

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD PARA LA REPARACIÓN DE MOLDES DE
INYECCIÓN DE PLÁSTICO MEDIANTE GTAW USANDO COMO APORTE
ACERO TOOLOX 44 DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO**

POR

ALAN ALI GALLEGOS CALZONCIT

MONOGRAFÍA

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

SALTILLO COAHUILA MEXICO, A 4 DE FEBRERO DE 2021

CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD PARA LA REPARACIÓN DE MOLDES DE
INYECCIÓN DE PLÁSTICO MEDIANTE GTAW USANDO COMO APORTE
ACERO TOOLOX 44 DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO**

POR

ALAN ALI GALLEGOS CALZONCIT

MONOGRAFÍA

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

SALTILLO COAHUILA MEXICO, A 4 DE FEBRERO DE 2021

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

Los miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Monografía “**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD PARA LA REPARACIÓN DE MOLDES DE INYECCIÓN DE PLÁSTICO MEDIANTE GTAW USANDO COMO APORTE ACERO TOOLOX 44 DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO**”, realizado por el alumno (a) **ALAN ALI GALLEGOS CALZONCIT**, con número de matrícula **19ES-259** sea aceptado para su defensa como Especialista en Tecnología de la Soldadura Industrial.

El Comité Tutorial

Dra. Maricruz Hernández Hernández
Tutor Académico

Dr. José Jorge Ruiz Mondragón
Co-Director Académico

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 **ALAN ALI GALLEGOS CALZONCIT**, una vez leída y revisada la Monografía titulada “**ESTUDIO DE LA FACTIBILIDAD PARA LA REPARACIÓN DE MOLDES DE INYECCIÓN DE PLÁSTICO MEDIANTE GTAW USANDO COMO APORTE ACERO TOOLOX 44 DOPADO CON NANOTUBOS DE CARBONO**”, 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 a los 4 días de Febrero del 2021.

Dr. Jan Mayén Chaires

Presidente

Dra. Rita Muñoz Arroyo

Secretario

Dra. Maricruz Hernández

Hernández

Vocal

DECLARACIÓN DE ORIGINALIDAD

Yo, Alan Ali Gallegos Calzoncit, estudiante con matrícula 19ES-259, del Programa de Posgrado Especialista en Tecnología de la Soldadura Industrial de la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A. de C.V. (COMIMSA), declaro que el presente trabajo terminal con título **“Estudio de la factibilidad para la reparación de moldes de inyección de plástico mediante GTAW usando como aporte acero Toolox 44 dopado con nanotubos de carbono”** es original, de mi autoría y producto de mi contribución intelectual y de investigación.

Así mismo, manifiesto que los datos, imágenes y textos tomados de fuentes publicadas, como artículos y tesis, están debidamente citados y referenciados, dando el crédito a los investigadores y fuentes originales.

Nombre y Firma del estudiante

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer primeramente al apoyo otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) para cursar el posgrado a través de la beca CVU 589480 y a la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S. A de C. V. (COMIMSA) por haber brindado el apoyo necesario para el desarrollo de este proyecto,

A los doctores Dra. Maricruz Hernández Hernández y al Dr. José Jorge Ruiz Mondragón por el apoyo total brindado durante esta especialización, también agradecer al Dr. Antonio Fernández Fuentes y a sus colaboradores por la facilitación y uso de sus instalaciones para llevar a cabo parte de la experimentación de este proyecto. Por otra parte quisiera también agradecer el apoyo brindado de mis compañeros por sus conocimientos y consejos en especial a la Ing. Yomira Militza Tomas Pedraza.

DEDICATORIA

Dedicada especialmente a mis padres Enrique Gallegos Pérez y Juanita Calzoncit Chávez, y a todos mis seres queridos que me apoyaron durante la realización de este proyecto y sobre todo a mi tío Sergio Calzoncit Chávez († 30/11/2020).

*«El científico no tiene por objeto un resultado inmediato.
El no espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas.
Su deber es sentar las bases para aquellos que están por venir y señalar
el camino».*

Nikola Tesla

Índice

AGRADECIMIENTOS.....	i
DEDICATORIA	ii
SÍNTESIS 1	
1. CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Introducción.....	3
1.2 Antecedentes	4
1.3 Objetivos	6
1.4 Justificación.....	7
1.5 Planteamiento del Problema.....	8
1.6 Aportación tecnológica e industrial	9
1.7 Alcance y limitaciones	9
2. CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	10
2.1 Mecanismos de desgaste en moldes.....	10
2.2 Aceros utilizados en moldes de inyección	16
2.3 Acero toolox 44	18
2.3.1 Composición Química	18
2.3.2 Propiedades mecánicas	19
2.4 Nanotubos de Carbono (NTC).....	22
2.4.1 Métodos de obtención	23
2.5 Molienda mecánica y dopaje de los NTC.....	27
2.6 Técnica sol-gel	31
2.7 Proceso de soldadura GTAW	33
2.7.1 Principios de funcionalidad y componentes	33
2.7.2 Antorcha.....	33
2.7.3 Electrodo.....	35
2.7.4 Fuentes de potencia	36
2.7.5 Gases de protección.....	36
2.7.6 Ventajas y limitaciones del proceso.....	37
2.8 Metalurgia de la solidificación.....	37
3 CAPÍTULO 3 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE BIBLIOGRAFÍA.....	43

3.1	Mecanismos de desgaste en moldes de inyección	43
3.2	Aleación mecánica y resultados	45
3.3	Técnicas de soldadura con metal de aporte reforzado	51
3.4	Efectos de los NTC sobre la microdureza.....	56
3.5	Discusión y análisis de resultados del estado del arte	59
4	CAPÍTULO 4 CASO DE ESTUDIO.....	61
4.1	Desarrollo Metodológico	62
4.1.1	Primera Etapa	62
4.1.2	Segunda Etapa.....	63
4.1.2.1	Aleación Mecánica del Acero y los NTC	66
4.1.2.2	Microdureza del Acero Toolox 44	69
4.1.3	Tercera Etapa.....	70
4.1.3.1	Proceso sol-gel.....	70
4.1.3.2	Parámetros Soldadura TIG.....	72
4.1.3.3	Caracterización de las muestras	72
4.1.3.4	Perfiles de Microdureza.....	75
4.1.3.5	Fenómenos de solidificación	76
4.1.3.6	Refinamiento de grano	81
	CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	86
	TRABAJOS FUTUROS.....	88
	ÍNDICE DE FIGURAS.....	94
	ÍNDICE DE TABLAS	98

SÍNTESIS

El moldeo por inyección actualmente es utilizado en diversos sectores industriales, mismos que están interesados en el uso de plásticos compuestos reforzados con materiales abrasivos. Los aceros utilizados en los moldes de inyección deben satisfacer numerosos requerimientos. Estos presentan desgaste y fallas durante la operación, lo cual promueve desde el incumplimiento con el dimensionamiento en la fabricación de componentes hasta paros técnicos, por lo cual es necesario reemplazarlos o repararlos. La reparación se lleva a cabo mediante diferentes técnicas, y entre estas se encuentran los procesos de soldadura. Siendo los procesos de Soldadura por Arco de Gas y Tungsteno (GTAW), Arco de Plasma (PAW) y por haz láser (LBW) entre los más empleados.

Los procedimientos de reparación para este tipo de aceros recomiendan usar aceros inoxidables, sin embargo, el tiempo de vida de la reparación es corto. En este trabajo se realiza una revisión actual de las técnicas de reparación, de donde surge la propuesta que deriva en el caso de estudio presentado. Donde se propone la reparación con polvo del mismo material de aporte generado a partir de viruta de Toolox 44. Se tiene conocimiento que la adición de nanotubos de carbono (NTC) en las aleaciones mecánicas trae un incremento en cuanto a propiedades tribológicas y dureza, por lo que el polvo fue dopado con NTC en un 5 % en peso (e. p.). Los polvos de Toolox 44 con y sin NTC fueron fijados en la superficie de cupones de acero Toolox 44 por medio de la técnica sol-gel, estos fueron soldados mediante el proceso GTAW. Los cupones fueron caracterizados mediante técnicas como microscopía óptica y de barrido, así como microdureza.

La caracterización muestra que el modo de solidificación se ve modificado con la adición de nanopartículas, las cuales promueven la formación de dendritas equiaxiales y columnares, mientras que sin dopar se presenta en mayor proporción estructuras celulares. Los análisis realizados por Espectroscopía de Rayos X de energía dispersa (EDS por sus siglas en inglés) muestran que la

composición química del material de aporte no se ve modificada con la adición de NTC, pero si llegan a presentarse la formación de carburos principalmente en la interfase del material de aporte y el material base. Se observó un incremento de dureza en la zona de fusión de un 47% y 37% con y sin NTC con respecto al material base, lo cual incrementaría sus propiedades tribológicas en base a los resultados obtenidos por otros investigadores.

Palabras claves: Soldadura por arco, GTAW, Nanotubos de carbono, Toolox 44 y Moldes de inyección de plástico.

Keywords: Arc welding, GTAW, Carbon nanotubes, Toolox 44, Plastic injection molds.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Hoy en día la industria manufacturera utiliza moldes de inyección como herramientas fundamentales para la fabricación en serie de miles de piezas con geometrías específicas, existiendo comúnmente en el mercado moldes para la inyección de aluminio, plástico, caucho entre otros materiales.

En el caso de los productos de plástico, el moldeo por inyección es una de las técnicas de procesamiento de polímeros más utilizadas. Convencionalmente, estas herramientas se fabrican a partir de bloques de acero, aluminio o aleaciones de cobre-berilio, y la elección del material del molde depende de factores como el material de moldeo, la complejidad de la pieza, la vida útil requerida y el presupuesto disponible [1].

Sin embargo, estos llegan a presentar fallas debido a distintos factores, lo cual reduce su ciclo de vida. La mayoría de las fallas presentes en la inyección de moldes se clasifican como “fallas mecánicas” (algunos autores lo manejan como fallas operacionales [2]) que ocurren debido a la alta presión de inyección y la temperatura mayor a la de fusión.

Debido a los modos de falla causados por dichos factores, los moldes llegan a presentar daños “parciales” ocasionando tiempos muertos y pérdidas económicas considerables en las líneas de producción, y en ocasiones se presentan daños “irreparables”.

Sin embargo, existen diferentes técnicas para modificar o reparar con la intención de mejorar propiedades tanto físicas como mecánicas del metal base, ya sea por un cambio de diseño de la pieza o por una reparación de la zona dañada causado por los distintos modos de falla posibles.

Entre las técnicas utilizadas para las reparaciones se encuentran los procesos de soldadura, ya que es un método que permite la coalescencia de dos o más metales para asemejar sus propiedades tanto físicas como mecánicas en la zona a modificar o reparada, además de ser en algunas ocasiones una opción económica y ecológica [2].

Dentro de los procesos de mayor demanda para este sector se encuentran los procesos de GTAW, PAW y LBW.

Siendo estos procesos los más convencionales para realizar modificaciones o reparaciones para este tipo de herramientas, debido a sus diferentes características, como el metal de aporte, el manejo de sus parámetros entre otras.

1.2 Antecedentes

La fabricación de los moldes para piezas de alta demanda conlleva a obtener piezas con excelente acabado superficial y tolerancias dimensionales muy estrechas. La mayoría de los aceros utilizados en los moldes de inyección son grado herramienta, estos presentan propiedades como alta dureza, resistencia al desgaste, maquinabilidad y trabajan a alta temperatura. Sin embargo, factores clave en la obtención de buenas piezas plásticas como son la presión de cierre de la cavidad y los cambios de temperatura del molde, así como la fricción

durante la etapa de inyección dan lugar a fallas y desgaste prematuro en los moldes.

Cuando estos herramientas se dañan se debe principalmente a cambios microestructurales, porque son sometidos a cambios de temperatura durante el maquinado, tratamientos térmicos o a los gradientes de temperatura causados al momento de ser operados, llegando a formar micro-fisuras y producir daños macroestructurales como grietas, o fracturas superficiales. Además, otro factor de falla se debe a la exposición de ambientes abrasivos del material inyectado presentando desgaste superficial.

Cuando el molde presenta desgaste superficial comúnmente presenta pérdida del material quedando fuera de tolerancia y se recurre a realizar la reparación de la zona afectada. Estas reparaciones se llevan a cabo mediante diferentes procesos de soldadura como GTAW, PAW y LBW.

El proceso GTAW presenta ventajas frente a otros entre las cuales se encuentran su manejabilidad, automatización y versatilidad.

Se han hecho estudios en moldes de inyección de plástico sobre el comportamiento en propiedades físicas y mecánicas en metales de aporte dopados con NTC, donde se han obtenido aumento a la resistencia térmica, mejora en sus propiedades tribológicas y disminución de su coeficiente de expansión térmica.

La combinación de nanopartículas con materiales metálicos crea un nanocompuesto de matriz metálica (MMNC's por sus siglas en inglés) [3] que promueve el incremento del tiempo de vida de la reparación.

1.3 Objetivos

Objetivo General

- Realizar una revisión del estado del arte en la reparación de moldes de inyección a través del uso del proceso GTAW y la adición de un material de aporte dopado con nanotubos de carbono y su efecto en el recubrimiento, así como el desarrollo de un caso de estudio.

Objetivos Específicos

- Revisar el estado del arte del proceso de Soldadura por GTAW en la recuperación de moldes de inyección de plástico, así como los principales mecanismos de falla presentes.
- Identificar las características de mayor relevancia en el metal de aporte en polvo adicionado con nanotubos de carbono depositados en los cupones de acero Toolox 44 por sol-gel y fusionados mediante el proceso GTAW.
- Desarrollar el caso de estudio con la deposición de polvo de acero Toolox 44 dopado con NTC en un sustrato de acero Toolox 44.
- Caracterizar mediante técnicas de Microscopía óptica, electrónica de barrido (MEB) y microdureza el material de aporte en polvo adicionado con nanotubos de carbono (NTC) unido en el material base mediante GTAW en cupones de acero Toolox 44.
- Evaluar las condiciones y el efecto de los NTC sobre la microdureza y la microestructura obtenida en los cupones de acero Toolox 44.

1.4 Justificación

México actualmente se encuentra en crecimiento industrial en sus diferentes zonas geográficas y diferentes rubros, y pese a su crecimiento, el país no cuenta con la infraestructura especializada ni con el capital humano enfocados al desarrollo de moldes de inyección ni de la recuperación de los mismos [4].

Muchas industrias, en particular la automotriz y las de componentes electrónicos, están aumentando el uso de materiales compuestos a base de polímeros reforzados con fibras o partículas cerámicas duras y abrasivas, en diversas aplicaciones. El procesamiento de polímeros reforzados con fibra acorta la vida útil del molde debido al daño superficial y al desgaste causado por las fibras abrasivas de bordes afilados [5]. Esto se añade a otras variables de inyección que pueden ocasionar falla y desgaste en los moldes de inyección. Entre varios procesos de reparación, el proceso GTAW es ampliamente utilizado para la recuperación y reparación de los moldes de inyección de plástico, por su estabilidad para soldar, además de su versatilidad para soldar en geometrías complejas. Adicional a que puede usarse con material de aporte o como soldadura autógena.

Además de las técnicas utilizadas en la reparación, los materiales empleados juegan un papel determinante en el tiempo y costo de recuperación del molde. Los materiales empleados en la reparación de los moldes tienen tiempo de vida corto por lo que es necesario usar nuevos materiales para ello. La literatura marca que la adición de NTC ayuda a incrementar las propiedades tribológicas en diferentes materiales [3].

Por lo anterior, es necesario desarrollar e implementar nuevos procedimientos para la recuperación superficial en moldes de inyección dentro del país, ya que esto ayudará al fortalecimiento de esta área y evitará la salida de capital, así como la generación de nuevo conocimiento. Por lo que este trabajo considera el uso de NTC en la reparación de moldes a fin de proponer una técnica alterna

para la reparación de los moldes para prolongar su vida útil dentro de los procesos de manufactura.

1.5 Planteamiento del Problema

Los moldes para inyección de plástico están manufacturados comúnmente de aceros grado herramienta, entre los que se encuentran H11, H13 y Toolox 44. Los daños en operación en gran medida son ocasionados por la inyección del polímero reforzado con fibras o partículas cerámicas duras y abrasivas, así como por las principales variables de inyección como los cambios de temperatura y presión. Los polímeros compuestos promueven el desgaste abrasivo del molde por lo que acortan el tiempo de utilidad comprometiendo el correcto funcionamiento del mismo.

El reemplazo del molde completo no suele ser una solución viable debido a los altos costos de adquisición dadas sus características mecánicas, metalúrgicas, logísticas y geométricas. Actualmente existen diversos métodos y técnicas para realizar la reparación de moldes, estas opciones están en función del costo, factibilidad de reparación y de las propiedades mecánicas finales.

En México la Asociación Mexicana de Manufactura de Moldes y Troqueles (AMMMT) ha realizado estudios, indicando que se cuenta con pocos talleres especializados y aprobados para realizar las reparaciones correspondientes en estos instrumentales, y que la opción más accesible para este tipo de reparaciones en aceros toolox 44 es por medio de los procesos de soldadura (comúnmente mediante soldadura GTAW) donde se utiliza un metal de aporte en varilla de acero inoxidable austenítico (307 y 309 según AWS). Los resultados han sido los adecuados para extender el tiempo de vida útil del molde.

Este trabajo propone obtener un metal de aporte creado a partir del mismo sustrato y después doparlo con NTC, ya que algunos autores han reportado que con el dopaje es posible incrementar su dureza y propiedades tribológicas, logrando así el incremento en el tiempo de vida del molde.

1.6 Aportación tecnológica e industrial

La aportación tecnológica del proyecto en base al desarrollo de un caso de estudio y su revisión bibliográfica es (1) esclarecer el efecto microestructural de la adición de NTC en la reparación de moldes por medio de soldadura GTAW usando un material de aporte generado a partir de rebaba; y (2) la factibilidad de usar estos materiales para la reparación de moldes de inyección de plásticos.

1.7 Alcance y limitaciones

El presente trabajo se relaciona desde la revisión bibliográfica y la elaboración de un caso de estudio referente al efecto microestructural en la reparación de moldes con polvos de acero toolox 44 dopados con NTC al 5% e. p. Donde se considera:

- El uso de un solo tipo de NTC.
- El uso de polvos dopados con 5% e. p. de NTC.
- El dopaje será por molienda mecánica.
- Tamaño de partícula de acero toolox 44 menor a 70 μ m.
- El uso del proceso sol-gel para su deposición y GTAW para su fusión.
- El caso de estudio solo considera las pruebas mínimas para verificar el efecto microestructural de los NTC.
- Se considera su caracterización microestructural y mecánica por medio de dureza, pero no se tiene considerado el desarrollo de pruebas tribológicas.
- Deposiciones en cupones a nivel laboratorio.

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

A continuación, se presenta la información obtenida acerca de los moldes empleados de tipo industrial para fabricación de plásticos y sus mecanismos de desgaste, principios, funcionamiento y términos relacionados a los procesos de soldadura por GTAW, Aceros grado herramienta para trabajos en caliente clasificado como acero toolox 44, y la descripción de los NTC, así como el proceso de Sol-gel, y los fenómenos de solidificación que estos conllevan.

2.1 Mecanismos de desgaste en moldes

Los moldes de inyección presentan un ciclo de vida útil y este depende de las propiedades físicas, químicas y mecánicas propias del molde, así como de las condiciones de fabricación y operación, sin embargo, algunos autores han determinado que durante este ciclo de vida se llegan a presentar fallas debido a la falta de prevención para realizar un exhaustivo análisis de falla [2].

En el caso de los productos de plástico, el moldeo por inyección es una de las técnicas de procesamiento de polímeros más utilizadas, los moldes se fabrican a partir de bloques de acero, aluminio o aleaciones de cobre-berilio, y la

elección del material del molde depende de factores como el material de moldeo, la complejidad de la pieza, la vida útil requerida y el presupuesto disponible [1],

El ciclo de vida de un molde es representada en 5 etapas como se muestra en la *Figura 2.1*, donde se inicia con, (1) el diseño específico para la producción en masa de piezas para determinada geometría, (2) la manufactura del molde y durante este proceso se hace la revisión del molde por alguna falla física que se llegue a presentar, (3) de ahí se somete a pruebas piloto de ingeniería para obtener su aprobación o determinar si existe algún cambio requerido, (4) la aprobación por parte del departamento de ingeniería logra que el molde pase al área de producción donde permanece el mayor tiempo de vida para la producción en masa cumpliendo las características de su diseño para después llegar a su (5) fin de ciclo.

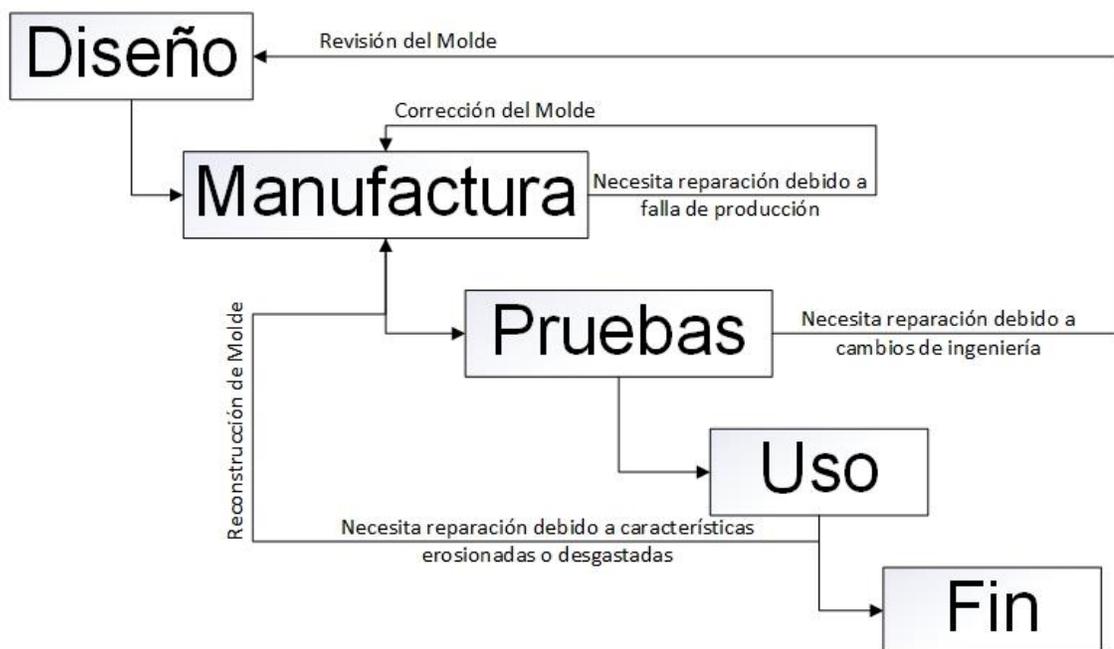


Figura 2.1 Etapas del ciclo de vida de un herramental [6].

Durante las 5 etapas del ciclo de vida del molde estos llegan a presentar fallas, daños o modificaciones y como consecuencia la recuperación o reparación de las partes afectadas son llevadas a cabo bajo diferentes técnicas.

Las posibles causas de falla [7], se clasifican en 3 categorías, las cuales son: (1) catastróficas, (2) de manufactura y (3) defectos operacionales como se muestra en la Figura 2.2.

Entre las fallas catastróficas, se encuentra el diseño defectuoso siendo la primera causa, puesto que el ingeniero diseñador no se da a la tarea, en la mayoría de los casos, de revisar metódicamente las posibles fallas con los materiales seleccionados de acuerdo a la necesidad de vida útil que se debe cumplir.

Entre las fallas de manufactura están las posibles causas debido a los diferentes procesos a que el molde es sometido, como el maquinado, tratamientos térmicos, operaciones finales como el pulido o de electro-maquinado. Es importante conocer los parámetros y condiciones físicas de los equipos o maquinas con las que se realizan dichas operaciones como también conocer las propiedades físicas, químicas y mecánicas de la materia prima.

Entre las fallas de operación como se muestra en la Figura 2.3, se encuentran las condiciones de carga a las que son sometidos para realizar su función con distintos parámetros, donde los moldes muestran cambios microestructurales debido a la efectos térmicos, desgaste, deformación plástica, zonas de fusión y corrosión debido a la aplicación repetitiva de ciclos con mayor temperatura y menor temperatura en lapsos de tiempo relativamente cortos [2] [7].

Dentro de las condiciones de carga se encuentra el desgaste por algunos de estos mecanismos comunes para los procesos de inyección de plástico, como la erosión y la corrosión. Mientras, otros son específicos de cada proceso, como la abrasión en la inyección de plástico reforzado con fibras [8].

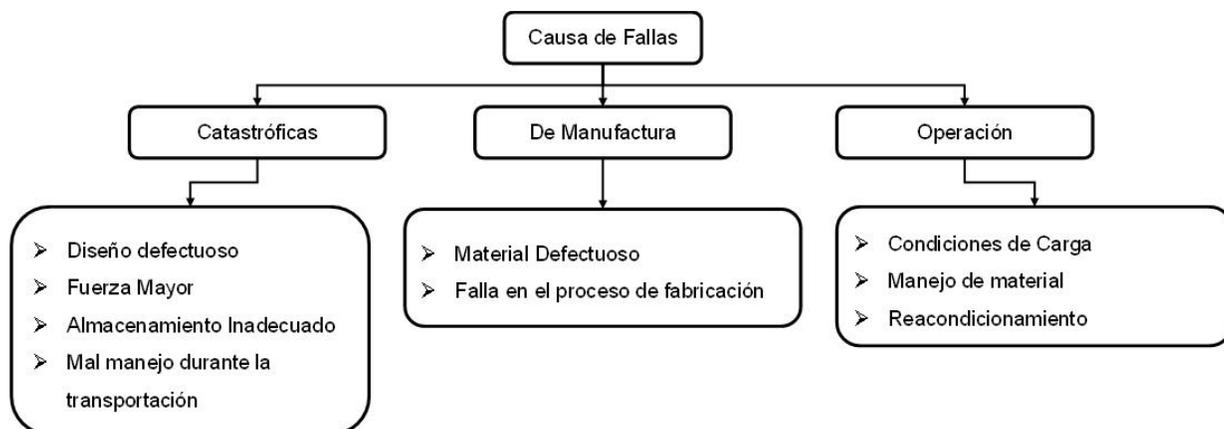


Figura 2.2. Clasificación de las causas de falla en troqueles y moldes [7].

