OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS TERNARIOS Y CUATERNARIOS POR MEDIO DE LA TECNICA DE DIFUSION TERMO-REACTIVA (TRD), Y CARACTERIZACION DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE FRENTE A UN RECUBRIMIENTO DE DIAMANTE POLICRISTALINO CONFORME A LA TECNICA DE PIN ON DISC.

OSCAR IVAN CARRERO SANDOVAL JAIRO MAURICIO RINCON CEPEDA

FUNDACION UNIVERSITARIA LOS LIBERTADORES FACULTAD DE INGENIERIA BOGOTA, COLOMBIA

2016

1

OBTENCION DE RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS TERNARIOS Y CUATERNARIOS POR MEDIO DE LA TECNICA DE DIFUSION TERMO-REACTIVA (TRD), Y CARACTERIZACION DE LA RESISTENCIA AL DESGASTE FRENTE A UN RECUBRIMIENTO DE DIAMANTE POLICRISTALINO CONFORME A LA TECNICA DE PIN ON DISC.

OSCAR IVAN CARRERO SANDOVAL JAIRO MAURICIO RINCON CEPEDA

Proyecto de investigación presentado como requisito para obtener el título De:

INGENIERO MECANICO

Director (a): ING. MsC. FREDY ALEJANDRO ORJUELA GUERRERO Línea de Investigación: NUEVOS MATERIALES

FUNDACION UNIVERSITARIA LOS LIBERTADORES FACULTAD DE INGENIERIA BOGOTA, COLOMBIA 2016

Nota de aceptación

Presidente del Jurado

Jurado

Jurado

BOGOTA D.C 2016

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, A Dios por ser mi guía espiritual, protegerme a mí y a mi familia durante todo mi camino, por darme fortaleza para superar todos los obstáculos y dificultades a lo largo de la vida y ser mi compañía para lograr todas mis metas y objetivos propuestos.

A mis padres, hermanos y familia en general, quien me han enseñado el valor de luchar día a día por lograr mis metas.

A nuestro director de tesis Ing. MSc. Fredy Alejandro Orjuela Guerrero, que con su ayuda dedicación y gran colaboración hizo posible llevar a cabo esta investigación.

A mis compañeros de estudio y amigos que de una u otra forma colaboraron para terminar con éxito este proyecto.

OSCAR IVAN CARRERO SANDOVAL

AGRADECIMIENTOS

Principalmente agradezco a Dios sobre todas las cosas por ser mi fortaleza y guía en mi vida.

Le doy gracias a mis Padres ya que fueron una parte fundamental de este proceso y un pilar importante de apoyo.

A mis hermanos por ser parte importante de mi vida y ejemplo de unión en los momentos más adversos de mi vida, jamás me han abandonado a pesar que no he sido la mejor persona para ellos y hoy les quiero dedicar este logro.

A nuestro director de tesis Ing. MSc. Alejandro Orjuela Guerrero el cual fue parte fundamental y guía de conocimiento para llevar a cabo esta investigación.

JAIRO MAURICIO RINCON

CONTENIDO

RES	UMEN	
ABS	TRACT	
1	INTROD	DUCCION
	1.1	Planteamiento Del Problema
	1.2	Justificación
	1.3	Objetivos 22
2	ANTECE	EDENTES Y FUNDAMENTOS TEORICOS 23
	2.1	Antecedentes
	2.2	Antecedentes De Desgaste 28
	2.3	Antecedentes De Dureza
	2.4	La Técnica De Deposicion Por Difusion Termoreactiva
	2.5	Material Utilizado Como Sustrato Acero Aisi D2
	2.5.1	Bórax
	2.6	Elementos Formadores De Carburos (Efc´S)
	2.6.1	Ferro Cromo
	2.6.2	Ferro Vanadio
	2.6.3	Ferro Niobio
	2.7	Tipos De Recubrimientos
	2.7.1	Tiempo De Inmersión
	2.8	Mecanismo De Formación De La Capa 44
	2.9	Técnicas Experimentales De Caracterización 45
	2.9.1	Difracción De Rayos X (Xrd) 46
	2.9.2	Tamaño De Grano 49
	2.9.3	Microscopía Electrónica De Barrido Sem 50
	2.9.4	Electrones Secundarios 52
	2.9.5	Pruebas De Desgaste
	2.9.6	Ensayo De Pin On Disc55

2.10 M	arco Conceptual	57
2.10.1	Tribologia	57
2.10.2	Desgaste	59
2.10.2.4	Desgaste Triboquimico	63
2.10.3	Brocas Para Perforacion De Pozos Petroleros	64
2.10.4	Brocas Tricónicas	66
2.10.5	Cortadores Con Dientes De Acero	66
2.10.6	Cortadores Con Dientes De Carburo De Tungsteno	67
2.10.7	Cojinetes	68
2.10.8	Cojinete A Rodillos	68
2.10.9	Cojinete A Fricción	68
2.10.10	Cuerpo De Una Broca Triconica	68
2.11 Bi	rocas Pdc (Compactos De Diamante Policristalinos)	72
2.11.1	Componentes De La Broca Con Cortadores Pdc	74
2.11.2	Cortadores Pdc	75
2.11.3	Cuerpo De Una Broca Con Cortadores Pdc	76
2.11.4	El Código Iadc Para Brocas Pdc	76
2.11.5	Diseño De La Geometría De La Broca	77
2.11.6	Costos De La Brocas Pdc	78
Metodolo	gía Experimental	80
3.1 Re	evisión Bibliografica	80
3.2 Pr	eparacion De Los Sustratos	80
3.3 Pr	eparacion Del Baño De Sales	81
3.4 Ca	aracterizacion De Los Recubrimientos	84
3.4.1	Espesor, Morfologia Y Seccion Transversal	84
3.4.2	Análisis Microestructural Con Drx	85
3.4.3	Composición Química	86
3.5 A	nálisis Experimental	88
3.5.1	Numero De Replicas	88

	3.6	Diseño De La Broca	90
	3.7	Ensayo De Desgaste	94
4	Resulta	ados	96
	4.1	Carburos Ternarios De Niobio-Vanadio Sobre Aceros Aisi D2	96
	4.1.1	Disfraccion De Rayos X	96
	4.1.2	Microscopia Electronica Por Barrido Para Cnbv	100
	4.1.3	Composición Química De Los Recubrimientos Ternarios	101
	4.2	Carburos Cuaternarios Niobio Vanadio- Cromo Sobre Aceros Aisi D2	103
	4.2.1	Disfraccion De Rayos X	103
	4.2.2	Microscopia Electronica Por Barrido Para Carburo Cuaternario De Niobio-	
	Vana	dio -Cromo	105
	4.2.3	Composición Química De Los Recubrimientos Cuaternarios	107
	4.3	Ensayo De Desgaste	108
	4.4	Medición Del Desgaste	112
5	Conclu	siones	115
6	Anexos	5	117
	6.1	Productos Obtenidos De La Investigación	125
7	Bibliog	rafia	127

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Curvas de desgaste para capas de Nbc sobre AISI H13 and D2. Para comparación, se	
presentan las curvas de desgaste del H13 nitrurado y sin recubrir	24
Fuente: Ramírez 2013	24
Figura 2. Curvas de coeficiente de fricción sobre recubrimientos de NbC	29
Fuente: Ramírez, 2013	29
Figura 3. Curvas de coeficiente de fricción de la prueba de Pin on disk sobre los recubrimientos b	inarios
depositados sobre el acero AISI H13 y AISI D2	30
Fuente: Castillejo, 2013	30
La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para cada uno de los recubrimientos	30
Figura 4 Volumen desgaste calculado para el ensayo pin on disk	30
Fuente: Castillejo, 2013	30
Figura 5. Huella de rayado sobre un recubrimiento de NbVC, rayado de izquierda a derecha	31
Fuente: Ramírez, 2013	31
Figura 6. Nanodureza Vickers de los recubrimientos de carburo de niobio y de vanadio sobre ace	eros
AISI H13 y AISI D2	33
Fuente: Orjuela 2013	33
Figura 7. Proceso TRD temperatura vs tiempo	35
Fuente: Castillejo. 2012	35
Figura 8. Ferrocromo en estado de suministro	39
Figura 9. Ferrovanadio en estado de suministro	40
Fuente: http://www.scielo.org.co/,213	40
Figura 10. Ferroniobio en estado de suministro	41
Fuente: http://www.scielo.org.co/,2013	41
Figura 11. Relación tiempo versus espesor de la capa	43
Fuente: Castillejo 2012	43
Figura 12. Mecanismo de formación de la capa de carburo	44
Fuente: Autores, 2016	44
Figura 13. Esquema General Para El Proceso Deposición Difusión Termo reactiva (TRD)	45
Fuente: Autores, 2016	45
Figura 14. Descripción experimental para la obtención de un patrón de rayos X	46
Fuente: Castillejo. 2012	46
Figura 15. Detalle de la difracción de rayos X y la ley de Bragg	47
Fuente: Castillejo, 2012	47
Figura 16. Microscopio SEM utilizado en caracterización de recubrimientos	51
Fuente: Autores cortesía universidad de los Andes, 2016	51
Figura 17. Micrografías de desgaste para la muestra crecida a -40, a) 25 m, b) 50 m, c) 75 m,	54
d) 100 m y e) perfilometría de la pista	54
Fuente: Devia, .2012	54
Figura 18. Esquema básico de la prueba de pin on disk	56

Fuente: Autores, 2016	56
Figura 19. Contacto entre dos superficies del engranaje	. 58
Fuente: http://www.ecured.cu/index.php/tribologia,2013	. 58
Figura 20. Fuerza de fricción opuesta al movimiento	. 59
Fuente: http://www.aulafacil.com,2016	. 59
Figura 21. Desgaste adhesivo en un rodamiento	61
Fuente: http://www.virtual.unal.edu.co/.2016	61
Figura 22. Desgaste por Abrasión, Fuerza vs Profundidad	62
Fuente: http://www.scielo.org.co/.2016	62
Figura 23. Desgaste por Corrosión	63
Fuente: http://www.scielo.org.co/.2015	63
Figura 24. Desgaste Triboquimico	64
Fuente: http://www.oerlikonbalzerscoating.com/	64
Figura 25. Clasificación de las barrenas	66
Fuente: Autores.2016	66
Figura 26. Estructura broca triconica	67
Fuente: http://www.varelintl.com/es/.2015	67
Figura 271. Cojinete de rodillos	68
Fuente: http://www.bitbrokers.com/brocas-PDC.html	68
Figura 28. PARTES INTERNA DE UNA BROCA TRICONICA	70
Fuente: http://www.slb.com.2013	. 70
Figura 29. Perfil broca PDC	. 73
Fuente: Autores, 2016	. 73
Figura 30. Corte Transversal de una BROCA PDC	74
Fuente: Autores, 2016	. 74
Figura 31. VISTA FRONTAL de una BROCA PDC	. 75
Fuente: Autores, 2016	75
Figura 32. CORTADOR PDC	. 75
Fuente: http://www.slb.com,2015	. 75
Figura 33. Probetas de acero AISI D2 utilizadas en esta investigación	81
Fuente: Autores	81
Figura 34. Crisoles de acero AISI 304 utilizados para llevar a cabo el tratamiento TRD en esta	
investigación	. 82
Fuente: Autores	. 82
Figura 35. Horno utilizado en el tratamiento TRD	. 84
Fuente: Autores	. 84
Figura 36. Microscopio utilizado en la caracterización de morfología y composición química de los	
recubrimientos obtenidos	85
Fuente: Autores. Cortesía Universidad de los Andes.2015	. 85
Figura 37. Difractometro utilizado en la caracterización estructuras cristalinas de los recubrimientos	86
Fuente: Autores. Cortesía Universidad Nacional .2015	. 86

Figura 38. Microscopio utilizado en la caracterización de la composición química de los recubrimie	entos
obtenidos	87
Fuente: Autores. Cortesía Universidad de los Andes.2015	87
Figura 39. DISEÑO 3D EN SOLID WORKS	91
Fuente: Autores, 2016	91
Figuras 40. DISEÑO 3D EN SOLID WORKS	91
Fuente: Autores, 2016	91
Figuras 41. DISEÑO EN IMPRESORA 3D UNA BROCA TIPO PDC	92
Fuente: Autores, 2015	92
Figuras 42. DISEÑO EN IMPRESORA 3D UNA BROCA TIPO PDC	92
Fuente: Autores, 2015	92
FIGURA 43. SIMULACION DE LA GEOMERIA DE CORTE Y LUBRICACION DE UNA BROCA TIPO PDC	93
Fuente: Autores, 2015	93
Figura 44. Dispositivo utilizado para realizar la prueba de desgaste de carburos	95
Fuente: Autores	95
Figura 45. Difracción De Rayos X Para El Cnbv Obtenido Sobre Acero AISI D2	97
Fuente: Autores	97
Figura 46. Comparación entre difractogramas de CNbV respecto a CNb y CV	98
Fuente: Autores	98
Figura 47. Microscopia electrónica por barrido para el CNbV	101
Fuente: autores, 2015	101
Figura 48. Análisis de EDS en aceros AISI D2 recubiertos con CNbv	102
Fuente: Autores, 2016	102
Figura 49. Disfraccion de RX de CNbVCr	104
Fuente: Autores, 2015	104
Figura 50. Comparación Picos Obtenidos Frente a los Cartogramas De CNb, CV, CCr	105
Fuente: Autores 2015	105
Figura 51. Microscopia Electronica por Barrido CNbVCr	106
Fuente: Autores	106
Figura 52. Análisis de EDS En Aceros AISI D2 Recubiertos CNbVCr	107
Fuente: Autores	107
Figura 53. Comparación antes y después de hacer la prueba de desgaste	109
Fuente: Autores, 2015	109
Fuente: Autores, 2015	112
Figura 55. Diagrama pérdida de masa	113
Fuente: Autores	113
Figura 56. Catalogo Brocas Varell Internacional	117
FUENTE: Http://Www.Varelintl.Com/Es/2015	117
Figura 57. Catalogo Brocas Varell Internacional	118
Figura 58. Microscopia CNbV	119
Fuente: Autores, 2016	119
Figura 59. Composición química análisis EDS CNbV	119

Fuente: Autores, 2016	119
Figura 60. Composición química análisis EDS CNbV	120
Fuente: Autores, 2016	120
Figura 61. Microscopia CNbV	120
Fuente: Autores, 2016	120
Figura 62. Composición química análisis EDS CNbV	121
Fuente: Autores, 2016	121
Figura 63. Microscopia CNbV	121
Fuente: Autores, 2016	121
Figura 64. Composición química análisis EDS CNbVCr	122
Fuente: Autores, 2016	122
Figura 65. Microscopia CNbVCr	122
Fuente: Autores, 2016	122
Figura 67. Microscopia CNbVCr	123
Fuente: Autores, 2016	123
Figura 66. Composición química análisis EDS CNbVCr	123
Fuente: Autores, 2016	123
Figura 69. Microscopia CNbVCr	124
Fuente: Autores, 2016	124
Figura 68. Composición química análisis EDS CNbVCr	124
Fuente: Autores, 2016	124
Figura 70. POSTER Semillero De Investigación SIMAT	126
Fuente: Autores.2015	126

LISTADO DE TABLAS

Tabla número 1. Propiedades acero D2	. 37
Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/acero%20sisa%20d2.pdf-2012	. 37
Tabla número 2. Composición química del Vanadio	. 39
Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20D2.pdf,2012	. 39
Tabla 3. Código IADC para Brocas Tricónica	. 71
Fuente: http://www.iadc.org/drillbits/2013	. 71
Tabla 4. CÓDIGO IADC PARA BROCAS PDC	. 77
Fuente: http://www.iadc.org/drillbits/.2013	. 77
Tabla 5. Costos de las brocas PDC año 2013	. 79
Fuente: Geo TECHNOLOGY L.A.C.A	. 79
Tabla 6. Composicion Quimica Del Acero AISI D2	. 81
Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20D2.pdf,2012	. 81
Tabla 7. Composición química del baño utilizado para obtención de carburos ternarios y cuaternario	s83
Fuente: Autores, 2016	. 83
Tabla 8. Resultados perdida de desgate por perdida de carburos ternarios	. 89
Fuente: Autores	. 89
Tabla9. Resultados perdida de desgate por perdida de carburos Cuaternarios	. 90
Fuente: Autores	. 90

RESUMEN

La industria metalmecánica y especialmente las herramientas de corte están enfrentadas diariamente a problemas de desgaste y corrosión en sus diferentes procesos productivos. Estos problemas se ven reflejados directamente en la vida útil de los componentes y en pérdidas de rendimiento por fallas prematuras.

Aunque existen materiales con propiedades de alta dureza y propiedades anti desgaste los costos de estos son muy elevados lo que no los hacen accesibles a todo tipo de industria. Actualmente en la industria estos inconvenientes son solucionados depositando recubrimientos duros sobre los aceros, de esta forma se mejoran las propiedades mecánicas tales como la dureza superficial, la resistencia al desgaste y la resistencia a la corrosión de los materiales recubiertos especialmente aceros con medio y alto contenido de Carbono. En esta oportunidad la investigación fue enfocada en la obtención de recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios sobre acero AISI D2 utilizando elementos formadores de carburos como Niobio, Vanadio y Cromo, mediante la técnica de deposición por difusión termo reactiva (thermoreactive deposition-diffusion TRD), con el fin de caracterizarlos y hacer un estudio comparativo de sus propiedades de resistencia al desgaste frente a los cortadores de una broca con recubrimiento de Diamante Policristalino (PDC). Para la caracterización de los resultados obtenidos se utilizó análisis de microscopia electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscope), para medir el espesor y caracterizar la morfología de los recubrimientos, análisis de difracción de rayos XRD (X-Ray Diffraction), para definir las fases presentes, el tamaño del cristalito y las micro deformaciones, así como la resistencia al rayado para determinar el desgaste de las capas obtenidas.

Palabras clave: carburos, desgaste, TRD, resistencia a la corrosión, recubrimientos, PDC, Niobio, Vanadio, Cromo, ternario, cuaternario.

