA PROCESS ON THE D2 TOOL STEEL, SOLDAGEM & INSPEÇÃO, 2016.
- [52] X. DENG, G. CHANG, T. WANG, S. REN, Q. CAO, Z. BAI, Z. LIU, MICROSTRUCTURE AND WEAR RESISTANCE OF Mo COATING DEPOSITED BY PLASMA TRANSFERRED ARC PROCESS, MATERIALS CHARACTERIZATION, 2017.
- [53] B.J. XIAO, Y. CHEN, W. DAI, K.Y. KWOK, T.F. ZHANG, Q.M. WANG, C.Y. WANG, K.H. KIM, MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND CUTTING PERFORMANCE OF ALTiN COATINGS PREPARED VIA ARC ION PLATING USING THE ARC SPLITTING TECHNIQUE, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2017.
- [54] A.A. GONZÁLEZ, D.S. GONZÁLEZ, H.J. ALBARRAN, PROPIEDADES TRIBÓLOGICAS DEL RECUBRIMIENTO COLMONOY 88 TERMORROCIADO POR HVOF, TRIBOLOGÍA Y DESGASTE, 2015.
- [55] J.G.L. SOSA, Y.Y. SANTANA, E. MORENO, N. CUADRADO, J. CARO, P.O. RENAULT, E.L. BOURHIS, M.H. STAIA, E.S.P. CABRERA, EFFECT OF SPRAYING DISTANCE ON THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF A COLMONOY 88 ALLOY DEPOSITED BY HVOF THERMAL SPRAYING, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2010.
- [56] J. SINGH, S. KUMAR, S.K. MOHAPATRA, EROSION TRIBO-PERFORMANCE OF HVOF DEPOSITED STELLITE-6 AND COLMONOY-88 MICRON LAYERS ON SS-316L, TRIBOLOGY INTERNATIONAL, 2018.
- [57] A.L.C.S. NASCIMENTO, G.M.B. PARKES, G.P. ASHTON, R.P. FERNANDES, J.A. TEIXEIRA, W.D.G. NUNES, M. IONASHIRO, F.J. CAIRES, THERMAL ANALYSIS IN OXIDATIVE AND PYROLYSIS CONDITIONS OF ALKALINE EARTH METALS PICOLINATES USING THE TECHNIQUES: TG-DSC, DSC, MWTA, HSM AND EGA (TG-DSC-FTIR AND HSM-MS), JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 2018.
- [58] A. SAMBALE, M. KURKOWSKI, M. STOMMEL, DETERMINATION OF MOISTURE GRADIENTS IN POLYAMIDE 6 USING STEPSCAN DSC, THERMOCHEMICAL ACTA, 2019.
- [59] O. NAKABEPPU, K. DENO, NANO-DTA AND NANO-DSC WITH CANTILEVER- TYPE CALORIMETER, THERMOCHEMICAL ACTA, 2016.

- [60] A.C.T. TANG, P. SARGENT, DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY STUDIES ON EUTECTIC (SN63/PB37) SOLDER PASTE AND POWDER FOR SURFACE MOUNT TECHNOLOGY, CAMBRIDGE UNIVERSITY ENGINEERING DEPARTMENT, 1991.
- [61] A. MOSTAFAEI, C. HILLA, E.L. STEVENS, P. NANDWANA, A.M. ELLIOTT, M. CHMIELUS, COMPARISON OF CHARACTERIZATION METHODS FOR DIFFERENTLY AUTOMIZED NICKEL- BASED ALLOY 625 POWDERS, POWDER TECHNOLOGY, 2018.
- [62] A. MOSTAFEI, E.L. STEVENS, E.T. HUGHES, S.D. BIERY, C. HILLA, M. CHIELUS, POWDER BED BINDER JET PRINTED ALLOY 625: DENSIFICATION, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES, MATERIALS AND DESIGN, 2016.
- [63] A. SIMCHI, DENSIFICATION AND MICROSTRUCTURAL EVOLUTION DURING CO-SINTERING OF Ni-BASE SUPERALLOY POWDERS, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 2006.
- [64] Ö. ÖZGÜN, H.Ö. GÜLSOY, R. YILMAZ, F. FINDIK, INJECTION MOLDING OF NICKEL BASED 625 SUPERALLOY: SINTERING, HEAT TREATMENT, MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, 2013.
- [65] L. CHEN, J. PAULITSCH, Y. DU, P.H. MAYRHOFER, THERMAL STABILITY AND OXIDATION RESISTANCE OF Ti-Al-N COATINGS, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2012.
- [66] G. GRECZYNSKI, J. LU, M. JOHANSSON, J. JENSEN, I. PETROV, J.E. GREENE, L. HULTMAN, SELECTION OF METAL ION IRRADIATION FOR CONTROLLING $Ti_{1-x}Al_xN$ ALLOY GROWTH VIA HYBRID HIPIMS/MAGNETRON CO-SPUTTERING, VACUUM, 2012.