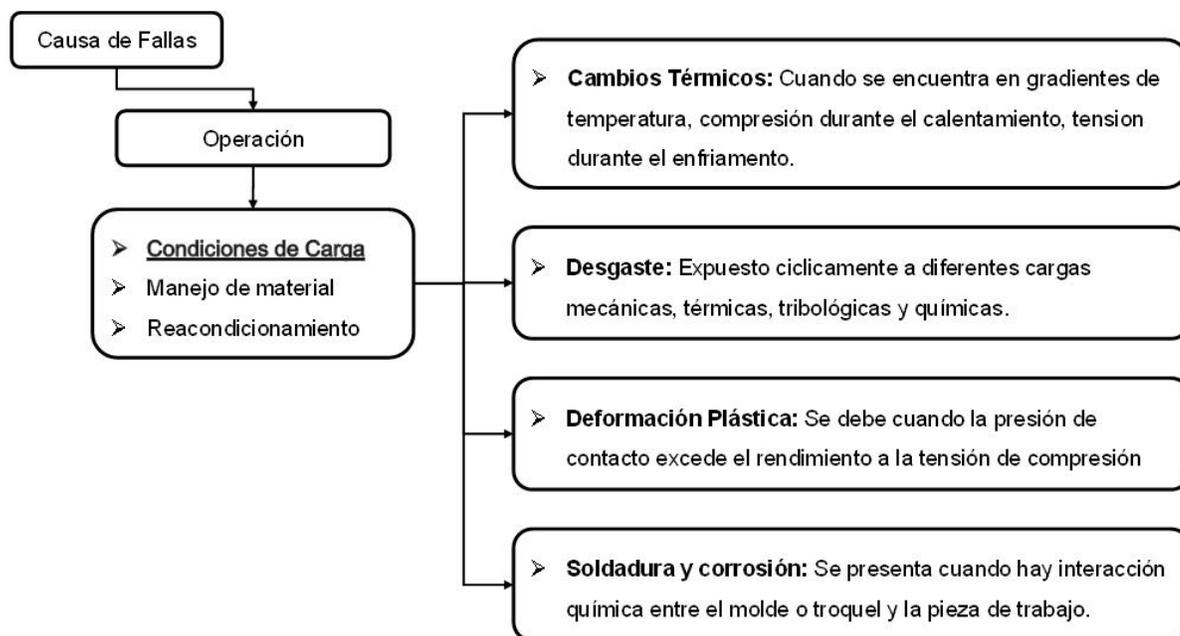


Figura 2.3. Modos de falla de la categoría operacional, donde se explican las condiciones de carga a las que son sometidas los moldes [7].

La inyección del polímero causa estrés en los moldes, lo que puede conducir a la propagación de grietas y al eventual fallo. La fricción estática entre el molde y la pieza determina la fuerza de expulsión, y la fricción estática incrementa con el aumento en el área de la superficie del molde. Las fuerzas de expulsión más altas provocarán el desgaste de la herramienta y un fallo gradual. La rugosidad de la superficie de los moldes juega un papel importante en las fuerzas de expulsión. Durante la etapa de inyección, a medida que fluye el polímero, existe

un esfuerzo de corte entre el polímero y la superficie del molde que resulta en erosión/espalación del herramental.

Muchas industrias, en particular la automotriz y las de componentes electrónicos, están aumentando el uso de materiales compuestos a base de polímeros reforzados con fibras o partículas cerámicas duras y abrasivas con la finalidad de mejorar la calidad del producto prolongando su vida útil y mejorando sus propiedades físicas y mecánicas.

El procesamiento de polímeros reforzados con fibra acorta la vida útil del molde debido al daño superficial y al desgaste causado por las fibras abrasivas de bordes afilados [5]. Este proceso de deterioro superficial también reduce drásticamente la calidad de los componentes inyectados. La calidad del acabado superficial de los moldes es un requisito imprescindible por sus efectos directos en el aspecto o características de fricción de las superficies deslizantes del producto plástico final.

Para describir el mecanismo de desgaste de los moldes de inyección de plástico algunos estudios han utilizado dispositivos especiales que simulan la inyección [9]. Se ha encontrado que, al inyectar un polímero reforzado con fibra de vidrio, esta presenta rotura. Además, se demostró una clara influencia del caudal volumétrico, esto implica, una gran cantidad de bordes de fibra de vidrio abrasivos, lo que aumenta el desgaste y decremента las propiedades mecánicas de la pieza.

Así mismo, el mecanismo de desgaste es impulsado por la eliminación erosiva y abrasiva de las regiones de la matriz más blanda del acero. Características como la morfología y la densidad de las fibras de vidrio explican la capacidad abrasiva del polímero. Las fibras se comportan como multi indentadores transportados por un fluido [5]. Las variaciones en la orientación del flujo del polímero que surgen de las esquinas y las variaciones de forma en el molde hacen que se alteren las orientaciones de las fibras en relación con la superficie de la matriz.

La erosión es un mecanismo de desgaste identificado en la inyección de aluminio y plástico. Se ha visto que este tipo de mecanismo de desgaste está influenciado principalmente por las características del flujo (velocidad y ángulo de impacto), cantidad de partículas duras en el flujo (relacionado con impurezas y la temperatura de flujo en inyección de aluminio y con el porcentaje de refuerzo de fibras en el caso de la inyección de aluminio), y también está influenciado por las propiedades del material del molde a la temperatura de trabajo. Por el contrario, la erosión por impacto de líquido no se ha considerado probable que aparezca en el molde en un periodo corto.

La abrasión del molde de inyección de plástico aparece cuando el flujo del plástico reforzado con fibras es paralelo a la cavidad del molde, y se ha identificado en la literatura que está influenciado de los materiales del plástico y del molde, así como de las condiciones de flujo (velocidad y presión).

Cuando se inyectan las moléculas de polímero, las fibras están normalmente orientadas con el flujo. Mientras que la cavidad se llena, estas moléculas son perpendiculares al flujo y la velocidad para el extremo de la fibra en el centro es mayor que para las que se encuentran en el extremo cercano a las paredes. Esta diferencia de velocidad de flujo da como resultado un cizallamiento o esfuerzo de corte que hace girar las moléculas y fibras hasta que están a lo largo del flujo. En el centro donde la velocidad es uniforme no presentan esta orientación.

La velocidad de cizallamiento es causada por la alta velocidad aplicada al polímero y la reducción de la velocidad debido a la fricción con la superficie del molde. Esta fricción depende de la superficie del molde y de la naturaleza del polímero que dificulta el llenado del molde. Para evitar un llenado incompleto es necesario aumentar la velocidad y la presión, generando un alto índice de cizallamiento. El mecanismo de erosión se origina principalmente en las regiones del molde donde aparece el impacto frontal del fundente plástico, mientras que el mecanismo de abrasión se identifica cuando el fundente es paralelo a la superficie del molde.

Los moldes de inyección presentan deterioros superficiales inducidos por diferentes mecanismos de desgaste, y el desgaste reduce drásticamente la calidad de las piezas inyectadas. Para permitir una mejora económica, es necesario tanto aumentar la resistencia al desgaste del herramental como mejorar su previsibilidad.

2.2 Aceros utilizados en moldes de inyección

Los aceros para herramientas utilizados en la inyección de moldes incluyen desde aceros de matriz martensítica fundidos en lingotes hasta aceros para herramientas por pulvimetalurgia avanzada con alto contenido de partículas de carburo [4], donde la dureza del acero varía en el rango 350-650HV. Para aumentar la resistencia al ataque químico, los aceros comúnmente se alean con Cr y Mo. Estos representan alrededor del 70% del mercado de aceros para moldes. El grado de acero más comúnmente utilizado es el acero de baja aleación ISO 1.2738 (P20).

Los aceros para moldes de plástico se mecanizan a partir de bloques grandes. El proceso de fabricación actual consiste en el mecanizado de bloques preendurecidos. Las dimensiones de los bloques superan el rango de alta templabilidad del acero, por lo que en grandes bloques templados en aceite se producen diferentes microestructuras a profundidades crecientes, todas ellas afectadas por el revenido posterior. Debido a las operaciones de acabado, cualquiera de las microestructuras que se producen en diferentes posiciones del bloque original se puede encontrar en la cara del molde. La mayoría de los aceros para moldes de plástico se suministran preendurecidos. Para obtener el mejor rendimiento del acero para herramientas en el proceso de moldeo por inyección de polímero, es necesario optimizar la aleación de acero en términos de propiedades de la matriz de martensita y el tipo y distribución de la dispersión de partículas duras. Además, se utilizan matrices con tratamiento superficial, como matrices con recubrimientos por PVD o cromadas, para minimizar el desgaste [10].

Diversos autores [6] [7] [2] e investigaciones coinciden en que el realizar una reparación consume menos recursos económicos y operativos comparado con la manufactura de un molde nuevo, puesto que el aumento en su costo y en el tiempo de entrega no son rentables para la industria [2]. Actualmente se conocen diferentes técnicas para realizar reparaciones en moldes, siendo una de estas los procesos de soldadura, que en ocasiones su factibilidad no es viable debido a que los materiales presentan altos contenidos de carbono o diferentes contenidos de elementos aleantes. Sin embargo, entre los procesos de soldadura más comunes para reparaciones se encuentran el proceso GTAW, PAW y LBW [2].

En la Tabla 2.1 se muestra la evaluación de los criterios de versatilidad para la reparación de los moldes, donde el GTAW muestra un mejor rendimiento para este tipo de operaciones siendo una buena opción, debido a su arco con una mayor estabilidad, una buena penetración, una menor zona afectada por el calor, una mayor manejabilidad en sus parámetros y equipos y no se necesita de un personal altamente calificado para realizar la operación de reparación ya que puede automatizarse [7].

Tabla 2.1. Evaluación y clasificación de los criterios para los procesos de soldadura utilizados para la recuperación y reparación de moldes de inyección [6].

Criterio	TIG	Plasma	Laser
Tasa de deposición	9	3	1
Portabilidad	9	9	1
Acceso a Geometrías	9	9	1
Formas complejas	9	9	1
Tasa de costo	9	3	1
Apariencia	1	3	9
Calidad metalúrgica	1	3	9
Capacidad de procesamiento	1	3	9
Tiempo de ajuste	9	9	1
Tratamiento térmico	1	3	9

9 = Alto rendimiento; 3 = Medio Rendimiento; 1 = Bajo rendimiento.

2.3 Acero toolox 44

El acero toolox 44 es un acero comercial grado herramienta para trabajos en caliente con porcentajes de carbono que oscilan entre 0.30% a 0.34% e.p., además de Cromo (Cr) actuando como un agente endurecedor y Molibdeno (Mo) utilizado para mantener las propiedades físicas a alta temperatura, siendo estos los principales elementos aleantes para este acero.

Toolox 44 es un acero adecuado para la fabricación y el uso en matrices de extrusión, moldes de inyección de plásticos, y otros componentes de ingeniería que requieren gran resistencia al desgaste. Además, posee buenas propiedades mecánicas y físicas para realizar trabajos en fábrica (taller), llegando a alcanzar una dureza aproximada de 450 HBW/45 HRC e ideal para aplicaciones complejas de moldes y matrices [11].

Por otra parte, investigaciones realizadas por *Sepantana et al en 2014* [12] han estudiado las principales causas de fallas de estos aceros, y se ha llegado a determinar que el principal mecanismo de falla se debe a la falta de control de temperatura cuando se le realiza el tratamiento térmico en la etapa de fabricación.

2.3.1 Composición Química

Una de las principales características para este acero es su composición química, en la cual sus parámetros son llevados bajo control durante su proceso de fabricación trayendo como beneficios el no requerir un tratamiento térmico posterior, una buena maquinabilidad y la reducción de su tiempo de fabricación en comparación con los aceros W.Nr 1.2343 (H11) y W.Nr 1.2344 (H13) que presentan propiedades semejantes [12], en la Tabla 2.2 se muestra la composición química del acero toolox 44 y la información comparativa del acero H13 con el cual asemeja su funcionalidad dentro de las aplicaciones industriales.

Tabla 2.2. Comparación de la composición química entre un Acero Toolox 44 y un acero H13.

Elemento	Toolox 44	Acero H13
C	0.30 – 0.34	0.37 – 0.43
Si	1.0 – 1.2	0.90 – 1.20
Mn	0.7 – 0.9	0.30 – 0.50
P	Max 0.010	Max 0.003
S	Max 0.003	Max 0.003
Cr	1.3 – 1.4	4.80 – 5.50
Mo	0.75 – 0.85	1.20 – 1.50
V	0.14	0.90 – 1.10

2.3.2 Propiedades mecánicas

El acero toolox 44 está diseñado para realizar trabajos en caliente, estudios hechos por Hansson et. al. en 2009 [13] han evaluado las propiedades mecánicas mediante diferentes técnicas de ensayos destructivos y no destructivos haciendo comparaciones con aceros similares a su funcionalidad industrial.

En la Figura 2.4 se muestran las pruebas de tenacidad Charpy-V realizadas a un acero toolox 44 y un acero H13 en grados similares, en la Figura 2.5 se observan los resultados obtenidos de ensayos realizados por *Hansson et al* para obtener el límite elástico del toolox 44, al aumentar la temperatura en el acero su límite elástico va disminuyendo paulatinamente haciendo referencia a los datos en su ficha técnica como se muestran en la Tabla 2.3.

Los métodos de reparación de estos aceros se llevan conforme a productos comerciales como se muestran en la Tabla 2.4, los cuales se utilizan bajo las técnicas de soldadura utilizados como metal de aporte en forma de varilla o polvo, y son depositados en la zona afectada, donde cabe mencionar que los sugeridos son aceros inoxidable austeníticos.

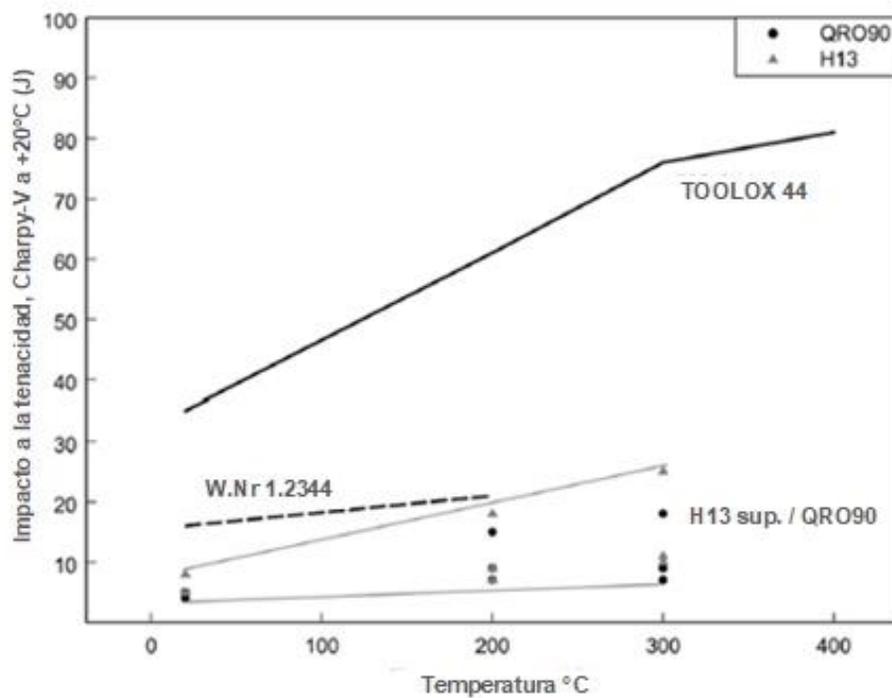


Figura 2.4. Prueba Charpy-V realizado a un acero Toolox 44 y un acero H13 en grados regulares [13]

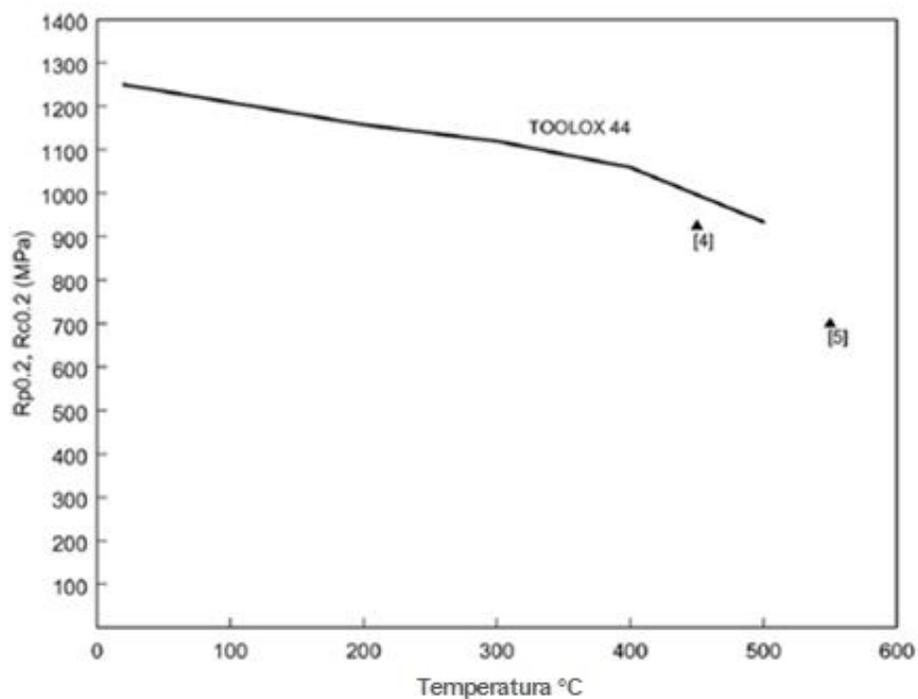


Figura 2.5. Prueba realizada para obtener el límite elástico del Toolox 44 bajo diferentes condiciones de temperatura [13].

Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de acuerdo a estudios realizados por el proveedor del Aaero toolox 44.

Toolox 44 – propiedades mecánicas	+20°C	+200°C	+300°C	+400°C	+500°C
Dureza (HRC)	~45				
Límite elástico (MPa)	1300	1150	1120	1060	830
Carga de Rotura (MPa)	1450	1380			
Elongación (%)	13	10			
Resiliencia, Charpy V (j)	30	60	80	80	

Los aceros para trabajo en caliente llevan un tratamiento térmico (TT) después de su maquinado, pero al realizar este proceso se llegan a presentar defectos en la microestructura [13], debido a los siguientes factores.

- Austenización de la ferrita debido a la temperatura de transformación utilizada.
- Transformación martensítica durante el temple.
- La descomposición de la martensita y la reacción de los precipitados toma lugar cuando el acero este revenido.
- La temperatura no uniforme conduce a esfuerzos térmicos y de plasticidad.

Para ello, el acero Toolox 44 no requiere de tratamiento térmico después del maquinado para evitar la presencia de defectos microestructurales.

Tabla 2.4. Comparación del metal base para distintas composiciones químicas de un acero H13 y un acero toolox 44 y metal de aporte en tipo varilla o en polvo [7] [11].

No.	Composición del metal Base	Composición del aporte	Tipo aporte
1	AISI H13 – 0.35%C, 0.3%Mn, 5.1%Cr, 1.5%Mo, 1%V	0.15%C, 1.5%Si, 2%Mn, 20%Cr, 7%Ni	Varilla
2	AISI H13 – 0.41%C, 0.41%Mn, 5.2%Cr, 1.23%Mo, 1.1%V, 1.12%Si, 1.3%Ni	18.2%Cr, 7.6%Ni, 0.7%Al, 0.6%Si, 0.3%S, 1.2%Mn, 0.2%Mo	Polvo
3	Toolox 44 – 0.31%C, 0.81%Mn, 1.31%Cr, 0.75%Mo, 0.13%V, 0.58%Si, 0.57%Ni	0.09%C, 4.27%Mn, 0.70%Si, 0.014%P, 0.010%S, 9.84%Ni, 19.75%Cr	Varilla (AWS 307)
4	Toolox 44 – 0.31%C, 0.81%Mn, 1.31%Cr, 0.75%Mo, 0.13%V, 0.58%Si, 0.57%Ni	0.06%C, 1.32%Mn, 0.65%Si, 0.015%P, 0.010%S, 12.90%Ni, 24.20%Cr	Varilla (AWS 309)

2.4 Nanotubos de Carbono (NTC)

La nanociencia estudia el comportamiento de la materia a niveles nanométricos considerando que sus propiedades físicas y mecánicas como la conductividad eléctrica, el calor, la resistencia, la elasticidad, la reactividad por mencionar algunas, difieren de los elementos a niveles de mayor escala debido a que cambian por causa de los efectos cuánticos.

Dentro de la nanociencia existen materiales que fueron descubiertos hace relativamente poco tiempo. Sumio Iijima [14] descubrió en 1991 los nanotubos de carbono en forma de moléculas tubulares, obtenidos de los restos de un hollín formado a partir de la descarga del arco eléctrico empleando grafito.

Los nanotubos de carbono son otra forma alotrópica del carbono, son un sistema unidimensional (1D) con una estructura cilíndrica, que se puede ver como una o varias láminas de grafeno enrolladas (Figura 2.6). Son moléculas muy flexibles que cambian sus propiedades cuando su estructura cilíndrica se deforma, en función de la orientación del vector quiral.

La combinación con otros materiales ayuda a reforzarlos mejorando las propiedades tanto mecánicas como eléctricas, ya que con ellas se determinan sus diferentes aplicaciones con materiales metálicos o semiconductores.

Una de las mejores características que presentan los nanotubos de carbono es que resisten fuerzas de gran magnitud que, aunque se deforman considerablemente pueden volver a su forma original tras retirar el esfuerzo, esto sirve para implementar mejoras en la industria.

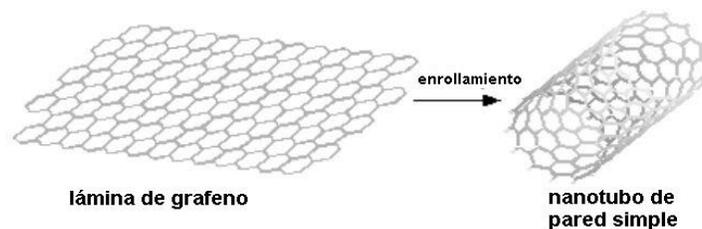


Figura 2.6. Nanotubos de carbono hecho a partir de una lámina de grafeno.

Los nanotubos de carbono generalmente están clasificados de acuerdo a las láminas de grafeno enrolladas para formar moléculas tubulares con la cual forman capas, además, dependen de sus medidas, diámetros, densidades y propiedades mecánicas. Estos son clasificados como:

- De pared simple (SWCNT's por sus siglas en inglés)
- De pared doble (DWCNT's por sus siglas en inglés)
- De pared múltiple (MWCNT's por sus siglas en inglés)

Estudios teóricos han pronosticado para nanotubos con pared simple las siguientes propiedades:

- Módulos de Young superiores a los 1000 GPa (aprox. 5 veces mayor a la de un acero tradicional).
- Una resistencia a la tensión superior a los 75 GPa (aprox. 190 veces mayor a la de un acero tradicional).
- Densidades de apenas 1.3 g/cm³ (aprox. un sexto de la densidad de un acero tradicional).

Las propiedades magnéticas y electromagnéticas de los nanotubos de carbono son similares a las del grafito y han sido estudiadas principalmente mediante Resonancia de Espín Electrónico (ESR).

2.4.1 Métodos de obtención

La obtención de los nanotubos de carbono para su uso industrial ha ido en crecimiento debido a las investigaciones tecnológicas y científicas de estos materiales [15] en la actualidad su producción en masa ha hecho que su costo disminuya debido a la alta demanda del mercado.

1) Método de arco por descarga eléctrica

Este método fue reportado en 1991 por lijima [14], donde mencionó un nuevo método, utilizando dos estructuras de carbono basado en generar un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito separados por aproximadamente 1 mm,

bajo una atmósfera inerte, por lo regular de argón o de helio, a una presión de 500 torrs.

Durante este proceso, el ánodo se consume y el material es depositado en el cátodo en la producción de nanotubos de pared múltiple. Una vez culminado el proceso se saca el cátodo y de ahí se extrae el material.

Hernández et al. en 2004 [16] realizaron una parte experimental mediante el uso de un equipo para obtener nanotubos de carbono como se muestra en la Figura 2.7, en la cual se utilizaron distintos catalizadores metálicos para después ser observados bajo el microscopio, donde concluyeron que el catalizador con hierro fue el óptimo para obtener nanotubos de Carbono de pared simple.

Las ventajas que se tienen con este método es la posibilidad de realizar la síntesis de nanotubos de paredes sencillas en cantidades de gramos en pocas horas.

Investigaciones han demostrado que la producción de nanotubos es de alta calidad, no contienen impurezas de catalizadores y se pueden obtener nanotubos de una capa y multicapas con longitudes de alrededor de 50 micras.

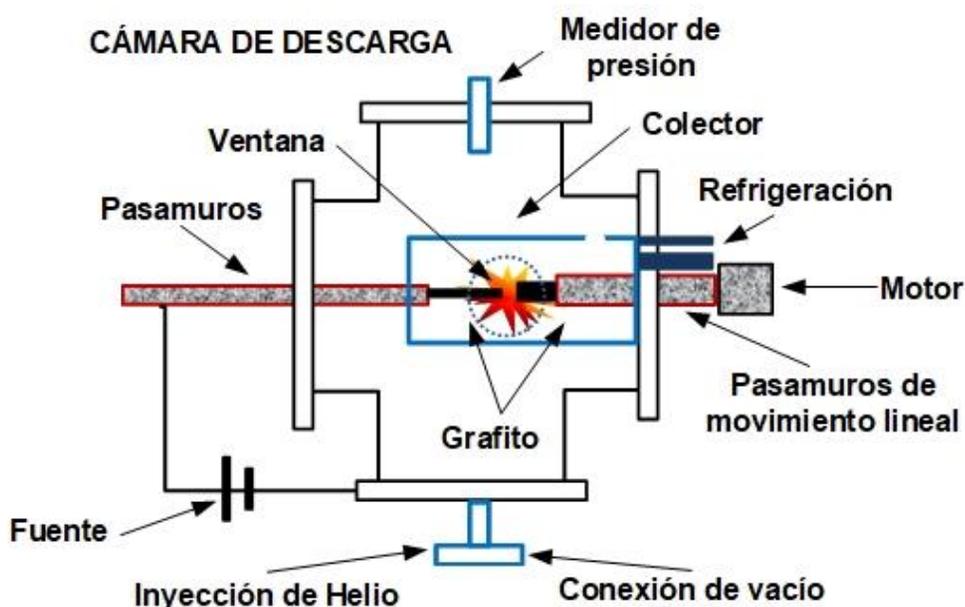


Figura 2.7. Obtención de NTC mediante arco de descarga, descrito por Iijima en 1991 [16].

2) Método por Ablación láser

El uso del láser de alta potencia y de hornos, es uno de los métodos empleados para la producción de nanotubos de carbono de pared sencilla y pared múltiple.

Se basa en hacer incidir un haz sobre un blanco de grafito el cual puede ser mezclado con metales como se muestra en la Figura 2.8, comúnmente de níquel o cobalto, los cuales se colocan dentro de un tubo de cuarzo, el cual se encuentra dentro de un horno a una temperatura de 1200 °C, en uno de los extremos del tubo de cuarzo se pone el láser y del otro lado un enfriador donde se colecta el material.

Para la producción de nanotubos de pared múltiple, únicamente es necesario utilizar un blanco de grafito. Sin embargo, la producción de nanotubos de pared sencilla se logra al agregar un catalizador en el blanco de grafito.