ABSTRACT

The metalworking industry and especially cutting tools are daily faced a Problem wear and corrosion in different production processes. These problems are reflected in directly the service life of components and yield losses from premature failure.

Although there are materials with high hardness properties and properties against wear these costs very high child so do not make accessible an All type of industry. Currently in the industry these drawbacks son solved by depositing hard coatings on steels, de este the mechanical properties stories As the surface hardness are improved wear resistance and resistance to corrosion of coated materials especially steels with medium and high Carbon.

This time the research was focused on obtaining coatings Carbides Ternary and quaternary About AISI D2 using carbide forming elements as niobium, vanadium and chromium, by deposition technique difusión reactive thermal (thermoreactive deposition diffusion TRD). To characterize and make UN Comparative Study of Its Properties Wear Resistance Against Cutters A drill with diamond coating Polycrystalline (PDC).

For characterization of the results obtained Analysis of scanning electron microscopy (SEM) we were used to measure the thickness and characterize the morphology of the coatings, Analysis of X-ray diffraction (XRD) to define these phases, the crystallite size and deformationes the micro and scratch resistance para determine wear layers obtained.

Keywords: Carbides, wear, TRD, resistance to corrosion, coatings, PDC, niobium, vanadium, chromium, ternary, quaternary.

1 INTRODUCCION

Para la excavación o exploración del subsuelo, en busca de minerales, agua potable o el hallazgo de hidrocarburos, se necesita expresamente el uso de una broca. Las brocas de perforación se diseñan tomando en cuenta varios aspectos mecánicos, hidráulicos, propiedades geológicas de la roca, y por supuesto de las propiedades físicas y mecánicas del material del cual se va a fabricar dicha herramienta.

En la actualidad el sector dedicado a la explotación de hidrocarburos como el sector de extracción de Petróleo y Gas cuenta con una gran variedad de brocas fabricadas por distinta compañías, materiales, diseños y tipos. Si bien las brocas como elemento individual son uno de los componentes menos costosos en este proceso de perforación, son las que presentan más desgate debido al cambio frecuente por mantenimiento o reparación , aumentando los costos en las operaciones de perforación y producción en un pozo petrolero. La inversión para dichas operaciones es de varios millones de dólares, debido a que el costo por pie de perforación, dependiendo de la formación geológica y algunos factores ambientales como el clima, está en promedio en 40 dólares por pie (Us/ft) (O Review, 2011).

El costo de las barrenas puede ser bajo para la inversión neta, pero nada despreciable ya que el retorno de la inversión dependerá del rendimiento, el cual se puede asociar a la profundidad de perforación Vs desgaste de sus cortadores (O Review, 2011). La selección de las brocas o barrenas es un tema clave para el éxito en las operaciones de perforación de pozos petroleros. La correcta selección de las brocas permite tener grandes ventajas económicas en la búsqueda de reducción de costos, con optimización de la velocidad de penetración, mejor calibración del pozo y un recorrido más homogéneo, además la geometría del cortador, abrasividad y dureza de la formación.

Estos factores se deben tener en cuenta para un óptimo diseño de la barrena, (O Review, 2011).

Un ejemplo explicito es la broca PDC (Policristaline Diamont Carbide), que es una de las más utilizadas en la perforación de pozos en formaciones blandas. La estructura de corte se basa en cristales de Diamantes sintéticos, y su cuerpo o núcleo es fabricado en carburo de Tungsteno, lo que la hace muy resistente al impacto, al desgaste, a la fricción y a la corrosión, pero sus precios son elevados (S Handbook, 2004).

En la actualidad los avances de la ciencia y la tecnología presentes en la industria de nuevos materiales, han llevado a aplicar recubrimientos superficiales a materiales de bajas propiedades mecánicas con el fin de mejorar sustancialmente su desempeño de desgaste y dureza, con relación a estos mismos materiales en su estado natural, a los que no se les aplica ni se les modifica su microestructura con tratamientos superficiales.

Es por esto que LA FUNDACIÓN UNIVERSITARIA LOS LIBERTADORES sede Bogotá-Colombia, presenta en su facultad de ingeniería la organización de un semillero de investigación en materiales denominado SIMAT el cual está adscrito al grupo de investigación en diseño, análisis y desarrollo de sistemas en ingeniería mecánica (GIDAD), con el firme propósito del estudio y desarrollo investigativo que permita la obtención de nuevas técnicas de recubrimientos y la posibilidad de obtener nuevos materiales que mitiguen el impacto económico en la industria causada por las pérdidas de eficiencia, por el aumento en el consumo energético, el reemplazo de piezas desgastadas, los tiempos muertos de la maquinaria y mejorar su vida útil en los procesos productivos.

Siguiendo la idea de tener un constante desarrollo tecnológico y el gusto por la ciencia y la investigación presente e innato en el profesional de Ingeniería Mecánica, se desarrolló un estudio comparativo de las propiedades de desgaste de los cortadores de una broca PDC, respecto a los resultados obtenidos en un acero AISI D2 recubierto con carburos de Niobio, Vanadio y Cromo, con el propósito de cuantificar y calificar los resultados para determinar las posibles mejoras en sus propiedades de dureza y desgaste, que con la técnica de deposición por difusión termo reactiva podremos obtener y que sirvan para futuras aplicaciones en herramientas de corte fabricadas con acero.

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En todo proceso de fabricación en la industria metalmecánica, y actividades donde se hace inherente la perforación de materiales, se tiene problemas con las herramientas y piezas que son sometidas a fatiga y fricción, así como a fenómenos de corrosión que generan desgaste. Por estas características de operación las herramientas han generado pérdidas económicas y tiempos muertos, debido a los constantes cambios de piezas defectuosas y/o por mantenimientos permanentes.

El principal problema de los materiales que poseen altas resistencias a la corrosión, a la dureza y al desgaste como los cristales de Diamante Poli cristalinos y Carburos de Tungsteno, es que son de elevado costo, presentando una relación de aproximadamente 15 a 1 respecto al precio de un acero para herramientas, lo que no los hace accesibles a todo tipo de industria.

Actualmente existen técnicas que ayudan a mejorar las propiedades mecánicas de ciertos materiales, como es el caso de la obtención de recubrimientos de carburos, mediante la técnica de deposición por difusión

termo reactiva. Esto ayudara a mejorar materiales de fácil adquisición como los aceros al Carbono que después de los tratamientos termoquímicos se podrán utilizar en aplicaciones donde antes solo se utilizaban materiales costosos como los mencionados anteriormente.

Por todo lo anterior se propuso la siguiente pregunta de investigación:

¿Es posible obtener recubrimientos de carburos ternarios y/o cuaternarios por medio de la técnica TRD, que permitan generar niveles de dureza y resistencia al desgaste semejantes al de los materiales usados en la fabricación de los cortadores una broca PDC?

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los procesos de corte, conformado y mecanizado de acero, necesitan implícitamente el uso de herramientas de corte con alto grado de resistencia al desgaste, alta dureza, y una composición química especial que generen propiedades para combatir los efectos a la corrosión, al aumento de temperatura, fatiga, desgaste entre otros tipos de características que son inherentes al tipo de trabajo.

Actualmente en la industria estos inconvenientes son solucionados depositando recubrimientos duros sobre los aceros. En el ámbito nacional se ha realizado un amplio trabajo en la producción de recubrimientos duros por sistemas de alto vacío tales como Deposición Física por Vapor PVD (Physical Vapour Deposition), Deposición química por Vapor CVD PVD (Chemical Vapour Deposition), Sin embargo, aún se tienen muchas situaciones como es el análisis de recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios que no han sido completamente exploradas y por lo tanto desarrolladas. Además, se plantea obtener recubrimientos con una técnica económica y amigable con el

medio ambiente y que no ha sido suficientemente explorada como lo es la Deposición por difusión termo reactiva [DTR].

Esto sugiere un planteamiento que, al combinar variables, como la temperatura, el tipo de elemento formador de carburo, el tiempo de tratamiento, el tipo de proceso, que no han sido investigados, se puede obtener nueva información o datos de gran valor industrial.

En el escenario específico de las brocas de perforación de la industria de Petróleo y Gas, en las cuales se utilizan materiales con excelentes propiedades de anti-desgaste y gran dureza como los Carburos de Tungsteno y los Diamantes Poli cristalinos, se presenta el gran inconveniente de su altísimo costo (Review, 2011).

Por consiguiente, uno de los objetivos de la investigación es la obtención de carburos ternarios y/o cuaternarios, con el fin hacer recubrimientos superficiales que permitirán mejorar la resistencia al desgaste y dureza de varios tipos de herramientas de corte a un bajo costo, realizando análisis comparativos respecto a los materiales utilizados en la fabricación de una broca de Diamante Policristalino (PDC) para la industria de la perforación petrolera. Los resultados obtenidos pueden ser llevados al desarrollo de un gran número de aplicaciones como por ejemplo operaciones de conformado de lámina (matrices, cuchillas, troqueles, rodillos de laminado, en elementos de máquinas sujetos a desgaste o deslizamiento (boquillas, cilindros, válvulas, levas, cojinetes, árboles, guías) y en herramientas para mecanizado (cuchillas, brocas para acero, insertos).

Este estudio se constituye como una oportunidad para desarrollar capacidad tecnológica que beneficie económicamente a la industria y a la **INSTITUCIÓN UNIVERSITARIA LOS LIBERTADORES** como ente investigativo, desarrollando las líneas de investigación en innovación en nuevos materiales

enmarcada dentro del ámbito tecnológico de la línea de sistemas complejos y aplicaciones tecnológicas de impacto industrial.

En este orden de ideas, se presentó el siguiente proyecto de investigación, que consistió en la obtención de recubrimientos duros utilizando el Proceso de Deposición Difusión Termo reactiva, sobre aceros para herramientas. En este punto es importante anotar, que la investigación que se propone tiene una diferencia significativa respecto a trabajos previos, en el sentido que, el proceso ha sido aplicado produciendo carburos binarios, es decir, usando un solo metal de transición para la formación de carburos y se han caracterizado midiendo dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, composición química y adherencia. Sin embargo, en el presente proyecto se plantea la obtención de recubrimientos de carburos Ternarios y cuaternarios mezclando dos y tres elementos formadores de carburos, como el Vanadio, Cromo y Niobio, los cuales han sido muy poco estudiados en el ámbito mundial y que pueden llegar a presentar múltiples e interesantes propiedades tecnológicas hacia la mejora de la resistencia al desgaste en aplicaciones industriales.

La deposición-difusión termo reactiva (*Thermoreactive Deposition-Diffusion TRD*) es un método para obtener recubrimientos superficiales con materiales duros en lecho fluidizado, baño de sal fundida o caja de polvos, y surge como una alternativa económica y sencilla para la producción de capas duras. Sin embargo, dicha técnica es poco conocida y en el país se han realizado pocos desarrollos tecnológicos e investigativos. (Orjuela, 2013).

1.3 **OBJETIVOS**

GENERAL

Obtener recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios por medio de la técnica de deposición por difusión termoreactiva TRD, utilizando elementos formadores de carburos como Vanadio, Niobio y Cromo, con el fin de hacer un estudio comparativo de su resistencia al desgaste respecto a un recubrimiento de diamante policristalino PDC.

ESPECÍFICOS

- ✓ Obtener los recubrimientos analizando las diferentes variables usadas en el proceso TRD.
- Analizar la microestructura de los recubrimientos obtenidos, mediante Difracción de Rayos-X.
- Caracterizar la morfología y espesor de los recubrimientos obtenidos por medio de Microscopia Electrónica de barrido.
- Caracterizar la composición química por medio de Espectrometría por Dispersion de Energías.
- Caracterizar el desgaste entre los recubrimientos obtenidos y los recubrimientos de Diamante Policristalino usados comúnmente en una broca de perforación petrolera, basados en la técnica "Pin on Disc"

2 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEORICOS

2.1 ANTECEDENTES

El creador del proceso TRD es el doctor Tohru Arai, Ingeniero Japonés quien en 1965 trabajó con Toyota Central Research and Development labs. Inc. (TCRDL). Allí él desarrolla trabajos de investigación sobre materiales resistentes al desgaste y tratamientos térmicos sobre materiales. En 1968 Arai desarrolló un proceso para producir capas de carburo sobre la superficie de un sustrato realizando una inmersión de este material en un baño de sales fundidas. Este proceso fue llamado "Toyota Diffusion" (TD) en Japón, "Thermal Diffusion" (TD) en Estados Unidos y finalmente denominado Thermo-Reactive Deposition and Diffusion" (TRD) o deposición por difusión termoreactiva, el cual se podría realizar con lecho fluidizado o en estado sólido en caja de polvos. El proceso ha sido usado industrialmente en Japón desde 1969 en Toyota y el método de sales fundidas ha sido usado por varias compañías en Japón, Europa, Australia, Asia y África del sur.

Arai publicó sus resultados en la American Society for Metals (ASM) en 1991 mostrando la viabilidad de obtener carburos de metales de transición sobre materiales con porcentajes mayores al 0,3 % de Carbono en su matriz. Luego publicó más de 150 artículos en Japón y alrededor de 40 escritos en ingles relacionados con recubrimientos duros producidos usando TRD y PVCD. (Arai, 1992)

En Brasil, C.K.N. Oliveira ha desarrollado estudios sobre la resistencia al desgaste de capas de carburo de Niobio, sobre aceros AISI H13 y D2, encontrando una excelente resistencia al desgaste de estas capas en comparación con aceros nitrurados y templados. Las capas presentaron

similares valores de dureza, aproximada 2300HB. Donde el mecanismo de desgaste fue por rodadura y ranurado. El tratamiento TRD probó ser extremadamente eficiente para la producción de carburos de altas durezas y resistencia al desgaste. En la figura 1 se muestra las diferentes curvas de desgaste obtenidas para cada uno de los recubrimientos estudiados en este trabajo. Se registran las curvas de desgaste del acero AISI D2 recubierto con carburos de Titanio, Cromo, Vanadio a modo de comparación las cuales tienen gran similitud en los resultados obtenidos de los estudios realizados por (Ramírez 2013).

En Australia, Chicco, ha realizado estudios experimentales combinando nitruración y carbonitruración con el proceso TRD sobre aceros AISI H13. Se logró aumentar el espesor de la capa de 4,6 µm en solo TRD a 7,1 µm con nitruración previa; 6,7 µm con carbonitruración y 9,1 µm con carburización. Las durezas se mantuvieron en un rango de 2700 a 2900 HB observando una disminución de la dureza a medida que se acercaba a la interfase recubrimiento-sustrato (Bourgoyne , 1991).



Figura 1. Curvas de desgaste para capas de Nbc sobre AISI H13 and D2. Para comparación, se presentan las curvas de desgaste del H13 nitrurado y sin recubrir. Fuente: Ramírez 2013

En Colombia se han realizado investigaciones sobre el comportamiento en condiciones de operación de aceros de baja y media aleación recubiertos, realizando una cementación previa al proceso TRD. De acuerdo al tiempo de tratamiento, se obtuvieron capas de 9,5 a 13 µm a 1000 °C sobre aceros AISI 1010°C y 1020°C. El ensayo por difracción de rayos X permitió confirmar la presencia de carburos de Vanadio en el recubrimiento. Las durezas oscilaron entre 1800 y 2200 HK.

También se produjeron capas de carburos de Cromo, Titanio y Vanadio y boruros de Hierro sobre aceros AISI 1040, 4340, D6, 01 y W1. Se confirmaron las capas de carburos y boruros en los diferentes aceros utilizando el ensayo por difracción de rayos X y las durezas obtenidas están en el rango de 1700HK para los carburos de Cromo, de 2100HK para los carburos de Titanio y de 2500HK para los carburos de Vanadio. (Páez Lancheros 1997)

Otro trabajo se enfocó en el estudio de capas de carburos de Cromo sobre acero rápido, (High Speed Steel HSS), específicamente en buriles usados en operación de torneado. Se lograron obtener las capas de carburos de Cromo con durezas de 1700 HK. Sin embargo, se encontró que el recubrimiento se desprendía de la herramienta de acero rápido en el momento de operación en un torno al realizar un cilindrado. Del resultado anterior se concluye que es necesario estudiar la interface recubrimiento sustrato para tratar de entender la adherencia del recubrimiento (Correal, 2011).

Estudios realizados por nuestro tutor, el Ingeniero Msc, Alejandro Orjuela, sobre resistencia a la corrosión en recubrimientos de carburo de Vanadio y carburo de Niobio se pudo analizar que el mecanismo de crecimiento de capa se ve directamente afectado por la cantidad de Carbono existente en el sustrato y por la actividad del Carbono. Esta variable tiene en cuenta la influencia que el Carbono y los elementos aleantes existentes en el sustrato tienen sobre el espesor de la capa de carburo formada.

Se evidenciaron resultados como que las capas de carburo de Niobio sobre acero AISI D2 fueron los recubrimientos que presentaron la mayor resistencia a la corrosión y las capas de carburo de Vanadio, obtenidas sobre acero H13, fueron las que presentaron los valores más bajos.

Finalmente se concluyó que el mecanismo de corrosión para estos recubrimientos de carburos se da a través de los poros y fallas microestructurales del recubrimiento, que al ser más denso y homogéneo tiende a alargar el tiempo que demora el electrolito en interactuar con el sustrato, pero que a la vez aísla al acero del Oxígeno necesario para la formación de capas de óxidos que contribuyan a su pasivación. Esto se comprobó al obtener sistemas más nobles (con voltajes de corrosión más positivos) y, en algunos casos velocidades de corrosión mayores que en el acero sin recubrir, a medida que aumentaba el porcentaje de ferroaleación usado en los baños de sales. Todo esto ligado estrechamente con la cantidad y actividad del Carbono en cada uno de los sustratos usados y en cada uno de los recubrimientos obtenidos, así como con la microestructura del sistema recubrimiento sustrato. (Orjuela, 2013)

El Doctor Fabio Enrique Castillejo Nieto, en su tesis de doctorado expuso la obtención de carburos ternarios, y concluyo que al variar la temperatura (950, 1020 y 1090 °C) y el tiempo de tratamiento (2, 3, 4 y 5 h) durante el proceso TRD se logró realizar un estudio de la cinética de crecimiento de los carburos obtenidos mostrando en todos los casos que el espesor depende fuertemente de estas dos variables de proceso.