ÍNDICE DE TABLAS

		Página
Tabla 2.1	Grupos de aceros grado herramienta.	16
Tabla 2.2	Composición química del acero AISI D2 (% e.p).	17
Tabla 2.3	Composición química del polvo metálico de aporte 88PTA (%e.p) y dureza en Rockwell C.	17
Tabla 2.4	Importancia del parámetro y rango de trabajo [38].	21
Tabla 2.5	Parámetros considerados durante el proceso PTA [39].	22
Tabla 3.1	Cantidad en gramos de las aleaciones de polvo mezclados.	43
Tabla 3.2	Cantidad en miligramos (mg) de los polvos analizados por DSC.	44
Tabla 3.3	Características generales del acero AISI D2.	46
Tabla 3.4	Parámetros de soldadura utilizados.	46
Tabla 3.5	Parámetros del ensayo de desgaste (técnica pin on disk).	50

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 2.1	Esquema representativo de los grupos de soldadura.	6
Figura 2.2	Esquema representativo del diseño de boquilla que utiliza: (a), (c) el proceso GTAW y (b), (d) proceso PAW, imagen adaptada de [17].	9
Figura 2.3	Esquema representativo de la boquilla del PTA [10].	11
Figura 2.4	Esquema de área transversal con partes de una soldadura de recubrimiento, imagen adaptada de [22].	11
Figura 2.5	Esquema representativo de las principales tipos de curvas termogravimétricas, imagen adaptada de [26].	12
Figura 2.6	Esquema del diagrama Fe- Fe ₃ C, imagen adaptada de [31].	15
Figura 2.7	Esquema de la clasificación de los aceros.	16
Figura 2.8	Macrografías de la dilución generada por el proceso de soldadura PTA utilizando: muestra 1- 100A, muestras 2 y 3- 128 A, muestra 4- 140 A [34].	18
Figura 2.9	Gráfico de perfil de microdureza transversal en las tres regiones de la muestra de acero inoxidable AISI 304L con recubrimiento de aleación Ni-Cr-Si-B aplicado por PTA [35].	19
Figura 2.10	Macrografías de las geometrías transversales de dilución para dos diferentes metales base y corrientes de deposición [36].	20
Figura 2.11	Geometría de los depósitos para los dos aceros de estudio contra la corriente, (a) espesor y (b) ancho [36].	20
Figura 2.12	Micrografías de espacios interdendríticos medidos del metal de aporte: (a) Stellite 6 y (b) Stellite 12 [40].	23
Figura 2.13	Gráfico con los promedios de microdureza y coeficiente de fricción en función de las NPs de WC [41].	24
Figura 2.14	Gráfico de microdureza Vickers de la matriz con recubrimientos de diferentes tipos de NP de Ni-WC [42].	24
Figura 2.15	Difractograma de recubrimientos de TiN depositado con HIPOMS y DCMS [43].	25
Figura 2.16	Figura 2.16. Micrografía por MEB de los recubrimientos depositados por las técnicas (a) MS, (b) HIPIMS y (c) DCMS [43,44].	26
Figura 2.17	Micrografía por MEB de sección transversal de una aleación WC-10Co con película de recubrimiento de AlTiN [45].	27
Figura 2.18	Micrografía de la pista de desgaste y del pin desgastado con carga de 10N [46].	28
Figura 2.19	Gráficos de (a) espesor y (b) dureza de recubrimientos de TiN en función de la posición dentro de tres tubos [47].	28
Figura 2.20	(a) Perfil transversal de la pista de desgaste y (b) grafico de los coeficientes de fricción de las muestras con y sin recubrimiento [48].	29