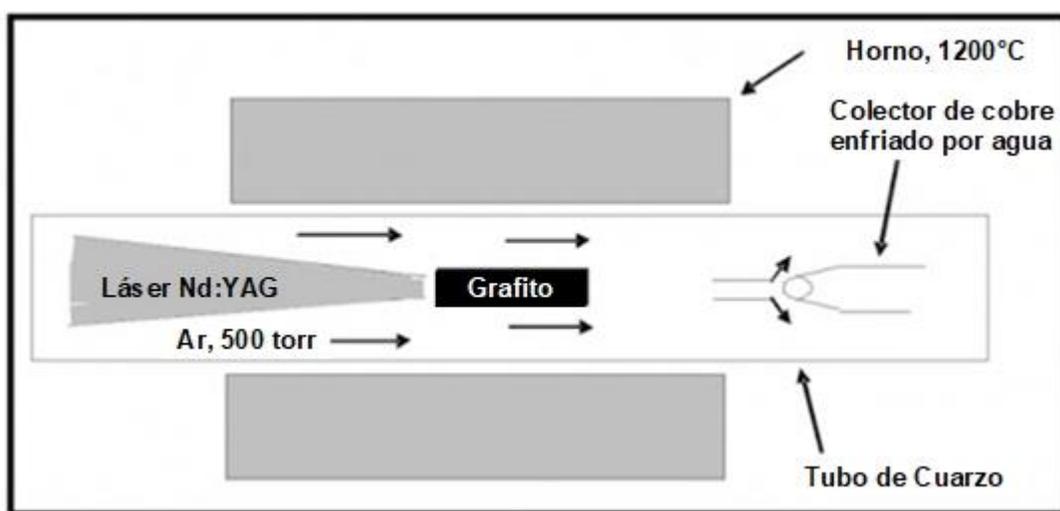


Figura 2.8. Obtención de nanotubos de carbono mediante ablación láser [17].

3) Método de deposición química en vapor (CVD)

Actualmente este procedimiento es el más utilizado para la producción de nanotubos de carbono, generalmente de pared múltiple, y fue descrita por primera vez en 1959, pero fue hasta 1993 cuando se obtuvieron nanotubos con este método. Para el uso de este procedimiento se necesita una fuente de

carbono, generalmente son alcoholes alifáticos, tolueno, ciclohexanol, entre otros, y un catalizador con capa de metal para su combinación, donde los catalizadores normalmente utilizados son níquel, cobalto, oro y ferroceno.

Con estos catalizadores se logra una solución convertida a una fase de vapor antes de ser arrastrado por el gas inerte hasta el tubo de cuarzo donde los diámetros de los nanotubos que se forman, generalmente pueden ser controlados según el tamaño de la partícula del catalizador. La temperatura utilizada en este proceso varía de 700°C a 1000°C, necesitando un medio inerte para el crecimiento de los nanotubos, generalmente se utiliza gas argón. Los nanotubos de carbono obtenidos bajo este procedimiento tienen escasa cristalinidad.

Estudios hechos por *Jiménez et al. en 2016* [17] donde estudiaron el desarrollo de los nanotubos de carbono de pared múltiple mediante un equipo de CVD como se muestra en la Figura 2.9, describe el crecimiento de los nanotubos donde *“el vapor de los hidrocarburos entra en contacto con la partícula caliente del metal, primero se descompone en hidrógeno y carbono, el hidrógeno se evapora y el carbono se impregna al metal”* representado en la Figura 2.10.

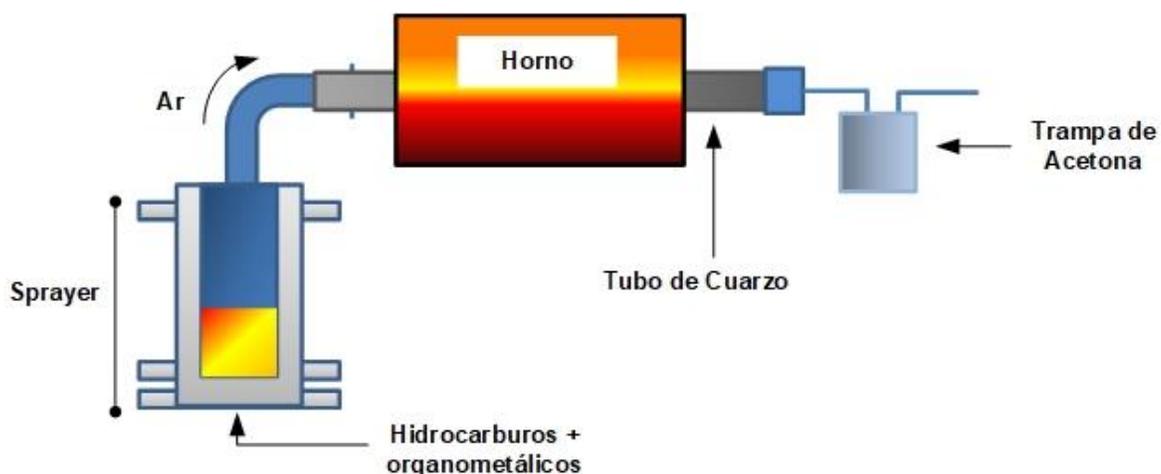


Figura 2.9. Funcionamiento del Reactor típico utilizado por CVD [17].

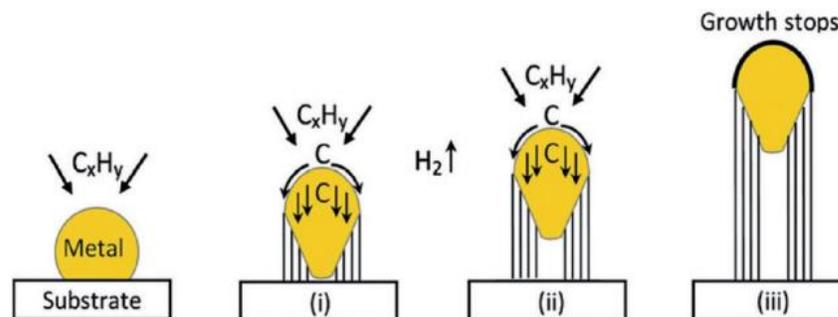


Figura 2.10. Modelo de crecimiento de los Nanotubos de Carbono [17].

2.5 Molienda mecánica y dopaje de los NTC

Distintos metales de aporte se han utilizado para realizar reparaciones en los moldes de inyección de plástico, pero, en años recientes se han hecho investigaciones sobre su comportamiento microestructural y la mejora de sus propiedades tanto químicas, físicas, eléctricas y mecánicas en compuestos de matriz metálica que contienen materiales base carbono, entre las cuales se encuentra el grafeno y los nanotubos de carbono, siendo el carbono el elemento principal.

Estos agentes carbonáceos son frecuentemente usados como refuerzo en aleaciones de aluminio, aleaciones de cobre y aleaciones de cromo, demostrando que las propiedades tribológicas de estos materiales aumentan considerablemente frente a la aleación sin partículas reforzantes.

Considerando lo anterior, una de las características para mejorar sus propiedades, son la de realizar compuestos donde sus partículas se encuentren en escala nanométrica; *Massey et al.* [18] denota que, la molienda mecánica suele usarse directamente para la aleación del polvo metalúrgico con los NTC, donde el tamaño de la partícula cada vez es menor cuando el tiempo empleado va en aumento.

Pero, las principales dificultades para llevar a cabo el dopaje de los NTC (1) es la tendencia a la aglomeración, provocadas por las fuerzas de Van Der Waals

y, (2) su insolubilidad en la mayoría de los solventes, debido a la diferencia de densidades [18]. Actualmente su producción en masa se ha vuelto más común debido a la alta demanda del mercado con el propósito de estudiar su comportamiento cuando se combina con los distintos materiales y para la aplicación en los distintos sectores manufactureros como la industria automotriz, aeroespacial y naval [19].

Existen tres métodos para obtener la sinterización de los MMNC's: (1) Procesamiento en estado sólido, que se da a partir del polvo metalúrgico, (2) Procesamiento en estado líquido, que se da mediante el proceso de fusión y (3) Por deposición de vapor [19].

El proceso en estado líquido no es el más adecuado debido a su diferencia entre densidades, en donde el grafeno y NTC tienen una densidad de 0.77 mg/m^2 y entre 1.33 gr/cm^3 y 1.40 gr/cm^3 respectivamente, llegando a flotar sobre el metal líquido presentando una solución no homogénea.

Algunos autores afirman que el proceso más adecuado para obtener una sinterización homogénea es a través del estado sólido, donde se reduce la partícula metálica con la intención de minimizar las porosidades que estos presentan, llevados a cabo mediante distintos procesos mecánicos.

Obtener el dopaje de los NTC con el polvo metalúrgico, se lleva a cabo mediante molienda mecánica ya sea utilizando un medio ambiente seco, húmedo o criogénico.

De acuerdo a estudios realizados por *Cinca et al. en 2011* [20], mediante el análisis microestructural, se ha demostrado que en polvo de hierro nanoestructurado el realizar una molienda en medio seco permite una mayor reducción del tamaño de partícula de alrededor del 62% (Tamaño inicial de 24.63 nm), observando granos entre $11.8 \pm 3.9 \text{ nm}$, mientras que por medio húmedo se redujo un 55% (29.22 nm) observando partículas de entre $16.5 \pm 5.9 \text{ nm}$,

empleando 12 h para su procesamiento, y para un medio criogénico se encontraron partículas entre los 14.1 ± 3.3 nm empleando 6 h de procesamiento.

Para estas tres condiciones el medio criogénico tiene una mejor homogenización además de proteger a las partículas de agentes oxidantes, todo esto empleando la mitad del tiempo utilizado por los otros dos medios, sin embargo, para un medio seco presentan características similares a la criogénicas pero el tiempo empleado para su procesamiento es del doble, esto dependiendo de la cantidad a pulverizar.

Los resultados fueron obtenidos mediante la observación por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) en la Figura 2.11a se puede observar una aglomeración del polvo de hierro.

Una vez llevada a cabo la pulverización del hierro utilizando un medio seco donde en la Figura 2.11b se observa la reducción del tamaño y la dispersión de las partículas, mientras que por un medio criogénico se observa una mayor homogenización y una mayor reducción de las partículas, observada en la Figura 2.11d.

Para el proceso por medio húmedo se observan partículas en forma de hojuelas; debido a la ductilidad del material estas se fueron deformando obteniendo inclusive tamaños de partícula mayores que los iniciales, como se muestra en la Figura 2.11c. *Cinca et.al* en 2011 [20] mencionan que la pulverización del hierro nanoestructurado ha sido de gran importancia para la obtención de la molienda mecánica, misma que es utilizada en el caso de estudio de este proyecto.

Por otra parte, el dopar la molienda mecánica con partículas reforzantes ha traído consigo la mejora de sus propiedades físicas, mecánicas, químicas y eléctricas de los diferentes materiales, y para llevar a cabo este proceso se necesita realizar un aleado mecánico, término utilizado para formar aleaciones

mediante una fuerza externa donde se combinan dos o más metales sólidos a niveles atómicos [21].

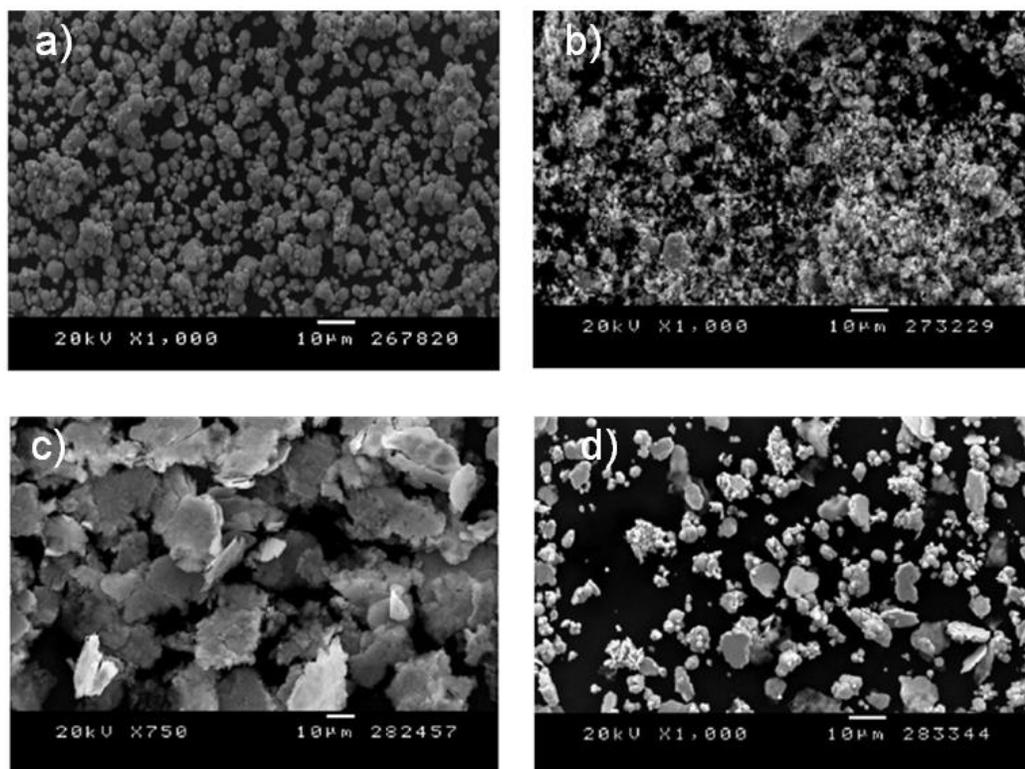


Figura 2.11. Imágenes tomadas por microscopio electrónico de barrido, a) Polvo de Hierro; b) molienda en medio seco durante 12 h; c) molienda en medio húmedo; d) molienda en medio criogénico [20].

Estudios realizados a materiales metálicos con partículas de nanotubos de carbono han demostrado que las propiedades físicas y mecánicas son mejoradas notablemente, haciendo que los materiales sean más ligeros, aumenten su resistencia a la corrosión, obtengan una menor expansión térmica del material, incrementen su límite elástico, mejore su conductividad eléctrica y sus propiedades tribológicas, en base a las condiciones originales del recubrimiento sin presencia de nanotubos.

Los materiales reforzados con partículas de NTC mejoran la lubricación considerándose como un lubricante en estado sólido descrito por *Moghadam et al. en 2015* [19], donde asevera que “el reforzamiento previene el contacto directo

entre dos superficies por la formación de una capa lubricante entre las superficies de contacto”, y por lo tanto su coeficiente de fricción aumenta.

El obtener una buena homogenización y dispersión de los NTC y/o grafeno dentro de la matriz metálica, descritos en la literatura, son características importantes para lograr que las mejoras de las propiedades se lleven a cabo con éxito, además de estudiar y proponer los parámetros adecuados a utilizar para realizar la aleación mecánica [19].

2.6 Técnica sol-gel

Este método es ampliamente utilizado en el desarrollo de materiales que requieren de un preciso control micro-estructural y posee un gran número de ventajas sobre los procedimientos tradicionales de síntesis con base en polvos, por ejemplo, un alto grado de homogeneidad en un sistema de componentes múltiples, así como una considerable disminución en el gasto de energía.

El término "proceso sol-gel" se usa con el fin de describir la síntesis de una red polimérica inorgánica de óxidos metálicos a través de las reacciones químicas de hidrólisis (o hidroxilación) y condensación de precursores moleculares sintéticos; estas reacciones ocurren en solución y a baja temperatura.

En principio, una solución o “sol” es formada por la mezcla mecánica del precursor, por ejemplo, Tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), con agua, disolvente y un catalizador, ácido o alcalino, a temperatura ambiente. Durante este paso los grupos alcóxidos son hidrolizados con la participación del catalizador ácido o alcalino; aunque se prefiere el uso del catalizador ácido en esta etapa. Posteriormente, se forman redes de Si-O-Si mediante reacciones subsecuentes de condensación de los grupos hidroxilo formados en la etapa anterior. Por último, se determina un tiempo de envejecimiento en el que el gel resultante consolida su estructura y se procede a un tratamiento térmico en el

cual se remueve el disolvente y agua residual. Los geles sintetizados de esta manera se les denominan xerogeles.

Las aplicaciones de los procesos sol-gel provienen de las ventajas que ofrecen en la síntesis de materiales y en el control de las propiedades reológicas de geles tixotrópicos y metaestables, por las cuales en el estado de gel un material puede adquirir y mantener geometrías específicas. Dentro de estas aplicaciones se encuentran fibras, películas, recubrimientos, catalizadores y soportes, membranas, vidrios, etc.

En el proceso sol-gel se suceden las siguientes etapas: hidrólisis, condensación, gelificación, curado y secado. Resulta de vital importancia el conocimiento de los mecanismos que gobiernan dichas etapas, así como la influencia de las variables experimentales sobre cada una de ellas, para de esta forma ser capaces de controlar las características del material final.

La determinación de las condiciones adecuadas para la síntesis de xerogeles, en el proceso sol-gel, hacen posible controlar las propiedades físicas y químicas de los materiales resultantes [22].

Entre las ventajas que presenta este proceso se destacan:

- Alto grado de homogeneidad y pureza de los recubrimientos obtenidos.
- Controlando la temperatura, la dilución del medio, y modificando químicamente los precursores, se puede controlar la velocidad de hidrólisis y condensación, así como el tamaño de las partículas, la porosidad y las características químicas del producto.
- La resistencia mecánica se modifica controlando las condiciones de curado y secado.
- Se pueden obtener redes poliméricas híbridas orgánicas-inorgánicas, usando precursores organometálicos con ligandos orgánicos polimerizables.
- Usando precursores funcionalizados se puede conseguir uniones covalentes de especies orgánicas a la estructura silícea.

2.7 Proceso de soldadura GTAW

2.7.1 Principios de funcionalidad y componentes

En la Figura 2.12 se muestra el proceso de soldadura GTAW, en este se utiliza un electrodo de Tungsteno no consumible formando un arco eléctrico entre la punta y el metal base, empleándose un gas protector aplicado mediante la antorcha, de ahí recibe el nombre de Tungsteno con Gas Inerte (TIG por sus siglas en inglés). En este proceso el uso de metal de aporte es considerado como opcional. A pesar de las distintas configuraciones que presenta el GTAW existen 4 componentes en común: (1) Antorcha, (2) Electrodo, (3) Fuente de potencia y (4) Gas de protección.

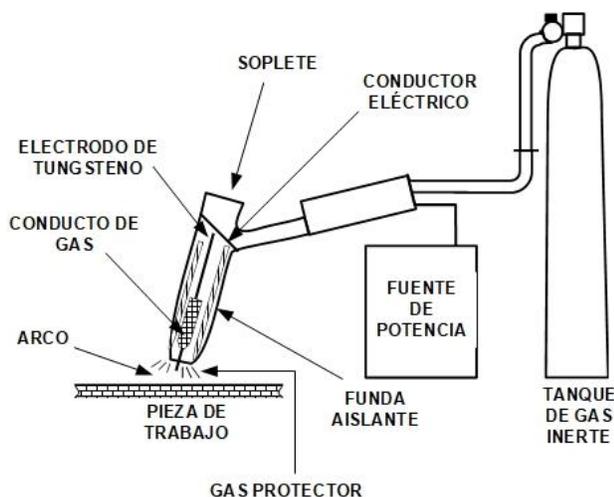


Figura 2.12. Componentes utilizados en el proceso GTAW [23].

2.7.2 Antorcha

Generalmente la antorcha es de uso manual y tiene un ángulo de cabeza, dicho ángulo se encuentra entre el mango y el electrodo, de 120° , además existen en el mercado opciones de antorcha de cabeza ajustable o con cabeza en línea recta. Estas antorchas al encontrarse para uso manual, cuentan con interruptores y válvulas auxiliares integrados que regulan la corriente y el flujo de gas. Por otra parte, para los procesos mecanizados o automatizados, la antorcha se monta

sobre la unión a soldar, y se pueden modificar sus parámetros de acuerdo a la programación establecida al iniciar el arco de soldadura.

Existe una variedad de configuraciones para los sopletes, para el tipo de operación, geometría, uso o el tipo de corriente utilizada para el proceso de soldadura, en la Tabla 2.5 se muestra de manera general algunas características que conforman el soplete para soldar, sin embargo, para información específica se puede consultar el manual de soldadura descrito por la Sociedad Americana de Soldadura (AWS por sus siglas en inglés) [23].

Tabla 2.5. Características generales de los sopletes para soldar utilizados en el proceso GTAW [23].

Sopletes para soldar			
Características		Uso	Limitaciones
Enfriamiento	Gas	Se utilizan flujos de aire relativamente fríos.	Se tiene una limitación para una corriente de hasta 200A.
	Agua	Eliminan el calor mediante el flujo continuo de agua	Se maneja con corrientes de soldadura de entre 200 a 500A.
Mandriles	Aleación de Cobre	Los electros presentan diferentes diámetros y estos son sujetados mediante los mandriles	Debe haber un buen contacto entre el mandril y el electrodo para evitar un sobrecalentamiento
Boquillas	Materiales	Cerámicos	Son frágiles y debe cambiarse frecuentemente
		Cerámicos con funda metálica	Se utilizan comúnmente en proceso mecanizados o automatizados.
		Cuarzo fusionado	Son transparentes, pero con el tiempo pueden opacarse y son quebradizas
	Forma y Tamaño	La selección del tamaño va en función del tamaño del electrodo.	Se debe tener en consideración el flujo del gas de protección para cubrir el charco de soldadura, además debe ser amplia para cubrir la superficie a soldar.
	Lentes de gas	Es un aditamento opcional, se utiliza para trabajar a distancias mayores a 25mm entre la pieza de trabajo y el soplete.	

2.7.3 Electroodos

Los electrodos de Tungsteno no consumibles han sido aleados ligeramente de otros elementos activos para aumentar su **emisividad**, con el objetivo de mejorar el encendido y la estabilidad del arco y la durabilidad del electrodo. Estas clasificaciones son mostradas en la Tabla 2.6 y son asignadas según la AWS, en donde los colores pueden presentarse mediante puntos, banderillas o alguna identificación visible para su distinción, todo esto depende del proveedor o fabricante de estos electrodos.

Tabla 2.6. Clasificación según la AWS de los diferentes electrodos usados para el proceso GTAW [23].

Código de color y elementos de aleación para los electrodos		
Clasificación AWS	Color	Elemento aleante
EWP	Verde	Puro
EWCe-2	Anaranjado	Cerio al 2% en peso
EWLa-1	Negro	Lantano al 1% en peso
EWTh-1	Amarillo	Torio al 1% en peso
EWrh-2	Rojo	Torio al 2% en peso
EWZr-1	Marrón	Zirconio al 1% en peso

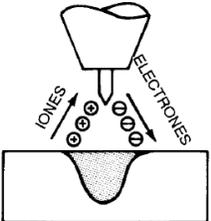
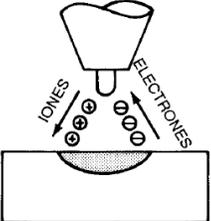
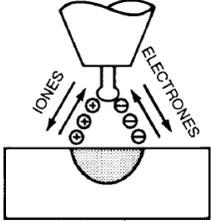
Estos llegan a presentar desventajas o limitaciones, siendo una de ellas la contaminación, la cual se presenta durante el proceso de soldadura debido a que la punta del electrodo entra en contacto con el charco de soldadura alcanzando el punto de fusión del electrodo de Tungsteno (~ 3420°C) y este se deposita al charco, y como consecuencia nuevamente se tiene que afilar la punta.

Afilar la punta se hace mediante 2 técnicas, afilado químico, usando nitrato de sodio para realizar una reacción de erosión al tungsteno, y otra mediante esmerilado.

2.7.4 Fuentes de potencia

Las fuentes recomendadas para este proceso de soldadura son las de corriente directa, sin embargo, las características generales para este proceso se muestran en la Tabla 2.7.

Tabla 2.7. Características generales de los tipos de corrientes para el proceso GTAW [23].

Tipo de Corriente	Corriente Continua en electrodo negativo	Corriente continua en electrodo positivo	Corriente alterna
Tipo de polaridad	Negativa	Positiva	
Flujo de electrones y iones.			
Características de penetración.			
Acción limpiadora de óxidos.	No	Si	Si, una vez cada medio ciclo
Balance calorífico en el arco	70% Extremo del trabajo 30% Extremo del electrodo	30% Extremo del trabajo 70% Extremo del electrodo	50% Extremo del trabajo 50% Extremo del electrodo
Penetración	Profunda, angosta	Superficial y ancha	Mediana
Capacidad del electrodo	Excelente	Deficiente	Buena

2.7.5 Gases de protección

Estos gases tienen como objetivo el proteger el arco y el charco de la soldadura de agentes externos para evitar la contaminación de la soldadura. Entre los gases inertes comúnmente utilizados se encuentra el Helio (He) y Argón (Ar). El gas Argón es ampliamente utilizado para el Proceso TIG, debido a las siguientes ventajas que presenta frente al Helio.

1. Acción del arco silenciosa y uniforme.
2. Menor penetración.
3. Menor costo y mayor disponibilidad.

4. Buena protección con menor tasas de flujo.
5. Mayor resistencia a ráfagas transversales
6. Más fácil iniciación del arco.

El TIG debido a sus componentes y características tiene ventajas que ayudan a la reparación de moldes y troqueles, sin embargo, existen algunas limitaciones que se mencionan a continuación.

2.7.6 Ventajas y limitaciones del proceso

1. Proceso de Buena calidad, generalmente libre de defectos.
2. Libre de salpicaduras.
3. Se puede utilizar metal de aporte o no.
4. Excelente penetración de la pasada de raíz.
5. Producir soldaduras autógenas económicas a altas velocidades.
6. Fuentes de potencia de bajo costo.
7. Control sobre las variables de soldadura.
8. Se puede realizar soldaduras con casi todos los metales e incluso con metales disimiles.
9. Las tasas de deposición pueden ser bajas con electrodos consumibles.
10. Se requiere de personal calificado para realizar soldadura manual.
11. Difícil de soldar en lugares con Corrientes de aire fuertes.

2.8 Metalurgia de la solidificación

La solidificación es un proceso mediante el cual un material metálico en estado líquido pasa al estado sólido mediante enfriamiento en un molde, que una vez solidificado, este material tiene la forma del molde. El proceso de solidificación se sigue mediante la curva de enfriamiento, que representa la variación del tiempo frente a la temperatura. Un material en estado sólido, al enfriarse, va desprendiendo energía hasta que llega a la temperatura alrededor del punto de fusión y comienza a solidificar, ordenándose su microestructura.

En el caso de un material puro el cual solidifica dentro de las paredes del molde, crecen granos columnares (Figura 2.13a) y posee en esencia una interfase planar que crece en la dirección opuesta al flujo de calor (Figura 2.13b).

Para el caso de la zona equiaxial, los cristales son dendríticos y el crecimiento es radial en la misma dirección como el flujo de calor. Cuando se tienen elementos aleantes o impurezas presentes, la morfología de los cristales columnares (Figura 2.13c) es generalmente dendrítica. La morfología equiaxial en aleaciones (Figura 2.13d) es casi indistinguible con respecto a los metales puros, a pesar de que puede existir una diferencia considerable en el tamaño de las dendritas. Esto se debe a que el crecimiento en el metal puro es controlado por el flujo de calor mientras que en aleaciones se controla principalmente por la difusión del soluto.

En el crecimiento columnar, la parte más caliente del sistema es la masa fundida, mientras que en la solidificación equiaxial los cristales son la parte más caliente. Se deduce entonces, que la masa fundida siempre debe enfriarse por debajo del punto de fusión (es decir, subenfriada) antes de que puedan crecer cristales equiaxiales.