En general se muestra una relacional exponencial entre la tasa de crecimiento y la temperatura y una relación cuadrática entre el espesor de capa y el tiempo de tratamiento, como se demuestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{d^2}{t} = k = k \frac{q}{rt}$$
(1)

Donde:

d es el espesor de la capa (cm)

t es el tiempo (s)

Q es la energía de activación (167,47 – 209,34 KJ/mol)

t es la temperatura absoluta (K)

r es la constante de los gases (8,314 J/mol K)

k es el coeficiente de difusión de los átomos de Carbono en el carburo (cm²/s) K₀ es una contante pre exponencial que es independiente de la temperatura (cm²/s).

A través de dicho ajuste se logró calcular experimentalmente el valor de la energía de activación y la constante de difusión del Carbono en cada uno de los recubrimientos. Con estos resultados sería posible predecir el espesor final de cada uno de los recubrimientos en función de la temperatura y el tiempo de proceso.

También concluyo de acuerdo a las pruebas de desgaste con el sistema de bola sobre disco (Ball on disc) se logró determinar el coeficiente de fricción en los carburos producidos. Para los sustratos se reporta un valor entre 0,6 y 0,8 mientras que para la mayoría de los carburos se encuentra entre 0,2 y 0,35. Esta disminución del Coeficiente de fricción (COF) se atribuye fundamentalmente a la presencia de átomos libres de Carbono que se encuentra contaminando la superficie de los recubrimientos en forma de grafito confirmado en las mediciones de Espectroscopia de fotoelectrones generados por Rayos X (XPS). En general, las huellas de desgaste

presentaron marcas Acanalada en la dirección del desplazamiento del indentador. Estas marcas son propias del modo de desgaste de dos cuerpos. En cuanto a la dureza de los recubrimientos los carburos de NbVC₂ reportaron las durezas más altas con un promedio de 3484 HK, seguidos de los VCrC₂ con un promedio de 2230 HK. Para estos sistemas posiblemente hubo lugar a sustituciones atómicas en las estructuras cristalinas con lo cual hubo un aumento considerable de las microdeformaciones en estos recubrimientos.

2.2 ANTECEDENTES DE DESGASTE

El Ingeniero MsC Marco Antonio Ramirez Ramos en sus estudios en La universidad Nacional de Colombia, revela los resultados de las Curvas de desgaste sobre los recubrimientos de Carburos de Niobio (NbC) depositados sobre acero de herramienta AISI H13 y D2 fueron realizadas mostrando comportamientos que permiten analizar el coeficiente de fricción.

La figura 2 presenta los resultados del coeficiente de fricción sobre recubrimientos de NbC sobre aceros AISI H13 y D2, en donde se establece con claridad el desempeño de los recubrimientos con tratamientos diferentes tanto de temperatura como tiempo. La grafica muestra el coeficiente de fricción en función del tiempo, se realizó una comparación de 6 muestras en total en donde 3 de ellas son de NbC sobre acero H13 y las otras 3 muestras son de NbC sobre acero D2.

A lo largo de la prueba el comportamiento se muestra de manera estable, con variación al comienzo de la prueba debido al pulimento de las asperezas ya

que la rugosidad del recubrimiento tiene valores promedios elevados, mostrados anteriormente. Los valores de COF entre 0,1 y 0,2 son los que resultaron después de analizar las pruebas, además de esto se ve un mejor resultado para el recubrimiento de NbC sobre acero D2 que son los que están con un valor más bajo. Comparados con los aceros sin recubrir, estos coeficientes disminuyen considerablemente debido a la presencia de carbón sobre la superficie, de acuerdo al análisis de EDS realizado sobre la pista de desgaste, se puede establecer que si se presentó desgaste y adherencia de elementos externos al recubrimiento depositado (Ramírez, 2013).



Figura 2. Curvas de coeficiente de fricción sobre recubrimientos de NbC Fuente: Ramírez, 2013

El Doctor Fabio Enrique Castillejo Nieto, en su tesis de doctorado expuso la curva de coeficiente de fricción para cada uno de los sistemas de carburos binarios depositados sobre el acero AISI D2 y AISI H13. Ver figura número 3 Se puede observar que el coeficiente de fricción (COF) de los carburos logrados está entre 0,3 y 0,4, mientras que para el sustrato está por encima de 0,6 este valor está de acuerdo a resultados obtenidos en otras investigaciones (Castillejo, 2013).



Figura 3. Curvas de coeficiente de fricción de la prueba de Pin on disk sobre los recubrimientos binarios depositados sobre el acero AISI H13 y AISI D2. Fuente: Castillejo, 2013

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos para cada uno de los recubrimientos.



Figura 4 Volumen desgaste calculado para el ensayo pin on disk. Fuente: Castillejo, 2013

Se observa un mayor desgaste para los aceros sin recubrimiento presentando mayor desgaste para el acero AISI H13, y para los carburos como era de esperarse tuvieron muy buen desempeño. En el caso de los carburos depositados sobre el H13, el desgaste fue mayor en todos los carburos en comparación con los obtenidos para el D2, esto es debido fundamentalmente al menor espesor logrado en los recubrimientos depositados sobre H13, que seguramente logro que la bola o el pin alcanzara el sustrato en menor tiempo (Castillejo 2013).

2.3 ANTECEDENTES DE DUREZA

Para la prueba de dureza realizada por medio de nanoindentacion sobre recubrimientos ternarios de NbVC en aceros para herramientas AISI D2, los resultados obtenidos muestran valores por encima de los recubrimientos binarios de Niobio o de Vanadio, valores promedio de dureza de 28 GPa y un módulo de elasticidad de 470 GPa aproximadamente, los cuales se pueden apreciar en la figura 5 (Ramírez, 2013).



Figura 5. Huella de rayado sobre un recubrimiento de NbVC, rayado de izquierda a derecha. Fuente: Ramírez, 2013

De manera general se puede ver que la dureza aumento significativamente para los recubrimiento con carburos ternarios NbV, esto debido al aumento de tensiones internas generadas en el recubrimiento que es posible verificar por el aumento del tamaño de grano calculado por medio de los picos en los diagramas de difracción de rayos x, además todos estos factores se ven reflejados en la disminución del tamaño del cristal lo que ocasiona un aumento en la densidad de dislocaciones y aumento en la dureza del recubrimiento. Valores semejantes son mostrados en trabajos realizados sobre aceros H13 y D2 (Oliveira, 2013), en los cuales los valores coinciden con los mostrados en este trabajo, para recubrimientos binarios de NbC y VC por lo tanto se evidencia un aumento en la dureza del recubrimiento comparado con las durezas de los aceros sin recubrir. (Ramírez, 2013.)

En los estudios realizados por nuestro tutor, el Ingeniero Msc, Alejandro Orjuela, se presentan los resultados generales de dureza para cada uno de los recubrimientos estudiados, respecto del porcentaje de ferroaleación utilizada en el proceso TRD los cuales se pueden ver en la figura 6. Las capas de carburo de niobio presentaron los más bajos índices de porosidad en cada acero, comparados con los del carburo de vanadio, de ahí su mayor dureza. Además,

Se debe tener en cuenta que el niobio presenta un parámetro de red (a) mayor que el vanadio y por lo tanto, permite que una mayor cantidad de carbono ingrese a su estructura para formar el carburo, aumentando de esta manera la dureza del recubrimiento. Los menores valores de dureza se obtuvieron en las capas de VC sobre acero AISI H13, debido a su alta heterogeneidad en espesor y densidad observada en el análisis de su morfología. (Orjuela, 2013).

32



Figura 6. Nanodureza Vickers de los recubrimientos de carburo de niobio y de vanadio sobre aceros AISI H13 y AISI D2. Fuente: Orjuela 2013

2.4 LA TÉCNICA DE DEPOSICION POR DIFUSION TERMOREACTIVA

La técnica de deposición por difusión termo reactiva es un proceso térmico utilizado para obtener recubrimientos de carburos de metales pesados sobre aceros que contengan porcentajes de Carbono mayores a 0.3%, (Arai, 1989). Estos recubrimientos presentan altas durezas, buena resistencia al desgaste y excelente adherencia al sustrato, también se ha evidenciado la buena resistencia a la corrosión y bajos coeficientes de fricción. El proceso adopta la sencillez de los tratamientos termoquímicos tradicionales para conseguir capas de carburos de Niobio, Vanadio, Titanio y Cromo. Además, se puede encontrar recubrimientos homogéneos de alta dureza, con espesores superiores a 8 (µm) micrómetros (Bernal, 2002).

Los recubrimientos obtenidos por TRD se producen en crisoles dentro de hornos de resistencias eléctricas a temperaturas mayores a 950 °C, no requieren algún tipo de atmosfera protectora y adicionalmente el proceso no emite ningún tipo de gases contaminantes. El proceso de TRD se puede considerar como una combinación del tratamiento de borizado y del tratamiento termoquímico de cementación cuando el sustrato se encuentra a temperaturas superiores a 950 °C, el Carbono disuelto en su matriz, se difunde hacia la superficie y queda activo para combinarse químicamente con los elementos formadores de carburo presentes en el medio y se obtienen las capas superficiales de carburos. Esto sucede cuando las energías libres de formación del respectivo carburo son negativas, pero si esa energía es ligeramente positiva, la reacción llega rápido al equilibrio y por consiguiente, no se logra el recubrimiento deseado. El proceso TRD posee varias características que hacen a esta técnica muy atractiva para la obtención de recubrimientos sobre diferentes tipos de aceros. Entre dichas características, se destacan la fácil operatividad, obtención de capas uniformes, buena estabilidad del medio de reacción, no existe polución en el aire, poca contaminación y como se expresó anteriormente, ante todo presenta un bajo costo respecto a las técnicas de obtención de recubrimientos por alto vacío. La Figura 7 muestra el esquema típico del ciclo.



Fuente: Castillejo. 2012.

Antes de que las piezas sean procesadas, es importante hacer un precalentamiento con el fin de evitar distorsiones y reducir el tiempo del proceso. Se recomienda usar la temperatura de austenización del acero que se esté tratando, para poder realizar el proceso de temple en agua, solución salina o aceite inmediatamente después del tratamiento TRD y, por último, un tratamiento térmico de revenido para ajustar la dureza del sustrato, tal como se mostró en la figura 7.

El proceso TRD se puede realizar en bórax fundido, en caja de polvo o en lecho fluidizado, y mediante estos procesos, se pueden lograr recubrimientos de carburos de elementos de transición. La capa se logra por la reacción química del Carbono suministrado por el sustrato y los elementos formadores de carburos tales como Niobio, Vanadio y Cromo.

En general, las capas de carburos se logran siguiendo los siguientes pasos:

- Se disuelve el bórax en el crisol y se lleva al horno a una temperatura de 1020 °C hasta su fusión.
- 2. En el bórax previamente fundido se agrega Aluminio en polvo y los elementos formadores de carburo.
- 3. Se sumergen las probetas de acero a recubrir durante aproximadamente 4 horas
- 4. El carbono libre, (en este caso se utilizó un acero AISI D2 con 1,55 en porcentaje de carbono), se combina con el elemento formador de carburo para producir la capa superficial dura.
- 5. La capa crece a medida que el Carbono del substrato llega a la superficie para reaccionar con el elemento formador de carburo.
- 6. Se extraen las probetas y se les realiza un temple en agua a temperatura ambiente y sin agitación.
- 7. Revenido a temperatura a 400 °C. durante 1 hora por cada 25mm² de área de la pieza, luego se enfría a temperatura ambiente. Posteriormente se sumergen en agua en ebullición para su limpieza e inspección final.

El espesor de la capa formada es independiente de la composición de la mezcla si los elementos formadores de Carburo se añaden en suficiente cantidad, pero está relacionado con la temperatura del proceso, con el tiempo de inmersión, con la clase de material del substrato, el tipo de Carburo y el tamaño del área que se va a recubrir (Orjuela, 2013).
2.5 MATERIAL UTILIZADO COMO SUSTRATO ACERO AISI D2

Para este proyecto se utilizó acero AISI D2, este acero es ampliamente utilizado en la industria para herramientas de conformado en frio y corte debido a sus propiedades mecánicas y tribológicas. La composición química del acero AISI D2, se presenta en la tabla número 1.

COMPOSICION QUIMICA ACERO AISI D2 -% EN PESO										
С	Mn	Si	Cr	Мо	V					
1.55	0.35	0,35	11,8	0,85	0,85					
PROPIEDADES MECANICAS										
	Temperatur	a De Temple	Dureza	Resistencia	Al Impacto	Resistencia				
Acero	Temperatur	a De Temple	Dureza	Resistencia	Al Impacto	Resistencia Al Desgate				
Acero	Temperature ₽C	a De Temple ≌F	Dureza HRC	Resistencia Ft.Lb	Al Impacto (J)	Resistencia Al Desgate Adhesivo				

Tabla número 1. Propiedades acero D2 Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/acero%20sisa%20d2.pdf-2012.

2.5.1 Bórax

El Bórax tiene una buena estabilidad a temperaturas a superiores 950 °C lo cual permite reducir la evaporación y emisión de gases contaminantes durante el tratamiento.

En el comercio se puede encontrar el bórax pentahidratado (Na₂O 2B₂O₃ 5H₂O), decahidratado (Na₂O 2B₂O₃ 10H₂O) y anhidro (Na₂O 2B₂O₃). Esta última condición también se puede obtener al calentar cualquier bórax hidratado a 450 °C

El bórax como la mayoría de las sales fundidas, es extremadamente perjudicial para los materiales cerámicos. Por lo anterior es necesario asegurarse que los elementos refractarios que hacen parte del horno no tengan ningún tipo de contacto directo con el Bórax fundido. También es importante que las piezas que van a ser sometidas al proceso TRD, queden completamente sumergidas en el baño de sales de lo contrario la parte de la pieza que quede fuera del baño sufrirá un proceso de corrosión severa.

2.6 Elementos formadores de carburos (EFC´s)

En general todos los metales de transición del grupo V y VI de la tabla periódica tienen gran afinidad química por el Carbono y por el Nitrógeno. De esta forma todos estos elementos tienden a la formación espontánea de carburos y nitruros. En esta investigación fueron usados el Cromo, Vanadio y Niobio.

2.6.1 Ferro Cromo

El Cromo proporciona resistencia a la corrosión y a la oxidación. Adicionalmente es un agente que mejora la resistencia al desgaste en los aceros.

El FerroCromo es una aleación de Cromo y de Hierro que contiene entre el 50% y el 70% de Cromo. En la figura número 8, se observa el ferro Cromo utilizado en esta investigación que posteriormente fue triturado. El ferroCromo se produce por la fusión, en un horno de arco del mineral de Cromo. El ferroCromo se produce fundamentalmente en Sudáfrica, Kazajstán y la India, puesto que tienen grandes yacimientos de Cromo. Los productores de acero son los mayores consumidores de Ferro Cromo, especialmente los productores de acero inoxidable, material con un contenido de Cromo de entre el 10 y el 20%. Para nuestra investigación utilizamos un ferro Cromo, con un contenido de Cromo entre el 60 y 75% Cr.



Figura 8. Ferrocromo en estado de suministro Fuente: http://www.scielo.org.co/,213

2.6.2 Ferro Vanadio

El ferro-Vanadio es una aleación de hierro y Vanadio, utilizada fundamentalmente en la fabricación de aceros. El punto de fusión del ferro-Vanadio oscila entre 1582 y 1521 °C. Es importante que el contenido de Carbono del elemento formador de carburo sea el más bajo posible, para tratar que la única fuente de Carbono sea el sustrato que va a ser recubierto. En la tabla 2 se puede conocer la composición química del Vanadio seguido de la figura 9 donde muestra el estado natural de este elemento.

COMPOSICION QUIMICA Y CARACTERISTICAS DEL FERRO VANADIO					
ELEMENTO	CONTENIDO				
v	78-85				
AL	1,5 Max				
Si	1,5 Max				
С	0,2 Max				
Р	0,05 Max				
Si	0,05 Max				
Cu	0,15 Max				
Mn	2,5 Max				
N	0,1 Max				

Tabla número 2. Composición química del Vanadio Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20D2.pdf,2012



Figura 9. Ferrovanadio en estado de suministro. Fuente: http://www.scielo.org.co/,213

2.6.3 Ferro Niobio

El ferro-Niobio es una ferroaleación compuesta por Hierro y Niobio con un contenido que oscila entre un 60 y 70%, siendo el contenido en Niobio el que define el producto. La obtención del Ferro Niobio se lleva a cabo mediante la reducción aluminotermia del Pentóxido de Niobio (Nb2O5) del Pirocloro, un mineral que se encuentra en rocas alcalinas, pegmatitas graníticas y carbonatitas. Esta reducción aluminotermia se realiza en presencia de Hierro. Después de la Solidificación del metal se efectúan unas operaciones de molienda y de tamizado, obteniéndose de este modo el tamaño de partícula adecuado para su utilización en acerías y fundiciones. Ver imagen 10 donde se refleja el estado natural del Ferroniobio antes de ser molido.

La mayor parte del suministro mundial de Ferro Niobio se fabrica en Brasil y Canadá. Es un sólido metálico de color gris plateado, inodoro y posee una temperatura de fusión de 1900 °C y posee una densidad de 8 g/cm3.