Figura 2.21	Esquema representativo del ensayo pin on disk en configuración lineal [48].	30
Figura 2.22	Micrografía de la morfología de la superficie desgastada del recubrimiento [50].	31
Figura 2.23	Análisis EDS en recubrimiento WC/Fe [50].	31
Figura 2.24	(a) Micrografía a polvos con partículas agregadas de CW y (b) espectro con patrones DRX de recubrimientos de AlTiN [51,53].	32
Figura 2.25	Difractograma obtenido para el recubrimiento Colmonoy 88 [54].	33
Figura 2.26	Patrones de difracción de los recubrimientos por condiciones de deposición DR1, DR2, DR3 y también del polvo [55].	34
Figura 2.27	Gráfico comparativo de microdureza para recubrimientos de Colmonoy 88 y Stellite 6 [56].	34
Figura 2.28	Curvas TG-DSC del compuesto en atmosfera de (a-d) aire y (a*-d*) nitrógeno [57].	35
Figura 2.29	Curvas DSC-TGA para polvos de aleación base níquel 625 por atomización de gas (GA) y atomización de agua (WA) [61].	36
Figura 2.30	Curva DSC para polvo de aleación 625 [62].	37
Figura 2.31	Curvas DSC de polvos Inconel 718 e Inconel 625 [63].	38
Figura 2.32	Curva DSC de aleación 625 [64].	38
Figura 2.33	Análisis térmico (a) DSC, (b) TGA, en atmosfera de protección de Helio y (c) liberación de Nitrógeno en base a la pérdida de masa [65].	39
Figura 2.34	Difractograma de polvos (a) TiN y (b) Ti _{0.25} Al _{0.75} N a diferentes temperaturas de prueba [65].	40
Figura 2.35	Difractograma de Ti _{0.41} Al _{0.59} N con y sin tratamiento de recocido [66].	41
Figura 3.1	Esquema de la metodología presentada en forma de diagrama.	42
Figura 3.2	Fotografía de la balanza utilizada para pesar las partículas.	43
Figura 3.3	Fotografía del equipo para análisis DSC-TGA.	45
Figura 3.4	Fotografía del microscopio electrónico de barrido.	45
Figura 3.5	Fotografía de los componentes básicos del equipo para el proceso de soldadura PTA.	47
Figura 3.6	Fotografías de (a) arco piloto o arco inicial y (b) la aplicación del recubrimiento por soldadura PTA.	48
Figura 3.7	Fotografías de (a) fresadora CNC y (b) cortadora de disco.	48
Figura 3.8	Fotografía de pulidora metalográfica de dos discos.	49
Figura 3.9	Fotografía de tribómetro	50
Figura 3.10	Fotografía del microscopio óptico.	51
Figura 3.11	Fotografía de durómetro para microdureza Vickers.	52

Figura 4.1	Esquema representativo del proceso de análisis térmico de las mezclas de polvos de soldadura PTA para recubrimientos duros con TiN y AlTiN.	53
Figura 4.2	Curvas para TiN-2 y AlTiN-2 a 700 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN-2 y (d) TiN-2.	54
Figura 4.3	Curvas para TiN y AlTiN a 1000 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.	55
Figura 4.4	Curvas para TiN y AlTiN a 1150 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.	56
Figura 4.5	Curvas para TiN y AlTiN a 1300 °C, (a) TGA y (b) DSC. Micrografías a 1000X, (c) AlTiN y (d) TiN.	57
Figura 4.6	Micrografías a 100X para (a) AlTiN y (B) TiN, después de calentar hasta 1300 °C.	57
Figura 4.7	Curva de flujo de calor por unidad de masa para TiN y AlTiN.	58
Figura 4.8	Esquema representativo del proceso de fabricación de recubrimientos duros con TiN y AlTiN por PTA.	59
Figura 4.9	Fotografía de placa de acero D2 con recubrimiento por PTA.	59
Figura 4.10	Esquema representativo de la prueba pin on disk en condiciones en seco para los recubrimientos de TiN y AlTiN.	60
Figura 4.11	Gráfico de ancho de huella promedio para las muestras D2, AlTiN y TiN, con cargas de 2,4 y 6N.	61
Figura 4.12	Gráfico de volumen perdido para las muestras D2, AlTiN y TiN, con cargas de 2,4 y 6N.	62
Figura 4.13	Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 2N.	62
Figura 4.14	Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 4N.	63
Figura 4.15	Gráfico del coeficiente de fricción para las muestras D2, AlTiN y TiN, con carga de 6N.	63
Figura 4.16	Micrografía por MEB a 2000X en (a) matriz, (b) precipitado y (c) micrografía por MO a 100X, en la muestra AlTiN.	64
Figura 4.17	Micrografía por MEB a 2000X en (a) matriz, (b) precipitados "zona oscura" y (c) micrografía por MO a 100X, en la muestra TiN.	65
Figura 4.18	Gráfico de microdureza superficial en las muestras D2, AlTiN y TiN.	66
Figura 4.19	Difractograma de la muestra con recubrimiento TiN.	67
Figura 4.20	Difractograma de la muestra con recubrimiento AlTiN.	68