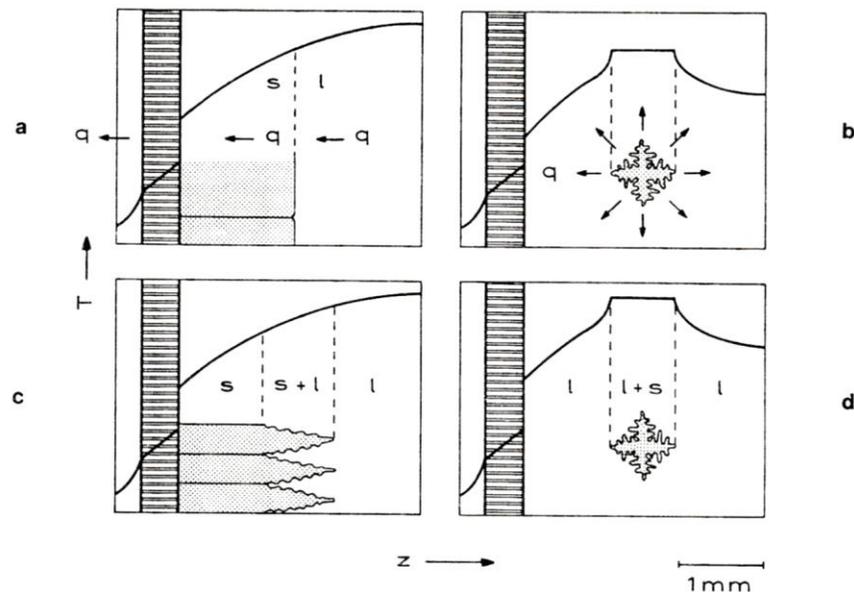


Figura 2.13. Solidificación columnar y equiaxial de un metal puro (a, b) y una aleación (c, d) [24].

Cuando el gradiente de temperatura debido al flujo de calor es mayor que el gradiente de temperatura del líquido en la interfase sólido / líquido, este último es estable (Figura 2.14a). Por otro lado, se puede ver que una fuerza motriz para el cambio de interfase se presentará siempre que la pendiente de la curva del punto de fusión local (temperatura del líquido) en la interfase sea mayor que la pendiente de la distribución de temperatura real.

Esto se comprende ya que el subenfriamiento encontrado por la punta de la perturbación que avanza hacia la masa fundida aumenta y, por lo tanto, una interfaz plana es inestable (Figura 2.14b). Obsérvese que el perfil de temperatura (Figura 2.14b) es sólo hipotético; una vez que se ha desarrollado la microestructura dendrítica, se elimina en gran parte la región de subenfriamiento constitucional. Solo queda un subenfriamiento mucho menor en las puntas de las dendritas (Figura 2.14b).

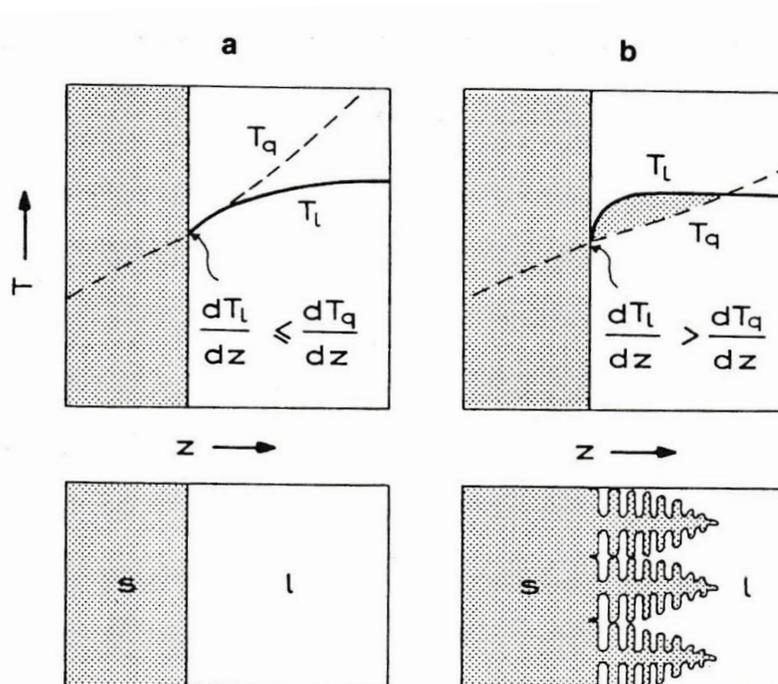


Figura 2.14. Evolución de la temperatura en el frente de solidificación [24].

En la Figura 2.15 se ilustran los campos de calor y difusión masiva existentes a lo largo del eje de las dendritas que corresponden a los distintos casos. Para

el caso de una sustancia pura (Figura 2.15a y 2.18b) no existe rechazo del soluto y las dendritas sólo se pueden formar en una masa fundida subenfriada. En la Figura 2.15b, el rechazo de calor que ocurre durante el crecimiento establece una interfaz de gradiente de temperatura negativa hacia adelante que conduce al establecimiento de las condiciones necesarias para la inestabilidad térmica de las dendritas.

Para el caso de aleaciones (Figura 2.15c y 2.18d), las dendritas pueden formarse independientemente del gradiente de temperatura si la interfaz es constitucionalmente inestable. Si G es mayor que cero (Figura 2.15c), el calor latente se transporta, junto con el flujo de calor unidireccional, al sólido. Por lo tanto, para una primera aproximación, el rechazo de soluto sólo debe considerarse en el caso de dendritas solidificadas direccionalmente (soluto). Las dendritas equiaxiales en las aleaciones (Figura 2.15d) rechazan tanto el soluto como el calor.

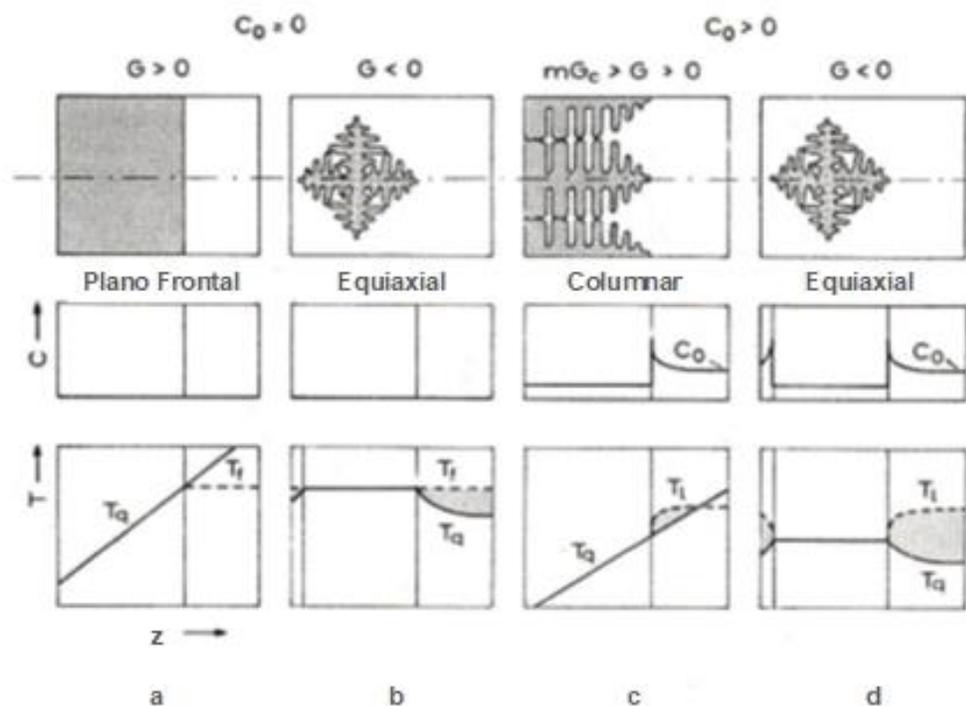


Figura 2.15. Campos de calor y difusión masiva existentes a lo largo del eje de las dendritas para metales puros (a y b) y aleaciones (c y d) [24].

La velocidad de crecimiento, así como la morfología y espaciamiento de la dendrita son ampliamente dependientes del comportamiento en el frente de solidificación (punta). El crecimiento de la punta está determinado por el calor (en metales puros) o el calor y la expulsión de solutos (en aleaciones). Los procesos de difusión son controlados por los gradientes en el líquido, los cuales son ocasionados por las diferencias de temperatura y de concentración en el frente de solidificación. La diferencia de concentración puede ser asociada con la diferencia de la temperatura de liquidus en el diagrama de fases.

El crecimiento direccional de las dendritas se determina durante el proceso de solidificación (Figura 2.16); bajas velocidades de enfriamiento o tiempos de solidificación local largos dan como resultado estructuras dendríticas gruesas con grandes espaciamientos entre los brazos dendríticos. A velocidades elevadas de enfriamiento o tiempos de solidificación local cortos la estructura se hace más fina con un espaciamiento menor entre los brazos dendríticos. Para velocidades de enfriamiento aún más elevadas se desarrollan estructuras amorfas.

De acuerdo con el modelo dendrítico, el radio de la punta disminuye desde valores muy altos de subenfriamiento constitucional, V_c , a pequeños valores y altas velocidades de crecimiento. Sobre el rango de crecimiento del espaciamiento dendrítico, el espaciamiento dendrítico primario disminuye con respecto a la raíz cuadrada de R .

Las estructuras de la interfase correspondientes muestran que la formación planar crece a menor velocidad que el celular y que el dendrítico y que llega a ser más fina hasta dar lugar a estructuras celulares nuevamente cuando se acercan al límite de estabilidad absoluta. En $V > V_a$, las estructuras de solidificación celular desaparecen y nuevamente dan una interfaz plana.

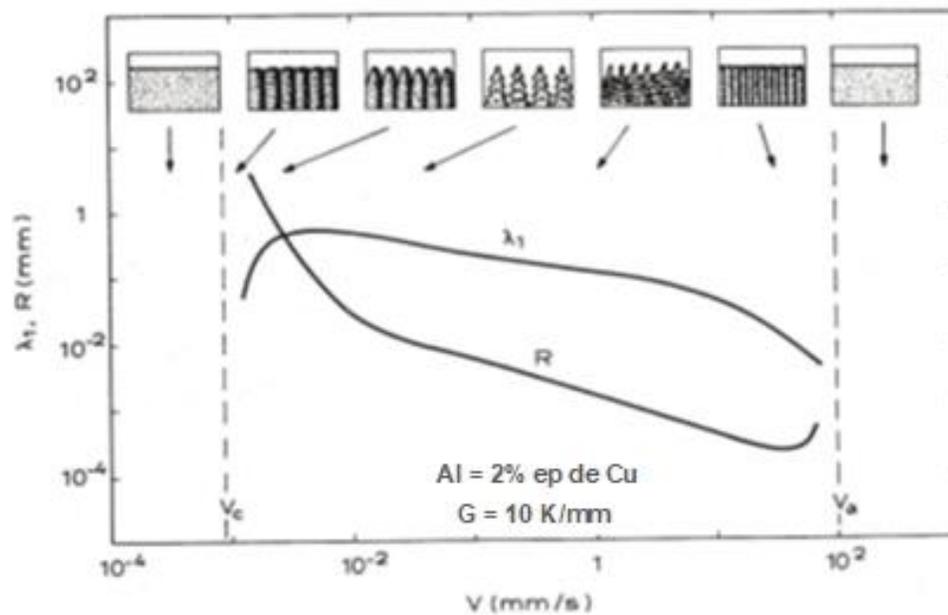


Figura 2.16. Evolución de los espaciamientos dendríticos primarios, λ_1 (mm), con la velocidad de enfriamiento (mm/s) [24].

CAPÍTULO 3 DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE BIBLIOGRAFÍA

Este capítulo se desarrolla mediante el análisis de los principios, funcionamientos y términos revisados en el capítulo anterior, donde se relacionan con el tema de investigación propuesto para desarrollar este proyecto. Las investigaciones en general tienen como objetivo el mejorar las propiedades físicas y mecánicas como la resistencia, la dureza y las propiedades tribológicas. A continuación, se presentan la discusión y análisis de los temas mencionados en el capítulo 2.

3.1 Mecanismos de desgaste en moldes de inyección

Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, los moldes de inyección de plástico presentan distintos mecanismos de desgaste siendo la abrasión, la erosión y la corrosión las causas de desgaste más recurrentes durante su operación en producción.

La abrasión, la corrosión y la erosión son mecanismos ocasionados por las propiedades físicas y químicas de los plásticos, los cuales son más evidentes en los polímeros reforzados que son inyectados en la cavidad del molde y por el desprendimiento de gases causados por la reacción exotérmica del polímero [25], donde estos factores se traducen en altos costos de operación, tiempos muertos, retrasos en entregas y pérdidas económicas de la empresa. El estudiar los mecanismos de desgaste además de las técnicas empleadas para su recuperación o reparación ha sido tema de interés para la comunidad científica, tecnológica e industrial.

El desarrollo e innovación de materiales poliméricos se ha enfocado en mejorar las propiedades físicas y mecánicas del producto final, además de los materiales empleados para la fabricación de los moldes de inyección de plástico. A través de la Ingeniería asistida por computadora (CAE por sus siglas en inglés) y mediante el uso de equipos sofisticados para ejecutar ensayos destructivos como no destructivos se ha estudiado la interacción que conllevan estos procesos.

Zabala et al. en 2019 [25] emplearon el uso de equipos especializados para la medición y observación del comportamiento en aceros usados para la inyección, donde simularon las condiciones del proceso de inyección de plástico utilizando materiales poliméricos y aceros grado herramienta con el objetivo de estudiar y analizar los resultados para predecir su comportamiento ante la posible causa de falla por abrasión, corrosión y erosión.

Por otra parte, el área tecnológica se ha interesado en sintetizar, desarrollar e implementar nuevas técnicas, procedimientos, estándares y maquinaria que ayuden a mejorar los procesos empleados para la recuperación o reparación de los moldes de inyección de plástico, con el objetivo de reducir los tiempos de mantenimiento y mejorar las propiedades físicas y mecánicas. Además, los temas ambientales también han sido de gran interés para la ciencia y la tecnología con el propósito de reducir las emisiones de gases de efecto

invernadero causados por la maquinaria o la merma producida de la materia prima empleada para la fabricación de los moldes y así contribuir al medio ambiente mediante el uso de técnicas económicas, ecológicas e innovadoras.

3.2 Aleación mecánica y resultados

Existen diversas formas de obtener los materiales de aporte para ser depositados, una de ellas es por molienda mecánica, además este proceso puede ser utilizado para preparar dopajes o mezclas.

Varios autores [18] [26] [27] [28] señalan que parten por la obtención de polvo mediante molienda a través de molinos de alta energía en condiciones normales de temperatura ambiente y a presión atmosférica además de someterse en medio seco. Cabe mencionar que los tiempos de procesamiento fueron variados por cada autor debido a las cantidades en peso disponibles.

El molino de bolas y planetario fueron los equipos principalmente utilizados para estas investigaciones. Una vez obtenido los polvos se continua con la obtención de la aleación mecánica mediante molienda mecánica, pero con diferentes mecanismos y condiciones empleadas por cada autor.

En la Tabla 3.1 se muestran los datos que fueron empleados para obtener la aleación mecánica dopada con NTC utilizada por los distintos autores para realizar sus investigaciones. A continuación, se describen los procedimientos realizados.

Los estudios realizados por *Radhamani et al. en 2019* [27], *Massey et al. en 2016* [18] y *Loayza et al. en 2018* [26] llevaron a cabo la elaboración de la aleación mecánica al polvo metalúrgico AISI 304 acero inoxidable (SS) y NTC donde cada autor emplea porcentajes distintos de procesamiento para después ser analizados mediante diferentes técnicas.

Tabla 3.1. Parámetros empleados para la obtención de la aleación mecánica.

Molienda mecánica							
Autor(es)	Metal de aporte		Método de obtención	Procesamiento (min)	% de NTC (e. p.)	Resultados	Ref
<i>Radhamani</i>	AISI 304	Polvo	Molino planetario	60	0.4% - 5%	0.4% obtuvo mejor homogenización y dispersión.	[27]
<i>Massey</i>			Fundición	46	0.2% - 1%	El tamaño de grano y la difusividad térmica disminuyeron cuando se incrementa el número de NTC mientras la dureza Vickers incremento hasta un 36% con 2% de NTC mediante prensa en caliente.	[18]
			Prensa en caliente	30	0% - 2%		
<i>Loayza</i>			Molino planetario	0, 30, 60, 90	5%	Dopaje a 60 min muestra un menor número de defectos de acuerdo a estudios por espectrometría de Raman	[26]
<i>Parswajinan</i>	Hierro nanoestructurado		Molino planetario	25	0.25%, 0.50% y 0.75%	Entre mayor sea el porcentaje de NTC mayor será la aglomeración de los cúmulos entre la matriz metálica.	[28]

Radhamani et al. realizaron la aleación mecánica a un SS con una composición química $\text{FeCr}_{18}\text{Ni}_{10}$ y un tamaño de partícula promedio de $\sim 45 \mu\text{m}$ mediante el uso del molino planetario en la cual emplearon 1 hora interrumpida cada 15 minutos donde alearon los NTC entre 0.4% y 5% en peso.

Después de llevar a cabo los análisis mediante MEB, concluyeron que los parámetros de molienda utilizados para estas mezclas donde se obtuvo una mejor dispersión y homogenización de las partículas en comparación de las otras mezclas fue la muestra con 0.4 % e.p. de NTC. Sin embargo, el autor determina que entre mayor porcentaje de NTC mayor será el número de horas empleadas ayudando a la homogenización y dispersión de los NTC en la matriz metálica y por lo tanto mejorar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales [27].

Por otra parte, *Massey et al.* elaboraron la molienda mecánica a un SS mediante un molino de bolas, en la cual se emplearon 15 gramos y la combinación en distintos porcentajes de NTC como se muestra en la *Tabla 3.2*.

Previamente las mezclas elaboradas, se continuo con el procesamiento de dopaje mediante prensa en caliente y fundición. Donde la prensa en caliente se realizó mediante los siguientes parámetros, una atmosfera en Argón (Ar) bajo 1 Torr de presión, temperatura a 1150°C a un tiempo de procesamiento de 30 minutos y un enfriamiento a $20^{\circ}\text{K}/\text{min}$ a temperatura ambiente.

Los parámetros empleados para la fundición fueron realizados en vacío a una presión de 2×10^{-5} Torr usando un horno al vacío de alta temperatura con una rampa de calentamiento de $40 \text{ K}/\text{min}$ hasta llegar a 1873 K y mantenerse por 5 minutos para después ser enfriada a $20 \text{ K}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. Realizados ambos procesos las muestras fueron preparadas metalográficamente y observadas bajo MEB.

Los resultados obtenidos mediante prensa en caliente como describe Massey son: *“El tamaño de grano y la difusividad térmica disminuyeron cuando se incrementa el número de NTC mientras que la microdureza Vickers incrementó*

hasta un 36% con 2% de NTC”, donde se explica que se debió a la sujeción de límites de grano por los nanotubos de carbono y los carburos precipitados nuclean a lo largo de los límites de grano como se muestra en la Figura 3.1.

Tabla 3.2. Composición de muestras investigadas en porcentajes de peso [18].

Muestra	NTC	304LSS	Método de Síntesis
02-00-e	0.00%	100.00%	Prensa en Caliente
02-02-e	0.20%	99.80%	Prensa en Caliente
02-04-e	0.40%	99.60%	Prensa en Caliente
02-08-e	0.80%	99.20%	Prensa en Caliente
02-10-e	1.00%	99.00%	Prensa en Caliente
02-20-e	2.00%	98.00%	Prensa en Caliente
02-02-d	0.20%	99.80%	Fundición
02-04-d	0.40%	99.60%	Fundición
02-08-d	0.80%	99.20%	Fundición
02-10-d	1.00%	99.00%	Fundición

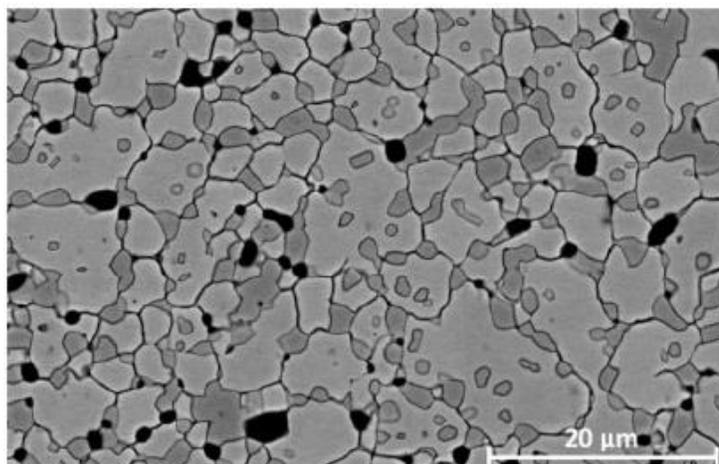


Figura 3.1. Microestructura tomada bajo por MEB a la composición de 2% de NTC [18].

Loayza et al [26] doparon al 5% ep de NTC la molienda mecánica con tiempos para la aleación mecánica de 0, 30, 60, 90 minutos en un molino planetario. Primeramente, observaron la mezcla de 0 minutos mediante MEB donde encontraron regiones con cúmulos de NTC. Para después emplear los tiempos de 30, 60 y 90 min de procesamiento, y llevar a cabo la observación mediante

MEB donde en la Figura 3.2a se encuentran los NTC aún en cúmulos dentro de la matriz del acero, en la Figura 3.2b se observa una mayor dispersión y homogenización, y en la Figura 3.2c esa dispersión se observa homogénea, sin embargo, estudios realizados mediante espectroscopia de Raman obtuvieron menores defectos y considerando como el mejor resultado el dopaje a 60 minutos.

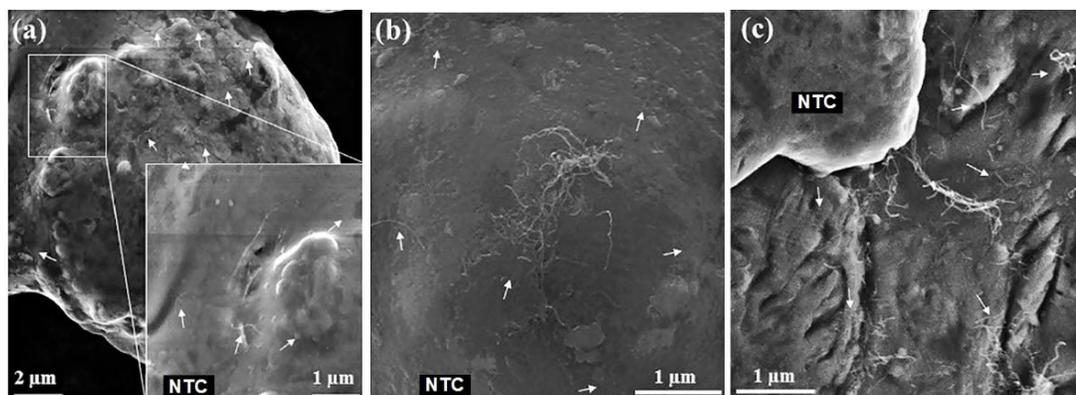


Figura 3.2. Observación mediante MEB con tiempo de procesamiento de a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min [26].

A pesar de los distintos métodos para obtener la molienda dopada con NTC, también se han hecho investigaciones en muestras con diferentes matrices metálicas. Donde Parswajinan et al. en 2018 [28] utilizando polvo de hierro dopado con 0.25%, 0.50% y 0.75% ep de NTC y a través de la compactación con prensa hidráulica obtuvieron las muestras geoméricamente predefinidas, para después aplicar calor y mantenerlas por 25 minutos a una temperatura aproximada de 1250°C. Al llegar a la zona entre solidus-liquidus los NTC comienzan a disolverse dentro de la matriz, obteniendo una dispersión de los NTC.

Sin embargo, durante el tiempo empleado para homogenizar y dispersar las muestras, se encontró la presencia de microestructuras con carburos precipitados y, conforme se aumentó el porcentaje de NTC las aglomeraciones se van presentando dentro de los límites de grano como se muestran en la Figura 3.3 a-d.

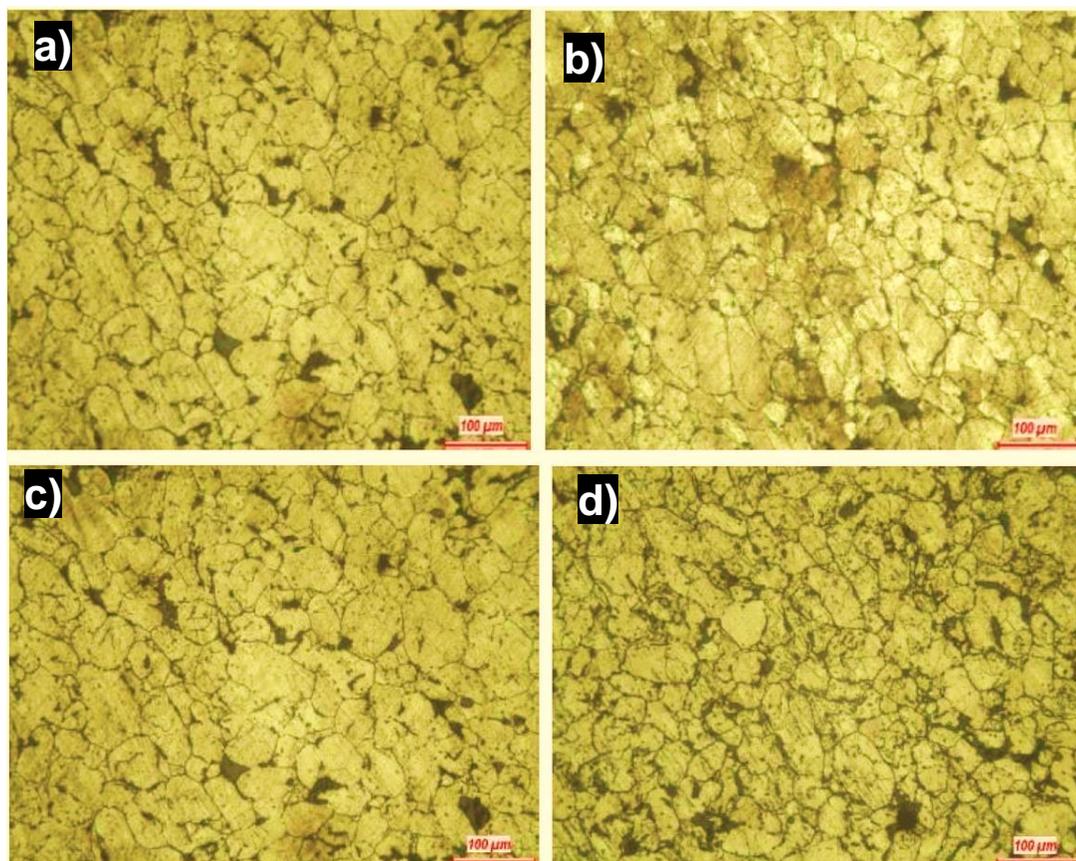


Figura 3.3. Micrografías tomadas mediante microscopía óptica, a) aleación pura de hierro, b) hierro con 0.25% ep de NTC, c) hierro con 0.50% ep de NTC, d) hierro con 0.75% ep de NTC [28].