Figura 10. Ferroniobio en estado de suministro. Fuente: http://www.scielo.org.co/,2013

2.7 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS

El incremento de capas utilizadas para recubrir superficies metálicas de herramientas de corte, ha permitido aumentar la vida útil de las herramientas sin incrementar los costos, esto ha propiciado la mejora continua en los avances y la tecnología haciendo esta rama una parte fundamental de la ingeniería y la ciencia en búsqueda de nuevos materiales. Estos recubrimientos han permitido que materiales convencionales como el acero pueda ser utilizado de manera cada vez más eficiente, incrementando así el tiempo de vida del material, y finalmente aumenta la calidad y baja los costos que es la consecuencia de todo este proceso. No obstante, el hecho de permitir mejoras en las propiedades mecánicas, el recubrimiento también ha sido utilizado para fines anticorrosivos o decorativos. (Bernal, 2002)

Las aplicaciones de los recubrimientos duros en capas delgadas resultan necesarias hoy en día para una gran cantidad de aplicaciones en áreas tecnológicas y científicas como:

- ✓ Herramientas de corte de alta velocidad.
- ✓ Matrices para embutición y de conformado para metales duros.
- ✓ Moldes para la inyección de metales.
- ✓ Moldes para la inyección de plásticos con altas cargas abrasivas.
- ✓ Superficies sometidas a deslizamientos.

Los materiales que constituyen los recubrimientos duros pueden ser de composición metálica o cerámica. Por cerámica se entienden las distintas fases de los óxidos, nitruros o carburos de metales de transición y también de aluminio, Bóro y silicio. Todos estos compuestos presentan, en mayor o menor medida durezas elevadas, combinadas con estabilidad térmica, química y resistencia a la corrosión. Los recubrimientos duros con capas delgadas pueden estar constituidos por una sola capa o bien tienen una estructura multicapa para así combinar propiedades de materiales distintos o propiedades específicas de una estructura para crear multicapa. especialmente cuando esta tiene dimensiones en la escala nanométrica. En la mayoría de casos las estructuras y también los recubrimientos mono capa pueden incluir una o varias capas intermediarias para aumentar la adhesión o reducir tensiones residuales. (Bernal, 2002)

2.7.1 TIEMPO DE INMERSIÓN.

Como una gran cantidad de fenómenos de difusión el efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento sobre el espesor de la capa obtenida son expresados mediante la relación de Arrhenius. (Bernal, 2002)

$$\frac{d^2}{t} = K = K_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$
 (1)

Donde:

d es el espesor de la capa (cm)

t es el tiempo (s)

Q es la energía de activación (167,47 – 209,34 KJ/mol)

T es la temperatura absoluta (K)

R es la constante de los gases (8,314 J/mol K)

K es el coeficiente de difusión de los átomos de Carbono en el carburo (cm₂/s) K_0 es un contante pre exponencial que es independiente de la temperatura (cm²/s).

La anterior ecuación muestra una relación exponencial entre la tasa de crecimiento y la temperatura y una relación potencial entre el espesor de capa y el tiempo de tratamiento. La figura 11 muestra la relación entre el tiempo de tratamiento y el espesor de capa logrado en recubrimientos de carburo de Vanadio a diferentes temperaturas, observándose una relación lineal directa, cuya pendiente se incrementa a medida que aumenta la temperatura.



Figura 11. Relación tiempo versus espesor de la capa. Fuente: Castillejo 2012.

2.8 Mecanismo de formación de la capa

Cuando el sustrato que contiene Carbono disuelto en la matriz en porcentajes mayores a 0,3% C, se somete a temperaturas superiores a 950 °C, se inicia un proceso de excitación térmica de los átomos de Carbono del acero que emergen hacia la superficie del material por difusión. Cuando este Carbono está en contacto con los elementos formadores de carburos (FEC's) a la temperatura adecuada, reacciona químicamente para formar las capas superficiales de Carburos.

La Figura 12 Muestra el esquema mediante el cual se forman las capas de carburos sobre los sustratos.



Figura 12. Mecanismo de formación de la capa de carburo. Fuente: Autores, 2016

Debido a que el crecimiento de la capa depende de la difusión de Carbono, el proceso requiere relativamente alta temperatura, desde 800 a 1250°C, para mantener una adecuada la relación de deposición. Espesores de capas de carburos desde 4 a 12 µm son obtenidos desde 1 a hasta 4 horas, dependiendo de la temperatura del baño y del tipo de acero.

Los aceros recubiertos pueden ser enfriados y ser sometidos posteriormente al proceso de temple y revenido, o si la temperatura del baño de sales corresponde a la temperatura de austenización del acero, se puede realizar el tratamiento de temple y revenido inmediatamente después de finalizar el tratamiento TRD, la Figura 13 muestra una secuencia de pasos básicos que deben de ser seguidos cuando se trata una pieza mediante la técnica TRD.



Figura 13. Esquema General Para El Proceso Deposición Difusión Termo reactiva (TRD). Fuente: Autores, 2016

2.9 TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Los diferentes recubrimientos obtenidos fueron caracterizados y estudiados utilizando difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, nanoindentacion y ensayo de desgaste. A continuación, se realiza una descripción de cada una de las técnicas empleadas:

2.9.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica experimental que permite identificar las fases presentes en los materiales de carácter cristalino, determinar los esfuerzos (de tensión o de compresión que existan) tensiones residuales y micro deformaciones.

El principio físico de esta técnica es la ley de Bragg. Se incide un haz de rayos X, sobre un cristal que posee planos atómicos paralelos definidos por los índices de miller (h,k,l), y separados por una distancia d. cada plano refleja una porción de la radiación, el haz incidente forma un ángulo θ con planos. Ver figura 14, donde se indica un esquema básico del experimento realizado para obtener un patrón de difracción de un recubrimiento. Fundamentalmente sobre la muestra se hace incidir un haz monocromático de rayos X con una longitud de onda definida. Estos rayos son difractados a diferentes ángulos y llegan a un detector que se encarga de medir su intensidad.



Figura 14. Descripción experimental para la obtención de un patrón de rayos X. Fuente: Castillejo. 2012.

Solo habrá picos de difracción para aquellos planos atómicos que cumplan con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$
 ⁽²⁾

Donde:

n es el orden de difracción

d es la distancia interplanar,

 Θ es al ángulo de incidencia.

 λ : es la longitud de onda.

La Figura 15 permite visualizar la relación de las variables involucradas en este proceso.



Si consideramos las condiciones necesarias para la difracción de rayos-X en un arreglo periódico de átomos, se pueden tomar dos planos de átomos A-A'y B-B', como se muestra en la Figura 15, que poseen los mismos índices de Miller h,k y l, y están separados por la distancia interplanar d .Asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ ,

Dos rayos de este haz, son dispersados por los átomos P y Q. Ocurrirá una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1'y 2') a un ángulo θ

de los planos, si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1'y 2-Q-2'es igual a un número entero n de longitudes de onda. De esta manera se cumple la relación conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad (3)$$

Donde

 λ : Longitud de onda de la radiación

n: diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes.

dhkl: Espaciado entre planos atómicos adyacentes, función directa de los índices de Miller.

θ: Ángulo de incidencia de la radiación con respecto al plano.

Para que una familia de planos cristalográficos difracte, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda, es decir se presenta el fenómeno de interferencia constructiva.

2.9.1.1 Identificación de fases.

Independientemente que se encuentre en estado puro o formando parte de una mezcla, cada sustancia produce siempre un diagrama de difracción característico. Este es el principio básico del análisis químico por métodos de difracción. Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción o cuantitativo, ya que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. La identificación se realiza por comparación con patrones en programas tales como el PDF (Powder Diffraction File) que contiene información de sesenta mil sustancias entre elementos, aleaciones, compuestos, o mediante comparación con bibliografía especializada o publicaciones científicas.

2.9.2 Tamaño de grano.

Una de las mediciones micro estructurales cuantitativas más comunes es el tamaño de grano de metales y aleaciones. Numerosos procedimientos han sido desarrollados para estimar el tamaño de grano, estos procedimientos están sintetizados en detalle en la norma ASTM E112. Sin embargo, en el presente estudio se hará uso de los difractogramas de rayos X de cada uno de los recubrimientos para obtener el tamaño de grano en cada capa.

El ancho del pico de difracción de Bragg depende del tamaño de partícula. Cuando el tamaño de partícula promedio decae por debajo de los 2000 Å, los picos de difracción se vuelven más anchos y disminuyen en intensidad.

Se puede utilizar el ancho del pico de difracción como una medida de las dimensiones promedio de las partículas o granos. La relación cuantitativa se conoce como la fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos(\theta_B)} \tag{4}$$

Donde t es el espesor de la partícula en la dirección perpendicular al plano que origina el pico de difracción.

B: es el ancho del pico de difracción a la mitad de la máxima intensidad medido en radianes.

 λ : es la longitud de onda de los rayos X

 $\theta_{\rm B}$: es la posición angular del máximo del pico.

Esta ecuación se puede utilizar para estimar los tamaños de las partículas o granos, asumiendo que todos ellos tienen el mismo tamaño. Examinando los picos correspondientes a los distintos planos, es posible examinar la anisotropía, la cual consiste en evaluar algunas de sus de sus propiedades cuando sus partículas se ven expuestas a un movimiento o a una escala alguno de los tres ejes.

2.9.3 Microscopía Electrónica de Barrido SEM

El microscopio electrónico de barrido figura 16 (Scanning Electron Microscopy SEM) es un instrumento que permite analizar todo tipo de superficies. La imagen se obtiene mediante un sistema óptico electrónico. Un cañon ubicado en la parte superior de la columna hace incidir electrones de alta de alta energía (20-30 KeV) y enfocados por dos lentes magnéticos sobre la superficie de la muestra. Cuando el haz penetra la muestra se origina un conjunto de señales que pueden ser detectadas independientemente, convertidos a pulsos electrónicos y luego amplificados convenientemente.



Figura 16. Microscopio SEM utilizado en caracterización de recubrimientos. Fuente: Autores cortesía universidad de los Andes, 2016.

En el modo más utilizado, el emisivo, la señal que se detecta corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra, de tal forma que aquellos caracterizados por una alta emisión secundaria son traducidos como puntos brillantes. La variación de la intensidad sobre la pantalla da la sensación de relieve que corresponde a la topografía de la superficie analizada.

La mayoría de los SEM están equipados con espectrómetros para realizar análisis químicos elementales, uno de los más utilizados tales como los espectrómetros de energía dispersión (EDS).

La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) es una técnica analítica para el análisis químico elemental de una muestra. Es una de las variantes de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X que se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de rayos X emitidos por la materia en respuesta a ser golpeado con partículas cargadas. La clave de este

proceso de caracterización se debe al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura única que permite la identificación inequívoca.

2.9.4 Electrones Secundarios

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV, y un electrón retro dispersado el que lo hace con una energía mayor.

2.9.5 PRUEBAS DE DESGASTE.

Las razones más comunes por las que se realizan pruebas de desgaste, son para obtener datos experimentales para ser aplicados a un fin específico, como es el conocer; la vida útil de un acoplamiento, evaluar los costos de mantenimiento y obtener un funcionamiento más confiable del sistema. De igual forma estas permiten estudiar y evaluar los mecanismos de desgaste que se presentan, así como las ecuaciones experimentales. En consecuencia, se puede determinar y caracterizar el comportamiento del desgaste.

La confiabilidad de las pruebas depende de la selección del tipo y nivel de la misma. Una forma de comprobar lo anterior, es realizar un análisis comparativo entre las piezas desgastadas y las probetas que son sometidas a un proceso determinado de desgaste.

Por lo que se concluye que, para huellas de desgaste de iguales características el mecanismo que lo genero debe ser el mismo. Motivo por el cual las pruebas de desgaste no son únicas, sino que es el resultado de las necesidades dirigidas a situaciones concretas. Por otro lado, existe la normatividad de tribómetros donde se establecen parámetros para los diferentes tipos de pruebas, Actualmente los laboratorios e industria en

general que deseen hacer estudios o análisis de desgate de los materiales se deben regir bajo las normas ASTM G65 -16 ASTM G99-2010 la cuales imparten los parámetros y métodos de las pruebas estándar para medir la abrasión en seco utilizando rueda de arena y caucho seco y la medición de desgate de metales mediante el deslizamiento usando un aparato de pin-ondisc. Esto con el fin de estandarizar y poder relacionar los datos obtenidos en diferentes institutos y centros de investigación. En la figura 15, se muestran las diferentes huellas de desgaste producidas en una capa a diferentes cargas y duración de la prueba.

En forma general, se puede establecer que la simulación realizada a través de los tribómetros, debe representar lo mejor posible los parámetros y condiciones de desgaste.

2.9.5.1 Mediciones del Desgaste

La forma en que se mide el desgaste es en unidades de volumen perdido (mm³) en función de cualquier parámetro, lo que permite comparar materiales con diferentes densidades. Generalmente el desgaste se mide en forma indirecta por medio de pérdida de masa, medición lineal o de área del desgaste. Solo en algunos casos es necesario el cálculo en forma directa, esto cuando la región desgastada es demasiado irregular, o bien cuando se requiere de un resultado con exactitud del 95.9% (Ramírez, 2013).

2.9.5.2 Medición del desgaste por medio de pérdida de masa

Este tipo es el más usado y confiable debido a que se determina su valor en forma cuantitativa y que gran parte de los laboratorios tiene acceso a equipo para determinar el cambio de peso en gramos de los objetos. Es necesario que las probetas sean medidas en masa antes y después de las pruebas de

desgaste, con la diferencia de estos determinamos el cambio de masa. Por lo que es necesario que se utilice una balanza de tipo analítico y además que posee la sensibilidad necesaria para determinar esta diferencia. Es necesario realizar una adecuada limpieza de las muestras, lo que puede contribuir a una alteración en el pesado.

2.9.5.3 Medición de volumen del desgaste.

La medición de volumen perdido, es una técnica que se utiliza con bastante frecuencia, Archards en su algoritmo plantea la forma de determinar el volumen perdido en función del deslizamiento total, la carga aplicada del tribometro utilizado y la dureza del material, que teóricamente puede ser calculada. Así conociendo el radio de desgaste en pruebas hechas por medio de Pin on Disc, matemáticamente también puede ser calculado el volumen desalojado del material y así determinar en condiciones normales los coeficientes de fricción para cada material acorde con la prueba de desgaste utilizada. En la figura 17 se muestran las huellas a diferentes distancias de rayado.



Figura 17. Micrografías de desgaste para la muestra crecida a -40, a) 25 m, b) 50 m, c) 75 m, d) 100 m y e) perfilometría de la pista. Fuente: Devia, .2012.

 \parallel

2.9.6 ENSAYO DE PIN ON DISC

Es una prueba estándar para determinar la resistencia al desgaste de materiales. La Figura 18 muestra un esquema del ensayo. Básicamente existe un pin o indentador y se le aplica una carga P perpendicular a la muestra que se encuentra en rotación sobre un disco. Como se muestra en la figura el pin va dejando una huella de desgaste sobre la muestra. La profundidad de la huella depende fundamentalmente de la dureza de la muestra, suponiendo que el recubrimiento examinado posea una adecuada adherencia y que el pin no tenga un desgaste significativo es correcto utilizar la siguiente expresión para calcular el volumen desgastado. (Castillejo, 2013)

$$\Delta v = \frac{KPS}{3H} \tag{5}$$

Donde V es el volumen desgastado en el ensayo

- K es el coeficiente de fricción,
- S: la distancia deslizada
- P: la carga aplicada

H: la dureza en escala Vickers.

Se conocen o se pueden medir experimentalmente todas las variables de tal forma que se puede calcular el valor del coeficiente de fricción K:



Figura 18. Esquema básico de la prueba de pin on disk. Fuente: Autores, 2016

Se conocen o se pueden medir experimentalmente todas las variables de tal forma que se puede calcular el valor del coeficiente de fricción K: (Castillejo,2013)

$$K = \frac{3H\Delta V}{PS} \tag{6}$$

Donde:

- K: es el coeficiente de fricción
- S: la distancia deslizada
- P: la carga aplicada

H: la dureza en escala Vickers.

En términos de la masa perdida y la densidad del material p:

$$K = \frac{3H\Delta m}{PS\rho} \tag{7}$$

El volumen desgastado también puede ser calculado a partir de relaciones de geometría euclidiana utilizando la norma ASTM G99-10 que plantea el método

estándar para realizar la prueba de desgaste Pin-on-Disk. En esta norma si el desgaste solo es sufrido por una de las partes el pin o el disco es posible realizar cálculos del volumen desgastado usando las siguientes expresiones:

$$Vol_{desg} = \frac{\prod D^4}{64d} \tag{8}$$

Asumiendo que no hay desgaste significativo del disco (es decir la muestra). En la ecuación anterior,

D representa el diámetro del Pin en milímetros d es el diámetro de la huella en milímetros

2.10 MARCO CONCEPTUAL

2.10.1 TRIBOLOGIA

La Tribología se define como la ciencia y tecnología que estudia la interacción de las superficies en movimiento, así como los temas y prácticas relacionadas. La Tribología es el arte de aplicar un análisis operacional a problemas de gran importancia económica, llámese, confiabilidad, mantenimiento, y desgaste del equipo técnico, abarcando desde la tecnología aeroespacial hasta aplicaciones domésticas. El entendimiento de las interacciones superficiales en una interface requiere tener conocimiento de varias disciplinas incluyendo la física, química, matemáticas aplicadas, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, ciencia de materiales, reología, lubricación, diseño de máquinas, desempeño y confiabilidad (Martinez,2002).

La Tribología se centra en el estudio de tres fenómenos:

- 1. La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
- 2. El desgaste como efecto natural de este fenómeno
- 3. La lubricación como un medio para evitar el desgaste.

En la figura 19, se observa el contacto de dos engranajes donde la lubricación juega un papel importante para evitar el desgaste entre pieza y pieza.

La Tribología está presente prácticamente todos los aspectos de la maquinaría, motores y componentes de la industria en general. Los componentes tribológicos comunes son:

- Rodamientos
- Frenos y embragues
- Sellos y Anillos de pistones

•Engranes y Levas Las aplicaciones más comunes de los conocimientos tribológicos.