Los autores descritos anteriormente realizaron el proceso de molienda mecánica a través de diferentes mecanismos de obtención siendo utilizada como matriz metálica para el dopaje con agentes reforzantes empleando métodos como dispersión a nano escala, proceso de extrusión tipo ECAP (Equal channel angular pressing), polvo metalúrgico, por fundición [29] entre otras, donde la principal causa para realizar el dopaje es la dispersión y homogenización de los NTC en la matriz metálica, ya que en estas condiciones [3] las propiedades físicas y mecánicas de los materiales mejoran considerablemente en comparación de los materiales sin refuerzos.

El método de mayor factibilidad para obtención de molienda es por estado sólido, esto se debe a un menor tiempo empleado y a la disponibilidad de equipos para su procesamiento [19].

El empleo de un molino de alta energía en medio ambiente criogénico ayuda a fragilizar el material disminuyendo su ductilidad, provocando la ruptura entre sus enlaces y lograr disminuir el tamaño de partícula empleando un menor tiempo de procesamiento. Sin embargo, emplear un medio seco también ayuda a la fragilización del material, pero, se emplea un mayor tiempo de procesamiento de acuerdo a la cantidad disponible a moler [20].

Por otro lado, el dopaje de la molienda mecánica con agentes reforzantes utiliza el mismo método para obtener la molienda mecánica. Así, mediante un mismo proceso se logra la dispersión y homogenización de los agentes reforzantes en la matriz metálica.

3.3 Técnicas de soldadura con metal de aporte reforzado

Determinar las cantidades y el tiempo empleado para obtener una dispersión y homogenización de los agentes reforzantes es un factor importante para estudiar el comportamiento de estos y determinar el uso de alguna técnica para ser empleada con el fin de reparar o recuperar las partes dañadas. Las técnicas utilizadas con mayor frecuencia son los procesos de soldadura convencionales debido a la coalescencia entre dos o más materiales metálicos.

Actualmente la comunidad científica y tecnológica ha tenido interés en el desarrollo de nuevas técnicas de obtención de material de aporte, con el propósito de mejorar las propiedades físicas y mecánicas del sustrato, prolongar su vida útil y evitar el desperdicio del mismo. Las investigaciones hechas a los materiales de aporte con agentes reforzantes han sido de interés, para diversos autores, para el desarrollo, mejora o empleo de procedimientos, técnicas o estándares.

En la Tabla 3.3 se muestran las investigaciones realizadas con diferentes procesos de soldadura empleando metal de aporte dopado con metales base utilizados en los procesos de inyección de plástico. A continuación, se describen cada una de las investigaciones realizadas.

Tabla 3.3. Investigaciones realizadas con diferentes métodos de soldadura y metal de aporte.

Métodos de soldadura con distintos metales de aporte				
Autor	Método de Soldadura	Experimentación	Resultados	Ref.
Kumar	Fricción Agitación	Aleación de Mg al 2% con NTC, variando velocidad transversal, rotación y presión.	Se observaron granos finos en la zona soldada.	[30]
Denkena	GMAW	Emplearon metal base en H11 y toolox 44 con un metal de aporte H11 mediante brazo robótico.	Presenta mayor homogeneidad microestructural entre Toolox 44 y metal de aporte H11.	[31]
Loayza	GTAW pulsado	Crearon metal de aporte en forma de varilla a partir de un acero AISI 304 dopada con NTC.	Los resultados obtenidos de las varillas dopadas no tuvieron defectos superficiales en el cordón de soldadura.	[26]
Qian	Laser	Magnesio puro aleado con 1.3%ep de NTC.	sobre la línea de fusión crecimiento dendrítico equiaxial donde los NTC son relacionados a los bajos gradientes térmicos (R) y a la alta velocidad de crecimiento (G).	[32]

Kumar et al. en 2019 [30], Denkena et al. en 2019 [31], Loayza et al. en 2018 [26] y Qian et al. en 2012 [32] al emplear diferentes técnicas de soldadura utilizando materiales de aporte dopados con y sin NTC en distintos porcentajes realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido y óptica para evaluar las condiciones microestructurales. A continuación, se describen los resultados obtenidos.

Kumar et al. en 2019 [30] prepararon muestras de aleación de Magnesio (MgAZ 91D) dopadas con 2%ep de NTC, para ser empleado mediante el proceso soldadura por fricción agitación (FSW por sus siglas en ingles), variando la velocidad transversal, presión y velocidad rotacional por segundos, donde se llevaron a cabo 20 corridas. En la *Figura 3.4a* se muestra la microestructura dada por el metal base del Mg, y la *Figura 3.4c* describe que 80% de su microestructura asemeja a la del metal base, mientras que la *Figura 3.4b* se observan granos finos en la zona soldada mediante FSW.

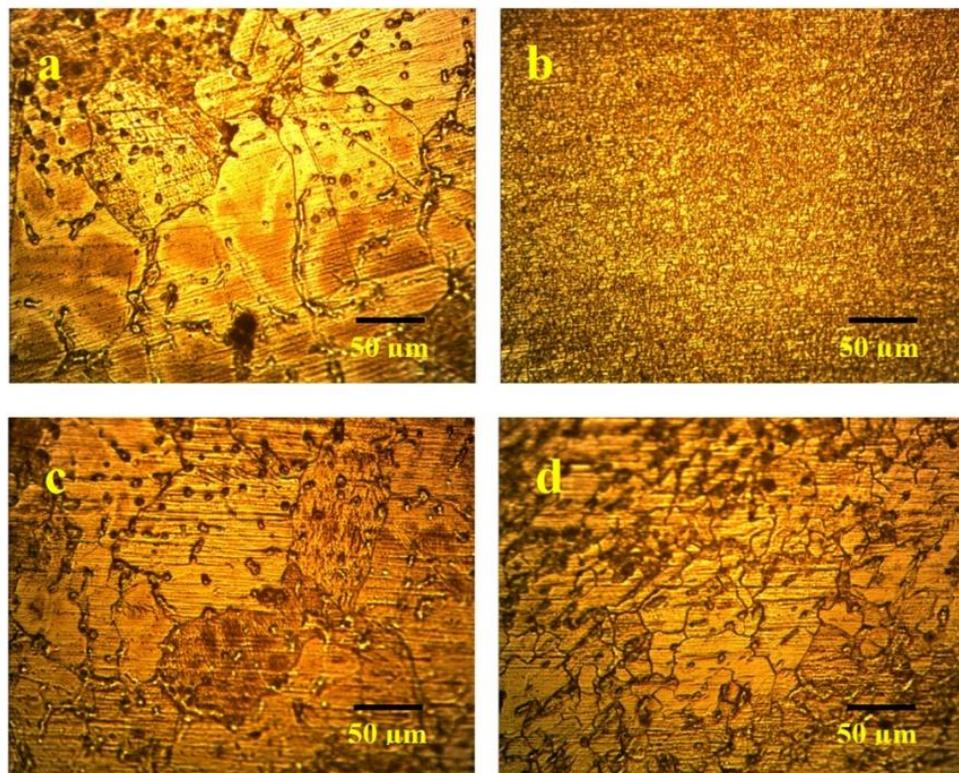


Figura 3.4. Micrografías tomadas mediante microscopía óptica; a) metal base de Mg; b) zona soldada mediante FSW; c) zona afectada por el calor; d) zona afectada termo-mecánicamente [30].

Denkena et al. en 2018 [31] utilizaron Acero Toolox 44 y H11 (1.2343) como metal base y un metal de aporte en forma de alambre con composición química similar al acero H11, haciendo su deposición bajo la técnica de soldadura GMAW empleando un brazo robótico, con el objetivo de optimizar los parámetros empleados mediante el uso del diseño asistido por computadora (CAD) para elaborar el contorneado del molde después de realizar el procedimiento de soldadura.

En los resultados obtenidos se observó una microestructura relativamente homogénea entre la Zona afectada por el calor y el cordón de soldadura utilizando el acero Toolox 44 como metal base y el acero H11 como metal de aporte.

Loayza [26] utilizó el proceso GTAW pulsado aplicando metal de aporte en forma de varilla, empleando 3 diferentes condiciones para el metal de aporte, la primera fue elaborada de 304L SS, la segunda y tercera fueron elaboradas con 304L SS+NTC al 5% ep, donde el tiempo empleado para la aleación mecánica (AM) fue de 0 y 60 min respectivamente. Los resultados obtenidos de las varillas dopadas no tuvieron defectos superficiales en el cordón de soldadura.

En la Figura 3.5b se observa una microestructura típica del acero inoxidable 304L de austenita más ferrita delta. La modificación microestructural encontrada en las muestras de la Figura 3.5c-d se debe al dopaje con los NTC generando cambios, donde la aparición de la ferrita disminuye y los límites de granos son susceptibles a su aparición.

En la Figura 3.5d la austenita es evidente y el efecto es similar al proceso de tratamiento térmico por envejecimiento encontrando posibles fases de Laves en su microestructura. Las partículas precipitadas en las fases de Laves ayudan a fortalecer el material y esto tal vez pueda contribuir al incremento de la microdureza.

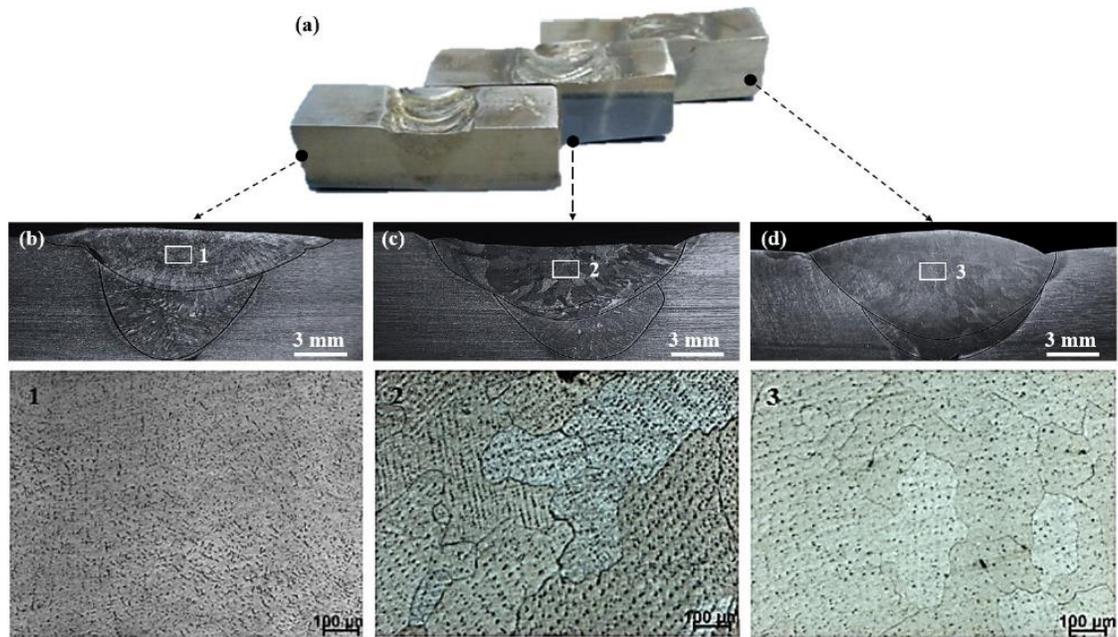


Figura 3.5. a) Muestras soldadas; Metal de aporte de b) 304L SS; c) 304L SS+NTC con 0 min de AM; d) 304L SS+NTC con 60 min de AM [26].

Qian [32] realizó estudios a muestras de Magnesio (Mg) puro aleado con 1.3% ep de NTC de paredes múltiples mediante soldadura láser, observaron sobre la línea de fusión crecimiento dendrítico equiaxial donde los NTC son relacionados a los bajos gradientes térmicos (R) y a la alta velocidad de crecimiento (G) [33].

En la Figura 3.6 se muestra la microestructura del compuesto Mg-1.3CNT extruida, donde se determinan granos equiaxiales con tamaño de $28.2 \pm 13.3 \mu\text{m}$ en diámetro de Feret (d_f), además de la aparición de partículas esporádicas de carbono dentro de la matriz. En las líneas entre el metal base y la zona soldada se observaron regiones con microestructura dendrítica equiaxial y dendritas celulares con ramificaciones subcelulares oscilando entre $17.5 \pm 6.1 \mu\text{m}$ en tamaño respecto al diámetro de Feret (d_f). Sin embargo, en la zona central de la soldadura se observaron la presencia de partículas de carbono que son alojadas intra e intergranularmente en la matriz.

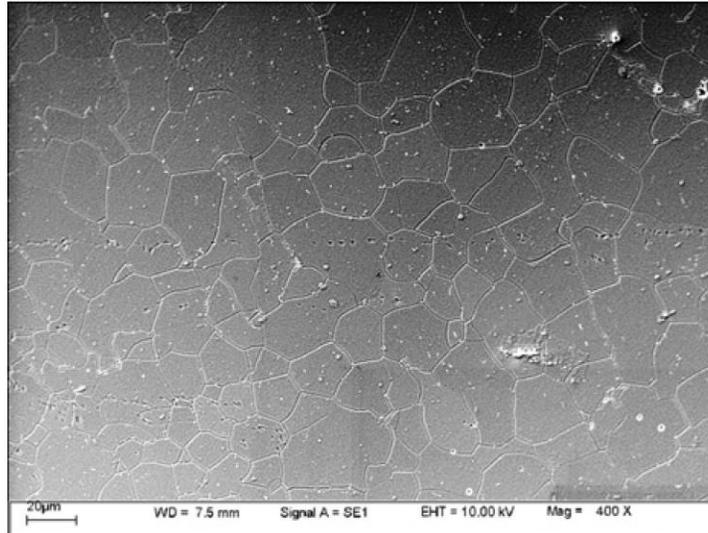


Figura 3.6. Observación de granos equiaxiales en la microestructura del Mg-1.3CNT [32].

Se han realizado investigaciones con diversas técnicas de soldadura, entre ellas GMAW robotizado, GTAW manual y pulsado, soldadura por fricción-agitación, laser entre otras, y se ha observado que independientemente del tipo de proceso empleado la presencia de nano partículas genera una modificación en la microestructura promoviendo la formación de granos pequeños y crecimiento de tipo dendrítico equiaxial.

Loayza [26] en su estudio observó poca afectación microestructural en el metal base empleando un metal de aporte de composición química similar al sustrato.

3.4 Efectos de los NTC sobre la microdureza

Los estudios realizados a materiales con agentes reforzados con NTC se observan que la microdureza del sustrato incrementa debido a la interacción de las partículas de carbono dentro y entre los límites de grano. Estos incrementos se deben principalmente a los métodos de aleación mecánica. El método realizado por Massey [18] en las muestras fueron con prensa en caliente y fundición, donde un mayor incremento de microdureza ocurrió por el método de fundición debido al cambio de estado de sólido a líquido de la matriz metálica,

donde los NTC se mantuvieron en la superficie del líquido a causa de su baja densidad, además su incremento también fue debido a la formación de estructura martensítica obteniendo hasta un 70% de incremento en su dureza. Por otra parte, *Deneka* [31] al analizar el cordón de soldadura en un sustrato de Toolox 44 con metal de aporte H11 sin NTC, obtuvo resultados de microdureza (*Figura 3.7*) de 619 a 673 HV en medición vertical y de 671 a 697 HV en dirección horizontal mientras que la zona afectada por el calor obtuvo de 453 a 571 HV.

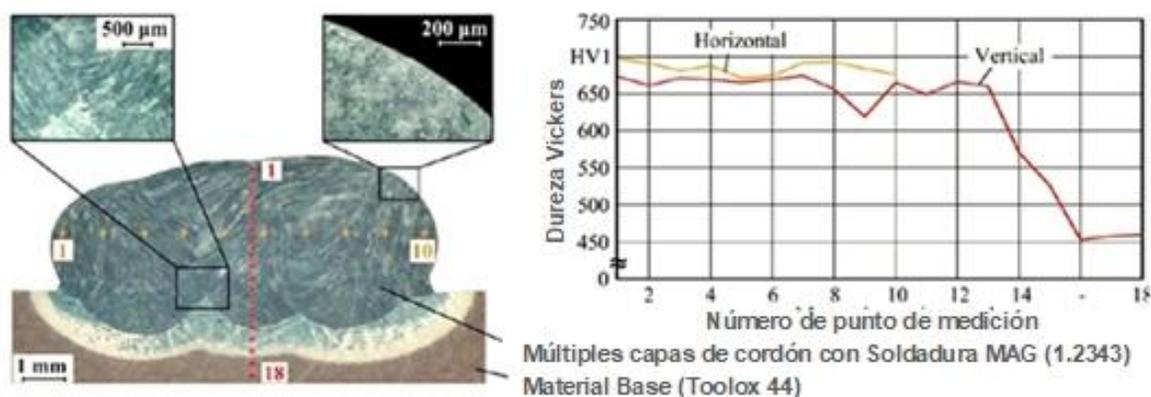


Figura 3.7 Perfiles de microdureza al Toolox44 como sustrato utilizando H11 como metal de aporte [31].

Loayza [26] utilizando el proceso de GTAW pulsado y un metal de aporte en varilla fabricado del mismo sustrato y dopado al 5%ep de NTC obtuvo un incremento del 27% de dureza para la muestra elaborada con un tiempo de 60 min de aleación mecánica (*Figura 3.8*), esto se debe a que las partículas de carbono fueron dispersadas homogéneamente en la matriz metálica durante este tiempo. *Qian* [32] al realizar el proceso de soldadura con metal de aporte en polvo dopado con NTC observa y asocia el incremento de la microdureza del metal relacionado a la refinación del grano, a la localización dispersa de las partículas densas de carbono y a la longitud de las MWCNT's. Sin embargo, en las muestras realizadas a 1200W (*Figura 3.9*) se observa un mayor incremento debido a una menor potencia y amplitud del láser permitiendo una menor focalización del rayo.

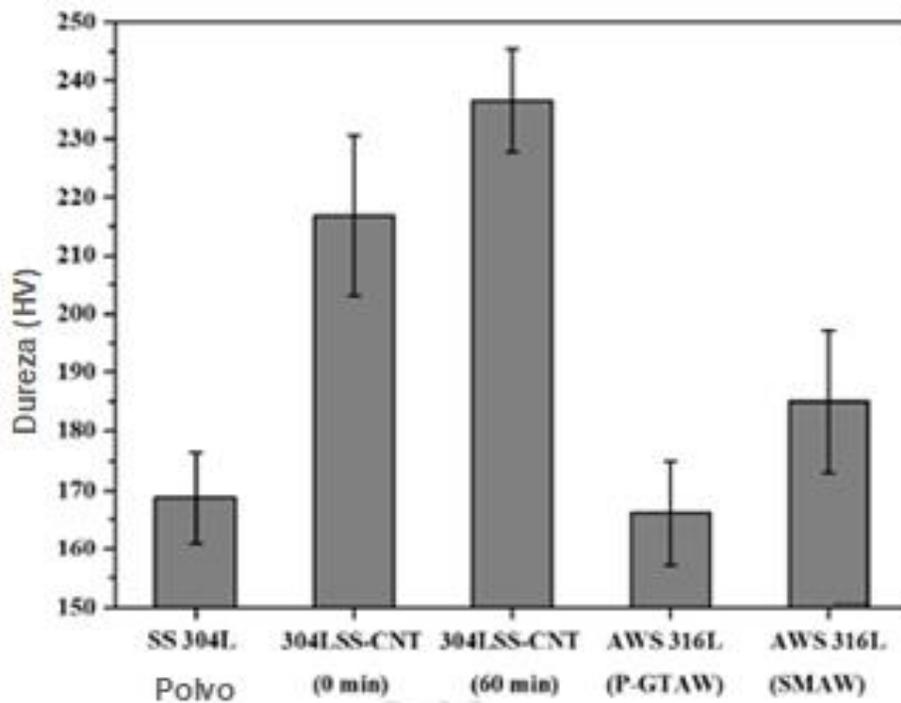


Figura 3.8. Perfiles de dureza obtenidos a un sustrato de acero inoxidable 304L SS con diferentes condiciones en el metal de [26].

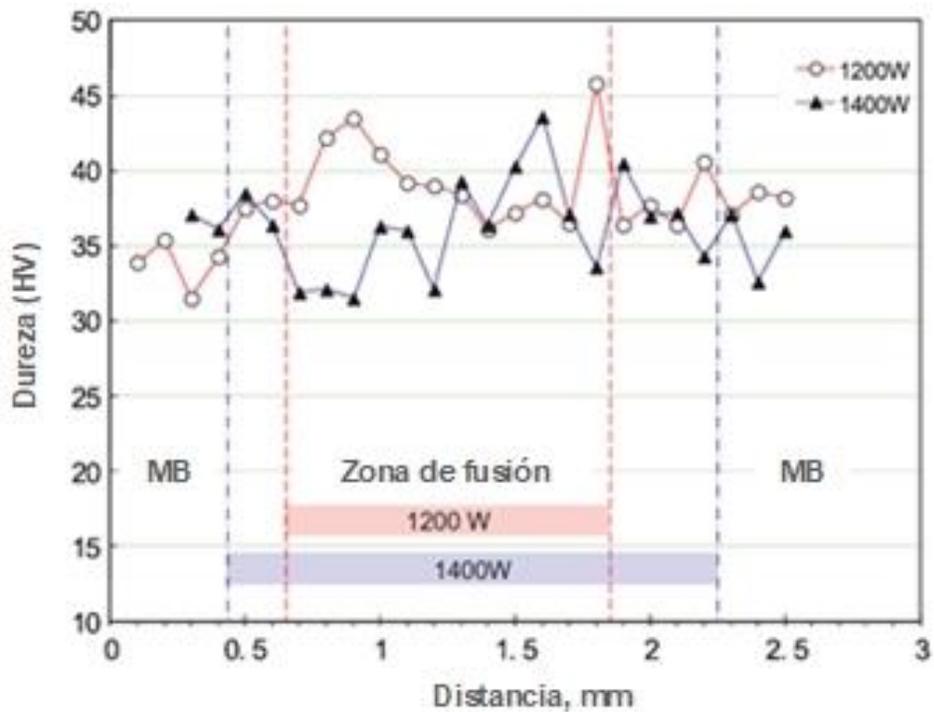


Figura 3.9. Perfiles de dureza a sustrato de Mg puro dopada con 1.3% de NTC [32].

3.5 Discusión y análisis de resultados del estado del arte

Los mecanismos de desgaste presentes en los moldes de inyección de plástico (abrasión, corrosión y erosión) son causados por el contacto superficial entre las cavidades y el polímero inyectado, que en ocasiones estos últimos presentan agentes reforzantes empleando fibra de vidrio o partículas cerámicas. Sin embargo, herramientas computacionales como CAD y CAE han sido utilizadas para predecir el comportamiento físico y mecánico de estos materiales en función de los parámetros empleados al momento de llevarse a cabo el proceso de inyección, y que por otra parte los tiempos empleados y costos de experimentación son menores.

A pesar de predecir el comportamiento térmico y mecánico de los moldes, existen diferentes factores que llegan a afectar su funcionalidad consiguiendo afectar la vida útil del molde y los procesos operacionales. Para ello, el mantenimiento preventivo total (MPT) es una herramienta que ayuda a prevenir fallas en equipos y herramientas, sin embargo, las fallas en herramientas no son detectables con exactitud, y para esto se emplean diversas técnicas de recuperación o reparación, entre estas se encuentran los procesos de soldadura.

Los procesos de soldadura, son técnicas las cuales emplean o no material de aporte con la intención de asimilar las propiedades físicas y mecánicas del sustrato. Actualmente en el mercado existen diferentes tipos de aceros para trabajos en caliente y utilizados para la industria de inyección de plástico, ejemplo de ello son los aceros H11, H13, P20 y Toolox 44 que de acuerdo a su composición química determinan los procesos de soldadura empleados, así como el uso o no de metal de aporte.

Sin embargo, en años recientes las investigaciones para desarrollar metal de aporte con agentes reforzados han ido en aumento, donde principalmente la matriz metálica empleada para las investigaciones es de uso comercial, lo que la hace más accesible para el uso industrial, así como también diversos autores han empleado diferentes técnicas para el dopaje.

A pesar de las diferentes técnicas, métodos o medios de obtención para la molienda y aleación mecánica, la intención es dispersar homogéneamente los agentes reforzantes sobre la matriz metálica, con el principal objetivo de mejorar las propiedades físicas y mecánicas del sustrato. Sin embargo, las principales dificultades presentadas al momento de realizar el proceso de aleación mecánica son las aglomeraciones, la diferencia física y mecánicas existentes entre los NTC, los métodos de obtención de los NTC, los medios ambientales a los que son sometidos, parámetros y condiciones de los equipos, entre otras. A pesar de estas dificultades se han hecho investigaciones tratando de obtener los parámetros adecuados de aleación como los descritos por **Massey** [18] y **Loayza** [26].

Se han observado cambios microestructurales afectado por las partículas de carbono sujetas entre los límites de grano o entre los granos provocado por los fenómenos de solidificación, además de estudios realizados para determinar su microdureza donde han encontrado que los sustratos con el dopaje al 5% e. p. de NTC dispersos y homogenizado han presentado hasta 27% de aumento.

Para obtener un metal de aporte en forma de polvo creado a partir del acero Toolox 44 se empleó el uso del molino de bolas de alta energía para reducir su tamaño de partícula mediante la fuerza de alta energía generada, como lo describe Cinca [20] para reducir su tamaño de grano y presentar pocos defectos.

Obtenida la molienda de Toolox 44 se usó nuevamente un molino de bolas de alta energía para ser aleado mecánicamente al 5% e. p. de NTC, método empleado por **Loayza** [26]; finalmente, al elaborar la aleación mecánica dopada al 5% de NTC se espera tener un incremento en su microdureza además de la formación de dendritas celulares y equiaxiales.

Las técnicas, procedimientos y estándares descritos en los capítulos 2 y 3 se utilizaron para el desarrollo del caso de estudio, el cual se presenta en el capítulo 4. Se estudiaron y analizaron los resultados obtenidos de acuerdo a los parámetros, condiciones y equipos empleados en la metodología.

CAPÍTULO 4 CASO DE ESTUDIO

Los conceptos, términos y estudios mencionados en los capítulos anteriores han sido de gran interés para desarrollar un caso de estudio enfocándose a la reparación de un molde de acero grado herramienta debido a los mecanismos de desgaste presentes durante su uso operacional siendo este el principal problema y estudiar la factibilidad de generar un procedimiento para su recuperación y reparación mediante la aplicación de un material de aporte de nueva generación.

La generación de un nuevo material de aporte surgirá a partir de la obtención de la molienda del mismo acero del molde propuesto (Toolox 44) para después llevarse a cabo el dopaje con un agente reforzante (Nanotubos de carbono) y así mediante aleación mecánica lograr la dispersión y homogenización de estos agentes reforzantes en la matriz metálica.