Figura 19. Contacto entre dos superficies del engranaje. Fuente: http://www.ecured.cu/index.php/tribologia,2013

Se define como fuerza de rozamiento o fuerza de fricción entre dos superficies en contacto a la fuerza que se opone al movimiento de una superficie sobre la otra (fuerza de fricción cinética) o a la fuerza que se opone al inicio del movimiento (fuerza de fricción estática). Las fuerzas de fricción son importantes en la vida cotidiana ya que permiten caminar y correr. En la figura 20, se observa las diferentes fuerzas que son ejercidas al aplicarle una carga de empuje, toda fuerza de fricción se opone a la dirección del movimiento relativo. Existen dos tipos de rozamiento o fricción, la fricción estática y la fricción dinámica o cinética.



Figura 20. Fuerza de fricción opuesta al movimiento. Fuente: http://www.aulafacil.com,2016

Los coeficientes de rozamiento estático y dinámico dependen de las condiciones de preparación y de la naturaleza de las dos superficies y son independientes del área de la superficie de contacto.

2.10.2 DESGASTE

El proceso de desgaste, puede definirse como una pérdida de material de la interface de dos cuerpos, cuando se les ajusta a un movimiento relativo bajo la acción de una fuerza. En general, los sistemas de ingeniería implican el movimiento relativo entre componentes fabricados a partir de metales y no

metales, y se han identificado cuatro tipos principales de desgaste, como los siguientes (Martinez, 2002)

- 1. Desgaste por adherencia.
- 2. Desgaste por abrasión.
- 3. Desgaste por ludimiento.
- 4. Desgaste por fatiga.

2.10.2.1 **DESGASTE ADHESIVO**

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos superficies que se encuentran en contacto se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Debido al movimiento relativo, las uniones se desprenden y se transfieren entre las superficies o quedan como partículas libres.

En el contacto entre dos cuerpos, las asperezas determinan el área real de contacto la cual es una pequeña proporción del área aparente de contacto. Al aplicar una fuerza en las superficies, los puntos de contacto (asperezas) se deforman iniciando el crecimiento de uniones, la tendencia a formar uniones adhesivas depende de las propiedades fisicoquímicas de los materiales en contacto, de la carga y de características superficiales, el grado y tipo de contaminación que presenten.

El movimiento relativo entre las superficies es originado por una fuerza tangencial, ocasionando rompimiento de las uniones, este fenómeno depende de la magnitud de la resistencia al corte de cada uno de los materiales de los cuerpos en contacto. La figura 21, muestra un desgaste y deformación por giro o desplazamiento axial, el rompimiento ocurre en el cuerpo de menor dureza; sin embargo, algunos defectos cercanos a la unión pueden alterar esta tendencia. Parte del material de una superficie se transfiere siendo

adherido a la otra superficie o siendo eliminado como una partícula de desgaste. (Martinez, 2002)



Figura 21. Desgaste adhesivo en un rodamiento. Fuente: http://www.virtual.unal.edu.co/.2016

2.10.2.2 DESGASTE POR ABRASION

Este mecanismo de desgaste consiste en el desplazamiento y eliminación de material de una o de las dos superficies en contacto, produciendo daño por deformación plástica y fractura. El desgaste abrasivo puede clasificarse en abrasión de dos cuerpos y abrasión por tres cuerpos. En abrasión de dos cuerpos el desgaste es causado por rugosidades duras pertenecientes a una de las superficies en contacto. La abrasión de tres cuerpos se presenta cuando una partícula abrasiva de mayor dureza que las superficies de los materiales actúa como elemento intersticial entre los cuerpos en contacto. En el desgate abrasivo se presentan cuatro procesos:

- 1. Micro arado
- 2. Micro corte
- 3. Micro fatiga
- 4. micro grieta.

El micro arado se debe al paso de una partícula abrasiva que no produce desprendimiento de material de una superficie desgastada, el material desplazado se acumula delante de la partícula formando un surco, en la figura 22 se muestra el desgaste abrasivo vs profundidad (Martinez, 2002).



Figura 22. Desgaste por Abrasión, Fuerza vs Profundidad. Fuente: http://www.scielo.org.co/.2016

Para identificar la falla de contactos lubricados en casos como los rodamientos de bolas o rodillo, engranes, levas y mecanismos impulsores de fricción. La pérdida de material es por desprendimientos superficiales y por picaduras, como en los engranes.

2.10.2.3 DESGASTE POR CORROSION

En esta forma de desgaste las reacciones químicas o electroquímicas con el medio ambiente contribuyen significativamente en la velocidad del desgaste. En algunas ocasiones, las reacciones químicas ocurren primero y son seguidas por una remoción de los productos de la corrosión mediante una acción mecánica (abrasión), de otra manera, la acción mecánica podría preceder a la acción química dando como resultado la creación de pequeñas partículas de desperdicio. En la figura 23 se muestra el efecto corrosivo en una pieza de acero.



Figura 23. Desgaste por Corrosión. Fuente: http://www.scielo.org.co/.2015

2.10.2.4 **DESGASTE TRIBOQUIMICO**

Comprende una combinación de procesos mecánicos y térmicos que ocurren en la Interfaz y en el ambiente. La formación de tribopeliculas se promueve por el calor friccional y la generación de superficies nuevas de metal y partículas de desgaste. Por ejemplo, la tribo-oxidacion inducida que resulta de la formación de películas basadas en óxidos, que se observa frecuentemente en el contacto deslizante entre metales. El desgaste triboquimico se presenta cuando las superficies en contacto reaccionan con el ambiente, generando películas de óxidos en la interfaz. La figura 24 muestra el resultado de un desgaste como resultado de las reacciones químicas. Las reacciones ocurren debido a una serie de factores tales como la presencia de un ambiente corrosivo y cambios de temperatura está asociado a los siguientes fenómenos:

Remoción de pequeñas partículas metálicas ocasionada por la ruptura de contactos adhesivos metal-metal que se producen en algunas regiones de contacto y por las altas temperaturas tienden a oxidarse.

La reacción química entre las superficies y el ambiente que influyen en la formación de películas protectoras.

Partículas de desgaste de origen metálico y no metálico que pueden comportarse como un abrasivo agrietamiento de las películas superficiales generado por los altos esfuerzos en las zonas de contacto, la alta deformación del material de las superficies, o por el proceso de micro fatiga. (Martinez, 2002)



Figura 24. Desgaste Triboquimico. Fuente: http://www.oerlikonbalzerscoating.com/

2.10.3 BROCAS PARA PERFORACION DE POZOS PETROLEROS

Una broca es la herramienta de corte localizada en el extremo inferior de la sarta de perforación y se utiliza para que triture y muela las formaciones rocosas del subsuelo durante el proceso de perforación de un pozo.

Durante la perforación, las brocas funcionan bajo un principio esencial: Vencer los esfuerzos de corte y de compresión de la roca. Para cumplir este propósito los dientes de la broca, en el caso de la tricónicas, deben incrustarse en la formación y posteriormente cortarla cuando se desplaza dentro de la misma. En el tipo Diamante Policristalino PDC el proceso se cumple mediante el cizallamiento generado por los cortadores de la broca que vencen la resistencia de la formación. Por esta razón se distinguen dos tipos fundamentales de brocas: de dientes y de arrastre. (SCHLUMBERGER, 2004)

El trabajo de la broca dependerá del tipo y características de la roca que se desea cortar, principalmente en función de la dureza, factor que resulta importante para clasificar las brocas.

Básicamente el funcionamiento de las brocas se divide en dos principios:

1. El ataque que consiste en la incrustación de los dientes en la formación

2. El corte de la roca al desplazarse dentro de ella, el principio de ataque varía según las características propias para cada formación geológica.

Clasificación de brocas: Las brocas se clasifican en dos grupos de acuerdo a su mecanismo de "ataque". En la figura 25 se observa un mapa conceptual para la clasificación de las brocas.

- ✓ Brocas de cortador fijo
- ✓ Brocas de cono giratorio



Figura 25. Clasificación de las barrenas. Fuente: Autores.2016

2.10.4 BROCAS TRICÓNICAS

Su mecanismo principal de ataque es de trituración por impacto. Están formadas por tres conos cortadores que giran sobre su propio eje. Varían de acuerdo con la estructura de corte, pueden tener dientes de acero fresados o de insertos de carburo de Tungsteno y cambiar en función de su sistema de rodamiento. (Schlumberger, 2004)

2.10.5 CORTADORES CON DIENTES DE ACERO

Se fabrican a partir de piezas forjadas de aleación de acero Níquel, molibdeno y Cromo. Las brocas con dientes de acero son las más económicas. Cuando se usan apropiadamente pueden perforar por varias horas y se diseñan para trabajar en formaciones blandas, medias y duras.

2.10.6 CORTADORES CON DIENTES DE CARBURO DE TUNGSTENO

En estas brocas el fabricante introduce insertos de Carburo de Tungsteno aplicando presión en huecos perforados en el cono de la broca. Su vida útil es mayor debido a que el Carburo de Tungsteno es más resistente al desgaste durante la perforación que el acero. Este tipo perfora desde formaciones blandas, medianas, hasta muy duras (Varel, 2015).

ESTRUCTURAS DE CORTE

En general, la estructura de corte está montada sobre los cojinetes, que rotan sobre pernos y constituyen una parte fundamental del cuerpo de la broca. En la figura 26, mostrada a continuación, se hace referencia a la estructura y forma de una broca tricónicas.



Figura 26. Estructura broca triconica. Fuente: http://www.varelintl.com/es/.2015

2.10.7 COJINETES

Permiten a los conos girar alrededor del cuerpo de la broca. Se clasifican en dos tipos:

2.10.8 COJINETE A RODILLOS

Posicionados de tal forma que soporten la carga radial. La figura 27, indica los diferentes tipos de acondicionamientos de los cojinetes de rodillos para una broca tricónica.

2.10.9 COJINETE A FRICCIÓN

Es un perno sólido unido a la superficie interna del cono que se convierte en el principal elemento del cojinete que soporta la carga radial. (VAREL, 2015)



Figura 271. Cojinete de rodillos. Fuente: http://www.bitbrokers.com/brocas-PDC.html

2.10.10 CUERPO DE UNA BROCA TRICONICA

Uno de los propósitos del cuerpo de la broca es dirigir el fluido de perforación para lograr una limpieza más efectiva en el fondo del pozo. Anteriormente, los

orificios en el cuerpo estaban ubicados para dirigir el fluido de perforación de forma tal que limpiaban los conos de la broca. En la actualidad, la mayoría de las brocas son del tipo a chorro, donde el fluido apunta hacia el fondo del pozo. La figura 28 se muestra la estructura interna de una broca tricónica.

El cuerpo de la tricónica consiste de:

- ✓ Una conexión roscada que une la broca con la tubería de perforación.
- ✓ Tres ejes para los cojinetes en donde van montados los conos.
- ✓ los depósitos que contienen el lubricante para los cojinetes.
- Los orificios a través de los cuales el fluido de perforación limpia y transporta del fondo los recortes.



Figura 28. PARTES INTERNA DE UNA BROCA TRICONICA. Fuente: http://www.slb.com.2013

2.10.10.1 EL CÓDIGO IADC PARA BROCAS TRICÓNICAS

La Asociación Internacional de Contratistas de Perforación International Association of Drilling Contractors (IADC) ha desarrollado un sistema estandarizado para clasificar las brocas tricónicas y evitar que exista confusión entre los tipos de brocas equivalentes en relación con los distintos fabricantes (ver tabla 3). Para este propósito se creó el sistema (código IADC) de clasificación de tres dígitos, que se explica en la siguiente tabla: (Oilfield, 2011)

	1er Digito			2do Digito	3er Digito								
					ISTEMAS DE RODAMIENT								
	515TEI	VIA DE CORTE		DUREZA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
		DIENTE DE ACERO	1	Suave	Т	Т	Ρ		В				
DIENTES DE ACERO	1	PARA	2	Media suave	0	0	R	_	А				
		FORMACION	3	Media Dura	В	В	0	∿ B			н		
		BLANDA	4	Dura	E	E		A	E		U M C E		
		DIENTES DE	1	Suave	ĸ	ĸ	E		К			Ρ	
	2	ACERO PARA	2	Media Suave	A	AA	C		0			А	
	2	FORMACION	3	Media Dura	2	2	С -	к О	_	1		R	
		MEDIA	4	dura					2			А	
			1	Suave	Ρ	L		ç	E			Ρ	
	3	DIENTES DE	2	Media Suave	A	0	IN	5			A CE	Е	
		ACERO PARA	3	Media Dura	ĸ		^				3E	R	
		FORMACION DURA	4	dura	А	0	A		A			F	
DIENTES DE INSERTOS	4	DIENTE DE	1	Suave		^	L	L ^		A		O R	
		INSERTO PARA	2	Media Suave		L A O IR	c		0				O T R O S
		FORMACION MUY	3	Media Dura			د ۸	0	v	F	v	А	
		BLANDA	4	dura		L			ı D	R A S EL	P R O TE	CI O N D	
	5	DIENTE DE	1	Suave			R		R				
		INSERTO PARA	2	Media Suave	'		R						
		FORMACION	3	Media Dura	B D	D D	F	т	т				
		BLANDA	4	dura		0	v	0	F	1			
	6	DIENTE DE	1	suave		0	' R	ı		Δ	C	IR	
		INSERTO PARA			F	v	Δ	Ū	c	D	0	Е	
		FORMACION			R			B		Δ	N	С	
		MEDIA			0	R	F	R	0		Α	CI	
			1	Suave	ς	Δ	R	1	N			0	
	7		2	Media Suave	Ĵ		0	Ċ			C	Ν	
		FORMACION DURA	3	Media Dura	F	F	Ŭ	A	Δ		Α	A	
			4	dura	S	R	F	В	í.		L	L	
	8	DIENTES DE	1	Suave	Ť	0	S	Ĺ	c		В		
		INSERTO PAR	2	Media Suave	À		т	E	A		R		
		FORMACION	3	Media Dura	N	F	Å				E		
		EXTRA DURA	4	dura		2	Ň						

Tabla 3. Código IADC para Brocas Tricónica Fuente: http://www.iadc.org/drillbits/2013

2.11 BROCAS PDC (COMPACTOS DE DIAMANTE POLICRISTALINOS)

Las brocas PDC pertenecen al conjunto de brocas de Diamante con cuerpo sólido y cortadores fijos, que utilizan Diamantes sintéticos. Los cortadores se diseñan y fabrican en forma de pastillas (compactas de Diamante), montadas en el cuerpo de los cortadores de la broca, pero a diferencia de las de Diamante natural su diseño hidráulico se realiza con sistema de toberas para lodo, al igual que las brocas Tricónicas (Varel, 2015).

Por su diseño hidráulico y la distribución aerodinámica de sus dientes, ver figura 29, actualmente este tipo de broca es la más usada para la perforación de pozos petroleros. También presenta ventajas económicas por ser reutilizables. Una desventaja son los problemas de acuñamiento en formaciones poco consolidadas y en pozos en donde se debe repasar el agujero debido a constantes derrumbes de la formación, situación que contribuye a que sean atrapadas más fácilmente que una Tricónica (Varel, 2015).


Figura 29. Perfil broca PDC. Fuente: Autores, 2016

2.11.1 COMPONENTES DE LA BROCA CON CORTADORES PDC

La estructura de una broca de Diamante se compone de varias partes: la estructura de corte, el cuerpo (también denominado corona) y la espiga (shank). Todas las brocas de Diamante poseen esencialmente los mismos componentes, pero distintos elementos de corte y sistemas hidráulicos. Cada parte tiene una serie de características que se aprecian en las figuras 30 y 31. (Schlumberger, 2004)



Jura 30. Corte Transversal de una BROCA PL Fuente: Autores, 2016



Fuente: Autores, 2016

2.11.2 Cortadores PDC

Un cortador PDC consiste de una serie de Diamantes sintéticos unidos a una base de carburo de Tungsteno. Los cortadores PDC se sueldan a la broca después de haberse unido al cuerpo y su principal objetivo es obtener un cortador de mayor duración y más resistente al desgaste. La figura 32 muestra la estructura de un cortador PDC.



2.11.3 CUERPO DE UNA BROCA CON CORTADORES PDC

El cuerpo de una broca con cortadores PDC puede estar fabricado de acero o de carburo de tungsteno.

2.11.3.1 **CUERPO DE CARBURO DE TUNGSTENO:**

Consiste de una matriz hecha a partir de carburo de tungsteno en polvo, con una aleación de Níquel-Cobre que actúa como aglutinante. La matriz protege y soporta los cortadores y define la dirección en que circulan los fluidos (incluyendo los conductos interiores) y las áreas de los canales de limpieza.

2.11.3.2 CUERPO DE ACERO

El material es un acero de alta aleación, que provee buena resistencia y elasticidad. Al finalizar el proceso de fabricación, la corona se suelda a la espiga y simultáneamente los cortadores se adhieren a la broca mediante soldadura. Dado que el acero ofrece resistencia a la abrasión y a la erosión mucho menor que la matriz de carburo de tungsteno, es necesario aplicar material duro en zonas críticas del cuerpo, con el fin de prolongar su vida útil.

2.11.4 EL CÓDIGO IADC PARA BROCAS PDC

Similar que para las brocas tricónicas existe un código IADC para las brocas PDC, mediante el cual se puede identificar el tipo de cortadores si pertenecen a acero o incrustados, su diseño, numero de crestas y si es para formaciones blandas o duras. El cual se muestra a continuación en la tabla número 4.

	1er CARÁCTER		2do CARÁCTER			3er CARÁCTER			4to CARÁCTER					
			PERFIL DEL CUERPO			DISEÑO HIDRAULICO			2	TAMAÑO Y DENSIDAD DE CORTADORES				
				ALTUF	ALTURA DEL CONO		TIPO DE ORIFIC		ICIO		DENSIDAD			
	TIPO DE CORTADOR	MATERIAL DEL CUERPO	ALTURA DEL FLANCO				DISTRIBUCION DE CORTADORES	TOBERAS	orificio Fijo	SALIDA D ABIER TA	TAMAÑO	ALTA	MEDIA	BAJA
				ALTA	MEDIA	BAJA								
D	DIAMANTE NATURAL	MATRIZ	ALTO	1	8	3	EN ALETAS	1	2	3	GRANDE	1	2	3
М	PDC	MATRIZ	MEDIA	4	5	6	EN COSTILLAS	4	5	6	MEDIANO	4	5	6
s	PDC	ACERO	BAJO	7	8	9	NO AGRUPADOS	7	8	9	PEQUEÑO	7	8	9
т	TSP	MATRIZ	0= de doble centro o asimetrico			R=flujo radial x=flujo cruzado O= otro			izado	O=impregnado				

Tabla 4. CÓDIGO IADC PARA BROCAS PDC. Fuente: http://www.iadc.org/drillbits/.2013

2.11.5 DISEÑO DE LA GEOMETRÍA DE LA BROCA

En la selección de la broca adecuada para perforar una formación blanda se deben analizar un gran número de variables que interactúan entre sí. Por esta razón es indispensable conocer:

- ✓ La evaluación del desgaste de las brocas previamente empleadas.
- ✓ Los rendimientos de las brocas obtenidos en pozos perforados con anterioridad.

- ✓ Los registros geofísicos de pozos vecinos y del mismo pozo (si se tienen).
- ✓ El programa especializado en cálculo y análisis para la selección (hidráulica).
- Las propiedades de los fluidos de perforación por emplearse en función de la broca elegida.
- ✓ Fluidos de Perforación en la Selección de las Brocas

El fluido de perforación incide en la velocidad de penetración de la broca. La selección apropiada, el diseño y el mantenimiento de las propiedades del fluido de perforación, permitirá el empleo de una hidráulica adecuada que proporcionará limpieza eficiente tanto de la broca como del fondo del pozo, así como la definición óptima de la relación peso sobre la broca / velocidad de rotación, a fin de lograr adecuadas velocidades de penetración. (Nguyen, 2014)

2.11.6 COSTOS DE LA BROCAS PDC

A continuación, en la tabla 5, se muestra el costo de las brocas PDC que suministra la empresa Norte Americana GEO TECHNOLOGY LA, donde se puede apreciar el costo de estas. Estos precios son del catálogo en el año 2013. Se plantea que mediante los recubrimientos de carburos obtenidos estos costos sean reducidos al utilizar materiales de bajo costos como aceros al Carbono que su precio es muy bajo comparado con los carburos de Tungsteno. En esta oportunidad la investigación solo plantea la obtención y caracterización de los Carburos de Niobio, Vanadio, Cromo para hacer un

estudio comparativo de su resistencia al desgaste frente a un recubrimiento de diamante policristalino utilizado en la fabricación de una broca convencional, no plantea un estudio económico ni su impacto a nivel de negocio y marketing para su posterior implementación en la fabricación de herramientas de corte, ya que de esto dependen muchos factores de origen político, sociales, ambientales y económicos, por esta razón se puede plantear como tema de investigación para trabajos futuros.

Diametro (pulgadas)	IADC	TOTAL	Tipo de Broca	Tipo de Espiral	No. De Aletas	Tipo De Cono	Demand a	Costo Unitario (\$ USD)
	M422	39	PDC	MEDIO	8	Cono Corto Profundo	23	21,437,00
0 1/2	S422	27	PDC	ALTO	6	Cono Corto Profundo	7	24,348,00
8 1/2				ALTO	8	cono Medio Profundo	6	26,087,00
	115	2	TC	-	-	-	2	8,770,00
	M422	38	PDC	MEDIO	6	Cono Corto Profundo	6	38,261,00
12 1/4	S422	62	PDC	ALTO	6	Cono Corto Profundo	18	36,522,00
	115	1	TC	-	-	-	1	15,901,00
	M422	15	PDC	MEDIO	8	Cono Corto Profundo	5	64,348,00
17 1/2	C 4 2 2		000	ALTO	6	Cono Corto Profundo	3	53,914,00
1/ 1/2	3422	24	PDC	MEDIO	6	cono Medio Profundo	3	59,131,00
	115	9	тс	-	-	-	9	21,429,00

Tabla 5. Costos de las brocas PDC año 2013 Fuente: Geo TECHNOLOGY L.A.C.A

CAPITULO 3

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se plantearon y se siguieron una serie de etapas con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación. A continuación, se realiza una descripción de cada una de ellas.

3.1 REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

Se tomaron como fuentes Tesis y artículos publicados en relación al proceso de TRD, incluyendo la tesis de nuestro tutor en la obtención de carburos Binarios. De estas investigaciones previas se tomaron como referencia el valor de la temperatura de 1020 °C y un tiempo aproximado de 4 horas para realizar el proceso de la obtención de carburos ternarios y cuaternarios. Se trabajó con este tiempo siguiendo los estudios, los cuales indicaron que la relación del espesor de la capa versus tiempo no generaba un aumento significativo pasadas 4 horas de tratamiento en el horno. Además, se trabajó con un valor de temperatura de 1020°C, debido a que, en pro de la homogenización del tratamiento para el acero AISI D2, asegura una completa Austenización sin que se presente una distorsión excesiva o un crecimiento anormal de grano que vaya en detrimento de la resistencia y la ductilidad. (Orjuela, 2013)

3.2 PREPARACION DE LOS SUSTRATOS

Las Capas de carburos, libres de poros y continuas pueden ser depositadas sobre aceros que contengan porcentajes de Carbono mayores al 0,3 %. Para este proyecto se utilizó probetas de acero AISI D2 el cual fue suministrado por la Compañía General de Aceros sede Bogotá. Del cual se cortaron las

probetas de 12 mm de diámetro, como se puede apreciar en la figura 33. La composición química del sustrato se puede observar en la tabla 6 la cual refleja un contenido de Carbono aproximado de 1.55%. Los sustratos fueron cortados con discos abrasivos, se pulieron con lijas de tamaño granolumetrico de 100, 200, 400 y 600 respectivamente. Después se realizó una limpieza con acetona, este procedimiento se hace con el fin de eliminar óxidos, grasas y otras impurezas de la superficie a recubrir y obtener buena adherencia entre el recubrimiento y el acero utilizado como sustrato.



Figura 33. Probetas de acero AISI D2 utilizadas en esta investigación. Fuente: Autores

COMPOSICION QUIMICA ACERO AISI D2 -% EN PESO								
C Mn Si Cr Mo V								
1.55	0.35	0,35	11,8	0,85	0,85			

 Tabla 6. Composicion Quimica Del Acero AISI D2

 Fuente: http://sisa1.com.mx/pdf/Acero%20SISA%20D2.pdf,2012

3.3 PREPARACION DEL BAÑO DE SALES

El tratamiento TRD (termoreactive deposition diffusion) fue realizado en un baño de sales compuesto por Bórax decahidratado (Na2B407-10H2O) y

Aluminio como agente reductor, en conjunto con los elementos formadores de carburos (FEC's) los cuales fueron Niobio, Vanadio y Cromo suministrados en forma de ferroaleaciones (FeNb, FeV y FeCr). Este baño de sales se mantuvo a una temperatura de 1020 °C dentro de un crisol fabricado en acero inoxidable que resistiera a la corrosión ya que el óxido de Bóro a la temperatura del proceso es altamente corrosivo. Por esta razón se acostumbra a trabajar con crisoles de grafito o de acero inoxidable (AISI 304 o AISI 316L), realizando un montaje de las probetas tal como se ve en la figura 34.



Figura 34. Crisoles de acero AISI 304 utilizados para llevar a cabo el tratamiento TRD en esta investigación. Fuente: Autores

El crisol se ingresa al horno cuando este alcanza los 1020 °C, se adiciona bórax hasta que quede completamente fundido para luego adicionar los elementos formadores de carburos, Niobio y Vanadio para carburos ternarios y a estos se le añade Cromo para la obtención de carburos cuaternarios. Se completa la composición química del baño adicionando Aluminio que actúa

como agente reductor. En la tabla 7 se pueden identificar los diferentes porcentajes de la composición química de los baños de sales utilizados para cada compuesto con un porcentaje en peso, de bórax de 75%, aluminio 5% y elementos formadores de carburos de 20%.

TIPO	SUSTRATO	COMPOSICION QUIMICA	TEMPERATURA	TIEMPO
TERNARIO	AISI D2	20%FeNb,FeV-75% BORAX-5%Al	1020 °C	4 HORAS
CUATERNARIO	AISI D2	20%FeNb,FeV,FeCr-75% BORAX-5%Al	1020 °C	4 HORAS

Tabla 7. Composición química del baño utilizado para obtención de carburos ternarios y cuaternariosFuente: Autores, 2016

Cuando ya se tienen todos los elementos en el baño de sales, se ingresó las probetas y se dejan por un tiempo de 4 horas a 1020°C. Pasado este tiempo se retiran las probetas del crisol, se les realiza un temple sumergiéndolas en agua a temperatura ambiente y finalmente se les realiza una limpieza eliminando los excesos de Bórax, dejándolas en agua en ebullición durante aproximadamente 10 minutos.

Para depositar los recubrimientos, se utilizó un horno eléctrico de uso industrial tipo mufla, fabricado por la compañía ABAREPHOR LTDA. Este horno puede alcanzar una temperatura máxima de 1300°C y fue construido con resistencias eléctricas en alambre Kantal A-1, aislado con placas refractarias y con fibra cerámica microporosa. Se diseñó para permitir la salida de gases por medio de conductos en la parte superior del horno que a la vez sirven como conductos de alimentación para suministrar a los crisoles los componentes del medio ambiente donde se lleva a cabo el proceso. (Orjuela, 2013)

En la imagen 35 se observa el horno que se utilizó en la producción de las capas.



Figura 35. Horno utilizado en el tratamiento TRD. Fuente: Autores

3.4 CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS.

3.4.1 ESPESOR, MORFOLOGIA Y SECCION TRANSVERSAL

Se llevó a cabo el análisis de morfología y espesor de los recubrimientos en el laboratorio de materiales de la Universidad de Los Andes, los cuales fueron realizados con un microscopio JEOL, modelo JSM 6490-LV de última generación que opera en los modos de alto y bajo vacío, tiene integrados cuatro detectores que permiten la obtención de imágenes de electrones secundarios (tridimensionales), imágenes de electrones retro-dispersados (topográficas, composicionales y de sombra) e imágenes de mapas de puntos EDS. El detector de espectroscopía por dispersión de energía (EDS) permite además la realización de microanálisis cualitativos y cuantitativos. En la Figura 36 se puede observar la fotografía del microscopio utilizado para la

caracterización del espesor, morfología y composición química de las capas obtenidas.



Figura 36. Microscopio utilizado en la caracterización de morfología y composición química de los recubrimientos obtenidos. Fuente: Autores. Cortesía Universidad de los Andes.2015

3.4.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL CON DRX

Se analizó la microestructura de los recubrimientos obtenidos usando un equipo de difracción de rayos X (DRX) X-pertPro Panalytical en el modo Bragg-Brentano con el fin de establecer las fases presentes. Las mediciones de XRD se realizaron con línea monocromática Kα del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, intensidad de corriente de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 KV. El rango de barrido fue de 10° a 90°, con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo. Este equipo pertenece al Centro de Equipos Interfacultades (CEIF) de la Universidad Nacional de Colombia. La figura 37

muestra el difractómetro utilizado para la caracterización de la estructura cristalina de los recubrimientos obtenidos.



Figura 37. Difractometro utilizado en la caracterización estructuras cristalinas de los recubrimientos Fuente: Autores. Cortesía Universidad Nacional .2015

3.4.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA

Con el fin de estudiar la composición química de los recubrimientos según la cantidad de formadores de carburos (Nb, V, Cr) agregada, se hizo la caracterización de los recubrimientos de carburos mediante la técnica de microanálisis por espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS

(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Se tomaron seis mediciones en diferentes sectores de la sección transversal de la capa, con el fin de sacar un promedio de su composición química para los elementos de Carbono, Niobio, Vanadio y Cromo.

El equipo utilizado para este análisis fue un microscopio perteneciente a la facultad de ingeniería de materiales de la Universidad de Los Andes, modelo Inca Energy 250 EDS System LK-IE250 de Oxford, con un detector de silicio para elementos ligeros y resolución de 138eV. Ver figura 38.



Figura 38. Microscopio utilizado en la caracterización de la composición química de los recubrimientos obtenidos. Fuente: Autores. Cortesía Universidad de los Andes.2015

3.5 Análisis Experimental

Teniendo en cuenta que se quiere tener un estudio comparativo de desgaste por pérdida de masa entre un acero AISI D2 en estado temple, un Carburo de Tungsteno recubierto con capas de Diamante Policristalino, y las capas de carburos ternarios y cuaternarios obtenidos por la técnica TRD, se llevaron a cabo seis mediciones de masa como pruebas piloto, antes y después de realizar el ensayo de desgaste por deslizamiento en seco Tipo Pin on Disc, sobre una loza de concreto tipo A1 de alta resistencia. Se sometieron a condiciones de desgaste extremo, sin refrigeración ni lubricación alguna excediendo las condiciones en las cuales se trabaja normalmente . Para cuantificar la pérdida de masa se utilizó una balanza de tipo analítico del proveedor ACCULAB de referencia ENTRIS64-1S, la cual nos brinda una sensibilidad de 0.0001 gr. También se realizó una adecuada limpieza por ultrasonido de las muestras, para evitar que partículas ajenas interfieran en la correcta medición de los pesos.

3.5.1 Numero de Replicas.

El número de réplicas (n) necesario para cada grupo de experimentos se estima mediante la ecuación número 9. Esta fórmula se emplea para calcular un número de réplicas óptimo basándose en una corrida simulada del sistema de tamaño menor al tamaño de la población a estudiar. A esta corrida se le conoce como prueba piloto, y su función es calcular n en función de la distribución general y del generador utilizado en la prueba piloto. (Kart 2001)

- t = Estadístico de la distribución t student.
- ∂ = varianza de la muestra a analizar.
- $\bar{\mathbf{x}}$ = media de la muestra a analizar.
- α = probabilidad de error permitida.

Para el análisis del número de réplicas se llevaron a cabo mediciones para cada una de las probetas a analizar en los recubrimientos obtenidos. De esta manera se realizó una prueba piloto de pérdida de masa con 6 probetas para cada uno de los recubrimientos y poder obtener los valores estadísticos necesarios, en este caso la varianza (σ 2) y el promedio \bar{x} .

Los resultados de las experiencias para medición de pérdida de masa por deslizamiento en seco para los carburos ternarios se muestran en la tabla 8, donde se observa además el valor de la varianza muestral, el promedio y el número de réplicas obtenido después de aplicar la ecuación número 10.

Para un intervalo de confianza de 95% ($\alpha/2=0,025$) y una varianza $\sigma 2=$ 0,000358, obtenida a partir de los ensayos realizados, se tiene un número de réplicas n = 2,34301567, es decir, que se realizarán tres 3 réplicas para obtener el promedio de desgaste para los carburos ternarios.

			PERDIDA		
	TIPO DE	UNIDAD	DE MASA		
EXPERIMENTO	CARBURO	EXPERIMENTAL	EN		
			GRAMOS		
1	CNbV	ACERO AISI D2	0,0607		
2	CNbV	ACERO AISI D2	0,0033		
3	CNbV	ACERO AISI D2	0,0093		
4	CNbV	ACERO AISI D2	0,0099	PROMEDIO	0,0187
5	CNbV	ACERO AISI D2	0,0206	VARINZA	0,000358
6	CNbV	ACERO AISI D2	0,0204	n	2,377
_					

 Tabla 8. Resultados perdida de desgate por perdida de carburos ternarios

 Fuente: Autores

Este mismo análisis se llevó a cabo para determinar la cantidad de réplicas a realizar en los ensayos de desgate por pérdida de masa para los carburos cuaternarios. Los resultados se observan a continuación en las tablas 9. Para un intervalo de confianza de 95% ($\alpha/2=0,025$) y una varianza $\sigma 2=$ 0,000245, obtenida a partir de los ensayos realizados, se tiene un número de réplicas n =1.44 es decir, que se realizarán dos réplicas para obtener Los promedios de desgaste para los carburos cuaternarios.

			PERDIDA		
	TIPO DE	UNIDAD	DE MASA		
EXPERIMENTO	CARBURO	EXPERIMENTAL	EN		
			GRAMOS		
1	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,0232		
2	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,0165		
3	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,025		
4	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,0295	PROMEDIO	0,0186
5	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,005	VARINZA	0,000245
6	CNbVCr	ACERO AISI D2	0,0053	n	1,44

Tabla9. Resultados perdida de desgate por perdida de carburos Cuaternarios Fuente: Autores

3.6 DISEÑO DE LA BROCA

Se realizó una representación real de la geometría de la broca y ante la dificultad de obtener una muestra física de una broca PDC, se tomaron como referencia catálogos de los fabricantes como VARELL INTERNACIONAL Y SCHLUMBERGER, (VER ANEXO 1) usando las medidas y vistas de sección para poder hacer un modelo virtual. El producto de este modelo 3D se puede apreciar en las figuras 39 y 40. Para ello se usaron herramientas como el software Solid Works y Flow Simulación. Este modelo virtual será de mucha ayuda para poder realizar los análisis de costos y optimización del mecanizado antes de proceder a una futura fabricación en serie.



Figura 39. DISEÑO 3D EN SOLID WORKS Fuente: Autores, 2016



Figuras 40. DISEÑO 3D EN SOLID WORKS. Fuente: Autores, 2016

Para tener una idea de la dimensión real de la broca PDC y sus diferentes partes se procedió a realizar una impresión 3D a escala 1:1 del modelo

previamente digitalizado y modelado en Solid Works. Dicho resultado se puede observar en las figuras 41 Y 42.