4.1 Desarrollo Metodológico

El caso de estudio se realiza mediante tres etapas representadas esquemáticamente (Figura 4.1) La cual se describe a continuación:

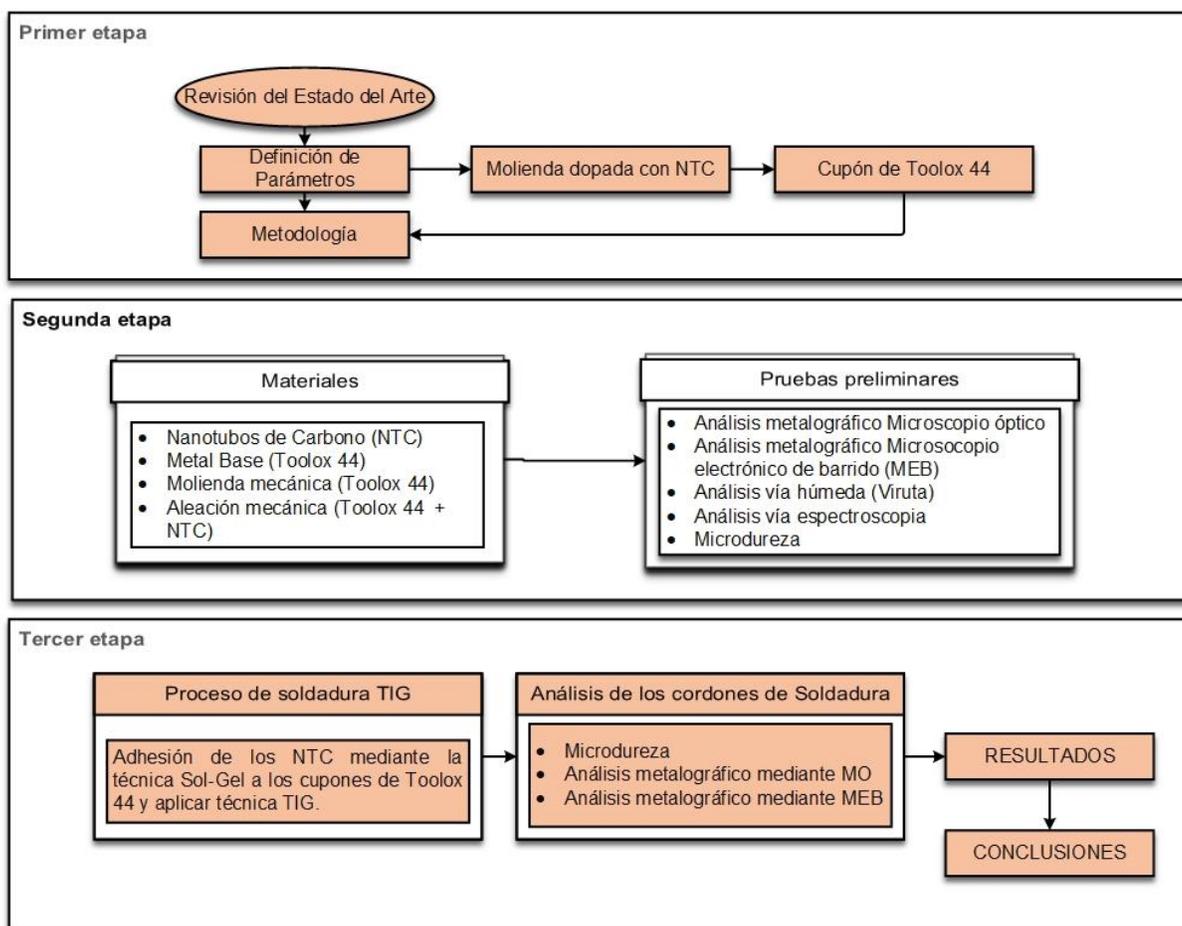


Figura 4.1. Representación esquemática de la metodología.

4.1.1 Primera Etapa

La primera etapa se desarrolla a partir de la revisión del marco teórico y del estado del arte descritos en los capítulos anteriores en donde se abordan generalidades, definición de procedimientos, parámetros obtenidos y recientes investigaciones en el proceso de soldadura TIG, nanopartículas obtención y aplicaciones, fabricación y uso del Toolox 44.

4.1.2 Segunda Etapa

El desarrollo de la segunda etapa se realizó con el uso de varios equipos (Tabla 4.2); con la descontaminación de la viruta para su análisis mediante vía húmeda resultados obtenidos de esta prueba se muestran en la Tabla 4.1.

Después la viruta es usada como materia prima para la obtención del polvo de acero, el cual es generado por molienda mecánica usando un molino SPEX de alta energía hasta obtener el tamaño de partícula menor a 70 μ m.

Obtenidos los polvos de acero, se realiza el dopaje con los NTC mediante aleación mecánica haciendo el uso del molino SPEX y adicionando 5% e. p. de NTC, variando los tiempos de molienda en un medio seco entre 5, 15 y 30 minutos, las cuales se caracterizan por microscopia electrónica de barrido (MEB).

En forma adicional se caracterizó la placa de acero Toolox 44 por microscopia óptica, la cual fue preparada metalográficamente, desbastada con lijas de granulometría 120, 240, 360, 600 y 800 y pulida en un paño microcloth con pasta de diamante de 1 μ hasta acabado espejo. Después fue atacada con una solución de Nital al 5% para revelar su microestructura y observar los microconstituyentes, mediante un microscopio óptico marca NIKON, la cual se observó que consiste en martensita revenida donde se muestran formas aciculares, además de la aparición pequeños carburos precipitados y algunas inclusiones (Figura 4.2).

Se caracterizó su dureza mediante un durómetro marca TUKON por ensayo Vickers aplicando una carga de 500 g, según indica la especificación que la dureza del Toolox 44 es de 436 HV, los resultados obtenidos del material utilizado entran dentro de los rangos descritos previamente mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.1. Comparación de composición química del acero Toolox 44 en porcentajes en peso.

Elemento	SPEC	Vía Húmeda
%C	0.30 – 0.34	0.31
%Si	1.0 – 1.2	0.58
%Mn	0.7 – 0.9	0.81
%S	Max 0.003	0.002
%Cr	1.3 – 1.4	1.31
%Mo	0.75 – 0.85	0.75
%V	0.14	0.13

Tabla 4.2. Resultados obtenidos durante la segunda etapa de la experimentación.

Resultados Segunda Etapa				
Descripción del Proceso	Materiales utilizados	Equipos Utilizados	Parámetros	Resultados u objetivo
Descontaminación de la Viruta	150 g viruta toolox 44 Agua destilada 500 ml acetona pura	Power Sonic 10 Vaso de precipitados	30 min. a máxima potencia, a 50°C	Eliminación de residuos contaminantes de la Viruta
Análisis vía húmeda	5 g viruta toolox 44	Espectrómetro de emisión por plasma inductivamente acoplado	De acuerdo a la norma ASTM E1019-2011	Obtención de la composición química de la viruta
Caracterización	Metal base toolox 44 Nanotubos de carbono	Microscopio óptico MEB	MEB (Electrones secundarios y retrodispersados)	Observaciones previas para comparar con las muestras a soldar
Polvo metalúrgico	Viruta toolox 44	Molino Spex	72 h interrumpidas 1000 rpm	Polvo metalúrgico con tamaño de partícula de ~70µm
Aleación mecánica	Polvo toolox 44 Nanotubos de Carbono	Molino Spex	5, 15 y 30 min 1000 rpm Bolas D2-relación 9:1	Dispersión de los NTC sobre la matriz metálica.
Microdureza	Metal base toolox 44	TUKON por ensayo Vickers	Carga de 500 g.	5 indentaciones al metal base.

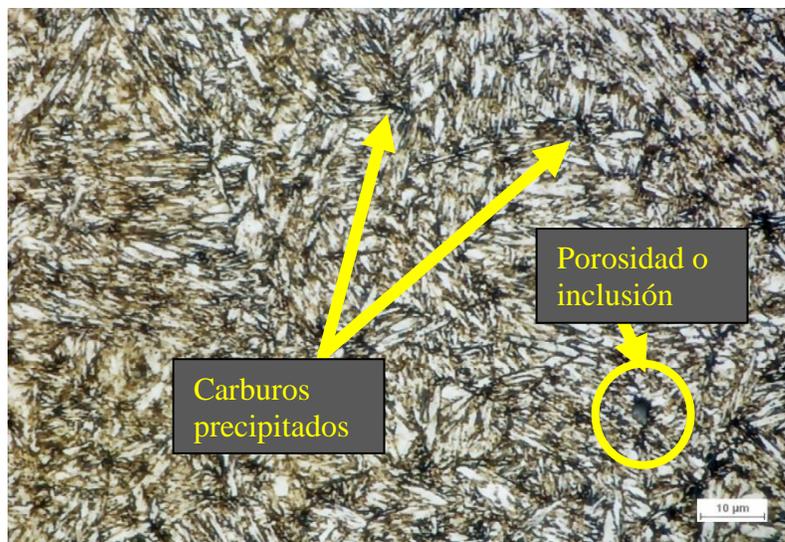


Figura 4.2. Micrografía de acero Toolox 44 observada a 1000x mediante microscopio óptico.

4.1.2.1 Aleación Mecánica del Acero y los NTC

Obtenidos los polvos dopados, se procedió a su caracterización mediante MEB. En la Figura 4.3 se muestra a) una micrografía tomada por MEB a 50,000x de las partículas metálicas dopada con NTC obtenida con electrones secundarios y b) su mapeo por EDS. Se observa la presencia de fibras dispersas en la matriz de polvo de acero Toolox 44 que sugieren ser los NTC, sin embargo, existen algunas zonas donde se observa la acumulación de fibras dando la coloración más oscura. En el mapeo se seleccionó los elementos C, O y Fe para ver su distribución. Se muestra que las zonas ricas en carbono coinciden con las zonas donde se tiene la presencia de fibras y la zona más oscura lo que sugiere que estos están compuestos por los nanotubos de carbono.

En la Figura 4.4 se muestra la presencia de acumulación de nanotubos de carbono observada mediante a) electrones secundarios (SE) y b) electrones retrodispersados (BSE). Se muestran imágenes obtenidas por electrones secundarios en las zonas enriquecidas con NTC y se observa la presencia de fibras en la superficie mientras que con electrones retrodispersados se observan zonas de neblina oscura lo cual facilita su detección.

La Figura 4.5 muestra la evolución de la dispersión de los nanotubos en el material de aporte para a) 5, b) 15 y c) 30 min de molienda mecánica usando BSE. Se observa la presencia de neblina obscura en la muestra, es decir, zonas de alta concentración de NTC, las cuales disminuyen con el tiempo de molienda. A 30 min no se observa presencia de estos cúmulos lo cual sugiere que fue posible dispersar por completo los NTC en la matriz metálica. Por lo que se determinó que el tiempo óptimo para el dopaje es de 30 min.

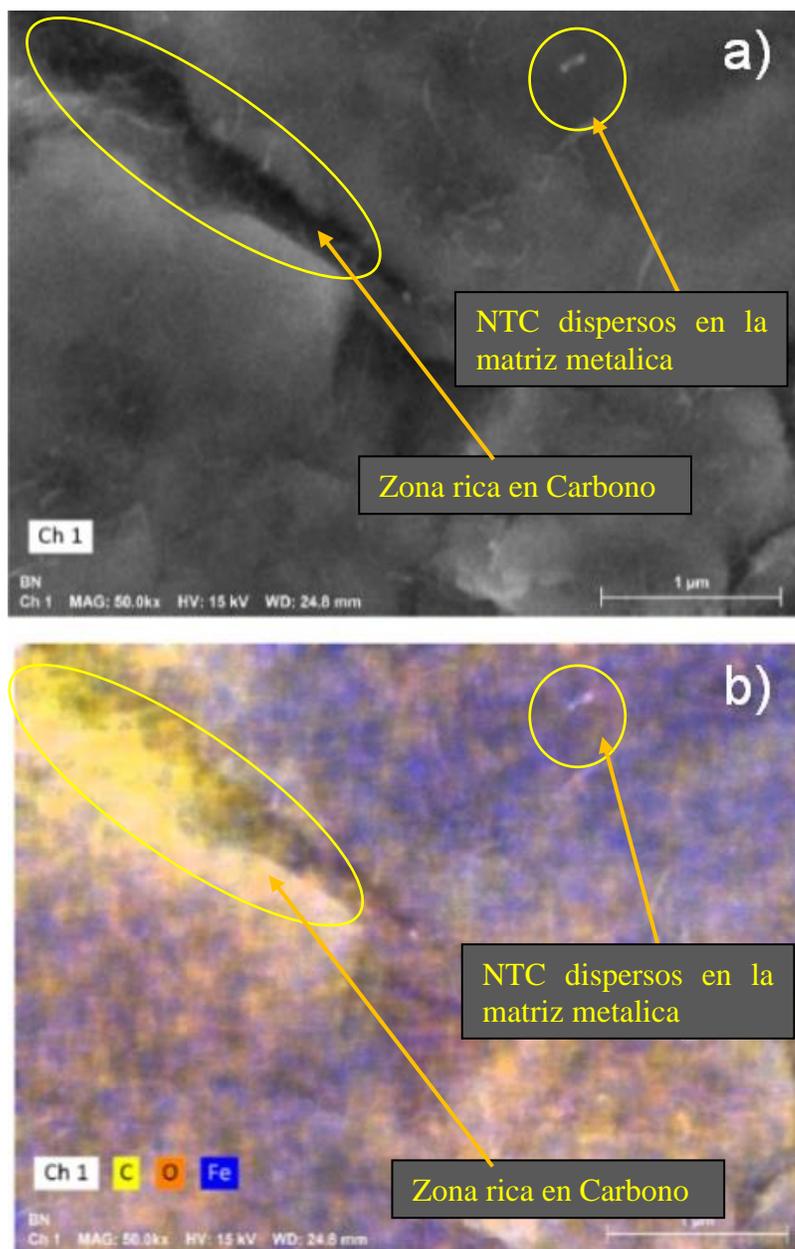


Figura 4.3. Micrografía a) tomadas a 50,000x mediante el MEB y b) Mapeo de la zona por EDS.

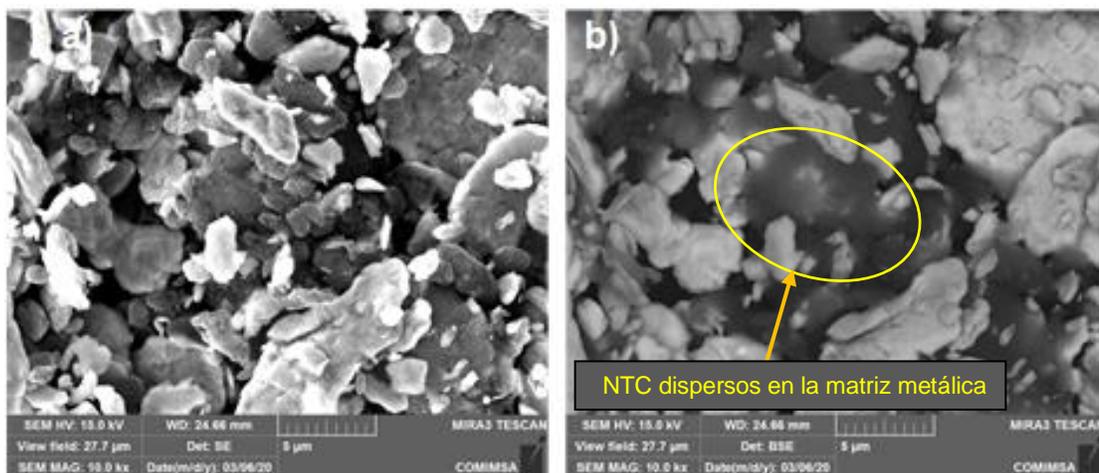


Figura 4.4. Micrografías obtenidas mediante MEB a una magnificación de 10,000x, a) electrones secundarios; b) electrones retrodispersados.

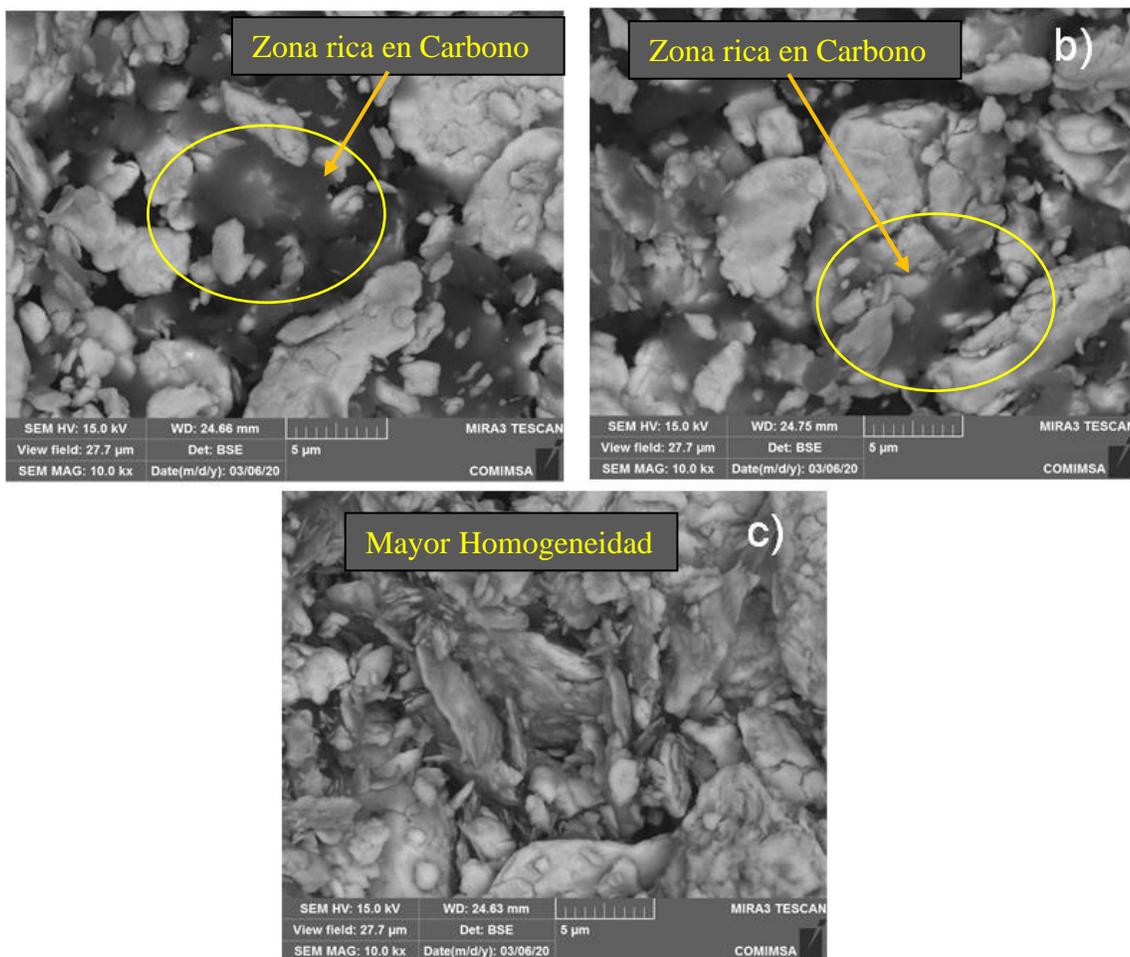


Figura 4.5. Micrografías tomadas a 10,000x mediante MEB utilizando BSE para diferentes tiempos de molienda; a) 5 min; b) 15 min y c) 30 min.

4.1.2.2 Microdureza del Acero Toolox 44

Previo al desarrollo experimental, se caracterizó la dureza del acero Toolox 44, mediante un micro-durómetro marca TUKON por ensayo Vickers aplicando una carga de 500 g realizando 5 indentaciones considerando un nivel de confiabilidad al 95% de acuerdo a los certificados de calibración para dicho equipo el cual se calibra cada año y se verifica su calibración al inicio del ensayo, los resultados son mostrados en la *Tabla 4.3*.

El proveedor describe que la dureza de este acero es de 436 HV, los resultados obtenidos del material utilizado entran dentro de los rangos descritos previamente.

Tabla 4.3. Resultados obtenidos en la prueba de microdureza.

Indentación	Dureza
1	411 HV
2	435 HV
3	443 HV
4	437 HV
5	442 HV

4.1.3 Tercera Etapa

En esta etapa se evaluaron los resultados obtenidos en los depósitos realizados mediante disposición Sol/Gel-TIG caracterizados por microscopía óptica y de barrido, así como microdureza.

Se procedió a realizar la deposición del polvo dopado con NTC en cupones de acero toolox 44 de 3 cm², los cupones fueron preparados superficialmente hasta un acabado de lija 400. Los cupones se introdujeron en frascos y se sobrepuso polvos con y sin NTC. Después se adiciono la solución rica en cobalto y se secó, para la adhesión de las partículas en el sustrato por sol-gel.

Depositado el polvo con sol-gel en el acero se procedió a realizar la fusión mediante TIG sin material de aporte. Se realizaron pruebas preliminares en un cupón con el proceso TIG empleando la aplicación de los cordones para definir los parámetros de operación, estos mismos se usaron en los cupones de acero con polvo de toolox 44 con y sin NTC depositados por sol-gel.

Posterior a ello los cupones fueron cortados y preparados metalográficamente para su observación por microscopía óptica y electrónica de barrido, así como su caracterización por microdureza.

4.1.3.1 Proceso sol-gel

Los polvos obtenidos mediante molienda mecánica dopados y sin dopar con NTC se depositaron sobre el sustrato de Toolox 44, con un acabado de lija 400 por medio de la técnica Sol-gel.

La técnica consiste en preparar una solución rica de cobalto con 1.5 g de Cloruro de Cobalto (CoCl₂) y 1 g de ácido cítrico, luego se deposita en un vaso de precipitados de vidrio con 80 ml de agua desionizada, posteriormente se agrega 1 ml de etilenglicol con agitación constante a temperatura ambiente.

El cupón se coloca en el frasco y se depositan los polvos de acero con y nanotubos sobre su superficie, después se vierte la solución hasta cubrir la superficie por completo con la solución previamente preparada.

Después se coloca en una mufla a temperatura constante de 120°C durante 72 h para obtener el Xerogel por deshidratación el cual permite la fijación del polvo en el sustrato como se muestra en la Figura 4.6.



Figura 4.6. Cupones con la aleación mecánica y solución colocados para su deshidratación.

Realizado el proceso Sol-Gel se obtienen las muestras recubiertas con los NTC como se muestran en la Figura 4.7, donde se muestra 1) Acero Toolox 44 sin recubrimiento, muestra con depósito de partículas de toolox 44 2) sin NTC y 3) con NTC.



Figura 4.7. Muestras obtenidas mediante el proceso Sol-Gel.

4.1.3.2 Parámetros Soldadura TIG

Para llevar a cabo el proceso de soldadura TIG, se establecieron los parámetros mostrados en la Tabla 4.4, para después realizar dos cordones de soldadura por cada muestra, dejando un intervalo de 30 minutos entre cada cordón para dejar enfriar la muestra.

Tabla 4.4. Parámetros utilizados por el proceso TIG.

Parámetros de Soldadura TIG		
Muestra	Voltaje (V)	Amperaje (A)
1 Sin CNT	15	100
2 Con CNT	14	130

4.1.3.3 Caracterización de las muestras

Soldadas las muestras se realizó un corte transversal de las mismas para su preparación metalográfica y caracterización por MEB. En la *Figura 4.8* se muestran los resultados obtenidos por el proceso TIG sin el dopaje de los NTC en la zona de fusión para una magnificación de a) 1000X, b) 2000X y para el metal base a c) 3000X.

En la zona de fusión se aprecia el crecimiento dendrítico durante su solidificación el cual es irregular, y que las dendritas están compuestas por martensita en su interior. Mientras que en el material base presenta una microestructura de martensita revenida

En la *Figura 4.9* se observan las micrografías tomadas mediante MEB a las muestras realizadas por el proceso TIG con los NTC adheridos, observadas a a) 1000, b) 2000 y c) 5000X. En a) se observa un crecimiento dendrítico más uniforme en comparación de las muestras sin NTC, adicional a ello el orden y el tamaño de espaciamiento interdendrítico es menor. En la *Figura 4.9 b)* se observa la definición del crecimiento dendrítico, las cuales están conformadas por martensita (*Figura 4.9 c)*.

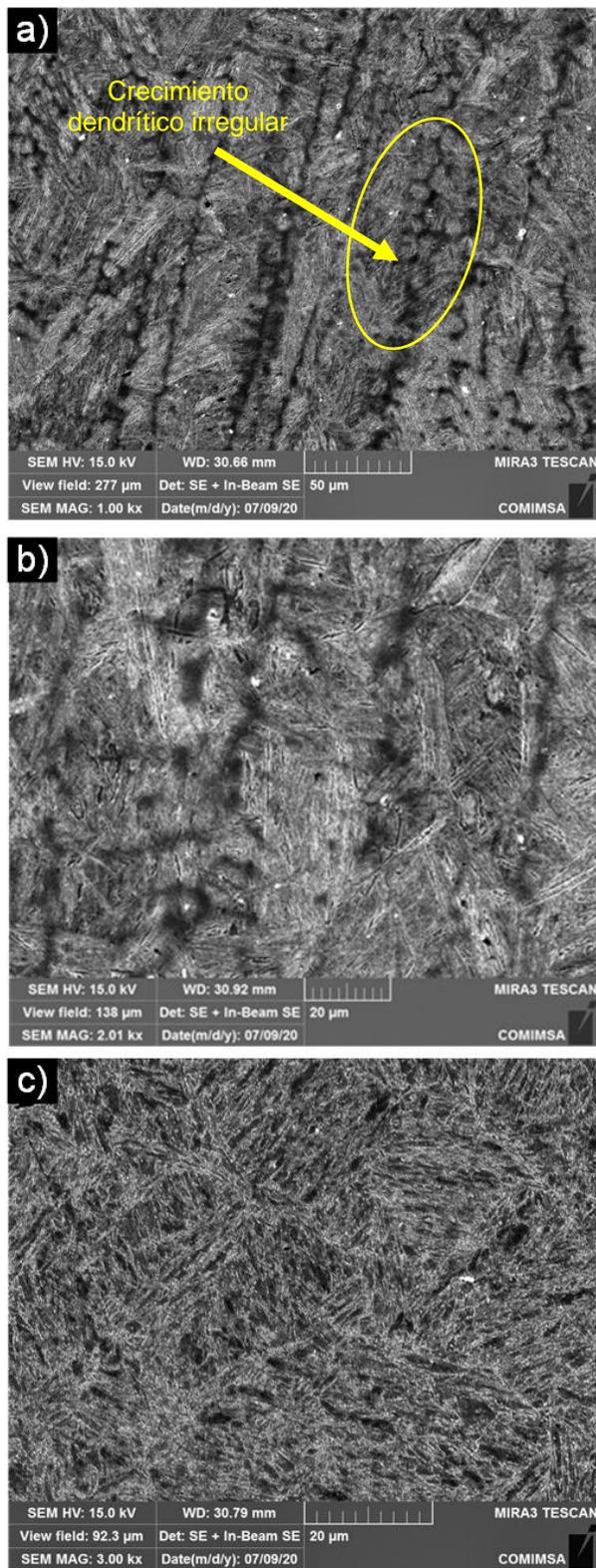


Figura 4.8. Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras sin aleación mecánica, vistas a a) 1,000x, b) 2,000x y Metal base c) 3,000x, tomadas por electrones secundarios.

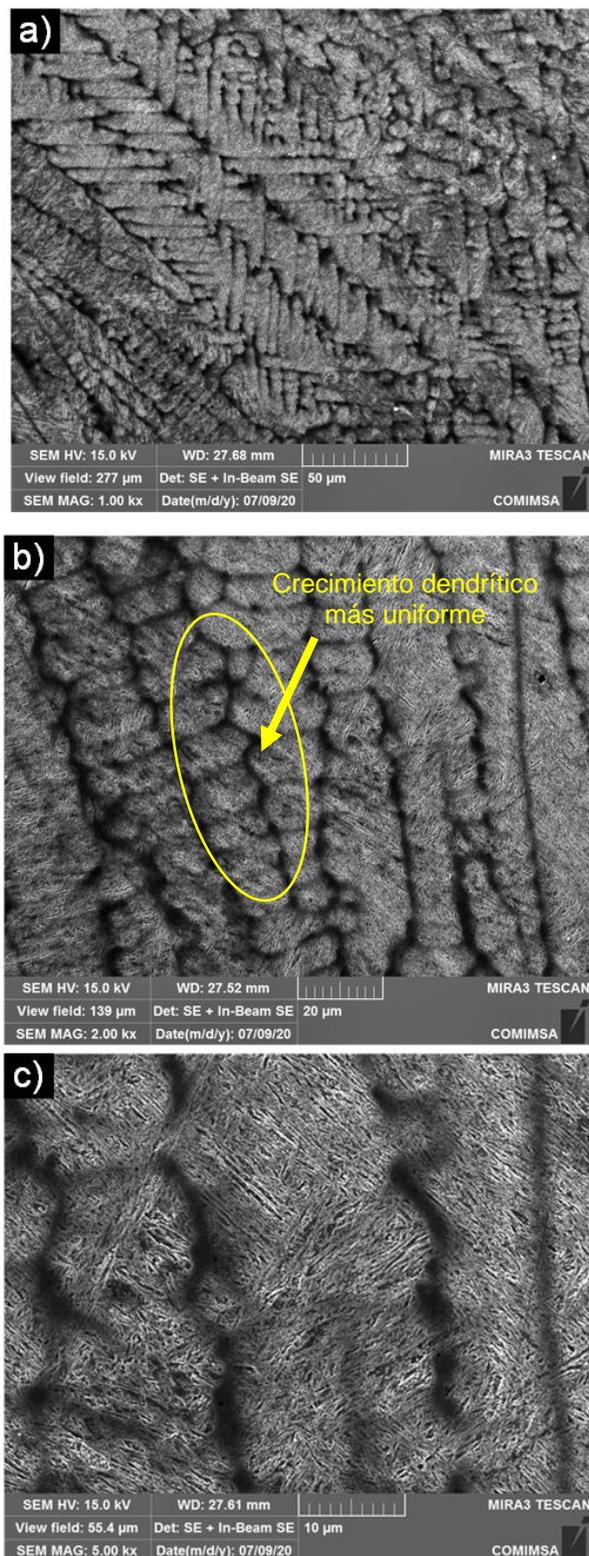


Figura 4.9. Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras realizadas por el proceso TIG con la aleación mecánica dopada vista a a) 1,000x, b) 2,000x y c) 5,000x, tomadas por electrones secundarios.

4.1.3.4 Perfiles de Microdureza

Para obtener la dureza de las muestras se hace por medio del microdurómetro Vickers, en la cual se utiliza un paso de indentación de 0.5 mm entre cada huella aplicando una carga de 500 g, resultados mostrados en la Figura 4.10.

En el gráfico se muestran los perfiles para los cordones de soldadura realizados por TIG para el material base, el componente con la deposición de partículas de Toolox (sin NTC) y con la deposición de las partículas de toolox dopada (con NTC). Se observa que la muestra que tiene NTC presenta un mayor valor de dureza del orden de 100 HV y sin NTC de 60 HV con respecto al metal base. Esta variación de dureza tiene una penetración máxima del orden de 2 mm. En el rango entre 2 a 4 mm la muestra con NTC presenta una disminución gradual de dureza, mientras que el metal base y la deposición sin NTC su disminución es pronunciada.

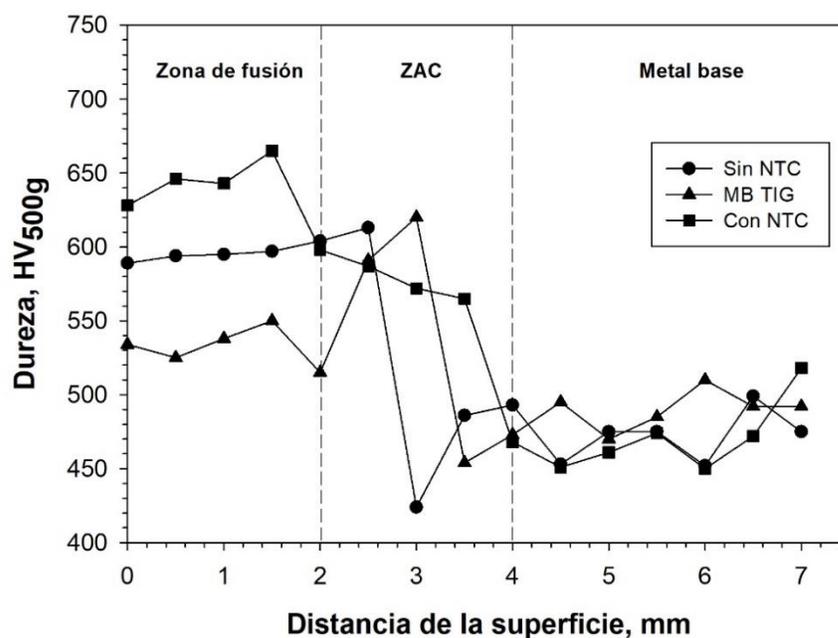


Figura 4.10 Perfiles de dureza obtenida a las muestras realizadas por el proceso TIG, metal base, con y sin NTC.

4.1.3.5 Fenómenos de solidificación

Las imágenes del MEB mostradas de la zona de fusión muestran un cambio microestructural en la solidificación después de la soldadura TIG. En la *Figura 4.11* se muestra un mapeo para los depósitos con adición de NTC a 200x. Se observa una microestructura homogénea con crecimiento dendrítico columnar.

En la *Figura 4.13* se muestra un mapeo para la deposición de partículas sin NTC a 200 X, se observa una microestructura heterogénea que incluye crecimiento dendrítico en una primera capa de la zona de fusión de grosor menor a 50 μm , posteriormente se observa crecimiento celular en su gran mayoría. Debido a que ambos materiales se sometieron a soldadura TIG con los mismos parámetros, se asume una misma velocidad de enfriamiento.

Las condiciones de transición microestructural, bajo las cuales se forman interfases planas, celulares, dendríticas o eutécticas, puede ser explicado mediante la teoría de subenfriamiento constitucional [24] [33], esta es una herramienta muy importante que analiza la inestabilidad de una interfase en crecimiento y además predice el tipo de crecimiento microestructural.

La ecuación característica del enfriamiento constitucional se describe mediante la igualdad de la relación entre el gradiente de temperatura en el líquido (G_L) y la velocidad de crecimiento (V), y la relación entre el rango de temperatura solidus-liquidus a concentración inicial (ΔT_0) y el coeficiente de difusión del soluto en el líquido (D_L). A continuación, se muestra dicha ecuación.

$$\frac{G_L}{V} = \frac{\Delta T_0}{D_L}$$

El crecimiento dendrítico se obtiene por un gradiente negativo en la interfase donde la temperatura del líquido es menor que la del sólido entonces la intercara planar se vuelve inestable y degenera en una intercara dendrítica. En el caso de que el subenfriamiento sea lo bastante pequeño, se obtienen morfologías

intermedias de intercaras entre planares y dendríticas como lo es la morfología o forma celular. Las dendritas corresponden a un monocristal, las que exhiben una orientación cristalográfica preferencial.

Como se ha observado, la adición de los NTC modifica la microestructura final a través del mejoramiento de la estabilidad térmica de la microestructura y al impedir la recuperación y recristalización a altas temperaturas [34]. Sin embargo, estos efectos dependen en gran medida de la dispersión de los NTC en la matriz y de la fuerza de los enlaces entre los NTC y los granos de la matriz [34]. En las imágenes mostradas (*Figura 4.11*), es posible observar el efecto de la adición de los nanotubos de carbono en la modificación de la microestructura de la matriz del acero toolox 44 después de la soldadura, así como en el incremento de dureza del recubrimiento.

Se observa que en la microestructura con NTC varía de una estructura celular dendrítica a dendritas columnares y finaliza con celular. Mientras que sin NTC inicia con una zona pequeña de dendritas columnares seguido de un crecimiento celular. Basados en la *Figura 4.12* se infiere que las nano partículas promueven este comportamiento lo cual produce un incremento en la velocidad de crecimiento de la interfase, así como una disminución en el espaciado dendrítico, lo cual termina impactando en las propiedades mecánicas del recubrimiento.

Al evitar la aglomeración de nanotubos se suele facilitar su dispersión uniforme en la matriz y evitar que los grupos de NTC impidan el desarrollo de fuertes enlaces metal-metal entre los granos de la matriz. Como consecuencia, la resistencia de los materiales contra la propagación de grietas puede incrementar, dando como resultado valores de tenacidad y resistencia más altos. Además, el módulo elástico del material compuesto también puede ser mayor que el del material de la matriz [34].

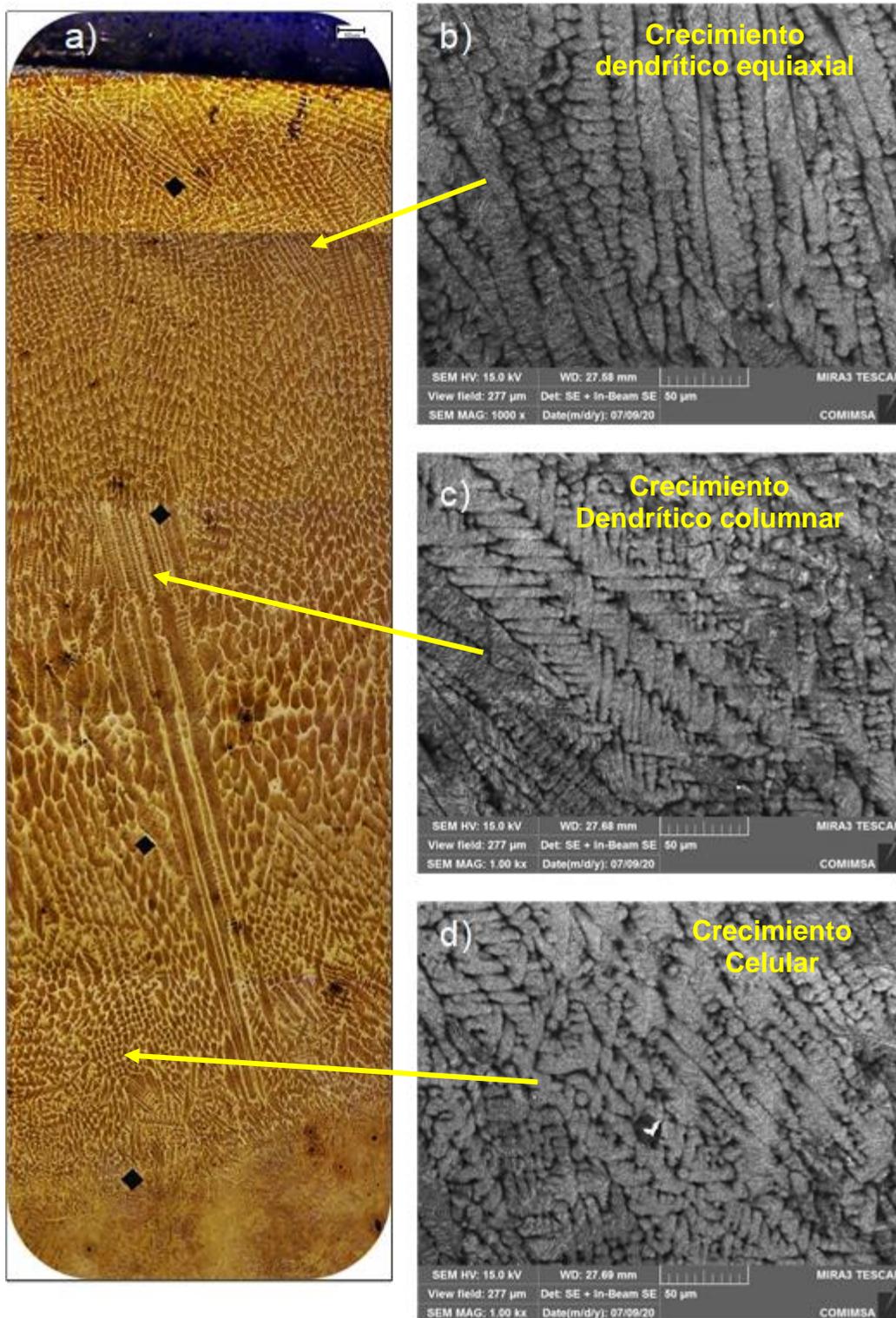


Figura 4.11. Pruebas realizadas con NTC a) mapeo realizado mediante microscopia óptica a una magnificación de 200x y micrografías tomadas mediante MEB a una magnificación de 1000x b) un crecimiento equiaxial; c) crecimiento columnar; d) crecimiento celular.



Figura 4.12. Mapeo realizado mediante microscopía óptica a una magnificación de 200x a las pruebas realizadas únicamente con el proceso de soldadura TIG en el material base.

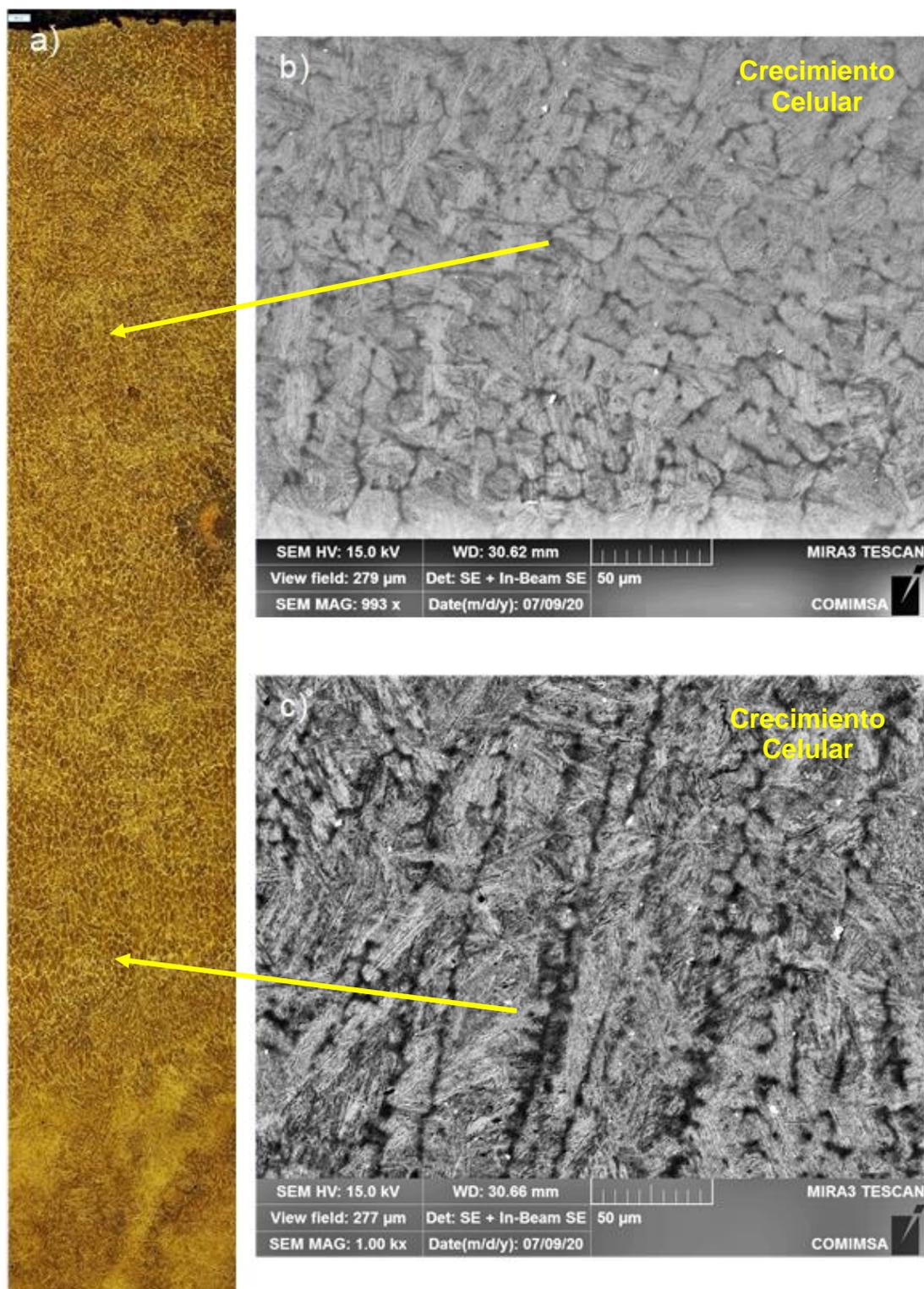


Figura 4.13 a) Prueba realizada sin NTC a) mapeo realizado mediante microscopía óptica a una magnificación de 200x; micrografías tomadas mediante MEB a una magnificación de 1000x b) y c) crecimiento celular.

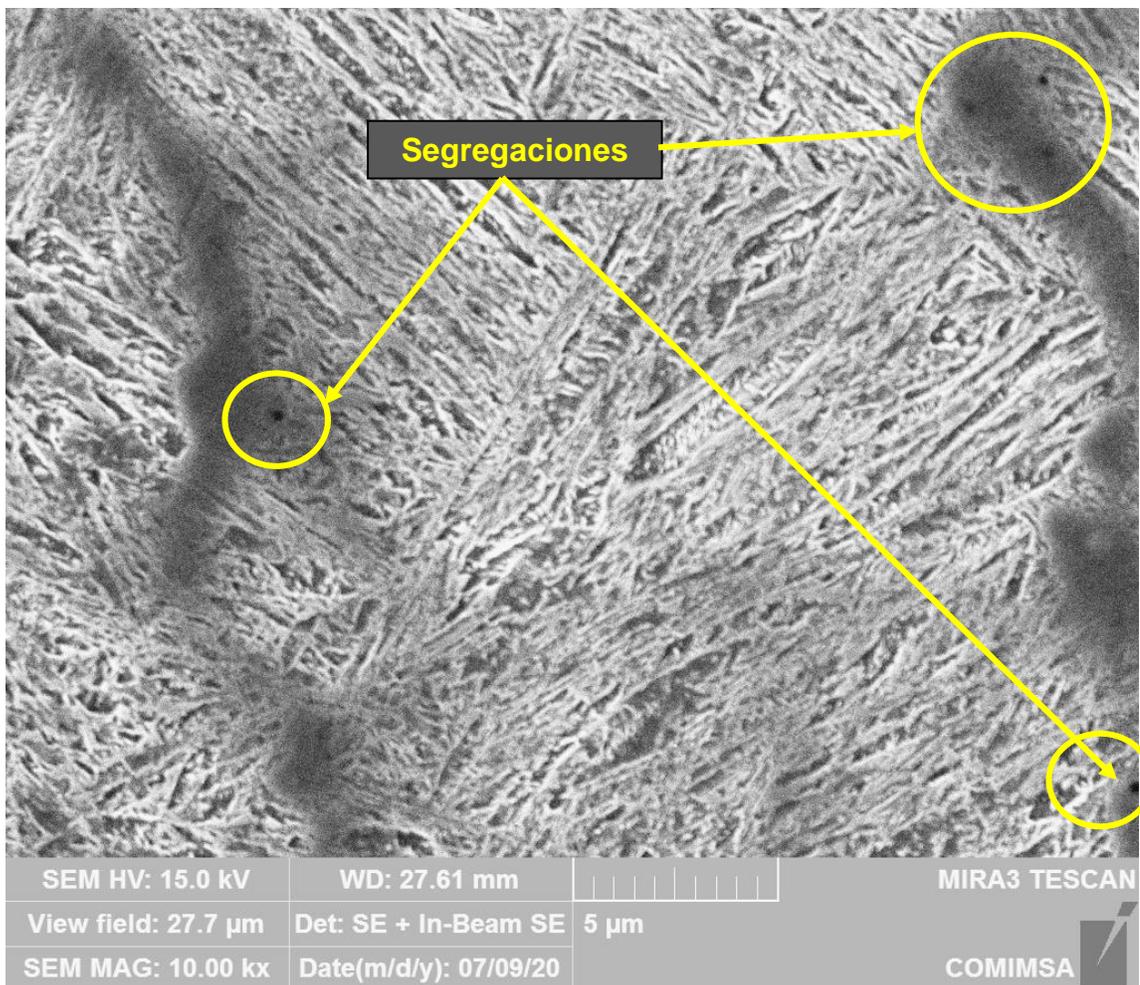


Figura 4.14. Micrografía tomada a una magnificación de 10,000x mediante MEB en la cual se observan segregaciones intergranulares.

4.1.3.6 Refinamiento de grano

Se observa la variación en el tamaño de grano para los tratamientos sin y con NTC en la *Figura 4.15*, donde la diferencia del tamaño de grano se ve atribuida al efecto de las variables que influyen en la formación de los radios críticos de la nucleación heterogénea, aumentando el subenfriamiento constitucional (ΔT) o disminuyendo la energía superficial, lo cual tiene un efecto sobre el tamaño de radio crítico tendiendo a la formación de radios críticos pequeños.

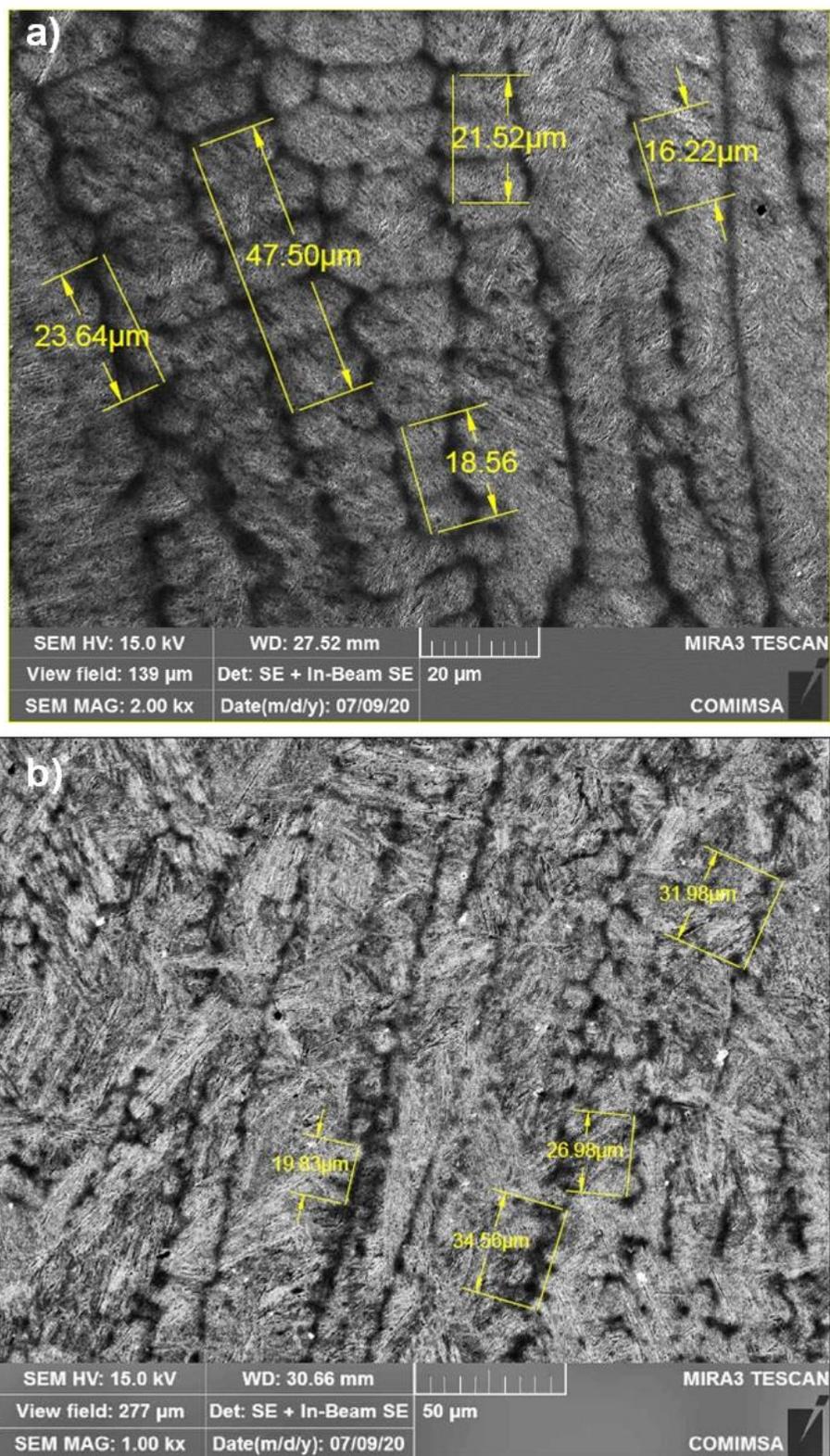


Figura 4.15 Dimensionamiento del espaciamento Inter-dendrítico entre las muestras a) con y b) sin NTC.

En la Figura 4.16 se muestra una micrografía de la interface metal base-soldadura para la deposición de NTC. En ella se puede ver la presencia de pequeñas partículas oscuras menores a $1\ \mu\text{m}$ a lo largo de la interfase de forma esporádica y por su coloración sugieren ser NTC residuales.

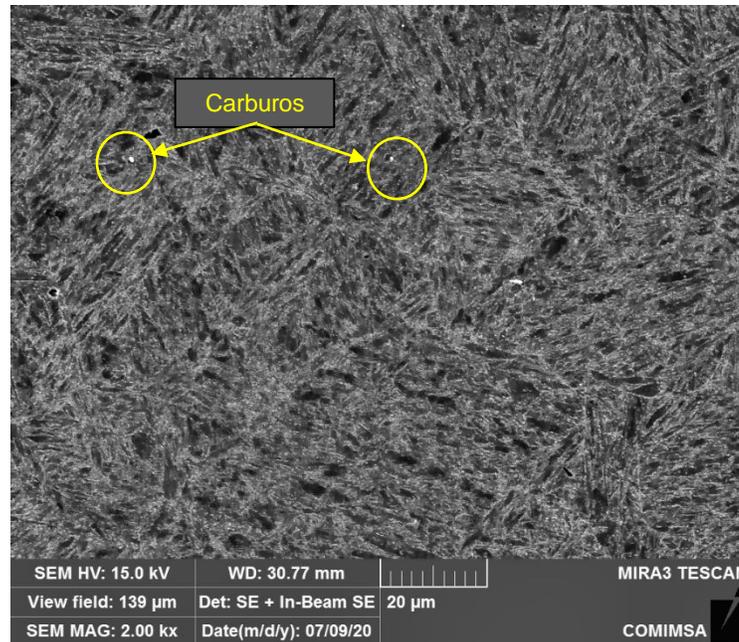


Figura 4.16 Micrografía tomada a 2,000x mediante MEB al Acero Toolox 44.