Figuras 41. DISEÑO EN IMPRESORA 3D UNA BROCA TIPO PDC Fuente: Autores, 2015



Figuras 42. DISEÑO EN IMPRESORA 3D UNA BROCA TIPO PDC Fuente: Autores, 2015

También se procedió a realizar una simulación de flujo aerodinámico, como se muestra en la figura 43 mediante el software FLOW SIMULATION. Cada color representa el trayecto del flujo desde una boquilla específica, los colores amarillo y verde muestra la inyección del flujo utilizado para lubricación de la broca y su estructura de corte, el color azul muestra el trayecto del fluido al evacuar los cortes producidos en el pozo para asegurar una correcta limpieza y enfriamiento de la broca. La escala al lado izquierdo de la figura 43 muestra la velocidad del fluido en una escala en sistema ingles de 0 a 100 pies/min. De esta manera se garantiza una estabilidad y condiciones generales del pozo y un circuito cerrado de recirculación. (Schlumberger, 2004)



FIGURA 43. SIMULACION DE LA GEOMERIA DE CORTE Y LUBRICACION DE UNA BROCA TIPO PDC Fuente: Autores, 2015

3.7 ENSAYO DE DESGASTE

Con el fin de realizar una comparación de desgaste entre los recubrimientos obtenidos frente a un cortador con recubrimientos de Diamante Policristalino PDC, se elaboró un dispositivo en el cual se insertaron las probetas, tanto de CNbV, CNbVCr y la muestra de PDC, sometiéndolas a una prueba de desgaste tipo PINK ON DISK, sobre una loza de concreto. Este ensayo se realizó siguiendo algunos parámetros y procedimientos descritos bajo la norma ASTM G99-10 sobre pruebas de desgaste.

La imposibilidad de generar una prueba de desgaste en terreno y con las condiciones reales de trabajo de una broca PDC debido a su altísimo costo y a que la universidad no cuenta con los implementos o maquinaria necesaria para dicho ensayo, fue necesario implementar un ensayo tipo Pin on Disc con las siguientes condiciones de prueba. Se buscaba ante todo repetitividad y reproducibilidad en los resultados. El tiempo de la prueba fue de 20 segundos para cada probeta a una velocidad del husillo de 250 RPM, y una carga constante de 17 Newtons. Se tomaron registros de microscopia óptica con el fin de hacer la comparación de desgaste antes y después de la prueba. La figura 44 muestra el dispositivo elaborado para la prueba de desgaste mediante la técnica de Pin on disc.



Figura 44. Dispositivo utilizado para realizar la prueba de desgaste de carburos Fuente: Autores

4 RESULTADOS

Se realizaron tratamientos TRD sobre probetas en acero AISI D2 con el fin de obtener capas de carburos ternarios y cuaternarios. A continuación, se describirán detalladamente todos los resultados obtenidos.

4.1 CARBUROS TERNARIOS DE NIOBIO-VANADIO SOBRE ACEROS

AISI D2

4.1.1 DISFRACCION DE RAYOS X

En la figura 45 se muestran los patrones de dispersión de Rayos X de los recubrimientos ternarios CNbV sobre aceros AISI D2, evidenciando una formación altamente cristalina debido a la intensidad del pico presente en los difractogramas.

Se evidencia un pico de mayor intensidad que corresponde a la formación del compuesto de carburo de Niobio. Los planos de formación del CNb están orientados en planos (111), (200), (220), (400) con ángulos 20 de 34.98°, 40.66°, 58.80°, 89.43° y se evidencia la presencia de Carburos de Vanadio cuyos picos se reflejan en los planos (111) (200) y (444) con ángulos 20 de 36.82°, 41.07° y 82.49° respectivamente. Estos planos hacen referencia a los planos reticulares específicos de los átomos que se encuentran en una estructura cristalina propia de cada material, y se determina por medio de los índices de Miller. En la figura 46, se observa que los picos obtenidos concuerdan con la carta 01-074-1222 para CNb y la carta 01-071-1272 para los CV, las cuales fueron consultadas en la base de datos PDF2 del software Xpert.

Los resultados obtenidos tienen concordancia significativa con los estudios de (Orjuela, 2013), en la obtención de carburos binarios de Niobio o Vanadio y

además concuerdan con los resultados de carburos ternarios de Niobio-Vanadio observados en el trabajo realizado por (Castillejo, 2013).

En los resultados se observó un ligero desplazamiento de los picos de difracción de los carburos ternarios respecto a los carburos binarios de Vanadio y de Niobio. Este corrimiento se produce por las condiciones de temperatura, tiempo y composición usadas durante el tratamiento térmico para la obtención de las capas, ya que dichas variables condicionan el ancho, la intensidad y la dirección del pico de difracción. (Castillejo, 2013)



Figura 45. Difracción De Rayos X Para El Cnbv Obtenido Sobre Acero AISI D2 Fuente: Autores



Las zonas del patrón de difracción que presentan picos corresponden a valores del ángulo 20 cumplen con la ley de Bragg para la longitud de onda dada. Entre más alta sea la intensidad del pico en un plano atómico, mayor será la orientación del material en ese plano. (Castillejo, 2013)

Para los carburos ternarios de Niobio-Vanadio, se observa que la fase presente de CNb, es mayor que la del CV, debido a que la energía libre de formación del Niobio es menor que la usada por el Vanadio para formar el compuesto.

El tipo de capa formada, a partir de Vanadio, Niobio, Cromo o cualquier otro FEC's se puede explicar a través de las energías libres de formación de carburos y óxidos de los elementos metálicos presentes en el baño de sales. Si el FEC's presenta una energía de formación de carburo relativamente baja, mientras que su energía libre para la formación de óxido es mayor que la energía libre para la formación de B₂O₃ tendrá lugar la formación de carburos del metal adicionado.

"La capacidad de un metal para reducir el Bórax se analiza mediante la reacción:

$$\frac{2}{3}B_2O_3 + aM \rightarrow \frac{4}{3}B + bM_xO_y$$

Donde M representa el metal agregado al baño de bórax fundido. En los casos en que esta reacción sea termodinámicamente posible a la temperatura de tratamiento, el bórax (B₂O₃) se reduce y el metal agregado se oxida, por lo que queda Boro libre en la mezcla y tiende a formarse sobre la superficie del material tratado como una capa de Boruro de Hierro (FeB, Fe2B).

Cuando esta reacción no es termodinámicamente posible, el metal agregado queda libre de oxidación y se favorece la posible formación de carburo.

Si se tiene una mezcla de Bórax fundido y polvo de Aluminio, el cambio de energía libre a 1000° C (1273K) para la reacción de reducción del B₂O₃ es:

$$\frac{2}{3} B_2 0_3 + \frac{4}{3} A_1 \longrightarrow \frac{4}{3} B + \frac{2}{3} A_1 2 0_3$$

$$\Delta G_{1273}(kcal) - 154 \quad 0 \quad 0 \quad -203$$

$$\Delta G_{1273} = (0 + (-203)) - (-154 + 0) = -49 \text{ kcal}$$

Por lo que la reacción es termodinámicamente posible (G <0) y se espera la reducción del B2O3 y la formación de capas de Boruro. Si ahora la mezcla contiene polvo de ferroVanadio, el cambio de energía libre a 1000° C (1273K) para la reacción de reducción del B2O3 es:

$$\frac{2}{3} B_2 0_3 + \frac{4}{3} V \longrightarrow \frac{4}{3} B + \frac{2}{3} V_2 0_3$$

$$\Delta G_{1273}(kcal) - 154 \quad 0 \qquad 0 \qquad -146$$

$$\Delta G_{1273} = (0 + (-146)) - (-154 + 0) = +8 \text{ kcal}$$

Por lo que la reacción no ocurrirá y se espera que el Vanadio libre en la mezcla se combine con el Carbono disuelto en la matriz del sustrato para formar carburo de Vanadio.

Se puede observar en este caso, que el bórax (B₂O₃) además de prestarse como medio donde ocurren las reacciones, está en capacidad de reducir el óxido del metal adicionado a la mezcla (reacción en sentido contrario). Esta característica facilita la deposición de las capas de carburo". (Orjuela , 2013)

4.1.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA POR BARRIDO PARA CNbV

La figura 47 muestra la imagen de microscopia electrónica de una capa de CNbV. Se tomaron 6 mediciones en diferentes puntos de la sección transversal de cada una de las capas obteniendo un espesor promedio de 7.8 µm. Las capas fueron formadas como consecuencia de la combinación directa del Carbono del acero con el Niobio y el Vanadio disueltos en el baño de sales utilizado para la obtención de carburos ternarios. Se puede apreciar que los recubrimientos tienen buena regularidad en el espesor, con baja porosidad y una interfaz perfectamente definida capa-sustrato. A nivel de la estructura cristalina el carburo de Niobio y el carburo de Vanadio presentan estructura cubica. (Cuervo, 2015) Otras micrografías de los carburos ternarios se pueden observar en el ANEXO 2.



Figura 47. Microscopia electrónica por barrido para el CNbV. Fuente: autores, 2015

4.1.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS TERNARIOS

Se realizaron análisis mediante espectrometría de dispersión de energía (energy-dispersive spectrometers, EDS). Se realizó con el fin de observar la composición química del recubrimiento y de esta manera poder comprobar la cantidad de elementos principales y contaminantes presentes en cada capa de carburo obtenida. La Figura 48 muestra los resultados de EDS en dos diferentes puntos de la sección trasversal de las capas de CNbV. En estos dos puntos identificados como spectrum 13 y spectrum 15 Se identificaron la presencia de los elementos formadores de carburos, Nb y V, además de hierro procedente de la ferroaleación usada, y presencia de Bóro y Oxigeno como contaminantes a partir del baño de sales usado.



Figura 48. Análisis de EDS en aceros AISI D2 recubiertos con CNbv Fuente: Autores, 2016

Se realizaron 6 mediciones en diferentes puntos de la sección transversal de la capa de CNbV, donde se evidencia un alto contenido de Nb con un porcentaje en peso promedio de 48.33%, seguido por el C con un porcentaje de 30.52%, La presencia de Vanadio fue de 6.96% y un 8.85% de Fe. La composición química total de la capa obtenida se complementa con algunos agentes contaminantes como el Bóro perteneciente al baño de sales y el Cr perteneciente al sustrato. En todas las muestras se evidencia la existencia de los elementos formadores de carburos Nb y V, donde siempre la cantidad de Nb fue mayor que la de V. Este resultado se puede explicar fundamentalmente porque la energía libre de formación del NbC es menor que la del CV lo que facilita la formación de carburos de Niobio.

4.2 CARBUROS CUATERNARIOS NIOBIO VANADIO- CROMO SOBRE ACEROS AISI D2

4.2.1 DISFRACCION DE RAYOS X

En la figura 49 se muestran los patrones de dispersión de Rayos X de los recubrimientos cuaternarios de CNbVCr, sobre aceros AISI D2, evidenciando una formación altamente cristalina debido a la intensidad de los picos presentes en los difractogramas (Cuervo. 2015).

En estos resultados también se observó un ligero desplazamiento de los picos de difracción de los carburos cuaternarios respecto a los carburos ternarios de Vanadio-Niobio. Este corrimiento se produce también por las condiciones de temperatura, tiempo y composición usadas durante el tratamiento térmico, pero además la adición de Cromo y su baja solubilidad en los carburos de Niobio y Vanadio generan un corrimiento mayor en los picos de difracción (Castillejo, 2013).



Se evidencia un pico de mayor intensidad que corresponde a la formación del compuesto de CNbV. Los planos de formación de CNb están orientados en (111), (200), (220), (222), con ángulos 20 de 34.94°, 39.39°, 58,81 Y 73.87°, para el compuesto de CV se reflejan picos en los planos (200) y (400) con ángulos 20 de 40.77°, y 88.41° respectivamente. Para el Cr sus picos se evidencian en los planos (111), (222), con sus respectivos ángulos 20 de 36.69°, 42.98°.

Estos planos hacen referencia a los planos reticulares específicos de los átomos que se encuentran en una estructura cristalina propia de cada

material, y se determina por medio de los índices de Miller. En la figura 50, se observa que los picos obtenidos concuerdan con la carta 00-005-0658 para CNb, la carta 01-073-1320 para los CV, y la carta 00-005-0701 para los CCr las cuales fueron consultadas y comparadas en la base de datos PDF2 del software Xpert.



4.2.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA POR BARRIDO PARA CARBURO

CUATERNARIO DE NIOBIO- VANADIO -CROMO.

Las capas fueron formadas como consecuencia de la combinación directa del carbonó del acero con el Niobio, el Vanadio y el Cromo disueltos en cada uno de los baños de sales utilizados. La Figura 51 muestra una de las capas de CNbVCr a las cuales se les realizaron 6 mediciones en diferentes puntos a lo

largo de la sección transversal. De estas mediciones se obtuvo un espesor promedio de 6.62 μ m. Se puede apreciar que los recubrimientos tienen irregularidad en el espesor comparadas con las capas de CNbV que presentan una morfología más homogénea, también presenta mayor porosidad y micro deformaciones. Estas irregularidades se asocian a la inclusión del compuesto de FeCr debido a la baja solubilidad que este genera con relación al Nb y el V, lo cual no permite que se forme un recubrimiento homogéneo. (Castillejo, 2013). Las partes que se marcan de una tonalidad más oscura confirman la presencia de agentes contaminantes como el Oxígeno, Silicio y Aluminio, lo que permite creer que se presenta formación de óxidos, tales como V₂O₅, NbO, AL₂O₃. (Castillejo y Orjuela, 2013). La presencia Otras micrografías de los carburos cuaternarios se pueden observar en el ANEXO 3.



Figura 51. Microscopia Electronica por Barrido CNbVCr Fuente: Autores

4.2.3 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS RECUBRIMIENTOS

CUATERNARIOS

En la figura 52, se puede identificar la cantidad de los elementos formadores de carburos y su porcentaje presente en dos puntos específicos de la sección transversal de la capa de carburos cuaternarios. Estos puntos se identifican como spectrum 3 y spectrum 5. De esta misma manera se tomaron 6 mediciones en diferentes sectores de la sección transversal de la capa, con el fin de sacar un promedio de su composición química para los elementos de Carbono, Niobio, Vanadio y Cromo mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS).



Figura 52. Análisis de EDS En Aceros AISI D2 Recubiertos CNbVCr Fuente: Autores

Los resultados de EDS mostraron como principales contaminantes al Oxígeno con 7% en peso, Aluminio 0.8% y Silicio con un 0.25%, en promedio. El Silicio

proviene principalmente de la ferroaleación utilizada, ya que el FerroNiobio posee 1,5% de Silicio en peso de su composición química total. Aparece también 5,6% de Bóro como contaminante proveniente del baño de sales usado. La presencia de oxígeno hace pensar que se formaron óxidos que protegían en cierto modo al sustrato, probablemente óxidos de Cromo o de Vanadio o de Niobio, tal y como se evidencia en los estudios realizados por nuestro tutor en la obtención de carburos binarios de Vanadio y de Niobio (Orjuela, 2013).

Las capas obtenidas muestran alto contenido de Nb con un promedio de porcentaje en peso 33%, una presencia de Carbono con un 29.08 %, de Vanadio 13.17 % y Cromo con 2.23%.

Para todos los casos el contenido de Niobio fue mayor debido a que la energía libre de formación del CNb es menor que la de los carburos de Cromo y Vanadio. La baja presencia de Cromo se puede relacionar con la poca solubilidad del Cromo con carburos de Niobio ya que los carburos de Niobio presentan entalpia de formación muy positiva. Además, tienen concordancia significativa con los picos obtenidos de carburos de Cromo en los estudios realizados por (Castillejo .2013).

4.3 ENSAYO DE DESGASTE

La figura 53 muestra las microscopias ópticas del estado inicial y final después de llevar a cabo el ensayo de desgate tipo Pin on Disc, tanto para los carburos ternarios, carburos cuaternarios y para el acero AISI D2 sin recubrimiento, calentado hasta 1020°C y templado en agua sin agitación.


DESPUES



Figura 53. Comparación antes y después de hacer la prueba de desgaste Fuente: Autores, 2015

El tipo de desgaste presentado tanto para el acero AISI D2 sin recubrir, como para las capas de carburos obtenidas en este estudio, fue una combinación de desgaste abrasivo y por adhesión. El desgaste adhesivo es una forma de deterioro que se presenta entre dos superficies en contacto deslizante y ocurre cuando dos superficies que se encuentran en contacto se adhieren fuertemente formando uniones entre ellas. Debido al movimiento rotativo del dispositivo durante el contacto, el material se desprende y se transfiere entre las superficies o queda como partícula libre por desprendimiento. (Ramírez ,2013)

El acero AISI D2 sin recubrimiento, calentado hasta 1020°c y templado en agua sin agitación, presento una huella de desgaste mucho más marcada y de mayor profundidad, de igual manera se registra una pérdida de masa mayor si las comparamos con los recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios obtenidos por TRD. Para los carburos ternarios, se observa una disminución en las huellas de desgaste y de su profundidad con relación a las presentadas por el acero sin recubrir tal y como se presenta en la figura 53, esto se debe a la formación de capas de CNB y CV que mejoraron considerablemente su resistencia al desgaste. Se observan ralladuras irregulares y profundas típicas de un desgaste por adhesión-abrasión.

Para los carburos cuaternarios se logra identificar una zona marcada por el desgaste la cual presenta desprendimiento de masa. Se puede observar que la profundidad de las marcas de rayado y la pérdida de masa no fue tan severo, comparadas con las producidas en los CNbV y en el acero sin recubrir. Este desprendimiento surge como consecuencia de la acción de corte de micropartículas abrasivas durante el ensayo de desgaste. La disminución de estas ralladuras y la menor pérdida de masa que presentaron los carburos cuaternarios (CNbVCr) se puede explicar con una mejoría en la resistencia al desgaste con relación a los carburos ternarios, debido

principalmente a la adición de ferroCromo y su posterior formación de carburos de cromo, los cuales poseen una alta dureza. (Schmidt, 2002)

Es evidente el buen comportamiento de la muestra del Diamante Policristalino, que durante el tiempo que duró la prueba de rayado su desprendimiento de masa y ralladuras fueron mininas con respeto a las presentadas por los CNbV, CNbVCr y el acero AISI D2 sin recubrir. Prácticamente su geometría y su superficie permanecieron intactas. Esto debido a las propiedades inherentes que posee el Diamante Policristalino. Si bien los carburos ternarios y cuaternarios obtenidos representan una mejoría ante el desgaste en el acero AISI D2, si lo comparamos con el Diamante Policristalino están muy por debajo en cuanto a igualar sus propiedades de resistencia al desgaste. Debido a eso el PDC se utiliza bajo las condiciones más severas de desgaste y en las cuales los carburos no tendrían un comportamiento similar como lo demostraron las pruebas realizadas.