En las Figura 4.17 y Figura 4.18 se muestran análisis line scan de las muestras con y sin NTC, respectivamente. Se observa que la composición química no se ve afectada por la adición de los NTC. Y que la composición prácticamente es homogénea de la superficie al interior de la muestra. En las muestras con NTC se llegan a presentar pequeñas partículas en la interface de soldadura-metal base lo cual genera picos en la composición de C lo cual sugiere que son NTC que se aglomeraron y no se incorporaron al baño y fueron arrastradas a la interface por el metal líquido, cabe mencionar que la presencia de estas fue mínima.

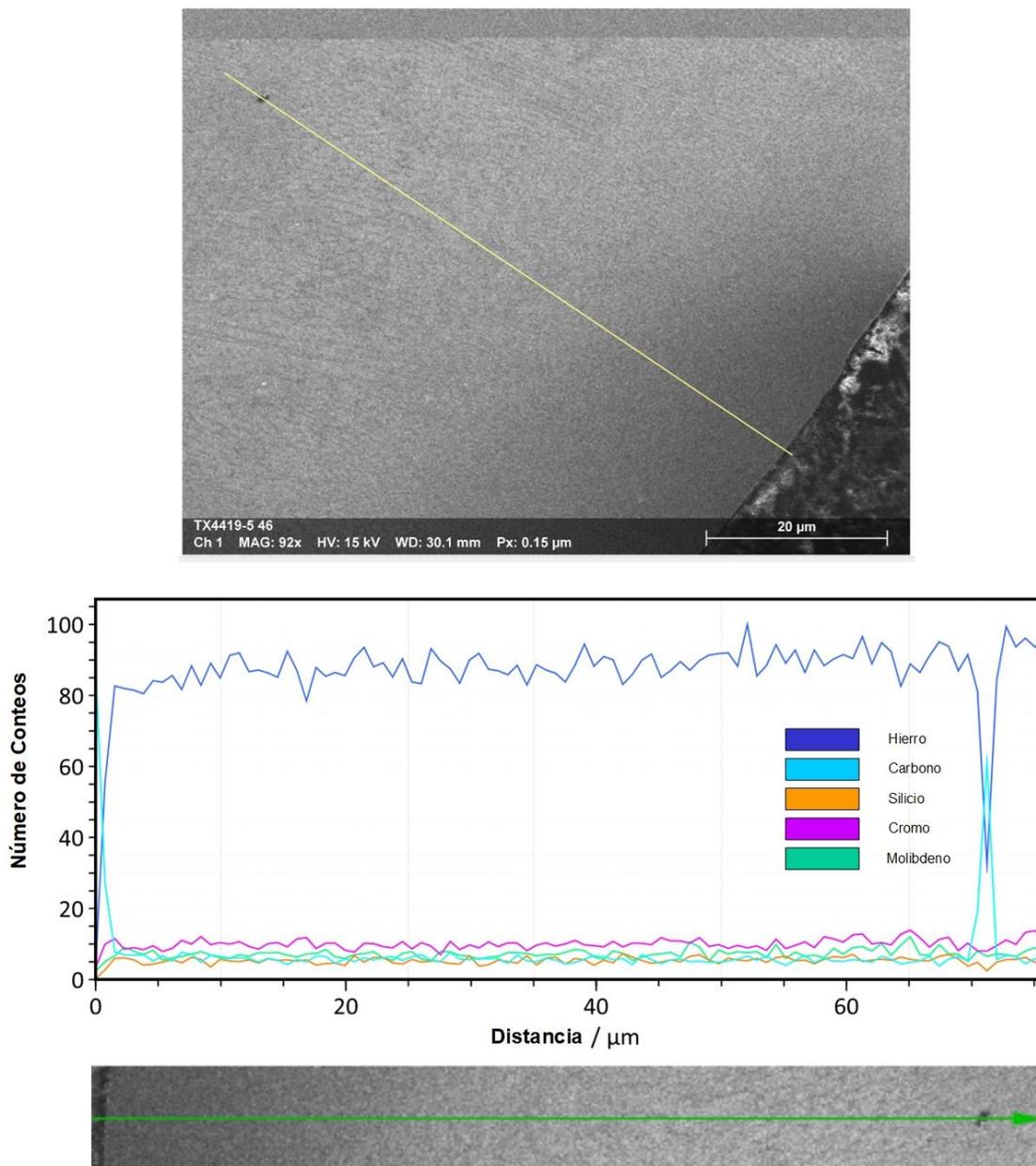


Figura 4.17. Line scan de la superficie al interior de la muestra para la deposición de polvo con NTC.

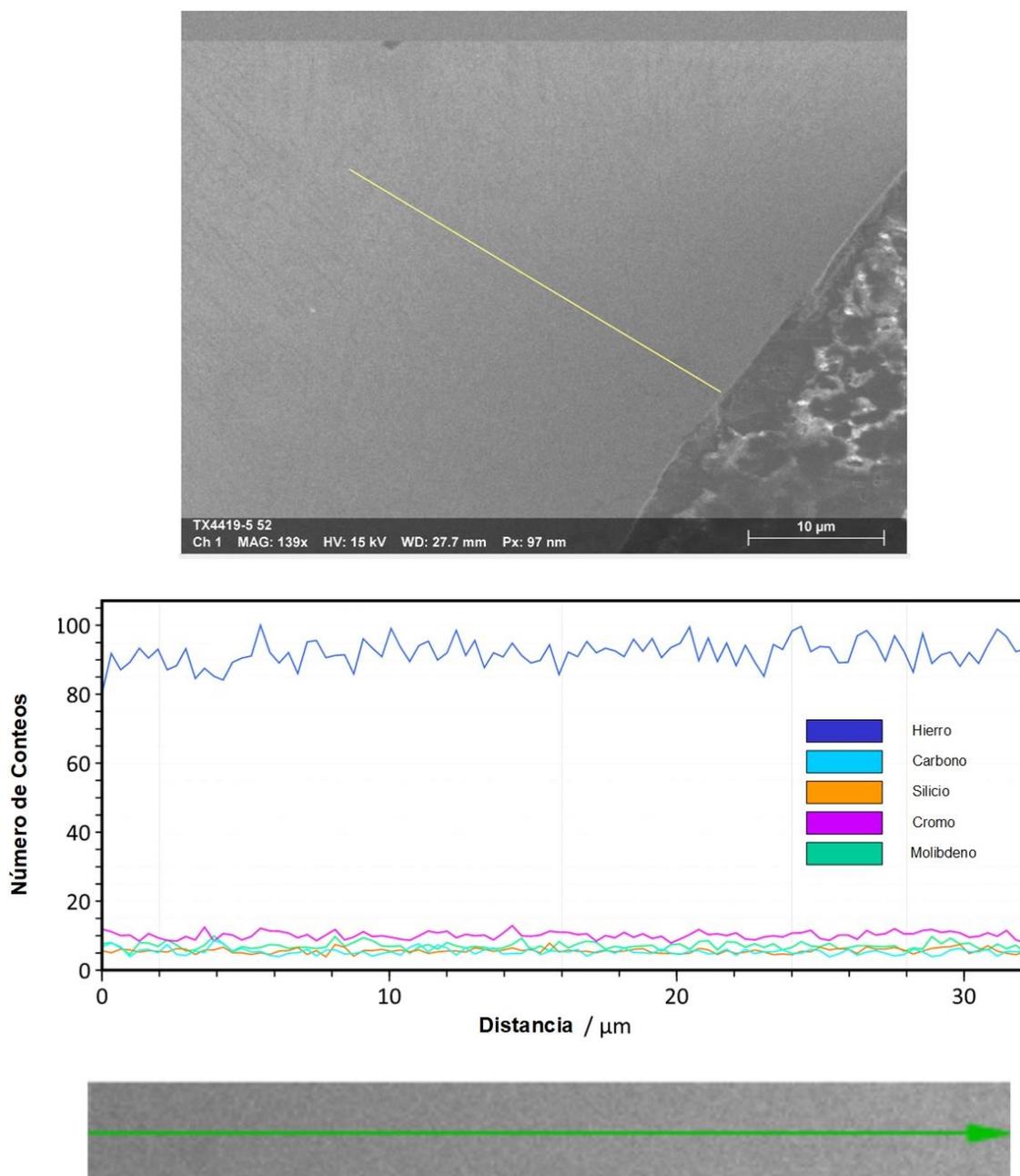


Figura 4.18. Line scan de la superficie al interior de la muestra para la deposición de polvo sin NTC.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

En base a la revisión realizada y a los resultados obtenidos en el caso de estudio desarrollado, se concluye lo siguiente:

Revisión bibliográfica:

- Los materiales con los que son fabricados los moldes para inyección de plástico son los aceros H11, H13, P20 y toolox 44.
- Los moldes presentan un desgaste prematuro en la mayoría de los casos por erosión.
- El proceso más empleado para la reparación de moldes e incremento de propiedades tribológicas es por medio de soldadura.
- Los electrodos y materiales de aporte para estos materiales siguen en desarrollo, siendo una vertiente el uso de metal de aporte en polvo acondicionado con nano partículas.

Desarrollo experimental:

- El dopaje de partículas de metal base con NTC al 5% por medio de molienda mecánica es efectiva en un tiempo de 30 min.
- El calor de entrada de 637 J/mm para la fusión de los polvos dopados con NTC adheridos a la superficie con sol-gel fue adecuado para la unión de los mismos generando fusión y promoviendo su unión metalúrgica.

- La adición de NTC modifica el modo de solidificación del charco del metal líquido promoviendo en su inicio la formación de estructuras dendríticas equiaxiales y columnares con espaciamiento dendrítico fino y sin dopar se presenta en mayor proporción estructuras celulares.
- La a adición de NTC promueve el incremento de dureza en un 47% con respecto al metal base.
- La adición de los NTC no promueve un cambio significativo en la composición química del metal base.

TRABAJOS FUTUROS

Este trabajo de investigación logro poder visualizar nuevas áreas en las cuales incursionar y que serían de gran interés para continuar con la línea de investigación:

- Profundizar en el estudio del efecto deposición de recubrimientos dopados con nanotubos de carbono para diferentes tipos de sustratos y materiales de aporte.
- Realizar ensayos con áreas y volúmenes más grandes a fin de poder obtener material para poder evaluar las propiedades tribológicas.
- Incursionar en la caracterización del acomodo cristalino de los nanotubos en la matriz, usando técnicas de caracterización especializadas.
- Estudiar el cómo afecta el % de incorporación de los nanotubos de carbono en el sustrato con respecto a sus propiedades, mecánicas, tribológicas y microestructurales.
- Evaluar otros procesos de soldadura para la deposición de materiales dopados.

Referencias

- [1] V. Goodship, Practical Guide to Injection Moulding, Rapra Technology Limited and ARBURG Limited : Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, UK., 2004.
- [2] C. Changrong, W. Yan, O. Hengan, H. Yan y T. Xianzhi, «A review on remanufacture of dies and moulds,» *Cleaner Production*, pp. 1-11, 18 September 2013.
- [3] A. Radhamani, H. C. Lau y S. Ramakrishna, «CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions,» *Composites Part A*, pp. 170-187, 2018.
- [4] Industria de moldes y troqueles en México, «Asociación Mexicana de Manufactura de Moldes y Troqueles A C,» 29 Mayo 2015. [En línea]. Available: <https://www.ammmt.mx/single-post/2015/05/29/Industria-de-moldes-y-troqueles-en-M%C3%A9xico>. [Último acceso: 10 Octubre 2019].
- [5] J. Bergstrom, F. Thuvander y P. Devosb, «Wear of die materials in full scale plastic injection moulding of glass fibre reinforced polycarbonate,» *Wear* 251, pp. 1511-1521, 2001.
- [6] P. Peças y E. Henriques, Repair of Plastic Injection Moulds, Lisbon, Portugal: IDMEC, Instituto Superior Técnico, TULisbon, Av. Rovisco Pais, 2008.
- [7] S. Jhavar, C. Paul y N. Jain, «Causes of failure and repairing options for dies and molds: A review,» *Engineering Failure Analysis*, p. 17, 27 September 2013.
- [8] Carrión-Vilches, Martínez-Mateo, J. Sanes y M. Bermúdez, «Surface damage of mold steel and its influence on surface roughness of injection molded plastic parts,» *Wear* 271, pp. 2512-2516, 2011.
- [9] A. Blutmager, M. Varga, T. Schmidt, A. Pock y W. Friesenbichler, «Abrasive/Erosive Wear on MMCs in Plastic Molds as a Function of

Volumetric Flow Rates and Glass Fiber Distribution,» *Polymer Engineering & Science*, vol. 59, nº S1, pp. E302-E311, January 2019.

- [10] I. Martínez-Mateo, F. Carrión-Vilches, J. Sanes y M. Bermúdez, «"Surface damage of mold steel and its influence on surface roughness of injection molded plastic parts",» *Wear* 271, pp. 2512-2516, 2011.
- [11] SAAB.COM, «Toolox,» [En línea]. Available: <https://www.ssab.es/products/brands/toolox/products/toolox-44>. [Último acceso: 10 December 2019].
- [12] S. Naimi y S. M. Hosseini, «Tool Steels in Die-Casting Utilization and Increased Mold Life,» *Hindawi Publishing Corporation*, pp. 1-10, 14 November 2014.
- [13] P. Hansson, «Modern Prehardened Tool Steels in Die-Casting,» *Materials and Manufacturing Processes*, pp. 824-827, 22 May 2009.
- [14] M. Maubert, L. Soto, A. León y J. Flores, «NANOTUBOS DE CARBONO – LA ERA DE LA NANOTECNOLOGÍA,» Área de Química de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Reynosa, México, 1996.
- [15] F. Gomez Baquero, «AVANCES EN LA PRODUCCIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO, EN SU FUNCIONALIZACIÓN,» *Revista Chymeia, Biología y nanofísica*, Bogota, Colombia, 2007.
- [16] Y. Hernández, G. Holguín, M. Baquero y F. Gómez-Baquero, «SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO POR EL METODO DE ARCO DE DESCARGA ELECTRICA,» *REVISTA COLOMBIANA DE FISICA*, pp. 296-300, Febrero 2004.
- [17] J. A. Jiménez-Rodríguez y V. Arana-Sosa, «Síntesis de nanotubos de carbono multicapa sobre sustratos metálicospor el método de depósito químico devapores: no todos los nanotubos son iguales,» *Mundo Nano*, pp. 94 -108, 22 Agosto 2016.

- [18] C. Massey, M. Umanzor y G. Vasudevamurthy, «Thermal and mechanical properties of mechanically alloyed 304LSS-CNT metal matrix composites,» *Journal of Composite Materials*, pp. 1019-1028, 2017.
- [19] A. D. Moghadam, E. Omrani, P. L. Menezes y P. K. Rohatgi, «Mechanical and tribological properties of self-lubricating metal matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes (CNTs) and graphene - A review,» *Composites Part B*, pp. 402-420, 11 March 2015.
- [20] N. Cinca, E. Hurtado, I. G. Cano y J. Guilemany, «Proceso de molturación mecánica en medio seco, húmedo y criogénico de polvo de hierro dúctil nanoestructurado,» *Revista de Metalurgia*, pp. 197-204, 11 Junio 2011.
- [21] R. P. Bustamente, «Compósitos Aluminio-Nanotubos de carbono producidos por molienda mecánica,» CENTRO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES AVANZADOS, Chihuahua, Mx, 2008.
- [22] E. Mosquera, N. Rosas, A. Debut y V. Guerrero, «Síntesis de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel,» *Revista politécnica*, pp. 7-13, Septiembre 2015.
- [23] R. L. O'Brien, *Welding Handbook, WELDING PROCESSES, PART 1*, Miami, FL: American Welding Society, 1996.
- [24] R. Trivedi y W. Kurz, de *Internacional Materials Reviews*, 1994, pp. 49-74.
- [25] B. Zabala, X. Fernandez, J. Rodriguez, A. López-Ortega, E. Fuentes, R. Bayón, A. Igartua y F. Girot, «Mechanism-based wear models for plastic injection moulds,» *Wear*, pp. 440-449, 31 October 2019.
- [26] C. R. Loayza, D. J. Borges y D. C.S, «A new approach for the reinforcement of SS 304L via arc welding: Using nanostructured flux cored electrode,» *Diamond & Related Materials*, pp. S0925-9635, 10 December 2018.
- [27] A. Radhamani, H. C. Lau y S. Ramakrishna, «Structural, mechanical and corrosion properties of CNT-304 stainless steel nanocomposites,» *Progress in Natural Science: Materials International*, pp. 595-602, 26 September 2019.

- [28] C. Parswajinan, B. V. Ramnath, M.Vetrivel, A. Ranjith, K. Rohit, S. Vasanth y S. Vignesh, «Determination of Mechanical Behaviour of Fe-CNT MMC,» *Materials Today: Proceedings 5*, pp. 1176-1185, 2018.
- [29] S. K. Tiwari, H. singh, A. Midathada, S. Sharma y U. K. Ravella, «Study of Fabrication Processes and Properties of Al-CNT Composites Reinforced by Carbon Nano tubes - A Review,» *Materials Today: Proceedings 5*, pp. 28262-28270, 2018.
- [30] S. kumara, S.T.Selvamania, M.Vigneshwara y K.Palanikumarb, «Developing an Empirical Relationship to Predict Maximum Strength on Friction Stir Welded (Mg+ CNT) Nanocomposites.,» *Materials Today: Proceedings 16*, pp. 1152-1157, 2019.
- [31] B. Denkena, M.-A. Dittrich y M. H. Klaas, «Automatic re-contouring of repair-welded tool moulds,» *Procedia Manufacturing 40*, pp. 45-50, 27 November 2019.
- [32] M. Qian, C. Goh, Y. Sun y F. Ng, «Effects of CNTs on microstructure and hardness of laser welds of the CNT-reinforced magnesium composite,» *Composites: Part A*, pp. 67-72, 13 February 2013.
- [33] S. Kou, WELDING WELDING, United States of America: A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2003.
- [34] B. Chen, J. Shen, X. Ye, L. Jia, S. Li, J. Umeda, M. Takahashi y K. Kondoh, «Length effect of carbon nanotubes on the strengthening mechanisms in metal matrix composites,» *Acta Materialia 140*, pp. 317-325, 2017.
- [35] D. D. a. V. Kalyankar, «Recent status of overlay by plasma transferred arc welding technique,» de *Mechanical Engineering Department, Sardar Vallabhabhai National Institute of Technology*, Surat, Gujrat, India, *Int. J. Materials and Product Technology*, Vol. 56, Nos. 1/2, 2018 , 2018, p. 61.
- [36] C. P. P. SUYOG JHAVAR, «Micro-Plasma Transferred Arc Additive Manufacturing,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 1-9, 09 May 2016.

- [37] J. Molina-Claros, H. M. Hdz-García, M. Alvarez-Vera, M. I. Pech-Canul y R. Muñoz-Arroyo, «Characterisation of PTA processed overlays without and with WC nanoparticles,» *SURFACE ENGINEERING*, pp. VOL. 33, NO. 11, 857–865, 2017.
- [38] W. T. Preciado y C. E. N. Bohorquez, «Repair welding of polymer injection molds manufactured in AISI P20 and VP50IM steels,» *Journal of Materials Processing Technology*, nº 179, pp. 244-250, 2006.
- [39] J. Wilden, J. Bergmann y H. Frank, «Plasma Transferred Arc Welding Modeling and Experimental Optimization,» *Journal of Thermal Spray Technology*, pp. 779-784, 2006.
- [40] P. Peças, E. Henriques, B. Pereira, M. Lino y M. Silva, «Fostering the Use of Welding Technology in the Mould Repair,» ResearchGate, Lisboa, Portugal, 2008.
- [41] L. Borrego, J. Pires, J. Costa y J. Ferreira, «Mould steels repaired by laser welding,» *Engineering Failure Analysis*, p. 12, 04 March 2008.
- [42] Diana María Guevara Cárdenas, «2019, un año de retos para la industria plástica en América Latina,» Axioma B2B Marketing, Diciembre 2018. [En línea]. Available: <http://www.plastico.com/temas/2019,-un-ano-de-retos-para-la-industria-plastica-en-America-Latina+128679?pagina=2>. [Último acceso: 10 Octubre 2019].

Índice de Figuras

Figura 2.1 Etapas del ciclo de vida de un herramental	11
Figura 2.2. Clasificación de las causas de falla en troqueles y moldes [7].....	13
Figura 2.3. Modos de falla de la categoría operacional, donde se explican las condiciones de carga a las que son sometidas los moldes [7].....	13
Figura 2.4. Prueba Charpy-V realizado a un acero Toolox 44 y un acero H13 en grados regulares [13].....	20
Figura 2.5. Prueba realizada para obtener el límite elástico del Toolox 44 bajo diferentes condiciones de temperatura [13].	20
Figura 2.6. Nanotubos de carbono hecho a partir de una lámina de grafeno. ..	22
Figura 2.7. Obtención de NTC mediante arco de descarga, descrito por Iijima en 1991 [16].....	24
Figura 2.8. Obtención de nanotubos de carbono mediante ablación láser [17].	25
Figura 2.9. Funcionamiento del Reactor típico utilizado por CVD [17]......	26
Figura 2.10. Modelo de crecimiento de los Nanotubos de Carbono [17].	27
Figura 2.11. Imágenes tomadas por microscopio electrónico de barrido, a) Polvo de Hierro; b) molienda en medio seco durante 12 h; c) molienda en medio húmedo; d) molienda en medio criogénico [20].	30
Figura 2.12. Componentes utilizados en el proceso GTAW [23].....	33
Figura 2.13. Solidificación columnar y equiaxial de un metal puro (a, b) y una aleación (c, d) [24].	38
Figura 2.14. Evolución de la temperatura en el frente de solidificación [24].	39
Figura 2.15. Campos de calor y difusión masiva existentes a lo largo del eje de las dendritas para metales puros (a y b) y aleaciones (c y d) [24].	40
Figura 2.16. Evolución de los espaciamientos dendríticos primarios, λ_1 (mm), con la velocidad de enfriamiento (mm/s) [24].	42

Figura 3.1. Microestructura tomada bajo por MEB a la composición de 2% de NTC [18].....	48
Figura 3.2. Observación mediante MEB con tiempo de procesamiento de a) 30 min; b) 60 min; c) 90 min [26].....	49
Figura 3.3. Micrografías tomadas mediante microscopia óptica, a) aleación pura de hierro, b) hierro con 0.25% ep de NTC, c) hierro con 0.50% ep de NTC, d) hierro con 0.75% ep de NTC [28].....	50
Figura 3.4. Micrografías tomadas mediante microscopia óptica; a) metal base de Mg; b) zona soldada mediante FSW; c) zona afectada por el calor; d) zona afectada termo-mecánicamente [30].....	53
Figura 3.5. a) Muestras soldadas; Metal de aporte de b) 304L SS; c) 304L SS+NTC con 0 min de AM; d) 304L SS+NTC con 60 min de AM [26].....	55
Figura 3.6. Observación de granos equiaxiales en la microestructura del Mg-1.3CNT [32].....	56
Figura 3.7 Perfiles de microdureza al Toolox44 como sustrato utilizando H11 como metal de aporte [31].	57
Figura 3.8. Perfiles de dureza obtenidos a un sustrato de acero inoxidable 304L SS con diferentes condiciones en el metal de [26].	58
Figura 3.9. Perfiles de dureza a sustrato de Mg puro dopada con 1.3% de NTC [32].....	58
Figura 4.1. Representación esquemática de la metodología.	62
Figura 4.2. Micrografía de acero Toolox 44 observada a 1000x mediante microscopio óptico.	66
Figura 4.3. Micrografía a) tomadas a 50,000x mediante el MEB y b) Mapeo de la zona por EDS.....	67
Figura 4.4. Micrografías obtenidas mediante MEB a una magnificación de 10,000x, a) electrones secundarios; b) electrones retrodispersados.	68

Figura 4.5. Micrografías tomadas a 10,000x mediante MEB utilizando BSE para diferentes tiempos de molienda; a) 5 min; b) 15 min y c) 30 min.	68
Figura 4.6. Cupones con la aleación mecánica y solución colocados para su deshidratación.....	71
Figura 4.7. Muestras obtenidas mediante el proceso Sol-Gel.....	71
Figura 4.8. Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras sin aleación mecánica, vistas a a) 1,000x, b) 2,000x y Metal base c) 3,000x, tomadas por electrones secundarios.....	73
Figura 4.9. Micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras realizadas por el proceso TIG con la aleación mecánica dopada vista a a) 1,000x, b) 2,000x y c) 5,000x, tomadas por electrones secundarios.....	74
Figura 4.10 Perfiles de dureza obtenida a las muestras realizadas por el proceso TIG, metal base, con y sin NTC.....	75
Figura 4.11. Pruebas realizadas con NTC a) mapeo realizado mediante microscopia óptica a una magnificación de 200x y micrografías tomadas mediante MEB a una magnificación de 1000x b) un crecimiento equiaxial; c) crecimiento columnar; d) crecimiento celular.....	78
Figura 4.12. Mapeo realizado mediante microscopia óptica a una magnificación de 200x a las pruebas realizadas únicamente con el proceso de soldadura TIG en el material base.....	79
Figura 4.13 a) Prueba realizada sin NTC a) mapeo realizado mediante microscopia óptica a una magnificación de 200x; micrografías tomadas mediante MEB a una magnificación de 1000x b) y c) crecimiento celular.	80
Figura 4.14. Micrografía tomada a una magnificación de 10,000x mediante MEB en la cual se observan segregaciones intergranulares.	81
Figura 4.15 Dimensionamiento del espaciamento Inter-dendrítico entre las muestras a) con y b) sin NTC.	82

Figura 4.16 Micrografía tomada a 2,000x mediante MEB al Acero Toolox 44. . 83

Figura 4.17. Line scan de la superficie al interior de la muestra para la deposición de polvo con NTC. 84

Figura 4.18. Line scan de la superficie al interior de la muestra para la deposición de polvo sin NTC. 85

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Evaluación y clasificación de los criterios para los procesos de soldadura utilizados para la recuperación y reparación de moldes de inyección [6].	17
Tabla 2.2. Comparación de la composición química entre un Acero Toolox 44 y un acero H13.	19
Tabla 2.3. Propiedades mecánicas de acuerdo a estudios realizados por el proveedor del Acero toolox 44.	21
Tabla 2.4. Comparación del metal base para distintas composiciones químicas de un acero H13 y un acero toolox 44 y metal de aporte en tipo varilla o en polvo [7] [11].	21
Tabla 2.5. Características generales de los sopletes para soldar utilizados en el proceso GTAW [23].	34
Tabla 2.6. Clasificación según la AWS de los diferentes electrodos usados para el proceso GTAW [23].	35
Tabla 2.7. Características generales de los tipos de corrientes para el proceso GTAW [23].	36
Tabla 3.1. Parámetros empleados para la obtención de la aleación mecánica.	46
Tabla 3.2. Composición de muestras investigadas en porcentajes de peso [18].	48
Tabla 3.3. Investigaciones realizadas con diferentes métodos de soldadura y metal de aporte.	52
Tabla 4.1. Comparación de composición química del acero Toolox 44 en porcentajes en peso.	64
Tabla 4.2. Resultados obtenidos durante la segunda etapa de la experimentación.	65
Tabla 4.3. Resultados obtenidos en la prueba de microdureza.	69
Tabla 4.4. Parámetros utilizados por el proceso TIG.	72