Para todos los casos las partículas de carburo se adhirieron a la superficie de la losa de concreto como se registra en la figura 54 donde se aprecia la huella de desgaste para cada una de las probetas analizadas, se nota que para los recubrimientos de diamante policristalino fue los que presentaron una huella más marcada y de mayor profundidad en la losa de concreto respecto a la generada por los recubrimientos de carburos y el acero sin recubrir, debido a su alta dureza y su alta resistencia al desgaste, el Diamante Policristalino produjo un desgaste severo en la losa de concreto mientras la superficie de la probeta permaneció intacta, caso contrario ocurrió con la probeta de acero sin recubrir que su huella en la loza de concreto fue poco marcada y no presento mayor profundidad pero la geometría de la probeta fue alterada completamente al presentar la mayor pérdida de masa de todas las probetas analizadas. Las capas obtenidas fueron desgastadas por completo en poco

tiempo, y pasados los 20 segundos de la prueba el sustrato empezó a hacer contacto directo con la losa de concreto.



A= PDC B= CNbVCr C= CNbV D= D2 SIN RECUBRIMIENTO

Figura 54. Huella losa de concreto Fuente: Autores, 2015

4.4 Medición del Desgaste

Generalmente el desgaste se mide en forma directa, por medio de pérdida de volumen o de masa, medición lineal, o de área del desgaste. (Ramírez ,2013) La Figura 55 muestra los resultados obtenidos para cada uno de los recubrimientos comparados con el diamante policristalino y el acero AISI D2. Se observa un desgaste muy severo por perdida de masa para el acero AISI D2 sin recubrimiento, con una pérdida de 112,2 miligramos, seguido por las muestras de carburos ternarios con una perdida de masa promedio de 20.7 miligramos. Es importante recalcar como los carburos obtenidos de Niobio-Vanadio mejoraron las propiedades antidesgaste del Acero D2, ya que su perdida de masa fue reducida 5.4 veces aproximadamente, pasando de perder 112.2 miligramos a 20.7 miligramos con las capas de carburos obtenidas. Para el caso de los carburos cuaternarios presentaron una pequeña mejora en cuanto a su resistencia comparado con los carburos ternarios, practicamente su perdida de masa se redujo un 16% con la obtencion de los carburos de Cromo, debido a esto registra una perdida de masa de 17.4 miligramos.



Figura 55. Diagrama pérdida de masa Fuente: Autores

Estos tres resultados comparados con el desgaste presentado por el diamante policristalino, que fue de apenas 1.5 miligramos, confirman que los carburos, si bien mejoran la resistencia al desgaste de un acero AISI D2, dificilmente se podran igualar o comparar con las propiedades inherentes a

un recubrimeinto de Diamante Policristalino. Sin embargo, según el comportamiento de desgaste observado bajo condiciones severas, los recubrimientos de carburos ternarios y cuaternarios podrian ser usados en aplicaciones con desgaste no tan severo. Es decir, los recubrimientos obtenidos en este estudio podrian ser usados en la industria de herramientas de corte y conformado de metales como rodillos de laminado, troqueles, punzones, buriles entre otros.

5 CONCLUSIONES

Se lograron producir con éxito recubrimientos de carburos ternarios de Niobio -Vanadio con un espesor promedio de 7.8 micras y carburos cuaternarios de Niobio-Vanadio-Cromo, con un espesor promedio de 6.62 micras utilizando el proceso de deposición por difusión termo reactiva TRD. Estas capas mostraron uniformidad en el espesor y una interface perfectamente definida evidenciando una mayor irregularidad en los CNbVCr. Estas irregularidades se asocian a la inclusión del Cr debido a la baja solubilidad que este genera con relación al Nb y el V, lo cual no permite que se forme un recubrimiento homogéneo como los obtenidos en los carburos ternarios de Nb-V.

Los difractogramas de rayos X mostraron la formación cristalina de CNbV, y CNbVCr, los cuales se analizaron mediante espectrometría de dispersión de energía (EDS) y se confirmó la presencia de alto contenido de Nb, seguidos de V y menor cantidad de Cr. Por lo que se evidencia que es más fácil la formación de carburos de Niobio debido a que su energía libre de formación es menor que la requerida para la obtención de carburos de Cromo y Vanadio.

Dando respuesta a la pregunta de investigación: Si bien los carburos obtenidos de NbV y NbVCr, mejoran las propiedades de resistencia al desgate de un acero para herramientas, estos no pueden alcanzar las propiedades de uno de los materiales más duros como lo es el diamante Policristalino, ni soportar las condiciones de desgaste severo a las cuales se ve expuesta una Broca de perforación Petrolera. Pero sí podrían ser utilizados para mejorar las propiedades de los aceros en otro tipo de herramientas de corte y procesos de conformado de lámina como rodillos de laminado, matrices, troqueles, punzones, buriles etc.

RECOMENDACIONES

Los resultados obtenidos se pueden tomar como referencia para otros trabajos de investigación, si bien las propiedades de dureza y desgaste del diamante Policristalino utilizadas en las brocas de perforación petrolera son muy difíciles de igualar, se pueden seguir realizando estudios de anti degaste variando la composición de los elementos formadores de carburo y/o utilizando otros diferentes a los estudiados en esta investigación.

Se propone realizar un estudio económico y de su impacto a nivel de negocio y marketing, para su posterior implementación en la industria de herramientas de corte y conformado de metales como rodillos de laminado, troqueles, punzones, buriles etc.

6 ANEXOS

ANEXO 1

Diamond Edge

Varel International's Diamond Edge[™] PDC Bit Proven Successful in Multiple Runs

What is the Diamond Edge drill bit?

The Diamond Edge is a patent pending PDC drill bit designed to run at high penetration rates even in applications that call for higher blade and cutter counts.

Its unique cutting structure layout adds another dimension to bit stability and smooth running by combining the penetration rate potential of traditional "single set" cutter layouts with the life extending features of a "plural set" cutter layout. The result is a bit that runs up to 20 percent faster than conventional PDC bits with minimum bit wear.

How does the cutting structure work?

With Diamond Edge, Varel has extended the advantages of an asymmetric blade cutting structure in the control of bit vibration by adding precisely defined plural cutter blade asymmetry.

This proprietary approach enhances both stability and penetration rate. You get more out of the bit, and more out of the diamond on the bit.

What are the benefits of the new design?

Diamond Edge bits work across an extended range of weight on bit, penetrating quickly even at low bit weights in softer rock. When formations firm up, the bits can take added weight with a smooth torque response and maintain higher than competitive rates of penetration.

The technology is a departure from traditional plural set bits that require higher weights to drill even in soft rock, and are generally durable, but slow, even in harder rock. Traditional plural set bits also can produce an erratic torque response when taking additional weight.

The proof is in the performance!



The Diamond Edge PDC bit from Varel International provides a unique cutting structure specially equipped for transitional zones and hard rock drilling. This innovative design allows operators to recognize drilling efficiencies through:

- Increased rates of penetration
- > Enhanced stability
- Optimum product durability



Figura 56. Catalogo Brocas Varell Internacional FUENTE: Http://Www.Varelintl.Com/Es/2015

Caso Práctico #1

Hill County, Texas; E.U.A.

Broca Diamond Edge 8 3/4" Modelo DE 713 PUX El Reto

Una importante Empresa de Perforación y Energía en el condado Hill en el estado norteamericano de Texas, necesitaba una broca que trabajara en formaciones extremadamente duras y abrasivas, donde normalmente sólo se han usado brocas tricónicas. Los planes en el área exigían perforar con desviación controlada, por lo que la broca usada deberla permitir y facilitar dicha desviación, además de ser lo suficientemente durable para mantenerla después de atravesar arenas abrasivas. La litología de la sección a perforar es:

 Conglomerado de 5,820 ft a 7,910 ft Mármol de 7,910 ft a 8,100 ft Lutita de 8,100 ft a 8,220 ft

La Solución

Varel recomendó usar la broca de PDC de la serie Diamond Edge^{an} de 8 3/4° de diámetro, modelo DE 713 PUX.

Los Resultados

La broca PDC recomendada perforó hasta 8,220 ft en 30.5 horas con una velocidad de penetración de 45.2 ft / hr (ROP). La broca perforó al doble de velocidad con respecto a otras brocas y perforó la sección que normalmente se perforaba con 2 brocas.

VCaso Práctico #2

Upton County, Texas; E.U.A.

Broca Diamond Edge 7 7/8" Modelo DE 716 X Verel International recomendó usar la broca de PDC de la serie Diamond

Edge⁴⁴⁷ de 7.7/8⁴⁷ de diámetro, modelo DE 716 X a una importante Empresa de Perforación y Energía en el condado Upton en el estado norteamericano de Texas. La broca perforó 5,815 ft para alcaruar la profundidad total del pozo en 10,635 ft con el promedio más bajo de peso sobre la broca en relación con otras brocas usadas en la zona.

- Se alcanzó la profundidad total en 120.5 horas.
- > Se obtuvo el menor costo por pié perforado.
- > Se redujo en 10% el peso sobre la broca (WOB) y se incrementó la velocidad de penetración en 7% (ROP)
- Para más información acerca de estos casos o de otros productos y servicios de Varel International, por favor; contacte a su representante local. También puede visitar nuestro sitio en la red en www.varelintl.com/oilandgas donde también encontrará más información.











Figura 57. Catalogo Brocas Varell Internacional Fuente: http://www.varelintl.com/es/

ANEXO 2 CARBUROS TERNARIOS

COMPOSICION QUIMICA

Elemento	Peso %	Atomico %
В	9.51	46.36
V	3.21	3.33
Fe	2.07	1.95
Nb	85.21	48.36
Totales	100.00	

Figura 59. Composición química análisis EDS смь Fuente: Autores, 2016



10µm

Figura 58. Microscopia CNbV Fuente: Autores, 2016



ANEXO 2 CARBUROS TERNARIOS

COMPOSICION QUIMICA

Elemento	Peso %	Atomico %
В	18.32	37.93
С	24.85	46.30
V	5.17	2.27
Fe	6.61	2.65
Nb	45.05	10.85
Totales	100.00	

Figura 60. Composición química análisis EDS CNbV Fuente: Autores, 2016



10µm

Electron Image 1

Figura 61. Microscopia CNbV Fuente: Autores, 2016



ANEXO 2 CARBUROS TERNARIOS

COMPOSICION QUIMICA

Elemento	Peso %	Atomico %
С	34.07	78.23
V	8.13	4.40
Fe	1.08	0.53
Nb	56.73	16.84
Totales	100.00	

Figura 62. Composición química análisis EDS CNbV Fuente: Autores, 2016



Figura 63. Microscopia CNbV Fuente: Autores, 2016



Elemento	Peso %	Atomico%
СК	45.21	69.20
ОК	18.49	21.25
Al K	1.15	0.78
Si K	0.25	0.17
VK	7.34	2.65
Cr K	0.85	0.30
Fe K	2.87	0.94
Nb L	23.83	4.71
Totales	100.00	

Figura 64. Composición química análisis EDS CNbVCr Fuente: Autores, 2016







122

ANEXO 3 CARBUROS CUATERNARIOS

COMPOSICION QUIMICA

Elemento	Peso %	Atomico %
В	12.27	25.07
С	29.63	54.52
0	3.38	4.67
Al	0.39	0.32
V	8.73	3.79
Cr	1.28	0.55
Fe	3.48	1.38
Nb	40.85	9.72
Totaels	100.00	



Figura 67. Microscopia CNbVCr Fuente: Autores, 2016

Figura 66. Composición química análisis EDS CNbVCr Fuente: Autores, 2016



ANEXO 3 CARBUROS CUATERNARIOS

COMPOSICION QUIMICA

Elemento	Peso %	Atomico%
СК	21.63	62.83
νк	22.85	15.65
Cr K	1.50	1.01
Fe K	0.94	0.59
Nb L	53.08	19.93
Totales	100.00	

Figura 68. Composición química análisis EDS CNbVCr Fuente: Autores, 2016



Figura 69. Microscopia CNbVCr Fuente: Autores, 2016





6.1 **PRODUCTOS OBTENIDOS DE LA INVESTIGACIÓN**

A través del semillero de investigación SIMAT, nuestra investigación ha sido participe de los encuentros internos de ciencia y tecnología llevados a cabo en la institución. Además, se ha participado en el encuentro regional de semilleros de investigación realizado en la universidad San Buenaventura obteniendo un puntaje de 83.5 Anexo poster de Los Encuentros Institucionales. Ver imagen 61

Con los resultados obtenidos de la investigación se está redactando un artículo científico con el fin de ser publicados en una revista indexada de ciencia y tecnología.



Figura 70. POSTER Semillero De Investigación SIMAT Fuente: Autores.2015

7 **BIBLIOGRAFIA**

Altan, T. (1998). Metal forming handbook, springer-verlag berlin heidelberg new york.

Argon, S. (1980). Mechanical properties of near-surface material in friction and wear.fundamentals of tribology.

Arias F. (2005). Produccion y caracterizacion de recubrimientos de multicapas de tin/zrn por papvd por arco pulsado. Universidad nacional de colombia.

Ashcroft, N (1976). Solid state physics, saunders.

Bourgoyne A, (1991). Applied drilling engineering. En k. K. T. Bourgoyne jr., applied drilling engineering (pág. 508). Mexico.

Burbidge S, 1999 Materials Science And Engineering a266 (1999) 62–72

Campos I, et al. 2006 Surface and Coatings Technology, volume 201, issue 6 pages 2438-2442.

Castillejo F 2013, "Producción, Caracterización y Evaluación de carburos ternarios obtenidos por la técnica TRD". Universidad Nacional de Colombia.

Cuervo A, Et Al, 2015, Recubrimientos De Carburos De Nb, V-Cr. Depositados Mediante El Proceso De Difusión Termo Reactiva, Ciencia Ingeniería Neogranadina, 25(2),pp.5-20, doi:HttpS/<u>http://dx.doi.org/10.18359/rcin.1429</u>

Fischer F 2001. Thermal spray 2001, new surfaces for millenium.

Grupo goodfellow. (2014). Www.goodfellow.com. Obtenido de http://www.goodfellow.com/catalogue/gfcat4.php?ewd_token=pytq6skupf31uf gw7rwdwvmngnvciq&n=j29g3ak7gksxfvodhyersu7dgadip8

Ingenieraenpetroleo.blogspot.com/. (02 de 02 de 2015). Http://ingenieraenpetroleo.blogspot.com/. Obtenido de http://ingenieraenpetroleo.blogspot.com/: http://ingenieraenpetroleo.blogspot.com/2014/08/el-codigo-iadc-parabarrenas-triconicas.html

Lancheros V, Bogotá 1997. Trabajo de pregrado, universidad nacional de Colombia. Facultad de ingeniería mecánica.

Martinez, f. C. (2002). La Tribología : Ciencia y Técnica Tara el Mantenimiento. En f. C. Martinez, la tribología : pag 72 (pág. 213). Mexico: limusa s.a.

Mcdeavitt S 2003. 11 international conference of nuclear engineering, tokyo, japan,

Nguyen, j.-p. (2014). Drilling data handbook 9th edition.

Oilfield review, s. (2011). El diseño de las barrenas de arriba hasta abajo. Oilfield review, 23.

Orjuela A. (2013). Resistencia a la Corrosión en Recubrimientos de Carburo de Vanadio y Carburo de Niobio Depositados con la Técnica TRD. Bogota.

Ortuño A. (2012). El mundo del Petróleo. Fondo de cultura Economica.

Penttinen let al. 1992 Surface and Coatings Technology, volume 50, issue 2, 6 february 1992 pages 161-168.

Schlumberger, handbook drill. (2004). Handbook drill.

Suares H, Bogotá 2002. Trabajo de tesis de maestría universidad nacional de Colombia 2003

Sukru taktak, m. A.–1. (2007). Materials and desig.

T. Arai, h. Fujita, y. Sugimoto. (1987).

T.arai. (1992). Tool Materials and Surface Treat- Ments. In:. Eng.

Tawakoni, H / Materials Chemistry and Physics 124 (2010) 1134–1138.

Tohru arai, s. H. (s.f.). Http://www.tool-dynamics.com/. Recuperado el 05 de febrero de 2015, de http://www.tool-dynamics.com/: http://www.tool-dynamics.com/literature/papers/004.php

Tohru arai. (1989). Development of carbide and nitride coatings by thermoreactive deposition and diffusion. 3rd international surface modification technologies conference, (págs. 448-453). Switzerland,. Recuperado el 05 de febrero de 2015, de http://www.tool-dynamics.com/: http://www.tooldynamics.com/literature/papers/004.php

Varel, i. (02 de 02 de 2015). Http://www.varelintl.com/. Obtenido de http://www.varelintl.com/: http://www.varelintl.com/es/inicio-de-petrleo-ygas/brocas-tricnicas-rotativas/brocas-de-la-serie-high-energy/

Vargas, f. C. (2002). Deposición de carburo de Niobio por la técnica trd. Inge@uan, 56-58.

Wikipedia. (05 de 02 de 2015). Wikipedia. Obtenido de wikipedia: http://es.wikipedia.org/wiki/tabla_peri%c3%b3dica_de_los_elementos

Yeo, m. K., jang, y. H. (2010). Molecular dynamics simulation of a nanoscale sliding layer system, wear, 206-212.

Zhou, m., makino, y., nose, m., nagi, k. (1999). Phase transition and properties of ti–al–n thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering, thin solid films 339, 203–208.